



## PRODUÇÃO DE XILITOL: REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

ANA VITÓRIA VIEIRA PAES BARRETO; CRISTINA FERRAZ SILVA

### RESUMO

Resíduos lignocelulósicos representam fontes ricas e não dispendiosas de carboidratos com alta aplicação em meios de conversão química ou microbiana em produtos de interesse comercial. A utilização adequada destes resíduos ajuda a minimizar problemas ambientais e energéticos, como também, pode gerar produtos com relevantes aplicações na indústria farmacêutica e de alimentos. Um desses produtos é o xilitol, o qual trata-se de um poliol com doçura semelhante à sacarose e com propriedades anticariogênicas, sendo tolerado por diabéticos. A bioprodução deste poliol tem ganhado espaço, visto que os processos tradicionais pela rota química são custosos. A xilose, o açúcar predominante na fração hemicelulósica, pode ser convertido em xilitol utilizando leveduras, ocorrendo assim a fermentação do hidrolisado hemicelulósico de resíduos agroindustriais. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a realização de uma prospecção tecnológica por meio de buscas nas bases de patentes do *European Patent Office* (EPO), do *World Intellectual Property Organization* (WIPO), do *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e do Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil (INPI), a fim de mapear a produção do xilitol por via microbiana a partir de materiais lignocelulósicos. Dessa forma, foram encontrados nove resíduos principais, sendo esses: bagaço de cana-de-açúcar, palha de cevada, bagaço de caju, casca de cacau, folha de macambira, palha de arroz, bagaço de sisal, de milho e de macaúba. Logo, essas vias de obtenção apresentaram composição química distinta, com hemicelulose variando de 10 a 37%. Assim, isso resultou em diferentes condições de hidrólise ácida, com temperaturas em torno de 140°C em um tempo médio de 60 min. Já nos parâmetros fermentativos, foi possível notar alto rendimento nas biomassas de bagaço de macaúba e palha de arroz, com 0,84 e 0,70 g/g, respectivamente. As leveduras empregadas em cada um dos processos foram a *Meyerozyma caribbica* e a *Kluyveromyces marxianus*, em ordem. No entanto, a mais utilizada nos resíduos foi a do gênero *Candida*, sendo elas *guilliermondii* e *tropicalis*. Assim, concluiu-se que a produção biotecnológica de xilitol vem crescendo no Brasil, porém ainda são necessários estudos acerca de sua cristalização e da viabilidade econômica do processo.

**Palavras-chave:** prospecção; xilose; hidrólise; levedura; fermentação.

### 1 INTRODUÇÃO

Toda e qualquer atividade humana, seja ela industrial ou não, gera resíduos, como também, subprodutos, com as mais diversas e diferentes propriedades em termos de quantidade, qualidade, recuperação, reuso e reaproveitamento. Nesse contexto, o Brasil é amplamente conhecido por seu potencial de produção de recursos renováveis, tais como os agroindustriais e florestais, nomeadamente o bagaço de cana-de-açúcar, o bagaço de caju, a

casca de cacau, a palha de cevada, a torta de dendê, a palha de arroz e a folha de macambira. Conforme IBGE (2017), a produção desses resíduos é de aproximadamente 250 milhões de toneladas/ano. A aplicação adequada ajuda a atenuar problemas ambientais e energéticos, podendo gerar produtos com significativas realizações na indústria farmacêutica e de alimentos.

De acordo com VENKATESWARA (2015), estes resíduos agrícolas caracterizam fontes ricas e não dispendiosas de carboidratos, contendo cerca de 20 a 60% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 15 a 30% de lignina. Esses dados demonstram uma alta aplicabilidade em mecanismos de conversão química ou microbiana para produtos de interesse comercial, como exemplo a celulose, que pode ser convertida em glicose. Em contrapartida, as hemiceluloses são heteropolímeros de pentoses e hexoses que podem ser convertidas em açúcares monoméricos, principalmente a xilose. Logo um dos produtos de interesse comercial e de aplicação biotecnológica é justamente o xilitol, o qual advém da conversão da xilose.

O xilitol, segundo SANTANA (2018), trata-se de um poliol, de poder edulcorante similar ao da sacarose, sendo o mesmo capaz de auxiliar na prevenção de cáries, o qual tem um metabolismo parcial independente de insulina. A sua bioprodução tem ganhado espaço, visto que os processos tradicionais pela rota química são demasiadamente caros pelo número e tipos de etapas de purificação requeridas. Tal produção biotecnológica consiste na fermentação de hidrolisados hemicelulósicos de resíduos agroindustriais através de leveduras, e podem competir com o tradicional processo químico.

