

Área: Tecnologia de Alimentos

HIDRÓLISE DA PALHA DE ARROZ (*Oryza sativa* L.) UTILIZANDO ÁGUA NO ESTADO SUBCRÍTICO EM SISTEMA SEMI-CONTÍNUO VISANDO OBTENÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS

Ederson Rossi Abaide*, **Raquel Cristine Kuhn***, **Laura Plazas Tovar***, **Susana Pereira de Jesus****, **Wagner Luis Priamo*****, **Fernanda da Cunha Pereira******, **Giovani Leone Zabot***, **Marcio Antonio Mazutti***

**Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais, Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS*

***Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, IFRS - Campus Sertão.*

****Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, IFRS - Campus Erechim.*

*****Laboratório de Análise e Processamento de Alimentos, Curso de Engenharia Química, Departamento de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade Regional do Noroeste do Estado Rio Grande do Sul, Ijuí, RS*

***e-mail: fernanda.cunha@unijui.edu.br*

RESUMO – O crescente aumento da produção de arroz, tem como consequência o aumento na quantidade de palha de arroz gerada. Esse resíduo tem por principal fim o uso em caldeiras e a fertilização da terra. A palha de arroz é uma biomassa lignocelulósica e com o tratamento adequado pode ser utilizada para obtenção de açúcares redutores totais (ART). Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de se obter açúcares fermentescíveis a partir da palha de arroz utilizando hidrólise em sistema semi-contínuo com água no estado subcrítico. Foram determinados os perfis cinéticos de hidrólise e o rendimento em açúcares redutores totais avaliando as variáveis razão de sólido/solvente (5 e 10) e temperatura do processo (180, 220 e 260 °C). Ainda foram realizadas as caracterizações da biomassa antes e após a hidrólise (microscópio eletrônica de varredura) com intuito de avaliar as modificações na biomassa. Foi observado que a melhor condição de hidrólise ocorreu com uma razão sólido/ solvente de 5 e na temperatura de 220 °C, obtendo-se um rendimento de 25,2 g de ART/ 100g de palha de arroz seca. Verificou-se através da Microscopia eletrônica de varredura que não existe grande modificação na estrutura da palha de arroz quando se compara as condições de 220 e 260 °C, mas que existe maior modificação quando se comparam essas condições com a palha de arroz *in natura*.

Palavras-chave: Palha de arroz, Hidrólise subcrítica, Açúcares, Tecnologia limpa.

1 INTRODUÇÃO

A produção de arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das atividades agrícolas mais importantes em todo o mundo, com produção anual estimada em cerca de 480 milhões de toneladas, sendo a terceira “commodity” agrícola mais produzida do mundo, atrás apenas de cana-de-açúcar e milho. Conseqüentemente, a quantidade de resíduos na forma de palha (0,38 tonelada de palha por 1 tonelada de arroz) a partir da produção e beneficiamento do arroz também vem aumentando nos últimos anos (USDA, 2015).

Outro problema que vem sendo tratado nos últimos anos é relacionado a emergente necessidade por fontes de energia renováveis como forma de suplementar a matriz energética mundial, altamente dependente dos combustíveis fósseis (Hall *et al.*, 2011). Uma alternativa a essa questão é o uso de biomassas lignocelulósicas, compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina que representam alto potencial para a obtenção de biocombustíveis, como o etanol de segunda geração (Rabelo *et al.*, 2014).

Aliando o crescente problema na produção de biomassa residual da manufatura de arroz juntamente com a necessidade de produção de energias renováveis é possível buscar como alternativa o uso da palha de arroz para produção de açúcares fermentescíveis e posterior produção de etanol (Castro *et al.*, 2016).

Desta forma, visando a desestruturação da matriz celulósica e remoção de lignina, para obtenção de açúcares fermentescíveis esse trabalho avaliou o efeito da razão sólido / solvente (água) e da temperatura utilizando a hidrólise com água subcrítica sob a palha de arroz.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A biomassa utilizada foi a palha de arroz proveniente de moinho da cidade de Cachoeira do Sul, RS. A palha de arroz foi seca durante 24 h em 105 °C e moída em moinho de facas tipo Willey, o tamanho das partículas usadas foi passante por peneira 20 *mesh*.

2.1. Caracterização da matéria-prima e do resíduo da hidrólise

Amostras da palha de arroz *in natura* e após a hidrólise com água subcrítica foram caracterizadas com relação a modificação da estrutura interna através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (HITACHI, TM3030, Japão).

2.2. Caracterização do hidrolisado

A quantificação dos açúcares redutores totais (ART) das soluções de hidrolisado foi realizada conforme a metodologia de Miller (1959), utilizando Ácido 3,5-dinitrosalicílico salicílico na reação com os açúcares redutores e associando-se à curva padrão de glicose previamente preparada e construída em espectrofotômetro (Shimadzu UV-Vis), no comprimento de onda de 540 nm.

