



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0800097-2 B1

(22) Data do Depósito: 11/02/2008

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM HIDROLISADO CONTENDO XILOSE E ARABINOSE E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE XILITOL

(51) Int.Cl.: C12P 7/18; B01D 61/44; C10L 5/44

(30) Prioridade Unionista: 09/02/2007 KR 10-2007-0013795, 20/07/2007 KR 10-2007-0072682

(73) Titular(es): CJ CHEILJEDANG CORPORATION

(72) Inventor(es): SEUNG-WON PARK; JOO-HANG LEE; TAEK-BEOM KIM; JUNG-HOON KIM; SEONG-BO KIM; SANG-HOON SONG; KANG-PYO LEE; SEUNG-BAE JI; DONG-HOON LEE; KANG-DEUG LEE; WOON-HWA LEE

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UM HIDROLISADO CONTENDO XILOSE E ARABINOSE E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE XILITOL"**.

Campo Técnico

[001] A presente invenção refere-se a um método para a produção de xilitol através do emprego de um hidrolisado contendo xilose e arabinose preparado a partir de um subproduto da biomassa de frutas tropicais. Mais precisamente, a presente invenção refere-se a um método para a produção de xilitol, o qual inclui as etapas de produção de xilose e arabinose por meio do pré-tratamento do subproduto da biomassa de frutas tropicais incluindo casca de coco, casca de palma e penca de fruta vazia de óleo de palma (OPEFB), tais como uma hidrólise ácida (0,2~5%) e uma eletrodialise (ED) e uma purificação iônica; e de produção de xilitol com rendimento elevado com base na fermentação descontínua repetida através do emprego do hidrolisado contendo xilose e arabinose acima como uma fonte de carbono. Além disso, a presente invenção refere-se a um carbono ativo produzido pela carbonização e pela ativação do resíduo da hidrólise da casca de frutas tropicais, do subproduto da produção de xilose e arabinose, em uma determinada temperatura, e a um método de preparação do mesmo.

Fundamentos da Técnica

[002] O xilitol é produzido industrialmente por uma redução química do hidrolisado de hemicelulose preparado a partir de materiais de plantas tais como bétula e espiga de milho, etc., ou por uma conversão biológica do hidrolisado através do emprego de um microorganismo. A redução química, no entanto, não somente é difícil para separar e purificar o xilitol ou a xilose de outros hidrolisados produzidos a partir da hemicelulose e acarreta um rendimento tão baixo quanto 50 - 60%, como também tem riscos mediante à sujeição a uma reação em alta temperatura e alta pressão utilizando álcalis e o problema dos resí-

duos.

[003] Um dos métodos biológicos alternativos que se espera que tenha uma competitividade de preço elevado comparada com os métodos químicos convencionais é a tentativa de produzir o xilitol através do emprego de um recurso renovável que contém uma quantidade requerida de açúcar com base em um procedimento biológico. Embora seja esperado que este método reduza os custos com gastos de fabricação e permita a reciclagem de recursos, ainda há uma grande distância a percorrer para se estabelecer um método para a produção do xilitol através do emprego de um recurso renovável com base em um método biológico. Estudos estão sendo feitos para desenvolver um processo altamente eficiente de sacarificação através do emprego de uma biomassa fibrosa. Mas todos são focalizados em materiais macios tais como forragem e palha de milho.

[004] A biomassa é um material orgânico reutilizável extraído de culturas e árvores energéticas, produtos agrícolas e culturas de forragem, resíduos e restos agrícolas, resíduos e fragmentos de silvicultura, plantas aquáticas, excrementos de animais, resíduos municipais e de vários outros resíduos. Ela também indica componentes orgânicos de madeira, plantas, subprodutos agrícolas de silvicultura, resíduos municipais e resíduos industriais que têm sido usados como uma fonte de energia.

[005] Entre muitas biomassas fibrosas naturais, as plantas (folhas, troncos e raízes) são compostas de três componentes principais de celulose, hemicelulose e lignina e outras resinas secundárias. A partir da decomposição ou da conversão de tais componentes, pode ser preparado um recurso renovável, que é um hidrolisado fibroso que tem teor elevado de xilose. Durante a produção de xilose, a arabinose também pode ser adicionalmente obtida. Para separar ou decompor os três componentes principais acima, as ligações entre eles têm que ser

primeiramente rompidas antes da conversão.

[006] Atualmente, a xilose tem sido produzida pelas etapas de hidrólise ácida da hemicelulose que existe na madeira, na palha ou na espiga de milho, descoloração, purificação de íons, e cristalização. O hidrolisado obtido da hidrólise ácida contém xilose, arabinose e uma grande quantidade de íons inorgânicos, de modo que o processo de purificação é requerido para eliminar tais íons inorgânicos.

[007] A purificação de componentes de açúcar utilizáveis incluindo a xilose do hidrolisado tem sido executada geralmente pelos seguintes processos. Um agente neutralizante é adicionado ao hidrolisado de hidrólise ácida para ajustar o pH em 3,0 ~ 7,0 para obter um precipitado; o sal precipitado é separado por meio de filtração; os materiais coloridos são eliminados através do emprego de carvão vegetal; e então o hidrolisado prossegue até a torre de resina de troca iônica carregada com a resina de troca de cátions, a resina de troca de ânions e a resina misturada, nessa ordem, resultando na separação dos ingredientes utilizáveis, incluindo a xilose, do hidrolisado.

[008] Nos processos acima, todos os íons no hidrolisado são unidos na resina de troca iônica e os ácidos e os álcalis passam através desta, resultando na separação dos íons e a recuperação da resina. A solução que contém os componentes de açúcar utilizáveis purificados na torre de resina de troca iônica prossegue para uma torre de separação carregada com a resina de separação de cromatografia do tipo Na⁺ na forma de poliestireno sulfatado reticulado com divinil benzeno. Em consequência disto, a fração com xilose a um teor elevado e a fração que tem um teor elevado de arabinose podem ser obtidas. A xilose e a arabinose fracionadas são concentradas por Brix 60 ~ 80, seguindo-se a cristalização para serem obtidos cristais de xilose e cristais de arabinose.

