

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE HIDROLISADOS ENZIMÁTICOS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADO, VISANDO A OBTENÇÃO DE ÁCIDO GLICÔNICO

I. B. SOARES¹, K. C. S. MENDES¹, M. BENACHOUR¹ e C. A. M. de ABREU¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química. Laboratório de Processos Catalíticos.

ibas013@gmail.com; kassandra.mendes88@hotmail.com; mbena@ufpe.br; cesar@ufpe.br

RESUMO – O bagaço de cana-de-açúcar, por ser um dos resíduos mais abundantes das indústrias sucroalcooleiras, possui grande potencial como matéria-prima para a produção de energia (uso comum nessas indústrias) e produtos químicos de alto valor agregado, dos quais se destaca o bioetanol, cuja obtenção é ainda objeto de pesquisas científicas. No entanto, outros produtos, tais como, ácidos orgânicos e aldeídos, podem ser obtidos a partir desse resíduo. Um desses ácidos orgânicos que podem ser potencialmente produzidos é o ácido glicônico, obtido a partir da oxidação da glicose e que é bastante utilizado em indústrias farmacêuticas e alimentícias. Nesse trabalho, hidrolisados enzimáticos de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado (ricos em glicose) foram purificados e submetidos à oxidação catalítica com ar, utilizando Pd/Al₂O₃ em reator batelada para a produção desse ácido. Os resultados mostraram uma conversão de 70% da glicose e um rendimento próximo a 80% em ácido glicônico após 4 h de reação.

1. INTRODUÇÃO

O bagaço de cana-de-açúcar, principal resíduo das indústrias sucroalcooleiras, é disponibilizado de forma abundante, gerando um impacto ambiental significativo. Segundo dados do 4º levantamento da safra de cana-de-açúcar realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento, no Brasil (CONAB), disponibilizados em abril deste ano, se prevê que mais de 671 milhões de toneladas de cana-de-açúcar serão processadas na safra 2014/15 gerando uma quantidade próxima a 188 milhões de toneladas de resíduo sólido (CONAB, 2014). No entanto, apenas uma parte dessa quantidade é utilizada para a produção de energia e o restante é estocado, o que é preocupante devido ao risco de combustão espontânea do material (Lavarack *et al.*, 2000; Baudel *et al.*, 2005; Rocha *et al.*, 2011). Esses resíduos são constituídos principalmente por uma grande quantidade de açúcares (glicose, xilose, arabinose, entre outros) e compostos fenólicos (Cara *et al.*, 2007). Os citados compostos são potencial fonte para a produção de combustíveis e compostos químicos de alto valor agregado. As células vegetais do bagaço de cana-de-açúcar são constituídas por celulose, hemicelulose e lignina, sendo que os dois primeiros constituem aproximadamente 80% da massa seca desta biomassa. A celulose e a hemicelulose são potencialmente convertíveis em carboidratos através de pré-tratamento e hidrólise enzimática (Rudolf *et al.*, 2008) e posteriormente podem ser processados química e bioquimicamente para a

produção de espécies de alto valor agregado, tais como ácidos orgânicos, aldeídos e bioetanol (Cardona *et al.*, 2009).

Dentre os ácidos orgânicos que podem ser produzidos, destaca-se o ácido glucônico, obtido através da oxidação da glicose (Carvalho *et al.*, 2005; Mirescu *et al.*, 2007). O ácido glucônico apresenta pequenas toxicidade e ação cáustica, além de fácil biodegradabilidade, podendo formar complexos solúveis com íons metálicos divalentes e trivalentes em soluções aquosas. Essas propriedades o tornam aplicável para prevenir a formação de precipitados indesejáveis na fabricação de bebidas, além de realçar o sabor em alguns alimentos (Nikov e Paev, 1995; Carvalho *et al.*, 2005).