2.3. Procedimento de hidrólise com água subcrítica

Para a conversão dos carboidratos presentes na palha de arroz em açúcares fermentescíveis foi realizada hidrólise utilizando água no estado subcrítico com as vazões de 15 e 30 mL/min e 30 g de palha de arroz em um leito empacotado (razão sólido/solvente de 5 e 10) nas temperaturas de 180, 220 e 260 °C em um planejamento experimental completamente aleatorizado 2³ com duplicata em todos os pontos. No reator uma jaqueta com controlador mantinha a temperatura no valor estipulada e a bomba mantinha a pressão no valor desejado (250 Bar). A vazão era regulada pela válvula de saída do hidrolisado, e o hidrolisado foi coletado a cada minuto até o tempo até o tempo de 15 minutos. A análise da matriz das respostas foi realizada utilizando o software *STATISTICA 7.0*, com nível de confiança de 95 %, sendo feita análise dos efeitos principais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra o delineamento experimental realizado, com todas as combinações entre os níveis e variáveis estudados bem como os resultados obtidos para a variável resposta. É importante destacar que a faixa de temperatura de trabalho foi delimitada pelas condições aonde a água fica no estado subcrítico na pressão de 250 Bar e pelo limite de operação do aparelho

Tabela 1. Variáveis estudadas no planejamento experimental totalmente aleatorizada com duplicata de todos os pontos para hidrólise subcrítica da palha de arroz

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão sólido/solvente	ART* g/100 g palha de arroz seca
1	220	5	27,78
2	260	10	5,07
3	180	10	0,39
4	220	5	22,26
5	260	5	8,65
6	180	5	1,57
7	220	10	12,64
8	220	10	12,31
9	260	10	7,81
10	260	5	5,14
11	180	10	0,82
12	180	5	1,65

* Açúcares Redutores Totais

O que pode ser observado da Tabela 1, é que a condição 220 °C com razão de sólido solvente de 5 (vazão de 15 mL/min e 30 g de palha de arroz) foi a que obteve maior quantidade de açúcares redutores totais (valor médio de 25,2 g/ 100 g de palha de arroz, valor médio). Esse resultado é próximo do encontrado por Lin *et al.*

(2015) que foi de 34,6 g/ 100 g de palha de arroz, utilizando hidrólise com água subcrítica em sistema batelada. Ainda é possível observar que o resultado do presente trabalho é diferente do encontrado por Prado *et al.* (2014), sendo que a mesma realizou a hidrólise com água subcrítica do bagaço de cana de açúcar em sistema semi-contínuo, obtendo maior rendimento 23 g/100 g de bagaço de cana-de-açúcar, utilizando uma razão de sólido/ solvente de aproximadamente 10 (11 g de biomassa e 33 mL/min) e na temperatura de 251 °C. O que mostra o desafio tecnológico, pois ao mudar a matéria-prima muda-se a condição do processo com melhor resultado.

O efeito das variáveis testadas foi avaliado e o resultado aparece na Figura 2, em um diagrama de Pareto.

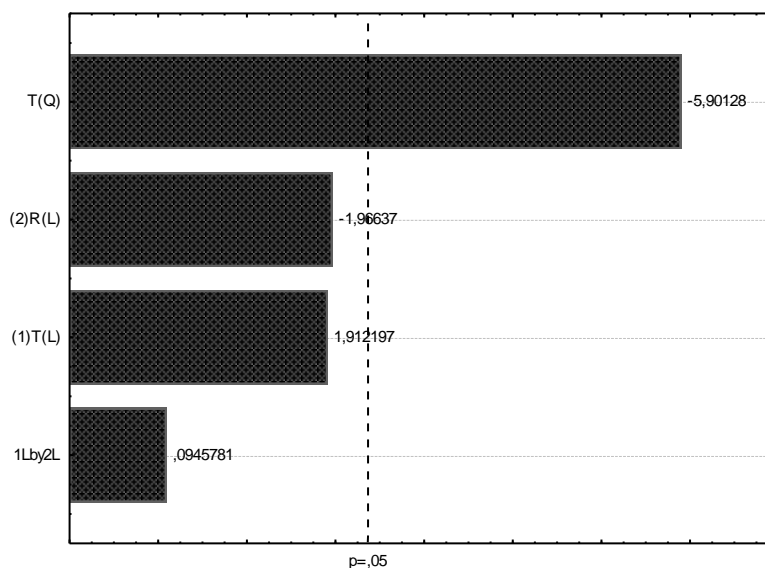


Figura 1 – Diagrama de Pareto para a variável resposta g de açúcares redutores totais / 100g de palha de arroz.
Com $p < 0,5$.