Assim, foi realizada uma prospecção tecnológica a fim de mapear a produção do xilitol por via microbiana a partir de materiais lignocelulósicos, bem como analisar as vias de obtenção e sua relação com as hidrólises realizadas, com as leveduras selecionadas e os seus respectivos resultados dos parâmetros fermentativos advindos do bioprocessos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de pesquisa, empregada com o objetivo de levantar patentes, teses e artigos científicos da produção de xilitol a partir de diferentes biomassas advindas de resíduos agroindustriais, constituiu em algumas determinações de busca. Em primeiro lugar, foram definidas as bases de dados utilizadas. Todas as bases escolhidas para este estudo de prospecção tecnológica são gratuitas. Para consulta de patentes o estudo foi realizado no Banco de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), no *European Patent Office* (EPO) e no *World Intellectual Property Organization* (WIPO) e no *United States Patent and Trademark Office* (USPTO). O rastreamento de teses e artigos foi realizado no Periódicos Capes e no *Scientific Electronic Library Online* (SciELO). Em seguida, palavras-chave foram definidas de forma a começar a pesquisa com termos mais amplos com posterior refinamento para obtenção de resultados cada vez mais específicos.

As palavras-chave pesquisadas foram “xylitol”, “lignocellulosic”, “xylitol and lignocellulosic”, “agro-industrial waste and xylitol” e “agro-industrial waste and lignocellulosic” para as bases internacionais e seus respectivos em português para a base brasileira.

Os recursos avançados oferecidos nas plataformas foram acionados a fim de excluir semelhantes e agrupar por datas, obtendo dessa forma melhores condições de tratamento para os dados obtidos.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos resultados obtidos na busca de patentes, apresentados na Tabela 1, é possível notar que o número de patentes é bastante reduzido quando a busca se torna mais refinada,

especificamente nos termos “*xylitol and lignocellulosic*”, “*agro-industrial waste and xylitol*”, que são resultados que realmente apresentam as patentes de interesse no presente trabalho.

**Tabela 1 - Prospecção tecnológica relacionada ao xilitol e à agroindústria**

<b>Termos</b>	<b>INPI</b>	<b>EPO</b>	<b>WIPO</b>	<b>USPTO</b>
<i>1.xylitol</i>	41* 53**	1348* 1392**	63**	99* 112**
<i>2.lignocellulosic</i>	115*	1948**3877***	89**	18775**
<i>3.xylitol and lignocellulosic</i>	2***	5*5**8***	418**	3*3**
<i>4.agro-industrial waste and xylitol</i>	1***	1***	1**	23***
<i>agro-industrial waste and lignocellulosic</i>	1***	4***	388**	122**

\*título e resumo \*\*somente título \*\*\*título ou resumo

Os dados demonstraram que o banco de patentes com maior número de resultados nos termos específicos foi o USPTO apresentando 23 em “*agro-industrial waste and xylitol*”, como também o WIPO com 418 em “*xylitol and lignocellulosic*”. Em relação ao banco brasileiro INPI obteve um retorno de 2 para “*xylitol and lignocellulosic*” e 1 para “*agro-industrial waste and xylitol*”.

Assim, com essa busca foi encontrado os mais diversos materiais lignocelulósicos para a obtenção biotecnológica de xilitol, dentre esses se destacam: bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz, bagaço de sisal, casca de cacau, bagaço de milho, torta de dendê, bagaço de macaúba, folha de macambira, bagaço de caju e palha de cevada. Com esses respectivos resíduos, suas composições químicas foram tabeladas, as quais são bastante variáveis (Tabela 2).

**Tabela 2 - Composição química parcial de alguns resíduos lignocelulósicos**

<b>Resíduos Lignocelulósicos</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>emicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Referências</b>
Bagaço de cana	40,2	26,5	25,2	Modesto, 2015
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3	Cruz et al., 2000
Palha de cevada	23,0	32,7	24,4	Moraes, 2008
Palha de arroz	43,5	22,0	17,2	Santos, 2015
Bagaço de macaúba	41,8	24,2	21,2	antos et al., 2019

Casca de cacau	30,8	21,1	25,5	Santana et al., 2018
Bagaço de sisal	6,4	19,8	15,5	Bezerra, 2016
Folha de macambira	28,1	37,2	5,4	Lima, 2015
Bagaço de caju	20,6	10,2	35,3	Lima, 2013

Dentre os resíduos tabelados, o maior componente é a celulose, variando de 20-44%, seguida pela hemicelulose com 10-37%, e por fim, a lignina apresentando 5-35%. No presente trabalho, a composição de interesse é a hemicelulose, a qual segundo MODESTO (2015), é composta pelos açúcares glicose, manose e galactose, que são hexoses, e xilose e arabinose, as pentoses, e se apresentam na forma de polímeros ramificados, sendo de menor massa molecular que a celulose e podem ser homopolímeros ou heteropolímeros. No entanto, para que de fato ocorra a conversão desses resíduos e devido à sua natureza polissacarídica, não são diretamente utilizados pelos microrganismos de interesse industrial, sendo necessário passar pelo processo de hidrólise para obter seus monômeros, como a xilose.