O ácido glucônico é um produto obtido industrialmente especialmente por via fermentativa, utilizando *Aspergillus niger*, *Zymomonas mobilis* e *Gluconobacter suboxidans*, ou enzimática, usando glucose oxidase (Liu e Cui, 2007; Gogová e Hanika, 2009). Entretanto, outra possibilidade de produção deste composto baseia-se na oxidação de soluções de glicose com oxigênio ou ar via catálise heterogênea, utilizando catalisadores de paládio, platina e ouro (Mirescu *et al.*, 2007). Vários pesquisadores reportaram rendimentos em ácido glucônico acima de 95%, utilizando tais catalisadores em testes com soluções puras de glicose (Mirescu *et al.*, 2007; Hermans e Devillers, 2002). A reação de oxidação ocorre a um pH levemente alcalino, próximo a 9, que deve ser mantido constante com uso de uma base (por exemplo NaOH) e a baixas temperaturas (50 °C na maioria dos casos) (Hermans e Devillers, 2002; Abbadi e Bekkum, 1995).

Sobre o uso de catalisadores de Paládio, Nikov e Paev (1995) compararam a eficiência do catalisador de Pd/alumina (Al_2O_3) com a de outros catalisadores de metais nobres (Pt/C e Pd-Bi/C) testados por outros autores e verificaram que o Pd/ Al_2O_3 apresentou uma maior taxa de reação em comparação aos demais e atribuíram esse fato à dessorção rápida de O_2 e produtos da superfície da alumina. Nikov e Paev conseguiram uma conversão total da glicose em 2 h de reação a 55 °C, mantendo o pH próximo a 9.

No caso de soluções sacarídicas obtidas da hidrólise dos resíduos agroindustriais (palha, bagaço de cana, entre outros) é necessário proceder uma purificação prévia de seus hidrolisados devido à presença de compostos indesejáveis, capazes de tornar ineficientes as etapas posteriores de transformação desses açúcares. No caso de hidrolisados hemicelulósicos, a presença de compostos furanosídicos e fenólicos são capazes de inibir microrganismos fermentadores da xilose (MARTON *et al.*, 2003). Alguns autores (GONÇALVES *et al.*, 2009; CHANDEL *et al.*, 2007) utilizaram CaO ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou ainda carvão ativado (MARTON *et al.*, 2003) combinados com outras técnicas para eliminar impurezas de hidrolisados hemicelulósicos.

Neste trabalho, soluções de glicose obtidas após hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido sulfúrico diluído foram submetidas à oxidação catalítica com ar a 50 °C, à pressão atmosférica, na presença de catalisador 2% Pd/ Al_2O_3 . Uma das soluções não foi submetida previamente a nenhum processo de purificação, enquanto que uma delas foi submetida ao contato com carvão ativado a 60 °C, com o intuito de eliminar impurezas que são

potencialmente danosos ao catalisador usado na oxidação. Foi ainda realizada a oxidação nas mesmas condições de uma solução pura de glicose (20 g/L) a fim de se comparar a eficiência da oxidação em relação à oxidação realizada para os hidrolisados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Hidrólise Enzimática de bagaço pré-tratado e detoxificação do hidrolisado

O bagaço de cana-de-açúcar usado nos ensaios foi cedido na forma natural pela Usina Petribú, localizada no Município de Carpina, Estado de Pernambuco e pré-tratado no LPC-DEQ-UFPE. A hidrólise enzimática do bagaço foi realizada segundo as etapas seguintes: uma quantidade de 52 g (na base seca) de bagaço foi dividida em partes iguais em 13 Erlenmeyers (4 g em cada), sendo em cada um deles adicionados 74,864 g de solução tampão ácido acético/acetato de sódio (pH 4,8), 0,928 g de enzimas exoglucanases/endoglucanases (nome comercial Celluclast 1.5L) e 0,208 g de enzimas beta glucosidase (nome comercial Novozym 188), ambas formulações da Novozymes. Essas enzimas estão disponíveis na forma líquida de forma que o único componente sólido no sistema é o substrato (polpa) a ser hidrolisado. Dessa forma, o percentual de sólidos adotado para o sistema foi de 5% na base seca (4 g de bagaço sobre um total de 80 g). Em seguida, os Erlenmeyers foram submetidos a uma agitação de 200 rpm numa mesa agitadora a uma temperatura de 50 °C por 72 h. Após esse tempo, os conteúdos dos Erlenmeyers foram filtrados, misturados e diluídos em água destilada para formar um volume de 1 L de hidrolisado, o qual foi armazenado em freezer e analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para determinação do teor de glicose. Posteriormente, 500 mL do litro do hidrolisado foram submetidos a uma purificação com adição de carvão ativado sólido com o intuito de precipitar impurezas que teriam potencial risco de envenenar o catalisador a ser utilizado na etapa seguinte de oxidação. O procedimento de purificação consistiu em dividir os 500 mL do hidrolisado em 10 Erlenmeyers (cada um contendo 50 mL) e adicionar em cada um deles uma massa de 1 g de carvão ativado. Em seguida, os 10 erlenmeyers foram submetidos a uma agitação durante 60 min numa mesa agitadora a 60 °C. Os conteúdos dos Erlenmeyers foram filtrados, misturados e armazenados em freezer. Doravante o hidrolisado obtido nestas condições é denominado de hidrolisado detoxificado, enquanto que os 500 mL de hidrolisado que não sofreu nenhum tratamento é denominado de hidrolisado puro.