[009] No processo de purificação acima, a precipitação é induzida

pela adição de uma substância química que pode formar um sal insolúvel com o íon inorgânico. E o sal precipitado é separado através do emprego de um filtro e, em consequência disto, a concentração de sal é reduzida.

[0010] No entanto, o resíduo de sal resíduo não-filtrado pode formar uma escama durante a concentração, mesmo que seja uma quantidade pequena, resultando em uma diminuição da produtividade. De acordo com o método que usa uma resina de troca iônica, as resinas de troca iônica maciças são requeridas para o tratamento de tais amostras que têm teor elevado de íons totais. E uma grande quantidade de solução ácida/alcalina é necessariamente usada para a regeneração da resina de troca iônica. Por conseguinte, a água residual que contém um teor elevado do sal aumenta com o aumento dos custos de tratamento da água residual. Portanto, uma tecnologia alternativa para reduzir os produtos químicos e a água residual é intensamente requerida.

[0011] Um outro método exemplificador de purificação é a eletrodialise (ED). A ED é um método de purificação para eliminar as impurezas incluídas na solução da reação, tal como colóide, através do emprego de voltagem de corrente contínua. Neste ponto, uma membrana de troca iônica é geralmente usada.

[0012] A ED convencional teve uma limitação econômica na aplicabilidade industrial porque esse método requer um custo elevado de energia e uma membrana de troca iônica cara. No entanto, desde 1980, cerca de 50 membranas de troca iônica foram desenvolvidas por várias empresas incluindo a Asahi Chemical, Asahi Glass e Tokuyama Co. do Japão e Ionics e Dupont dos EUA, reduzindo os elevados custos econômicos. Também há vários pedidos de patentes em relação à ED ("Recovering method of organic acids" (Pedido Nº: 98-0053421), "Production methods of lysine-HCl" (Pedido Nº: 98-0011107), "Separa-

tion and purification methods for phenylalanine by electrodialysis" (Pedido N°: 99-0001349), "Recovery method of lactic acid by electrodialysis process" (Pedido N°: 00-0028758), "Method for purification of amino acid containing solutions by electrodialysis" (Pedido N°: 02-7005661), etc).

[0013] Em geral, um material orgânico pode ser queimado por causa do carbono (C) presente no mesmo, e qualquer substância pode ser usada como uma matéria-prima para a produção de carbono ativo contanto que o mesmo possa ser queimado. As matérias-primas representativas para a produção de carbono ativo incluem a madeira, lignita e antracita, etc., e o carbono ativo é produzido ao carbonizar as mesmas até que se transformem em carvão vegetal. O carvão vegetal é composto principalmente de carbono resultante da oxidação incompleta durante a carbonização da madeira, e o carvão vegetal varia em função do tipo de madeira e da temperatura de queima. Os materiais de madeira principais para o carvão vegetal são exemplificados pelo carvalho, bambu, pé de tabaco, árvore de palma, coqueiro, etc., e em particular o carvão vegetal produzido por um carvalho que é conhecido por ter um melhor efeito de tratamento na purificação da água, na limpeza, e como combustível, e as plantas de jardim, comparadas com outro carvão vegetal produzido a partir de um pé de tabaco, bambu, palmeira ou coqueiro.

[0014] Os dois processos mais importantes para a produção de um carbono ativo são o processo de carbonização e o processo de ativação. O processo de carbonização indica o procedimento em que uma matéria-prima é aquecida a 500 ~ 700°C, conduzindo à desidratação e à desoxidação, e então o oxigênio da superfície é liberado como as formas de água, monóxido de carbono e dióxido de carbono, sugerindo que todos os ingredientes voláteis são eliminados e que só resta o carbono fixado. O processo de ativação indica a reação de oxi-

dação do carbono que ocorre a 800 ~ 1.000°C, em que a superfície de um carboneto sofre erosão e desse modo a estrutura de microporos é desenvolvida no carboneto.

[0015] As patentes relativas à produção de carvão vegetal que usam subprodutos da biomassa de frutas tropicais são exemplificadas pelas Publicações de Patentes Coreanas Nº 2002-0095809 (Coconut charcoal and manufacturing process of it), Nº 2000-0055003 (Manufacturing process of yellow ocher charcoal), Nº 10-2005-0003585 (Charcoal and manufacturing method thereof), Nº 2000-0012825 (Manufacturing process of coconut shell charcoal briquette) e Nº 10-2005-0031310 (Ignition coal using palm charcoal dust and manufacturing method thereof). Tal como mostrado na lista, há vários relatos a respeito do método de preparação de vários carvões vegetais por pressão através do emprego de carvão vegetal de palma em pó como uma matéria prima principal, mas não houve nenhum relato sobre a preparação de um valor elevado de carbono ativo com a extração da xilose a partir dos subprodutos da biomassa de frutas tropicais para produzir carvão vegetal através do emprego dos resíduos.

[0016] Um problema do método convencional de precipitação é a produtividade reduzida devido à formação de camadas. Um outro problema é a produção de quantidades de água residual e o preço elevado para o tratamento da água residual. Precisamente, os sais inorgânicos e os ácidos orgânicos incluídos no hidrolisado da hidrólise ácida resultantes do tratamento com ácido podem ser eliminados através do emprego de uma resina de troca iônica porque eles têm carga elétrica, mas para eliminar tais íons ricos em hidrolisado a regeneração da resina é normalmente requerida e, desse modo, é gerada água residual ácida/alcalina maciça. E o custo para o tratamento de tal água residual é muito elevado.

Descrição da Invenção

[0017] Um objetivo da presente invenção consiste na obtenção de um método para a preparação de hidrolisado contendo xilose e arabinose obtido por hidrólise ácida, eletrodiálise, purificação de íons e pela descoloração de uma matéria prima, a fim de utilizar eficientemente os ingredientes eficazes incluindo a xilose nos subprodutos da biomassa de frutas tropicais tais como a casca de coco, a casca de palma e OPEFB, e a obtenção de um método para a produção de xilitol a partir do hidrolisado acima através da fermentação de microorganismos.