Através do Diagrama de Pareto (Figura 1) nota-se que a variável Temperatura em seu termo quadrático, mostra ser significativo com relação ao seu efeito. A variável Temperatura em seu efeito linear, a variável R (razão sólido/ solvente) e a interação entre a Temperatura e a Razão sólido/ solvente não se mostraram efeito significativo no processo.

Ainda é possível expor o perfil cinético de açúcar redutor obtido através da Figura 2.

O que é possível observar da Figura 2, é que o tempo de hidrólise é extremamente curto, ficando ao redor de 15 minutos aonde se vê um ápice na obtenção de açúcares redutores totais, sendo mantido constante os teores de açúcares no hidrolisado a partir desse ponto. É interessante expor que esse tempo é semelhante ao tempo de ápice encontrado por Lin *et al.* (2015), que ficou ao redor de 14 minutos para a palha de arroz.

Ainda é possível observar através da Figura 3, grande diferença na morfologia da palha de arroz *in natura*, e da submetida ao processo de hidrólise na temperatura de 180 °C e 220 °C.

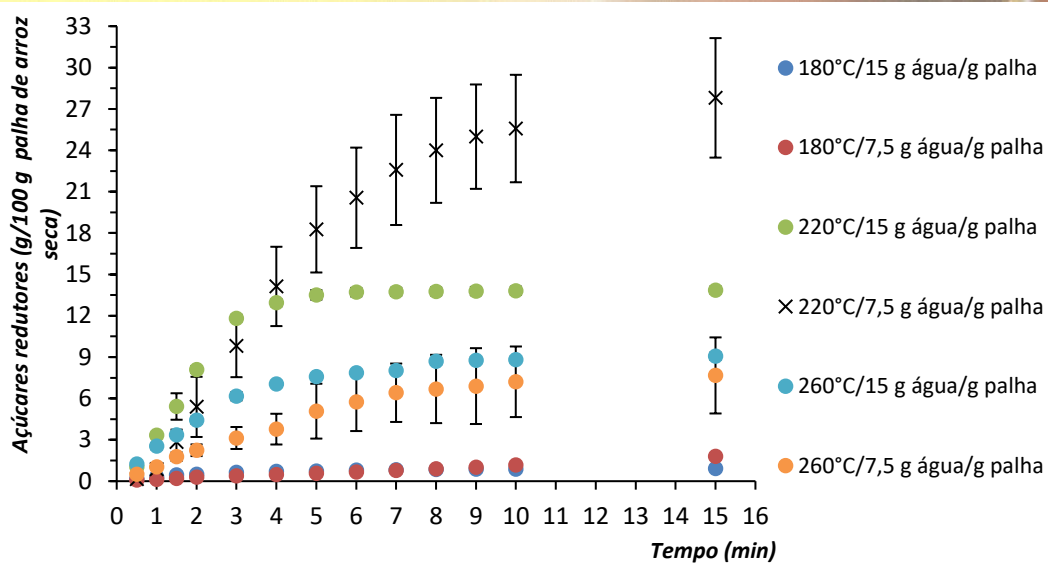


Figura 2. Perfil cinético dos açúcares redutores totais obtidos no experimento de hidrólise com água subcrítica nas Temperaturas e Razões definidas.