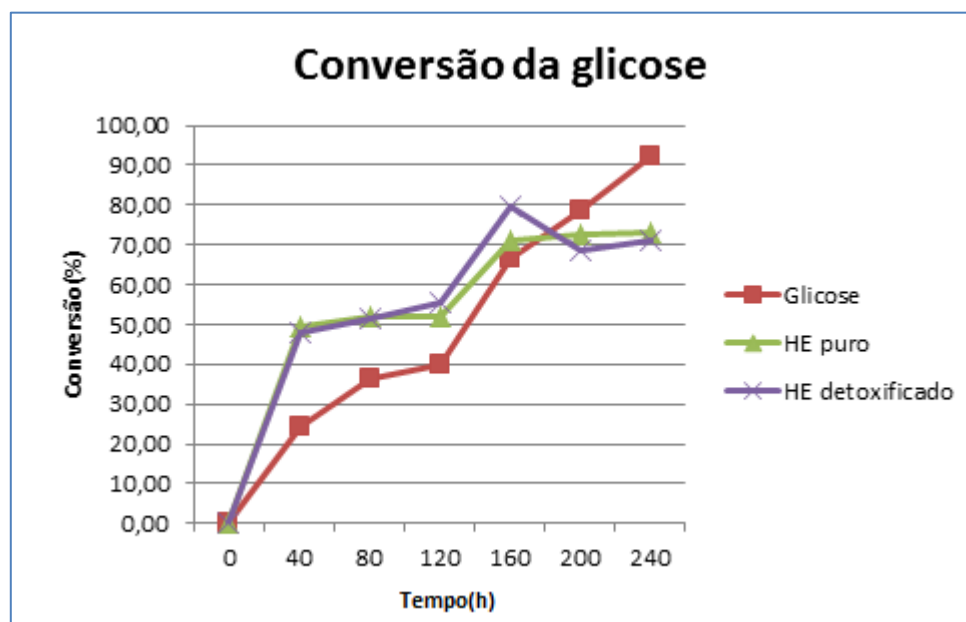
2.2 Oxidação catalítica dos hidrolisados enzimáticos sem tratamento e detoxificado e solução de glicose pura.

A solução de glicose pura (20 g/L) e os hidrolisados enzimáticos sem tratamento (puro) e detoxificado foram finalmente submetidos a uma oxidação em reator PARR de capacidade 2 L à pressão atmosférica a 50 °C, com vazão de 100 L/h de ar, com 2 g/L de catalisador de Pd/Al₂O₃ a 2% do metal. Antes da reação, os hidrolisados e a solução de glicose pura tiveram seu pH ajustado para um valor próximo de 9 com o uso de uma solução de NaOH de concentração 2 mol/L. O volume de cada hidrolisado (e a solução de glicose) processado foi de 500 mL. Durante

