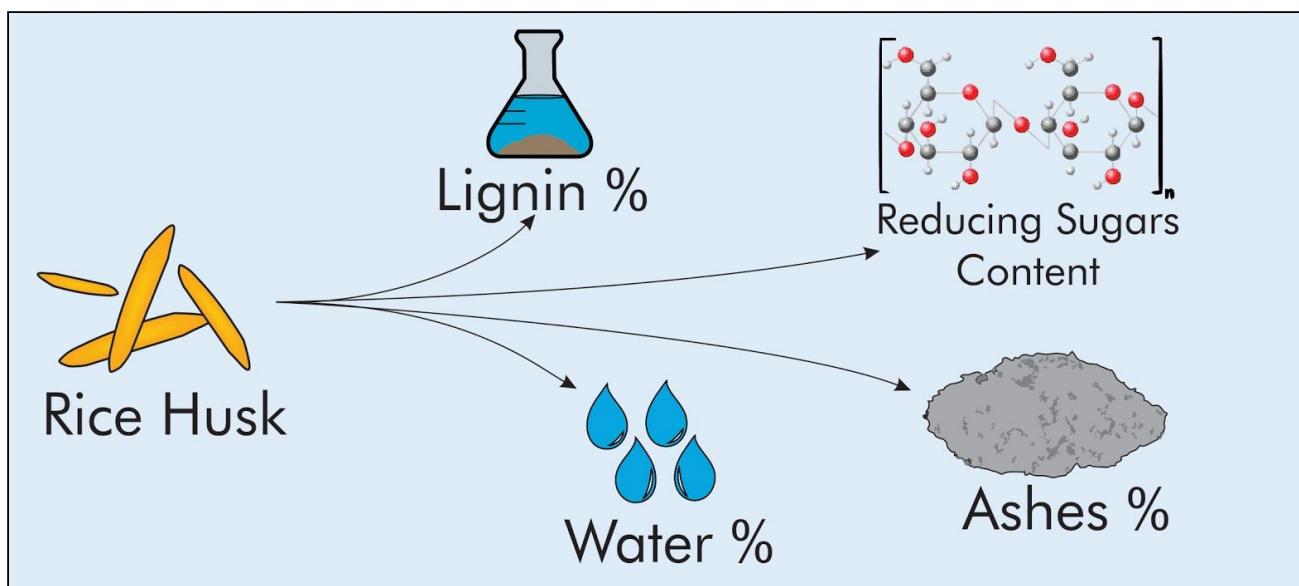


Graphical Abstract



Graphical abstract representing briefly the analyzes performed in the study for quantify the components present on rice husk.

CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ VISANDO SUA UTILIZAÇÃO COMO BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE ETANOL

Ana J. S. Gorski^a, Augusto C. F. Salmoria^a, Grazielly Vilmes^a, Paulo H. de Souza^a, Thaynara Cichoski^a, Julio L. S. Junior ^a e Luciano Alves^a

^aInstuto Federal Catarinense – Campus Araquari, Rodovia BR 280, km 27 Câmpus, Araquari - SC, 89245-000 - Araquari - SC, Brasil

Manuscrito com material suplementar

Manuscrito sem material suplementar

*e-mail: [insira aqui o email do autor que submeteu o artigo](#)

CHARACTERIZATION OF THE RICE HUSK AIMING TO THE UTILIZATION THIS AS BIOMASS FOR ETHANOL PRODUCTION

Rice cultivation is of high productivity and nutritional importance worldwide. Despite having high economic value, rice farming generates waste, including rice husk. This has low economic value added and is used as an energy source for other stages of rice processing. However, rice husk is composed of lignocellulosic material that can be used for the production of second-generation ethanol, adding value, mitigating possible environmental problems caused by the final disposal of this residue and providing the use of a green fuel. Thus, the objective of this work was to characterize the rice husk from the analysis of moisture, total lignin, and ash content besides analyzing the content of reducing sugars after hydrothermal pretreatment aiming at ethanol production. It was found that the rice husks analyzed had the contents of 15.75 ± 0.22 % moisture, 32.54 ± 3.16 % total lignin, 11.22 ± 1.86 % ash and $0.401 \pm 1,00$ g · L⁻¹ of reducing sugars after hydrothermal pretreatment. Thus, it was concluded that the analyzed samples have potential for ethanol production if there is correct treatment of raw material to make sugars available due to high lignin and moisture contents.