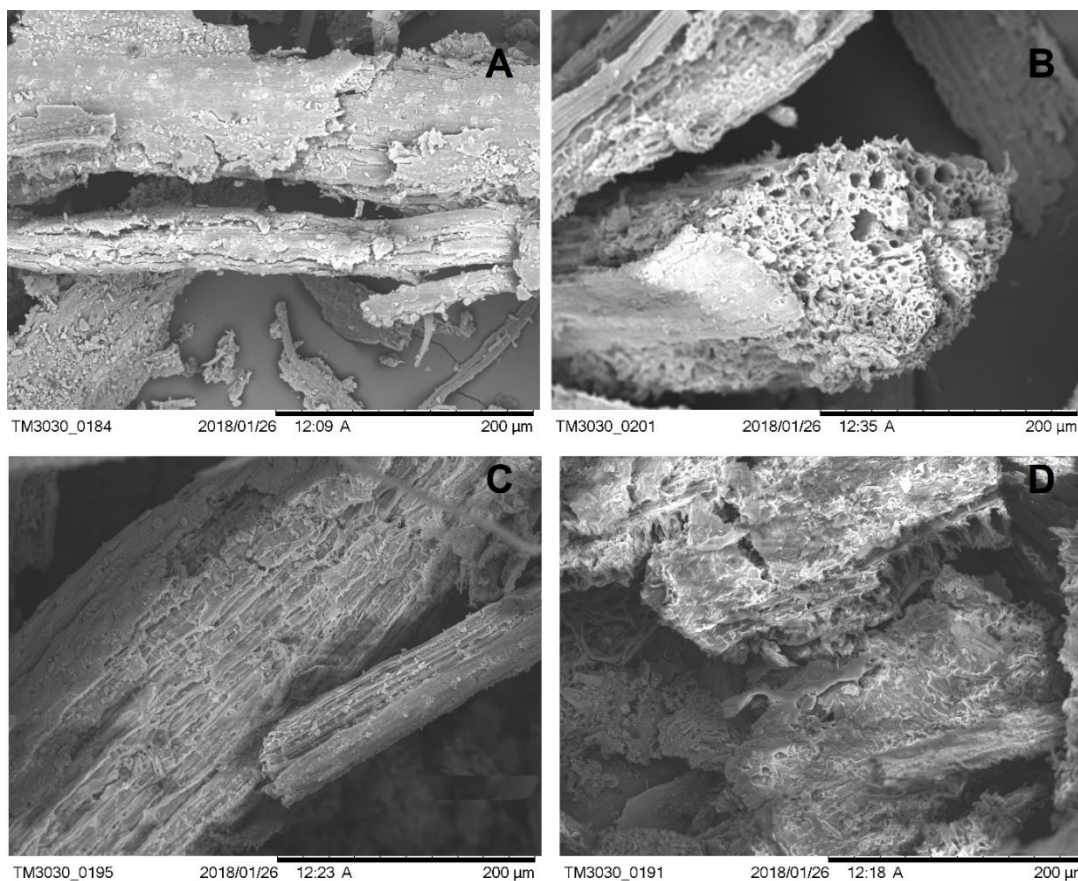


Figura 3. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da palha de arroz (A) *in natura*, e submetida a hidrólise subcrítica a (b) 220°C e (c) 260 °C.

É interessante notar grande diferença entre a Fig.3 (D) e a Fig.3 (A), sendo possível observar a destruição da estrutura quando se compara com a palha de arroz *in natura*. É interessante notar que se observa grande alteração quando a temperatura no processo de hidrólise sobe de 180 para 260 °C. É interessante expor que nessa temperatura de 260 °C não se observou os maiores valores de ART. Possivelmente nessa condição a lignina teve maior degradação e por isso ocorreu maior modificação da estrutura e não se obteve muitos açúcares.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos observou-se que a hidrólise da palha de arroz com água subcrítica em sistema semi-contínuo foi eficiente (10 a 15 minutos) na obtenção de açúcares, tendo ainda rendimento relevante. Observou-se que a temperatura de 220 °C com a razão sólido/ solvente de 5 o rendimento de 25,2 g de ART/ g de palha de arroz seco foi obtido, mostrando que não necessariamente a maior temperatura obteve maior quantidade de açúcares.

5 AGRADECIMENTOS

A FAPERGS - Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do RS - pelo apoio financeiro. Ao projeto do Edital 01/2017 – ARD, processo 17/2551-0000893-6 e ao projeto do EDITAL 04/2016 - PROGRAMA DE NUCLEAÇÃO DE GRUPOS DE PESQUISA, processo 16/2551-0000522-2.

6 REFERÊNCIAS

- CASTRO, R.C.A.; FONSECA, B.G.; SANTOS, H.T.L; FERRIERA, I.S.; MUSSATO, S.I.; ROBERTP, I.C. Alkaline deacetylation as a strategy to improve sugars recovery and ethanol production from rice straw hemicellulose and cellulose, **Industrial Crops and Products**, v.106, P. 65-73, 2016.
- HALL M, BANSSL P, LEE J.H, REALFF, M.J, BOMMARIUS A.S, Biological pretreatment of cellulose: Enhancing enzymatic hydrolysis rate using cellulose-binding domains from cellulases. *Bior Techn.* v.102, p. 2910-2915, 2011.
- LIN, R.; CHENG, J.; DING, L.; SONG, W.; QI, F.; ZHOU, J.; CEN, K. Subcritical water hydrolysis of rice straw for reducing sugar production with focus on degradation by-products and kinetic analysis, **Bioresource Technology**. v.186, p. 8-14, 2015.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 31, n.3, p. 426-428, 1959.
- PRADO, J.M; FOLLEGATI-ROMERO, L.A; FOSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M.A; MAUGERI-FILHO, F.; MEIRELES, M.A.A. Hydrolysis of sugarcane bagasse in subcritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.86, p.15-22, 2014
- USDA, Food Price policy in an era of market instability, Colorado, United States, 2015.
- RABELO S.C, ANDRADE R.R, MACIEL FILHO R, COSTA A.C, Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to etanol. **Fuel**. v.136, p. 349-357, 2014.