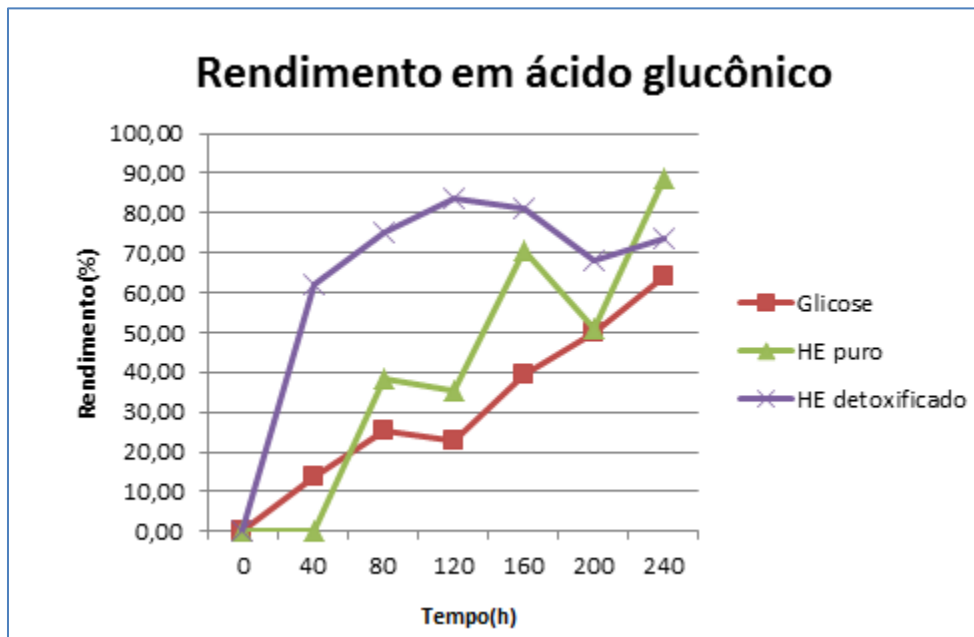
as reações, o pH do meio reacional foi ajustado de forma manual com o auxílio da solução de NaOH, cada vez que o valor do pH ficava aquém de 9. Amostras para análise foram retiradas nos seguintes intervalos de tempo: 40, 80, 120, 180, 220 e 240 min de reação. Cada amostra foi analisada quanto à formação de ácido glucônico/gluconato (decorrente da reação do ácido glucônico com NaOH) e consumo da glicose. Para análise dos produtos, foi utilizada a cromatografia líquida de alto eficiência (CLAE) com detector UV a 210 nm de comprimento de onda, coluna Aminex HPX-87H, fase móvel H_2SO_4 0,01 M, vazão 0,6 mL/min, temperatura do forno 50 °C. Para análise da glicose, foram aplicadas as mesmas condições de CLAE para determinações das concentrações de glucônico/gluconato, porém com uso de um detector de índice de refração (IR) apropriado para quantificação da glicose.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