[0018] Um outro objetivo da presente invenção consiste na obtenção de um carbono ativo produzido pela carbonização e ativação do resíduo da hidrólise, do subproduto resultante do processo acima de preparação do hidrolisado, e em um método de preparação do mesmo.

[0019] Os objetivos acima e outros objetivos da presente invenção podem ser atingidos pelas seguintes realizações da presente invenção.

[0020] Para atingir os objetivos da invenção, a presente invenção apresenta um método de preparação de hidrolisado contendo xilose e arabinose, o qual compreende as etapas de hidrólise ácida dos subprodutos da biomassa de frutas tropicais tais como a casca de coco, a casca de palma e OPEFB (Penca de fruta Vazia de Óleo de Palma); obtenção do hidrolisado contendo xilose e arabinose pela hidrólise ácida acima; e separação e purificação do hidrolisado pela eletrodiálise.

[0021] A presente invenção também apresenta um método de preparação de xilitol, o qual compreende as etapas de adaptação do microorganismo de fermentação do xilitol ao hidrolisado contendo xilose e arabinose; e inoculação e fermentação do microorganismo no meio de cultura que contém o hidrolisado como uma fonte de carbono.

[0022] A presente invenção apresenta adicionalmente um método de preparação de um carbono ativo pela carbonização e pela ativação

do resíduo da hidrólise da casca de frutas tropicais, tal como a casca de coco e a casca de palma, o subproduto da xilose, e a produção de arabinose.

[0023] A presente invenção é descrita em detalhes a seguir.

[0024] A presente invenção apresenta um método de preparação de hidrolisado contendo xilose e arabinose, o qual compreende as etapas de hidrólise ácida dos subprodutos da biomassa de frutas tropicais tais como a casca de coco, a casca de palma e OPEFB (Penca de Fruta Vazia de Óleo de Palma); obtenção do hidrolisado contendo xilose e arabinose pela hidrólise ácida acima; e separação e purificação do hidrolisado pela eletrodiálise.

[0025] Os subprodutos da biomassa de frutas tropicais da presente invenção, que são a casca de coco, a casca de palma e EFB (Penca de Fruta Vazia), são pulverizados em $0,5 \sim 5 \text{ cm}^2$ em área de superfície média ou em $0,1 \sim 5 \text{ cm}$ em comprimento médio, seguindo-se a secagem a $40 \sim 80^\circ\text{C}$ por $12 \sim 24$ horas.

[0026] A hidrólise ácida é induzida pelas seguintes etapas: $100 \sim 1.000 \text{ g}$ de $0,2 \sim 5,0\%$ de solução de ácido sulfúrico são adicionados a 100 g de casca de coco, casca de palma seca ou OPEFB (Penca de Fruta Vazia de Óleo de Palma) para obter uma mistura de um solvente e a biomassa para a hidrólise ácida na relação de $1:1 \sim 1:20$; e a mistura é reagida por meio de agitação a $100 \sim 200^\circ\text{C}$, $10 \sim 50 \text{ RPM}$ sob uma pressão de reação de $0 \sim 10 \text{ kgf/cm}^2$ por $0,5 \sim 10$ horas.

[0027] Para recuperar as substâncias solúveis dissolvidas na solução após a hidrólise ácida, o precipitado é eliminado e o pH do hidrolisado é regulado para cima de $1,0 \sim 2,0$ a $3,0 \sim 7,0$, seguindo-se uma agitação a $60 \sim 90^\circ\text{C}$ por $30 \sim 120$ minutos. O íon sulfato no hidrolisado é reagido com o íon cálcio para precipitar como sulfato de cálcio. O hidrolisado é resfriado até menos de 30°C através do emprego de um trocador de calor. O sulfato de cálcio hidratado na solução da reação é

precipitado através do emprego da diferença de solubilidade em relação à temperatura. O sulfato de cálcio precipitado é eliminado por um filtro de pano. A solução filtrada da reação é dessalinizada com uma condutividade de até 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por eletrodiálise.

[0028] Na precipitação acima, no entanto, os sais restantes não-precipitados, ainda que sejam uma quantidade pequena, podem formar camadas durante o processo de concentração e reduzir a produtividade. Desse modo, para superar este problema, os autores da presente invenção introduziram a eletrodiálise. De acordo com essa eletrodiálise, uma camada que deve causar problemas não é formada, de modo que a produtividade da xilose e da arabinose é aumentada e a quantidade total de íons resíduos na hidrólise é reduzida com a redução dos números repetidos de regeneração de resina necessários para o método através do emprego de uma resina de troca iônica, resultando em uma diminuição significativa do uso da solução ácida/alcalina. A produção de xilose e arabinose através da eletrodiálise tem as vantagens de reduzir a quantidade de água residual e de reduzir os custos com gastos de fabricação devido ao aumento da produtividade.

[0029] O aparelho de eletrodiálise inclui de preferência a membrana de troca iônica, a placa de eletrodo, a bomba de controle de fluxo e o retificador.

[0030] A solução da reação dessalinizada é concentrada a vácuo com a concentração de açúcar de 25 ~ 45 Brix, seguida pela descoloração através do emprego de um carbono ativado granular. Neste ponto, a descoloração é executada de preferência a 79 ~ 80°C à velocidade linear (LV) de 1 ~ 3 m/h.

[0031] A solução descolorida da reação prossegue para uma resina de troca de cátions ácida forte, para uma resina de troca de ânions alcalina fraca e para uma resina mista uma após a outra para eliminar

os sais inorgânicos e as substâncias iônicas. Em consequência disto, é preparado o hidrolisado que contém a xilose como um componente principal, uma pequena quantidade de arabinose e outros monossacárideos (até 5%). A membrana de troca iônica da presente invenção é composta de preferência de uma membrana de cátion e uma membrana de ânion.

[0032] A presente invenção também apresenta um método de preparação do xilitol, o qual compreende as etapas de adaptação do microorganismo de fermentação do xilitol ao hidrolisado contendo xilose e arabinose; e inoculação e fermentação do microorganismo no meio de cultura que contém o hidrolisado como uma fonte de carbono.