Keywords: rice husk; reducing sugars, lignin content, moisture content, ash content.

INTRODUÇÃO

O arroz é um alimento de origem agrícola que possui grande importância sendo responsável por 20% de toda a energia nutricional do mundo.¹ Após a colheita do arroz é realizada a separação da sua casca, sendo que esta corresponde a uma fração de em média 20% do peso seco do material e pode acarretar em diversos problemas ambientais de acordo com a maneira como é descartado.^{2,3} A casca de arroz é um resíduo lignocelulósico composto majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, portanto, apresenta grande potencial de utilização para a produção de etanol de segunda geração.⁴

No Brasil, a produção do etanol passou a ser realizada em maior escala após a instauração do programa Proálcool cujo objetivo principal é o incentivo ao etanol como combustível.⁵ Dessa forma, existem diferentes tipos de etanol de acordo com o tipo de matéria-prima da qual ele é obtido. O etanol de primeira geração é produzido a partir da fermentação da sacarose prontamente disponível nas fontes vegetais e o etanol de segunda geração é produzido através do material lignocelulósico, sendo que este pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas, representando potencial solução para problemas de resíduos agrícolas, além de aumentar a produção do biocombustível sem aumentar a área de cultivo das matérias vegetais.⁶

Para a produção do etanol de segunda geração, a matéria-prima é submetida aos processos de pré-tratamento e hidrólise a fim de disponibilizar os açúcares presentes no material aos organismos responsáveis pela fermentação do mosto. Apesar das vantagens, também existem empecilhos que impedem a viabilidade econômica e competitividade quando comparada à produção do etanol de primeira geração, uma vez que a viabilidade está diretamente relacionada à eficiência da fermentação, que se relaciona com a quantidade de açúcares retirados do material lignocelulósico.⁶

Além dos processos necessários para a produção, é indispensável o conhecimento das características da matéria-prima utilizado, uma vez que com tais informações é possível analisar o método ou processo adequado para tal material, e assim, conseqüentemente, minimizar custos, impactos ambientais e obter um melhor rendimento.⁷

Sendo assim, realizou-se este estudo com objetivo de caracterizar a casca do arroz a partir da análise de teor de umidade, lignina total, cinzas e açúcares redutores após o tratamento hidrotérmico visando o potencial deste material para a produção de etanol de segunda geração.

Arroz

O arroz é um alimento de origem agrícola de grande importância, sendo responsável por aproximadamente 20% de toda a energia nutricional no mundo.¹ A expansão da produção desse alimento no Brasil ocorreu a partir do final do século XIX devido ao aumento da exportação do grão na época e a sua própria importação.³ Atualmente, no Mercado Comum do Sul (Mercosul) é produzido, em média, 15,4 milhões de toneladas de arroz, sendo que o Brasil é responsável por 76,75% dessa produção.⁸ Os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul são destaque na operação, representando de 74% da produção nacional.² Após a colheita do arroz, ocorre a separação de sua casca, sendo que esta corresponde em média a 20% do peso seco do produto. Esta prática acarreta em diversos problemas relacionados ao seu descarte, tais como a poluição devido à sua queima, que é realizada para que sejam efetuados os processos de parboilização e secagem do arroz, desperdício de potencial econômico quando esta é utilizada para aterrar terrenos e cinzas resultantes da combustão, que posteriormente são adicionadas na produção de cimento utilizado em construção civil.^{2,3}

A casca de arroz é um resíduo lignocelulósico composto majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, cujas estruturas são representadas na Figura 1. A celulose é constituída por homopolímeros ordenados de celobiose, formando cadeias rígidas em formato de fibra. A hemicelulose é um heteropolímero com grau de polimerização de 100 a 200 e possui ramificações com diversos carboidratos como a xilose e manose. A lignina é uma macromolécula tridimensional composta por fenilpropano que está agregada a polioses presentes na parede celular, sua função é proteger a planta contra microorganismos, uma vez que envolve as células dificultando a biodegradação, além de fornecer a ela resistência e esforço mecânico.⁴