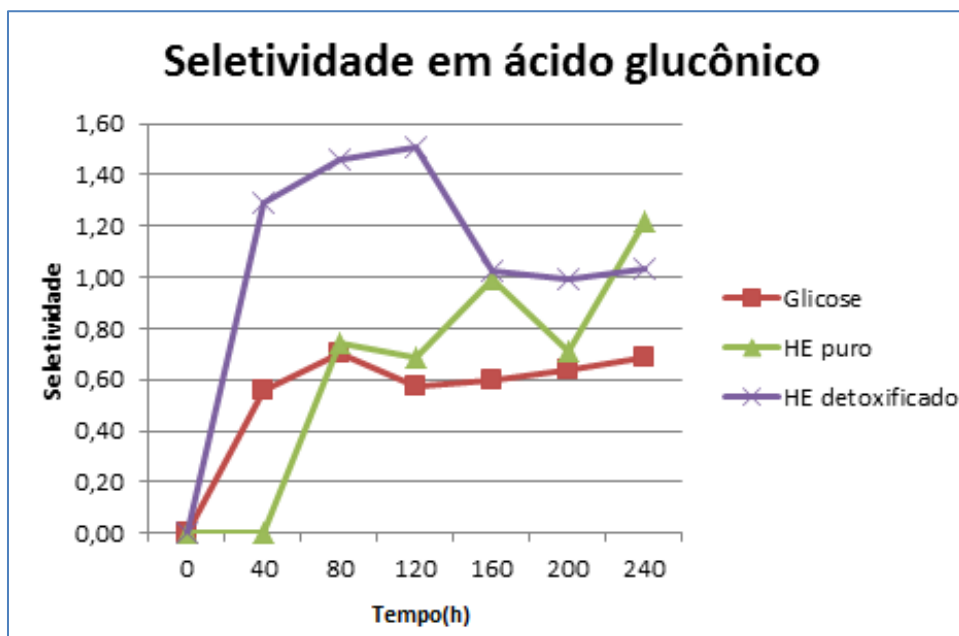
Após a hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado e posterior diluição do hidrolisado obtido, a concentração de glicose no meio reacional atingiu o valor máximo de 12,6 g/L. A fração detoxificada após o tratamento com carvão ativado teve sua concentração de glicose reduzida para 11,7 g/L, apresentando um aspecto visual transparente de mesmo aspecto da solução de glicose pura. Dessa forma, o tratamento com carvão ativado diminuiu em 8% o teor de glicose e, sendo a coloração dos hidrolisados devido possivelmente à presença das enzimas, as características do aspecto visual sugerem que as mesmas foram removidas durante o tratamento. As Figuras (a), (b) e (c) mostram os perfis de conversão de glicose, os de rendimento em ácido glucônico e a seletividade em produto, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 1- (a) Perfis de conversão da glicose, (b) rendimento em ácido glucônico e (c) seletividade em ácido glucônico após oxidação catalítica de solução de glicose pura (20 g/L), hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento e hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar purificado com carvão ativado (2%).

Os perfis apresentados mostram que a conversão de glicose na solução pura foi superior aos obtidos para a oxidação dos hidrolisados enzimáticos, alcançando um valor próximo de 90% após 4 h de reação, tendo a literatura reportado conversões de glicose acima de 98% (DELLER *et al.*, 1992; BESSON *et al.*, 1995). Entretanto, o rendimento em ácido glucônico foi superior nos hidrolisados, onde foi alcançado um valor máximo próximo a 80% após 160 min de reação para o hidrolisado sem tratamento (curva roxa) e um valor próximo a 90% após 4 h de reação para o hidrolisado enzimático tratado com carvão ativado. Isso mostra a importância do processo de purificação do hidrolisado antes do processo oxidativo, além do potencial de produção de um composto de alto valor agregado vindo de fontes renováveis. No entanto, observa-se também que as curvas dos perfis, especialmente as obtidas para os hidrolisados, apresentam taxas de variação bastante diferentes em cada intervalo de tempo. Acredita-se que esse comportamento seja reflexo do controle manual do pH com a solução de NaOH, o qual seria mais eficiente com o uso de um controlador automático. Ensaio mais controlados devem ser feitos para confirmar essa hipótese.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se estabelecer uma relação qualitativa entre o processo de purificação dos hidrolisados enzimáticos de bagaço de cana-de-açúcar com carvão ativado e a eficiência de conversão catalítica da glicose contida nessas soluções. O carvão ativado não apenas purificou o hidrolisado, deixando-o com o aspecto de uma solução de glicose pura, mas também removeu pouca matéria-prima, além de melhorar o rendimento em ácido glucônico. Entretanto, ensaios mais aprofundados e definitivos devem ser feitos com um controle mais adequado do pH.