[0033] O hidrolisado da presente invenção é obtido pelo método acima descrito anteriormente, o qual é adicionado ao meio de cultura de microorganismos para a produção de xilitol depois de passar por processos de pré-tratamento separados (neutralização, filtração e purificação, através do emprego de uma resina de troca iônica). O meio de cultura para a fermentação é de preferência um meio que contenha uma fonte complexa de nitrogênio, tais como o extrato de levedura, o extrato de malte e um bolo de soja, KH_2PO_4 e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

[0034] O microorganismo de fermentação do xilitol da invenção não fica limitado a um microorganismo específico e qualquer microorganismo que possa fermentar o xilitol é aceito. Na presente invenção, *Candida tropicalis* CJ-FID e seus mutantes são de preferência usados (Publicação de Patente Coreana Nº 2005-0025059).

[0035] O microorganismo de fermentação do xilitol da invenção é adaptado caracteristicamente ao hidrolisado pela cultura no meio que contém o hidrolisado por um tempo suficiente para o crescimento de 10 ~ 30 gerações. É preferível aumentar o rendimento da conversão do xilitol através do emprego do microorganismo de fermentação do xilitol adaptado ao hidrolisado por 20 subculturas. Tal como mostrado

na figura 1, os números adequados de subculturas, a fim de aumentar o rendimento do xilitol ao adaptar o microorganismo de fermentação do xilitol ao hidrolisado, são de 20 vezes. Mesmo se a subcultura for continuada mais do que 20 vezes, o rendimento do xilitol não é aumentado. Desse modo, 20 vezes de subcultura seriam apropriadas e econômicas.

[0036] O meio para o subcultura da presente invenção pode ser qualquer meio de cultura convencional que contenha o hidrolisado.

[0037] A fermentação da presente invenção é executada pela fermentação do tipo descontínua e fermentação do tipo descontínua repetida, em que uma quantidade requerida de hidrolisado da xilose é carregada em um único fermentador e então, quando a xilose é inteiramente consumida, a fermentação é terminada.

[0038] De acordo com a fermentação do tipo descontínua repetida da invenção, um microorganismo que pode fermentar o xilitol é inoculado em um meio de cultura e cultivado em um biorreator por microfiltração a vácuo. A solução da cultura é obtida e o meio é carregado em série no biorreator. A solução coletada da cultura é separada em células e a solução restante através do emprego de um sistema de microfiltração ao utilizar pressão a vácuo ou um centrifugador. O sistema de microfiltração que usa a pressão a vácuo é o preferido para o uso eficiente do sistema de automatização. O sistema de microfiltração que usa a pressão a vácuo pode ser separadamente estabelecido ou equipado no biorreator. As células separadas são concentradas a 30 ~ 70g/l, re-inoculadas e recirculadas no biorreator, seguindo-se a cultura através do emprego do hidrolisado como uma fonte de carbono. A seguir, o xilitol é recuperado da solução restante da cultura separada acima.

[0039] Quando um microorganismo é usado, a produtividade é de apenas 2,0 ~ 3,0g/l-h e as células só são possíveis para um único uso.

Porém, quando o sistema de microfiltração que emprega a pressão a vácuo é usado, as células são reutilizáveis sem perda, nenhum custo adicional é requerido para a lavagem, e o processo de pré-cultura para culturas repetidas, em comparação com a fermentação do tipo descontínua repetida, e o xilitol pode ser produzido economicamente com rendimento elevado devido à cultura de elevada densidade.

[0040] A presente invenção apresenta adicionalmente um método de preparação de um carbono ativo pela carbonização e a ativação do resíduo da hidrólise tal como casca de coco ou casca de palma, os subprodutos gerados a partir do processo de preparação do hidrolisado contendo xilose e arabinose resultante da hidrólise ácida dos subprodutos da biomassa de frutas tropicais tais como a casca de coco e a casca de palma.

[0041] Precisamente, de acordo com o método para a preparação de um carbono ativo da invenção, o hidrolisado contendo xilose e arabinose é separado pela hidrólise ácida e os subprodutos restantes da biomassa de frutas tropicais tais como a casca de coco e a casca de palma são hidrolisados e os subprodutos das mesmas são usados como matéria prima para o carbono ativo, os quais foram carbonizados a 500 ~ 1.000°C por 72 ~ 168 horas e ativados para preparar um carbono ativo absorvente de gás com pureza elevada.

[0042] A pureza do carbono do resíduo da hidrólise é aumentada durante o processo de extração e o teor de cinzas é diminuído. Através do emprego de o resíduo da hidrólise, um carbono ativo de qualidade elevada tal como um carbono ativo absorvente de gás com pureza elevada pode ser preparado devido ao desenvolvimento do método de produção de microporos.

[0043] Para produzir o carbono ativo absorvente de gás com pureza elevada, os resíduos da hidrólise ácida são coletados, secados a 40 ~ 100°C por 24 ~ 48 horas, e carbonizados e ativados a 500 ~ 1.000°C

por 72 ~ 168 horas.

[0044] O carbono ativo da invenção tem uma excelente capacidade de absorção de gás, em comparação com o carbono ativo convencional produzido a partir da casca de coco ou da casca de palma que não foi submetido à hidrólise ácida (vide a Tabela 6).

Breve Descrição dos Desenhos

[0045] A aplicação das realizações preferidas da presente invenção é mais bem-compreendida com referência aos desenhos em anexo, nos quais:

a figura 1 é um gráfico que ilustra as mudanças de rendimento da conversão (●) em relação aos números da subcultura;

a figura 2 é um gráfico que ilustra as mudanças das concentrações de densidade da célula (●), da xilose (■) e do xilitol (▲) durante o tempo de fermentação de acordo com a fermentação do tipo descontínua;

a figura 3 é um gráfico que ilustra as mudanças das concentrações de densidade da célula (●), da xilose (■) e do xilitol (▲) de acordo com a fermentação do tipo descontínua repetida;

Melhor Modo para a Prática da Invenção

[0046] As realizações práticas e atualmente preferidas da presente invenção são ilustrativas tal como mostrado nos exemplos a seguir.