Dessa forma, dentre os trabalhos citados em relação aos materiais lignocelulósicos encontrados a partir da prospecção tecnológica, foi tabelado as condições de hidrólise dos respectivos resíduos. Todas as hidrólises ácidas presentes na Tabela 3 foram realizadas com Ácido Sulfúrico, diferenciando suas concentrações. Porém, segundo OLIVEIRA (2018), também é empregado o Ácido Clorídrico nestes processos.

Tabela 3 - Condições da hidrólise ácida de alguns resíduos lignocelulósicos

Resíduos Lignocelulósicos	Tempo (min)	Concentração (% m/v)	Temperatura (°C)	Referências
Bagaço de cana	20	1,1	121	Modesto, 2015
Sabugo de milho	15	2	130	Cruz et al., 2000
Palha de cevada	40	0,5	140	Moraes, 2008
Palha de arroz	85	1,0	121	Santos, 2015
Bagaço de macaúba	60	1,0	121	Santos et al., 2019
Casca de cacau	21,6	3,49	120	Santana et al., 2018
Bagaço de sisal	60	2,5	120	Bezerra, 2016
Folha de macambira	180	3,0	120	Lima, 2015
Bagaço de caju	30	20,0	121	Lima, 2013

As hidrólises ácidas, conforme RUEDA (2010), podem ser com alta (>160 °C) ou baixa temperatura (<160 °C), porém em condições mais brandas há maior conversão em xilose. Por isso que a maior temperatura utilizada nos resíduos da Tabela 3 foi de 140 °C.

Outro fator que a temperatura influencia, principalmente na hidrólise ácida, são os inibidores formados para o processo de fermentação, como furfural, proveniente da degradação de pentoses, 5-hidroximetilfurfural, advindo da desidratação das hexoses, e também, ácido acético correspondente a degradação da lignina. Dessa forma, é importante ter esse controle da temperatura para atender a uma faixa baixa de inibidores.

Além disso, a concentração do ácido depende muito da biomassa de interesse. Em relação à Tabela 3, a maior concentração está correlacionada ao bagaço de caju e a menor no bagaço de macaúba e palha de arroz. Já sobre o tempo de reação, foi visto que cada trabalho teve como base pesquisas prévias para uma melhor composição de xilose após hidrólise com o tempo específico, com variação de 15-180 min.

De acordo com BEZERRA (2016), por conta dos inibidores alguns artigos destoxificam o hidrolisado hemicelulósico obtido. No entanto, outros não, visto que dependendo da técnica de tratamento físico-químico pode provocar uma perda considerável de xilose. Dando prosseguimento, esse meio hidrolisado será utilizado como meio de fermentação para a obtenção do xilitol. Foi encontrado na literatura diferentes leveduras, como *Debaryomyces hansenii*, *Pichia stipitis* e *Kluyveromyces marxianus*, porém a mais utilizada foi do gênero *Candida*, sendo elas *guilliermondii* e *tropicalis*, já que, conforme VENKATESWARA (2015), apresentam capacidade de metabolizar xilose naturalmente e demonstra bons rendimentos de produção de xilitol.

Dessa forma, foi reunido alguns parâmetros fermentativos de acordo com os resíduos que vêm sendo estudados (Tabela 4).

**Tabela 4 - Parâmetros fermentativos da produção de xilitol de alguns resíduos lignocelulósicos**

<b>Resíduos Lignocelulósicos</b>	<b>[xilose] (g/L)</b>	<b>[xilitol] (g/L)</b>	<b>Rend. em produto (g/g)</b>	<b>Prod. volumétrica (g/L.h)</b>	<b>Referências</b>
Bagaço de cana	35,0	7,2	0,54	-	Modesto, 2015
Sabugo de milho	42,9	29,0	0,26	-	Cruz et al., 2000
Palha de cevada	62,59	33,12	0,54	0,46	Moraes, 2008
Palha de arroz	48,3	28,9	0,70	0,60	Santos, 2015
Bagaço de macaúba	40,0	35,13	0,86	0,94	antos et al., 2019
Casca de cacau	25,0	11,4	0,52	-	ntana el al., 2018
Bagaço de sisal	6,0	1,4	0,27	0,30	Bezerra, 2016
Folha de macambira	13,8	5,4	0,43	0,09	Lima, 2015
Bagaço de caju	15,7	10,47	0,68	0,15	Lima, 2013