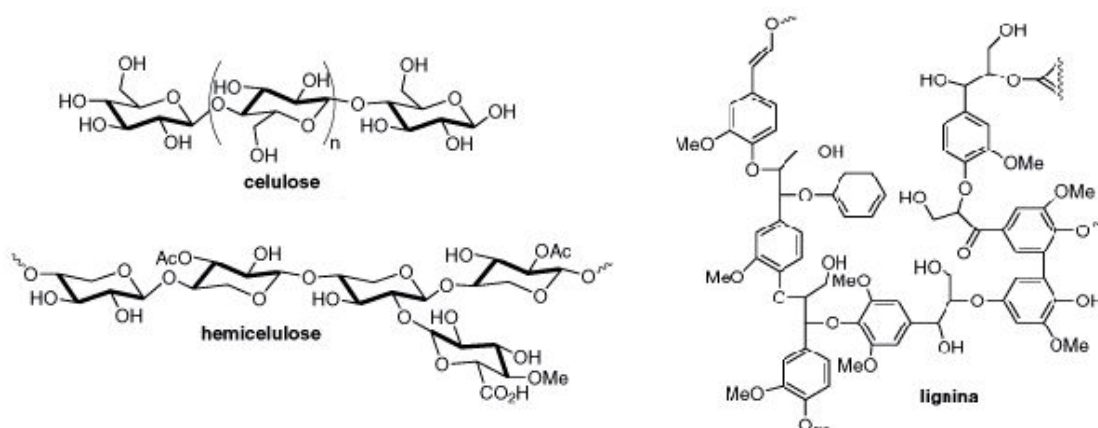


Figura 1. Estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina

Etanol de segunda geração

A produção de álcool inicialmente era realizada visando a produção de uma bebida destilada proveniente de cana de açúcar. Somente no século XIX houve o desenvolvimento de álcool industrial na Europa. E no Brasil no final deste mesmo século iniciou-se tal processo com intuito de utilizar o etanol como produto combustível.⁵

A produção de etanol no Brasil expandiu durante a crise do petróleo em 1973, contudo somente com a criação do programa PROÁLCOOL em 1975, como alternativa às oscilações no preço do combustível fóssil, houve maior estímulo ao consumo de etanol no país e consequentemente favoreceu a indústria açucareira nacional.⁵

O etanol é uma substância incolor, volátil e facilmente inflamável e solúvel em água, e seu uso como combustível é focado na geração de energia, tanto na mistura com gasolina quanto como etanol hidratado. Este possibilita uma combustão mais limpa que os derivados do petróleo além de ter um índice de octanagem elevado. O etanol pode ser obtido de diversas fontes, sendo que estas definem seu tipo de geração. O etanol de primeira geração é produzido pela fermentação de açúcares retirados de produtos vegetais e a partir do eteno. Já o etanol de segunda geração (2G) é produzido através da conversão da biomassa lignocelulósica e apresenta diversas vantagens como: a utilização de diferentes matérias primas e soluciona problemas de resíduos agrícolas pois aumenta a produção de etanol sem alterar a área de cultivo.⁶

Para a produção de etanol 2G a biomassa deve passar pelas etapas de pré-tratamento e hidrólise antes de passar pelo processo de fermentação, a fim de disponibilizar os carboidratos presentes para a ação das enzimas e converter estes em açúcares fermentáveis.^{1,5}

Apesar das vantagens, a tecnologia de produção do bioetanol 2G possui empecilhos que o impedem de chegar à viabilidade econômica e competitividade quando comparada à produção de bioetanol 1G, visto que tal viabilidade é diretamente proporcional à eficiência da fermentação, que por sua vez, se relaciona com a quantidade de açúcares retirados do material lignocelulósico a partir das etapas de pré-tratamento e hidrólise, que pecam em eficiência e otimização nas usinas de produção de bioetanol.⁶

Para a produção do etanol de segunda geração é indicado o conhecimento da matéria prima uma vez que diversas características variam de acordo com o material lignocelulósico e podem influenciar nos processos utilizados e consequentemente no rendimento da produção.⁵

PARTE EXPERIMENTAL

As cascas de arroz utilizadas são provenientes da região do município de Joinville, sendo que foram doadas por produtores locais. A matéria-prima foi caracterizada quanto ao teor de umidade, teor de lignina total e teor de cinzas. As análises foram realizadas no laboratório do IFC-Araquari em triplicata.