[0047] No entanto, deve ser apreciado que os elementos versados na técnica, em consideração a esta descrição, podem fazer modificações e incrementos dentro do caráter e do âmbito da presente invenção.

Exemplo 1: Preparação de xilose e arabinose

[0048] Casca de coco, casca de palma e OPEFB, os subprodutos da biomassa de frutas tropicais, são pulverizados em 0,5 ~ 5 cm² de área média ou em 0,1 ~ 5 cm de comprimento médio, e foram secados a 40 ~ 80°C por 12 ~ 24 horas.

[0049] A hidrólise ácida foi executada pelas seguintes etapas: 100 ~ 1.000 g de 0,2 ~ 5,0% de solução de ácido sulfúrico foram adicionados a 100 g de casca de coco, casca de palma seca ou OPEFB para obter uma mistura de biomassa e um solvente para a hidrólise ácida na relação de 1:1 ~ 1:20; e a mistura foi reagida por agitação a 100 ~ 200°C, 10 ~ 50 RPM sob uma pressão de reação de 0 ~ 10 kgf/cm² por 0,5 ~ 10 horas. As composições de açúcar de acordo com o tempo de extração são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições de açúcar de acordo com o tempo de extração (%)

	Casca de coco				Casca de palma				OPEFB			
	Glu	Xyl	Ara	Gal	Glu	Xyl	Ara	Gal	Glu	Xyl	Ara	Gal
0,5 h	6,4	87,7	5,9	-	8,8	88,3	2,9	-	6,7	88,8	4,5	-
1 h	5,6	89,5	4,9	-	7,4	89,2	3,4	-	5,9	87,3	5,8	1,0
3 h	7,9	85,6	5,5	1,0	11,9	83,1	4,1	0,9	7,9	83,2	7,4	1,5
6 h	20,1	71,6	6,8	1,5	18,4	74,8	5,6	1,1	19,6	70,7	8,4	1,3
10 h	38,9	53,5	6,3	1,3	34,4	58,2	5,7	1,7	38,9	49,8	9,5	1,8

Glu (glicose), Xyl (xilose), Ara (arabinose), Gal (galactose)

[0050] Para recuperar as substâncias solúveis dissolvidas na solução após a hidrólise ácida, o precipitado foi eliminado e o pH do hidrolisado foi regulado para cima de 1,0 ~ 2,0 a 3,0 ~ 7,0, seguindo-se uma agitação a 60 ~ 90°C por 30 ~ 120 minutos. O íon sulfato no hidrolisado foi reagido com o íon cálcio para precipitar como sulfato de cálcio. O hidrolisado foi resfriado até menos de 30°C através do emprego de um trocador de calor. O sulfato de cálcio hidratado na solução da reação foi precipitado através do emprego da diferença de solubilidade em relação à temperatura. O sulfato de cálcio precipitado foi eliminado por uma prensa de filtro (0,5 µm). A solução filtrada da reação foi dessalinizada com uma condutividade de até 1.000 µS/cm por eletrodiálise. As concentrações de xilose e de arabinose e as condutividades antes e depois da eletrodiálise foram medidas e mostradas na

Tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações de xilose e de arabinose e condutividades antes e depois da eletrodialise

	Casca de coco			Casca de palma			OPEFB		
	Xyl (%)	Ara (%)	Cond. (μ S/cm)	Xyl (%)	Ara (%)	Cond. (μ S/cm)	Xyl (%)	Ara (%)	Cond. (μ S/cm)
Antes da ED	100	100	4.170	100	100	4.570	100	100	3.930
Depois da ED	100	99,9	917	99,7	99,6	918	99,5	99,7	910

Xyl (xilose), Ara (arabinose), Cond. (condutividade)

[0051] A solução da reação dessalinizada foi concentrada a vácuo com a concentração de açúcar de 25 ~ 45 Brix, seguida pela descoloração através do emprego de um carbono ativado granular. Nesse momento, a descoloração foi executada de preferência a 79 ~ 80°C à velocidade linear (LV) de 1 ~ 3m/h.

[0052] A solução descolorida da reação prosseguiu para uma resina de troca de cátions ácida forte, para uma resina de troca de ânions alcalina fraca e para uma resina mista uma após a outra para eliminar os sais inorgânicos e as substâncias iônicas. Em consequência disto, foi obtido o hidrolisado que contém a xilose como um componente principal, uma pequena quantidade de arabinose e outros monossacarídeos (até 5%).

[0053] O hidrolisado que contém açúcares úteis prosseguiu para uma torre de separação carregada com a resina de separação da cromatografia do tipo Na⁺ na forma de poliestireno sulfatado em que o divinil benzeno é reticulado. Em consequência disto, a fração que tem um elevado teor de xilose e a fração que tem um elevado teor de arabinose foram obtidas. A xilose e a arabinose fracionadas foram concentradas por Brix 60 ~ 80, seguindo-se a cristalização para serem obtidos cristais de xilose e cristais de arabinose. Os rendimentos e a

pureza da xilose e da arabinose obtidos são mostrados na Tabela 3.

Exemplo 2: Preparação de xilose e arabinose (através do emprego de uma hidrolase diferente)

[0054] Uma experiência foi realizada da mesma maneira descrita no Exemplo 1, exceto pelo fato que o tratamento com ácido foi executado com 0,2 - 5,0% de solução de HCl em vez de 0,2 - 5,0% de solução de ácido sulfúrico. Os rendimentos e a pureza da xilose e da arabinose obtidos são mostrados na Tabela 3.

Exemplo 3: Preparação de xilose e arabinose (através do emprego de uma hidrolase diferente)

[0055] Uma experiência foi realizada da mesma maneira descrita no Exemplo 1, exceto pelo fato que o tratamento com ácido foi executado com 0,2 - 5,0% de solução de ácido oxálico em vez de 0,2 - 5,0% de solução de ácido sulfúrico. Os rendimentos e a pureza da xilose e da arabinose obtidos são mostrados na Tabela 3.