Dentre os abordados, o resíduo que demonstrou maior rendimento foi o Bagaço de Macaúba, o qual detalhou na sua patente um planejamento experimental para o processo

fermentativo com diversas variáveis, como por exemplo a fonte de nitrogênio, utilizando extrato de levedura proveniente da cerveja, extrato de levedura comercial e a ureia. O melhor resultado deu-se com uso do extrato de levedura da cerveja. No estudo, houve também variação da aeração e da concentração inicial de xilose. Outro trabalho que pode ser destacado é a Folha de Macambira, o qual detém uma composição de hemicelulose alta, em torno de 37%. No entanto, apresentou a menor produtividade volumétrica, visto que na fermentação houve alta conversão em ácido acético. Por fim, a palha de cevada em condições de fermentação por frascos agitados apresentou os parâmetros tabelados (Tabela 4). Porém, ao aumentar sua capacidade para um reator de 16 litros, resultou em uma melhora significativa no rendimento, que ficou em torno de 0,91 g/g.

Em relação à etapa de recuperação do xilitol ou a cristalização, a literatura é bastante escassa. Nessas patentes e artigos estudados, não há desenvolvimento para uma metodologia baseada na recuperação do xilitol produzido por fermentação do hidrolisado hemicelulósico.

#### 4 CONCLUSÃO

Assim, é notável que a produção tecnológica na área vem crescendo no Brasil, mas não é tão expressiva no sentido da cristalização. Como dito anteriormente, nos trabalhos encontrados na prospecção relacionados a patentes não houve correlação com essa etapa do estudo. Além disso, há uma grande parte dessas pesquisas em bancos internacionais, sendo que no banco brasileiro, INPI, foram encontradas poucas biomassas, como é o caso da folha de macambira, bagaço de macaúba e bagaço de cana-de-açúcar.

Após a realização desse estudo, foi possível verificar o aumento no interesse na obtenção e aplicação do xilitol, buscando diminuir os custos de produção. No entanto, entre os trabalhos pesquisados, somente um trouxe uma visão da viabilidade econômica e traçou um *scale up* do processo, sendo esse o da palha de arroz. Portanto, a realização de pesquisas nessa área é uma lacuna que precisa ser explorada, visto que há um grande potencial de geração de patentes dos produtos gerados devido aos diversos materiais lignocelulósicos para ser investigado na bioprodução do xilitol.

#### REFERÊNCIAS

- BEZERRA, G. S. Avaliação da produção simultânea de xilitol e etanol a partir do bagaço de sisal. 2016. 80p. **Dissertação (Mestrado) - Química** - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2016.
- CRUZ, J. M.; DOMÍNGUEZ, J. M.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Preparation of fermentation media from agricultural wastes and their bioconversion to xylitol. **Food biotechnology**, New York, v.14, p.79-97, 2000.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. 2017. CENSO AGROPECUÁRIO 2017. **Resultados Definitivos**. Disponível em: <<https://censos.ibge.gov.br/agro/2017/resultados-censo-agro-2017.html>>. Acesso em 19/12/2022.
- MORAES, Elisângela de Jesus Cândido. Estudo de Viabilidade Econômica da Produção de Xilitol a partir de hidrolisado hemicelulósico de palha de cevada. 2008. 156p. **Dissertação (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena** - Universidade de São Paulo, São Paulo, Lorena, 2008.

LIMA, F. C. dos S. Produção de xilitol utilizando licor da pré-hidrólise ácida do bagaço do pedúnculo do caju. 2013. 157 f. Tese (**Doutorado**) - **Curso de Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia**, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

LIMA, C. S. S. Produção biotecnológica de extrato de xilitol a partir de hidrolisado de folhas de macambira (*bromélia laciniosa*). 2015. 105p. **Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Química**, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

MODESTO, Luiz Felipe Marantes. Estudo da bioprodução de xilitol e do crescimento celular empregando leveduras da espécie *Candida guilliermondii*. Orientador: Nei Pereira Jr. 2015. 110p. **Dissertação Final (Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

RUEDA, S. M. G. Pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. 2010. **Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Químicos)** - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

SANTANA, Nivio Batista et al. Production of xylitol and bio-detoxification of cocoa pod husk hemicellulose hydrolysate by *Candida boidinii* XM02G. **PLOS ONE**, [s. l.], 11 abr. 2018.

SANTOS, H. T. L. Avaliação da produção de xilitol a partir da palha de arroz empregando leveduras termotolerantes. 2015. 131p. **Dissertação (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena** - Universidade de São Paulo, São Paulo, Lorena, 2015.

SANTOS, Vera Lúcia dos, et al. **Processo para produção de xilitol a partir de hidrolisado hemicelulósico de torta de macaúba (*acrocomia aculeata*) e co-produtos de cervejaria, e uso**. Depósito: 5 fev. 2016. Concessão: 24 abr. 2019.

VENKATESWARA, RAO L; GOLI, J. K.; GENTELA, J.; KOTI, S. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: An overview. **Bioresour Technol**. 2015.