5. REFERÊNCIAS

- ABBADI, A; BEKKUM, H. VAN. Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D gluconic acid. *Molec. Catal. J.* v.97, p.111 – 118, 1995.
- BAUDEL, H.M; ZAROR, C.; ABREU, C.A.M. Improving the value of sugarcane bagasse wastes via integrated chemical production systems: an environmentally friendly approach. *Ind. Crop. Prod.*, v.21, p.309–315, 2005.
- BESSON, M; LAHMER, F; GALLEZOT, P; FUERTES, P; FLÉCHE, G. Catalytic oxidation of glucose on Bismuth-Promoted Palladium Catalysts. *Catal. J.*, v. 152, p.116-121, 1995.
- CARA, C.; MOYA, M.; BALLESTROS, I.; JOSÉ NEGRO, M.; GONZÁLEZ, A.; RUIZ, E. Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass. *Proc. Biochem.*, v.42, p.1003-1009, 2007.
- CARDONA, C.A., PAZ, J.A.Q.I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives. *Biores. Tech.*, v.101, n.13, p.4754-4766, 2009.
- CARVALHO, W.; SILVA, D. D.V.; CANILHA, L.; MANCILHA, I.M. Aditivos alimentares produzidos por via fermentativa. Parte I: Ácidos Orgânicos. *Rev. Anal.*, v.18, p.70-76, 2005.

- CHANDEL, A.K.; KAPOOR, R.K.; SINGH, A.; KUHAD, R.C. Detoxification of sugarcane bagasse hydrolysate improves ethanol production by *Candida shehatae* NCIM 3501. *Biores. Tech.*, v.98, p.1947-1950, 2007.
- CONAB. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, quarto levantamento, abril/2014. Brasília, 2014. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_04_15_15_44_37_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_14.pdf. Acesso em: 28 abr. 2014.
- DELLER, K.H.; Krause, H.R.; Peldszus, E.H.; Despeyroux, B.H. Method for preparation of gluconic acid by catalytic oxidation of glucose. *Unit.Stat.Pat.* n. 5,132,452. 14 dez. 1990, 21 julho 1992.
- GOGOVIĆ, Z.; HANIKA, J. Dynamic Modelling of Glucose Oxidation with Palladium catalysts deactivation in multifunctional CSTR: Benefits of periodic operation. *Chem.Engin.J.*, v.150, p.223-230, 2009.
- GONÇALVES, A.R.; FELIPE, M.G.A.; BENTO, C.V.; NAKANISHI, S.C.; SILVA, V.F.N. Caracterização do Hidrolisado Hemicelulósico de Palha de Cana-de-açúcar para seu Aproveitamento em Bioprocessos. Anais do XVII SINAIFERM, 2009.
- HERMANS, S.; DEVILLERS, M. On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbon-supported catalysts for the partial oxidation of glucose. *Appl. Catal. A: General*, v.235, p.253-264, 2002.
- LAVARACK, B.P.; GRIFFIN, G.J.; RODMAN, D. Measured Kinetics of the acid-Catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to produce Xylose. *Catal. Today*, v.63, p.257-265, 2000.
- LIU, J.; CUI, Z. Optimization of operating conditions for glucose oxidation in an enzymatic membrane bioreactor. *Memb. Sci. J.*, v.302, p.180-187, 2007.
- MARTON, J.M.; FELIPE, M.G.A.; SILVA, J.B. de A. Avaliação de carvões ativos e das condições de adsorção no tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana empregando planejamento de experimentos. *Rev. Anal.*, v.3, p.45-53, 2003.
- MIRESCU, A.; BERNDT, H.; MARTIN, A.; PRÜBE, U. Long term stability of a 0.45% Au/TiO₂ catalyst in the selective oxidation of glucose at optimized reaction conditions. *Appl. Catal. A: General*, v.317, p.204-209, 2007.
- NIKOV, I.; PAEV, K. Palladium on alumina catalyst for glucose oxidation: reaction kinetics, and catalyst deactivation. *Cat. Today*, v.24, p.41-47, 1995.
- ROCHA, G.J.M.; MARTÍN, C.; SOARES, I.B.; SOUTO MAIOR, A.M.; BAUDEL, H.M.; ABREU, C.A.M. Diluted mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. *Biom. and Bioen.*, v.35, p.663-670, 2011.
- RUDOLF, A.; BAUDEL, H.; ZACCHI, G.; HANN-HAGERDAL, B.; LIDEN, G. Simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated bagasse using *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400 and *Pichia stipitis* CBS6054. *Biotech. and Bioeng.* v.99, p.783-790, 2008.