Exemplo Comparativo 1: Preparação de xilose e arabinose (através do emprego de uma hidrolase diferente)

[0056] Uma experiência foi realizada da mesma maneira descrita no Exemplo 1, exceto pelo fato de que o tratamento alcalino foi executado por 0,2 - 5,0% de solução de hidróxido de sódio em vez do tratamento com ácido com 0,2 - 5,0% de solução de ácido sulfúrico e a neutralização foi induzida através do emprego de HCl até que o pH alcançasse 5,0 - 7,0. Os rendimentos e a pureza da xilose e da arabinose obtidos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Rendimentos e pureza da xilose e da arabinose obtidos (%)

	Casca de coco				Casca de palma				OPEFB			
	Xilose		Arabinose		Xilose		Arabinose		Xilose		Arabinose	
	Rendi- mento	Pure- za	Rendi- mento	Pureza	Rendi- mento	Pureza	Rendi- mento	Pureza	Rendi- mento	Pureza	Rendi- mento	Pureza
Exemplo 1	70,4	99,5	71,6	98,3	68,4	98,9	66,6	98,9	71,7	99,2	68,4	98,7
Exemplo 2	68,8	98,4	71,7	97,2	69,8	98,8	68,7	98,4	70,5	99,5	69,5	98,7
Exemplo 3	70,2	98,9	69,3	98,3	70,6	98,3	66,9	98,2	68,4	99,3	67,8	99,0
Ex. Compar. 1	69,6	98,9	69,8	98,8	70,6	98,1	65,2	98,6	67,2	98,4	70,1	97,6

Exemplo 4: Composições de açúcar dos hidrolisados que contêm monossacarídeos, xilose e arabinose

[0057] As composições de açúcar dos hidrolisados que contêm monossacarídeos, xilose e arabinose obtidas nos Exemplos 1 - 3 e no Exemplo Comparativo 1 foram investigadas e os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Composições de açúcar dos hidrolisados que contêm monossacarídeos, xilose e arabinose

		Xilose	Arabinose	Glicose	Galactose	Outros
Exemplo 1	Casca de coco	90,2	8,4	1,2	0,2	-
	Casca de palma	90,0	7,9	2,1	-	-
	OPEFB	84,3	9,6	4,1	1,5	0,5
Exemplo 2	Casca de coco	86,6	7,3	4,5	1,2	0,4
	Casca de palma	85,9	8,1	5,3	0,7	-
	OPEFB	91,4	6,9	3,7	1,0	-
Exemplo 3	Casca de coco	90,8	4,4	2,4	1,5	0,9
	Casca de palma	91,8	5,1	2,9	0,2	-
	OPEFB	89,391,4	4,9	3,1	0,6	-
Ex. Compar. 1	Casca de coco	83,6	5,0	7,8	2,1	1,5
	Casca de palma	85,7	4,8	7,5	2,0	-
	OPEFB	89,3	4,8	5,9	-	-

[0058] A partir dos resultados acima, foi confirmado que os cristais de xilose com rendimento de pelo menos 85% e pureza de 98% e os cristais de arabinose com rendimento de pelo menos 80% e pureza de 98% foram produzidos pela dessalinização através do emprego de uma resina de troca iônica e uma cristalização de acordo com o método do Exemplo 1.

Exemplo 5: Componentes e teores dos resíduos da hidrólise após a

carbonização

[0059] Os resíduos da hidrólise, os subprodutos resultantes da produção de xilose e de arabinose nos Exemplos 1 - 3 e no Exemplo Comparativo 1 foram secados a 40 – 100°C por 24 - 48 horas, seguindo-se a carbonização a 500 – 700°C por 72 - 168 horas (para 10 kg do restante) e então os componentes e os teores foram examinados. A casca de coco e casca de palma sem hidrólise ácida foram usadas para o controle e os componentes e os teores do controle também foram examinados e mostrados na Tabela 5. Tal como mostrado na Tabela 5, o rendimento do carbono e o carbono fixado foram aumentados nos grupos experimentais, comparados com o controle, mas o teor de cinzas foi reduzido.

Tabela 5 - Componentes e teores dos resíduos da hidrólise após a carbonização

		Controle	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Ex. Compar. 1
Rendimento de carbono (%)	Casca de coco	27,7	29,5	29,0	28,1	28,9
	Casca de palma	25,8	27,2	26,9	27,0	26,8
Componente volátil (%)	Casca de coco	9,3	5,2	5,9	6,4	5,5
	Casca de palma	8,7	4,5	5,3	4,9	6,0
Cinza (%)	Casca de coco	1,1	0,4	0,4	0,5	0,4
	Casca de palma	1,3	0,6	0,5	0,5	0,6
Carbono fixado (%)	Casca de coco	89,5	94,4	90,4	92,8	93,5
	Casca de palma	86,5	94,2	93,7	94,0	93,8

Exemplo 6: Componentes e teores dos resíduos da hidrólise após a carbonização e a ativação

[0060] Após a carbonização dos resíduos da hidrólise, que eram

os subprodutos gerados a partir da produção de xilose e arabinose no Exemplo 5, o carbono foi oxidado a 800 - 1.000°C para induzir a erosão de superfície e para formar uma estrutura de microporos. Um carbono ativo foi produzido através do emprego de casca de coco e casca de palma que não tinham sido submetidos à hidrólise ácida. E um carbono ativo preparado por ativação de gás (vapor, dióxido de carbono, ar, etc.) foi usado como um controle. E então os componentes e os teores foram examinados. Os resultados são mostrados na Tabela 6. Tal como mostrado na Tabela 6, o carbono ativo preparado a partir do resíduo da hidrólise da casca de coco e da casca de palma, os subprodutos da biomassa de frutas tropicais, exibiu uma excelente absorção de gás, comparado com o controle.

