



SACARIFICAÇÃO ÁCIDA DA PALHA E CASCA DE ARROZ

FURLAN, Valcenir Júnior Mendes¹; MOREIRA, Juliana Botelho²; SCHMIDT, Vanessa Wendt³; MARGARITES, Ana Cláudia⁴; COSTA, Jorge Alberto Vieira⁵

Universidade Federal do Rio Grande-Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB)

¹Pós-graduando em Engenharia e Ciência de Alimentos – juniorfurlan@yahoo.com.br, ²Graduanda em Engenharia de Alimentos, ³Graduanda em Engenharia Química, ⁴Pós-graduanda em Engenharia e Ciência de Alimentos, ⁵Orientador: Prof. Dr. em Engenharia de Alimentos

1. INTRODUÇÃO

O arroz é um dos grãos de maior relevância em termos de valor econômico, e também o cultivo alimentar de grande importância em muitos países em desenvolvimento. A produção mundial de arroz na última safra atingiu cerca de 601.209,5 milhões de toneladas, onde o Brasil foi o nono produtor mundial com uma safra de arroz em casca colhido de 11.504,4 milhões de toneladas (Irga, 2007).

A partir do processo de beneficiamento do arroz têm-se como resíduos a casca e a palha que juntas correspondem a uma geração anual de aproximadamente 864 milhões de toneladas em todo o planeta. Esses materiais apresentam alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, o que leva à obtenção de produtos de baixa qualidade nutritiva, boa resistência ao desgaste e muita cinza (Faveri et al., 2004; Kim & Dale, 2004; Della et al., 2001).

Dentro deste contexto, em virtude da preocupação em preservar o meio ambiente contra o despejo de resíduos poluidores e a necessidade de ampliação da oferta de matérias-primas para produção de etanol, sem pressionar a área plantada para produção de alimentos, passou-se a motivar o aproveitamento desses resíduos agroindustriais, uma vez que são constituídos principalmente de carboidratos polimerizados, dos quais a celulose é o mais abundante, compreendendo cerca de dois terços de toda matéria orgânica existente no planeta (Zhao et al., 2007). No entanto, para que sejam utilizados estes resíduos como a casca e palha de arroz pelos microrganismos nos processos fermentativos para a obtenção de álcool ou em outros processos biotecnológicos, antes eles devem ser previamente hidrolisados, já que na forma macromolecular não são assimiláveis (Tamanini & Haully, 2004). Inicialmente é necessário converter estes carboidratos indiretamente para diretamente fermentescíveis logo, um processo de pré-tratamento é essencial para separar a lignina e a hemicelulose da celulose, reduzindo a cristalinidade da mesma e aumentando a porosidade dos materiais. Esta conversão é chamada de sacarificação e pode ser feita através da hidrólise química (Karimi et al., 2006).

O objetivo deste trabalho foi estudar a conversão de açúcares fermentescíveis através da hidrólise ácida e também comparar as matérias-primas casca e palha de arroz em relação a sua susceptibilidade à sacarificação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

As matérias-primas utilizadas foram a palha e a casca de arroz, fornecidas por agricultores e empresas do município de Santa Vitória do Palmar-RS.

2.2 Preparo das amostras

As matérias-primas foram moídas em um moinho de facas, modelo Wiley Mill nº 3, para possibilitar melhor redução da cristalinidade da celulose. As amostras foram peneiradas até uma granulometria de aproximadamente 0,850 mm conforme indicado por Sun et al. (2000).

2.3 Determinação de açúcares redutores

Os açúcares redutores foram quantificados nas matérias-primas e nos hidrolisados, pelo método espectrofotométrico do 3,5 dinitrossalicílico conforme proposto por Miller (1959).

2.4 Sacarificação

A sacarificação foi realizada em um reator de vidro, do tipo tribular com regime de agitação constante, pressão atmosférica, período de reação total de 120 min, a temperatura constante de 72 °C e concentração de substrato de 3% (p/v), utilizando uma solução de ácido sulfúrico concentrado 72% (p/p). A variável resposta foi a porcentagem de açúcar redutor total (% ART).

Em cada ensaio, retirou-se uma alíquota do hidrolisado no primeiro minuto de reação e em seguida a cada 15 min até completar 2 h de reação. Na alíquota retirada adicionou-se água destilada a 50 °C (1:5), e em seguida a amostra foi submetida a agitação constante por 5 min. Após o hidrolisado foi neutralizado com NaOH 3,57 N, para cessar a reação, centrifugado a 5000g por 15 min, e em seguida determinou-se a concentração de açúcar redutor total.

Os resultados foram avaliados estatisticamente ($\alpha=0,05$) em relação ao seu conteúdo de ART (%) para verificar qual das matérias-primas apresentou maior susceptibilidade a sacarificação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados do conteúdo de açúcares redutores (AR) das matérias-primas palha e casca de arroz como também a % ART no tempo de 1 minuto de reação.

Tabela 1: Porcentagem de AR e ART na palha e casca de arroz.