Tabela 6 - Componentes e teores dos resíduos da hidrólise após a carbonização e a ativação

		Controle	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Ex. Compar. 1
Rendimento de ativação (%)	Casca de coco	55,9	54,7	54,3	53,8	53,9
	Casca de palma	52,9	53,0	52,2	51,5	53,0

Absorção de gás	Casca de coco	100	127	123	125	125
	Casca de palma	100	125	123	120	123
Absorção geral	Casca de coco	100	100	100	100	100
	Casca de palma	100	100	100	100	100

Absorção de iodo (mg/g)	Casca de coco	1.400	1.430	1.429	1.423	1.427
	Casca de palma	1.390	1.407	1.398	1.400	1.403
Descoloração de azul de metileno (mg/g)	Casca de coco	230	230	227	229	225
	Casca de palma	228	226	228	226	226
pH	Casca de coco	10,5	9,7	9,8	9,9	9,9
	Casca de palma	10,3	9,9	10,1	9,9	9,8
Dureza (%)	Casca de coco	98,8	96,0	95,6	95,7	95,9
	Casca de palma	98,0	95,7	95,1	94,4	95,5

Exemplo 7: Fermentação do tipo descontínua através do emprego de o hidrolisado contendo 200g/l de xilose

[0061] O hidrolisado contém furfural, acetato de 5-hidróxi metila (HMF), hidróxi benzaldeído (HBA) e vanilina que têm uma atividade inibitória do crescimento de microorganismos. Até a presente data, a melhor taxa de conversão da xilose era de 58%. Para incrementar o crescimento de um microorganismo e para incrementar o rendimento do xilitol, os autores da presente invenção adaptaram o microorganismo de fermentação do xilitol através de 20 vezes de subcultura no meio sólido que compreende o hidrolisado contendo 20% de xilose como uma fonte de carbono.

[0062] De acordo com o método acima, o rendimento do xilitol foi aumentado em até 80% (figura 1). A figura 1 ilustra que o rendimento

do xilitol foi aumentado ao adaptar o microorganismo ao inibidor através do emprego de o meio sólido que compreende o hidrolisado que contém um componente inibitório do crescimento de microorganismos como uma fonte de carbono.

[0063] Em primeiro lugar, um meio de pré-cultura que compreende 20 g/l de glicose e 5 g/l de extrato de levedura foi preparado. *Candida tropicalis* CJ FID foi inoculada em um frasco de 250 ml contendo 50 ml do meio, seguindo-se a pré-cultura a 30°C com 240 r pm por 10 horas.

[0064] Em seguida, um meio de cultura principal que compreende o hidrolisado contendo 200 g/l de xilose, 5 g/l de extrato de levedura, 5 g/l de uréia, 5 g/l de KH_2PO_4 e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi preparado. Dois litros do meio de cultura principal foram adicionados em um fermentador de cinco litros, ao qual o microorganismo foi inoculado. microorganismo foi cultivado sob agitação a 30°C por 24 horas (500 - 300 pm, 1,0 vm, pH 5,0). As mudanças das concentrações de densidade de células (●), da xilose (■) e do xilitol (▲) durante o tempo de fermentação são mostradas na figura 2.

[0065] O rendimento do xilitol produzido pelo método acima e o rendimento do xilitol produzido a partir de xilitol em pó purificado foram comparados e o resultado é mostrado na Tabela 7. Tal como mostrado na Tabela 7, a concentração obtida do xilitol era de 161 g/l, a concentração de células era de 16,5 g/l e o rendimento do xilitol era de 80%. Enquanto isso, quando o xilitol em pó purificado foi usado para a produção de xilitol, o rendimento foi diminuído ligeiramente e o tempo de produção foi ampliado. Quando o hidrolisado é usado em vez da xilose purificada (o mesmo microorganismo foi usado), o processo de purificação pode ser omitido e desse modo o xilitol pode ser preparado de uma maneira muito mais econômica.

Tabela 7

	Xilose (g.l ⁻¹)	Conta- gem de células (g.l ⁻¹)	Xilitol (g.l ⁻¹)	$m_{\max}^a$ (h ⁻¹)	Q_p^b (g.l ⁻¹ .h ⁻¹)	$Y_{p/s}^c$ (g.g ⁻¹)	Tempo (h)
Xilose em pó	200	28,4	166	0,32	3,53	0,83	47
Hidrolisatro de xilose	200	16,5	161	0,28	2,98	0,80	54

a: Taxa de crescimento específica máxima

b: Produtividade volumétrica do xilitol

c: Rendimento de xilitol a partir de xilose

Exemplo 8: Produção do xilitol pela fermentação do tipo descontínua repetida

[0066] O microorganismo foi cultivado no mesmo meio que aquele utilizado no Exemplo 7 em um biorreator. Imediatamente antes de a xilose ser totalmente consumida, a solução da cultura onde a reação foi terminada foi transferida ao sistema de microfiltração através do emprego de pressão a vácuo unida ao biorreator. As células e a solução de reação restante foram separadas e as células isoladas foram concentradas. As células concentradas foram cultivadas em um biorreator suplementado com dois litros de um meio fresco. As condições de cultura eram as mesmas que aquelas descritas no Exemplo 8.

[0067] 322 g de xilitol foram produzidos a partir dos primeiros dois litros da solução de cultura que não foram filtrados pelo sistema de microfiltração (produtividade: 2,98 g/l-h, rendimento do xilitol da xilose: 80%). No meio tempo, 1,415 g de xilitol foi produzido a partir de oito litros da solução de cultura seguinte filtrada pelo sistema de microfiltração (produtividade: 7,86 g/l-h, rendimento do xilitol da xilose: 88,4%). As mudanças de concentrações de densidade das células (●), da xilose (■) e do xilitol (▲) durante o tempo de fermentação são

mostradas na figura 2.

Aplicabilidade Industrial

[0068] Na presente invenção, os autores da presente invenção confirmaram que a xilose e a arabinose, os açúcares funcionais, poderiam ser eficientemente preparados a partir da biomassa da casca de frutas tropicais por meio de eletrodialise. Os autores da presente invenção também confirmaram que o xilitol também poderia ser preparado repetidamente com rendimento elevado a partir da solução de xilose pelas etapas de preparação do hidrolisado que contém a xilose e a arabinose; de cultivo de um microorganismo através do emprego do hidrolisado como uma fonte de carbono; concentração das células por um biorreator de microfiltração a vácuo; e de reutilização das células concentradas para preparar o xilitol. Além disso, os autores da presente invenção também confirmaram que o carboneto de alta qualidade poderia ser preparado ao carbonizar e ativar o resíduo da hidrólise produzido durante a produção de xilose e de arabinose, e desse modo o tratamento de resíduos seria mais fácil e o custo do tratamento de resíduos poderia ser diminuído.

[0069] Portanto, de acordo com a presente invenção, a xilose e a arabinose, e também o xilitol, os açúcares funcionais de elevado valor competitivo, podem ser eficientemente produzidos através do emprego de uma biomassa barata.

[0070] Os elementos versados na técnica irão apreciar que as concepções e realizações específicas descritas na descrição acima podem ser facilmente utilizadas como uma base para modificar ou projetar outras realizações para a execução das mesmas finalidades da presente invenção. Os elementos versados na técnica também irão apreciar que tais realizações equivalentes não se desviam do caráter e do âmbito da invenção tal como indicado nas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de preparação de um hidrolisado contendo xilose e arabinose, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

hidrólise ácida de um subproduto da biomassa de frutas tropicais;

obtenção de um hidrolisado contendo xilose e arabinose pela hidrólise ácida; e

separação e purificação do hidrolisado por precipitação, eletrodiálise e troca iônica em ordem sequencial.

2. Método de preparação de um hidrolisado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o subproduto da biomassa de frutas tropicais é casca de coco, casca de palma ou penca de fruta vazia de óleo de palma (OPEFB).

3. Método de preparação de um hidrolisado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a hidrólise ácida é executada a uma concentração ácida de 0,2 - 5%, à temperatura de 100 – 200°C por 30 minutos - 10 horas.

4. Método de preparação de um hidrolisado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a eletrodiálise é realizada através do emprego de um aparelho de eletrodiálise composto de uma membrana de troca iônica, uma placa de eletrodo, uma bomba de controle de fluxo e um retificador.

5. Método de preparação de um hidrolisado, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a membrana de troca iônica é composta de uma membrana de cátion e de uma membrana de ânion.

6. Método de preparação de xilitol, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de fermentação do hidrolisado preparado pelo método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

1/3

FIG. 1

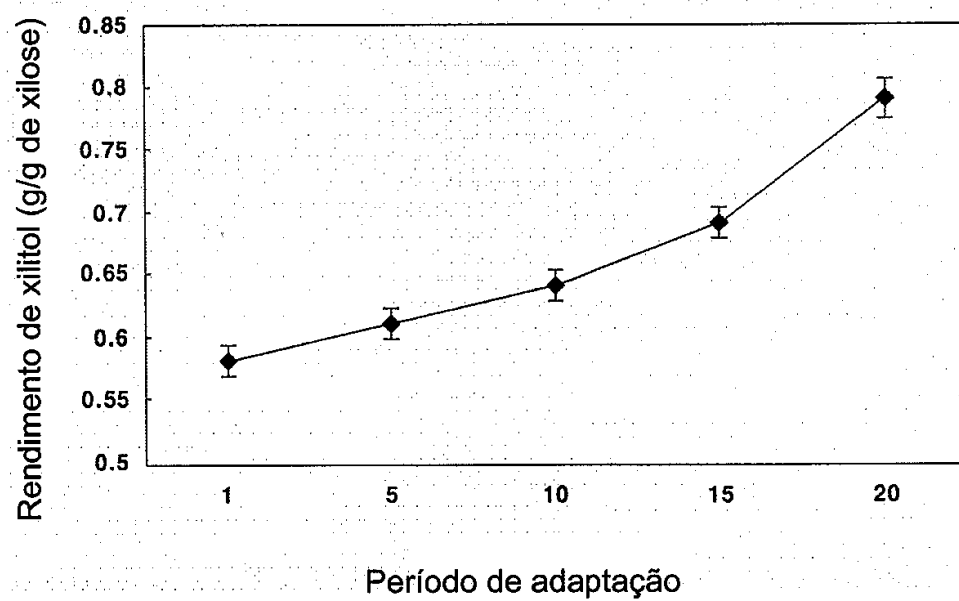
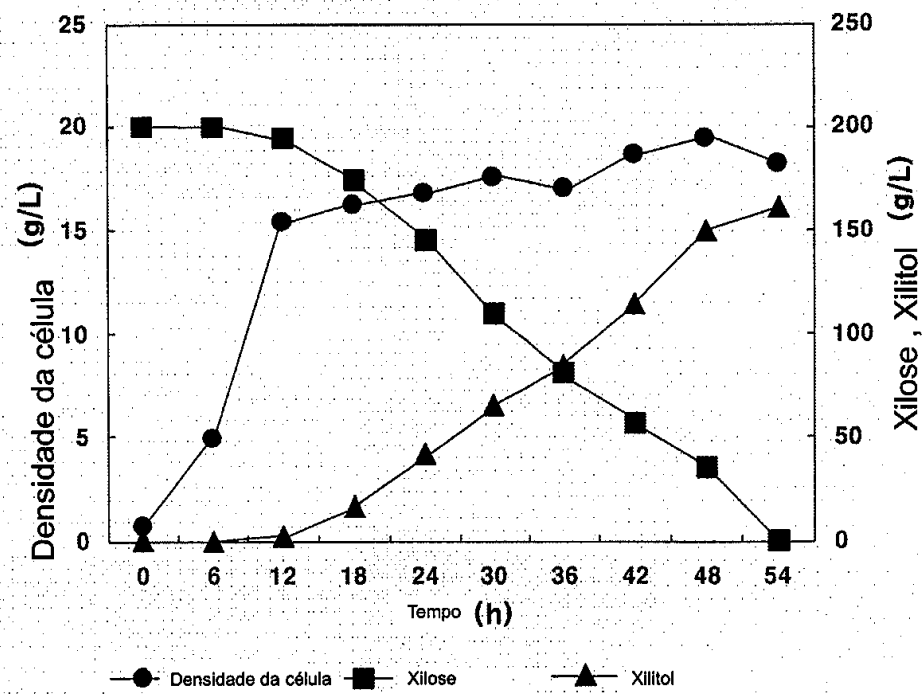


FIG.1

FIG. 2



3/3

FIG 3