%	Palha	Casca
AR*	0,31 ± 0,43	0,24 ± 0,38
ART*	53,13 ± 0,79	23,65 ± 0,83

*($\mu \pm \sigma$) = valores médios de 4 repetições ± desvio padrão

Para a análise da sacarificação, observou-se que a maior concentração de

ART em cada ensaio correspondeu ao primeiro minuto de reação, tanto para a palha como para a casca de arroz (Tabela 1). A quantidade de ART medida nos tempos 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 min apresentou valores decrescentes e nulos, porque a hidrólise da celulose catalisada por ácidos concentrados se desenvolve como um processo homogêneo, à velocidade uniforme, conduzindo à sacarificação, isto é, até formação de glicose. Cineticamente, a hidrólise de carboidratos com ácidos diluídos ocorre por um processo heterogêneo, decorrente de duas reações monomoleculares de 1^o ordem: onde o rendimento em açúcar depende da relação entre a velocidade de sua formação (K_1) e a velocidade de sua degradação (K_2), relação K_1/K_2 . Portanto, na hidrólise com ácidos diluídos não é possível chegar a um estado de equilíbrio entre o açúcar formado e o açúcar decomposto. Logo para obter um alto rendimento em açúcar a partir de materiais celulósicos é necessário favorecer K_1 e diminuir K_2 , através do aumento da temperatura e da acidez, atingindo um rendimento quantitativo de transformação da celulose em glicose.

Como a reação com ácido é rápida, com o passar do tempo observa-se um processo heterogêneo, em que a velocidade de degradação desses açúcares começa aumentar e com isso surgem produtos da decomposição desses carboidratos, como por exemplo, hidroximetilfurfural oriundo da desidratação intramolecular da glicose formada. Por este motivo se tem a diminuição progressiva da % ART ao longo do tempo de reação. Verifica-se que o rendimento depende da relação K_1/K_2 , uma vez que a ação combinada da concentração do ácido e temperatura, por curto período de tempo, tem o efeito de propiciar os melhores rendimentos em açúcar (Reguly, 1996; Aguilar et al., 2002; Demirbas & Demirbas, 2007).

Através dos resultados obtidos pode-se verificar que a % ART da casca e palha de arroz foram normais pelo teste Shapiro-Wilk's e homocedásticos pelo teste de Levene. Assim foi possível confirmar através do teste T-Student que a quantidade de açúcar redutor total das matérias-primas palha e casca de arroz apresentaram diferença significativa entre si ($\alpha = 0,05$).

Portanto a matéria-prima que apresentou maior conversão de açúcares indiretamente para diretamente fermentescíveis foi a palha de arroz, da qual obteve-se um rendimento de aproximadamente 1700%.

4. CONCLUSÃO

Os maiores rendimentos em % de ART das matérias-primas, foram obtidos no primeiro minuto de reação, demonstrando que o rendimento do processo depende da relação K_1/K_2 , através da ação combinada da concentração do ácido e temperatura.

A matéria-prima que apresentou maior conversão de açúcares fermentescíveis foi a palha de arroz. Portanto a palha pode ser considerada uma matéria-prima com potencial para utilização em processos biotecnológicos para a obtenção de produtos de valor agregado, sendo uma alternativa atrativa e promissora para produção biocombustíveis como o etanol, uma vez que este material é abundante, renovável e de baixo custo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR, R.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, 2002, v. 5, n. 4, p. 309-318.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, 2001, v. 24, n. 6, p. 778-782.

DEMIRBAS, A. H.; DEMIRBAS, I. Importance of rural bioenergy for developing countries. **Energy Conversion and Management**, 2007, v. 48, p. 2386–2398.

FAVERI, D. D.; TORRE, P.; PEREGO, P.; CONVERTI, A. Statistical investigation on the effects of starting xylose concentration and oxygen mass flowrate on xylitol production from rice straw hydrolyzate by response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, 2004, v. 65, p. 383-390.

IRGA. **Instituto Rio Grandense do Arroz**. Tendências e projeções para a safra 2006/07. Disponível em: <www.irga.rs.gov.br>. Acesso em 25 de maio de 2007.

KARIMI, K.; EMTIAZI, G.; TAHERZADEH M. J. Ethanol production from dilute-acid pretreated rice straw by simultaneous saccharification and fermentation with *Mucor indicus*, *Rhizopus oryzae*, and *Saccharomyces cerevisiae*. **Enzyme and Microbial Technology**, 2006, v. 40, p. 138-144.

KIM, S.; DALE, B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass Bioenergy**, 2004, v. 26, p. 361-375.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, 1959, v. 31, n. 3, p. 426-428.

REGULY, J. C. **Biotecnologia dos processos fermentativos - Fundamentos, matérias-primas agrícolas, processos e produtos**. v. 1, ed. Universitária – UFPEL, Pelotas – RS, 1996.

SUN, R. C., TOMKINSON, J.; MA, P. L.; LIANG, S. F. Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments. **Carbohydrate Polymers**, 2000, v. 42, p. 111-122.

TAMANINI, C.; HAULY, M. C. O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. **Semina: Ciências Agrárias**, 2004, v. 25, n. 4, p. 315-330.

ZHAO, H.; KWAK, J. H.; ZHANG, Z. C.; BROWN, H. M.; AREY, B. W.; HOLLADAY, J. E. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, 2007, v. 68, p. 235.

AGRADECIMENTOS

À FURG e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).