Teor de umidade

A análise do teor de umidade foi realizada no Analisador de Umidade MB25 da marca OHAUS®. Foram adicionados 3,00 g da casca de arroz *in natura* no equipamento e mantidos à temperatura de 105 °C pelo tempo de aproximadamente 15 min, até que o equipamento indicasse o término da análise.

Preparação da amostra

As cascas de arroz foram secadas em estufa com circulação e renovação de ar modelo SL-102 da marca SOLAB® em temperatura de 40°C por 7 dias. Posteriormente foram trituradas em liquidificador doméstico e as frações granulométricas separadas pelo peneiramento utilizando peneiras vibratórias da marca A BROZINOX®, sendo que para as análises de teor de lignina solúvel e insolúvel e teor de cinzas foi utilizada a fração com granulometria inferior a 20 mesh e superior a 40 mesh.

Teor de Lignina solúvel e insolúvel e teor de cinzas

As análise do teor de lignina e do teor de cinzas foram realizadas de acordo com o método proposto pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), em seu documento 236 de 2010.⁹

Pré – tratamento hidrotérmico

Para a realização do pré – tratamento hidrotérmico foram adicionados 5,00 g de casca de arroz *in natura* juntamente com 50,00 mL de água em um erlenmeyer, estes foram colocados em autoclave a temperatura de 121 °C e pressão de 1,10 atm durante 30 min.

Teor de açúcar de redutor

O teor de açúcares redutores foi realizado de acordo com o método do ácido 3,5 - Dinitrosalicílico (DNS) que possui sensibilidade 0,20 a 2,00 mg de glicose.¹⁰

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de umidade

De acordo com as análises realizadas, a casca de arroz amostrada tem umidade percentual média de $15,75 \pm 0,22$ %. Tal resultado é maior do que os resultados reportados na literatura por outros autores, que obtiveram $9,81 \pm 0,10$ %; 6,30% e 9,94 % de umidade.^{5,11,12} Entretanto, um estudo análogo encontrou um teor de umidade média 11,31%.¹³

As diferenças de resultados podem estar relacionadas com a variedade do arroz, solo em que foi cultivado e clima durante o cultivo. Além disso, deve-se levar em consideração a armazenagem da casca após a colheita e a retirada desta no grão, pois se exposta ao ambiente pode absorver a umidade do ar.⁵

Teor de lignina

De acordo com a análise realizada a amostra possui cerca de 32,54 % de lignina total como representado na Tabela 1.

Tabela 1. Teores médios de lignina em percentual da casca de arroz

Lignina	Teor médio (%)	Intervalo de Confiança (%)
Solúvel	0,18	$\pm 0,15$
Insolúvel	32,35	$\pm 3,02$
Total	32,54	$\pm 3,16$

Ao comparar o resultado obtido com dados da literatura, observa-se que os teores de lignina da casca de arroz analisada são ligeiramente díspares, visto que, outros autores obtiveram valores inferiores. Furlan⁵ obteve um teor de lignina total de 27,20 % para a casca de arroz úmida, enquanto Saha e Cotta¹¹ obtiveram 15,5 %. No entanto, o teor obtido encontra-se em concordância com o teor encontrado por Reyes¹⁴ de 29,4%.

Assim, como o teor de umidade, a disparidade do resultado em comparação aos verificados na literatura pode estar relacionada com a espécie do arroz, o solo em que foi plantado, o clima e também dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, dentre outros fatores relacionados ao cultivo,¹⁵ além disso, deve-se levar em consideração que os métodos utilizados pelos autores foram diferentes do método abordado nesse estudo, podendo, portanto, resultar em divergência no total de lignina resultante.

A lignina protege a casca de arroz contra a hidrólise enzimática, sendo necessário portanto que se realize um pré-tratamento para disponibilizar os açúcares presentes na casca e então submetê-los à ação enzimática.¹⁶ Sendo assim, a casca de arroz estudada, por possuir teores elevados de lignina, necessita de um pré-tratamento específico e eficiente. Ademais, a degradação da lignina presente nas amostras pode levar à formação de compostos fenólicos que inibem o processo de hidrólise enzimática e fermentação.¹⁷ Dessa forma, a casca de arroz analisada pode trazer algumas dificuldades adicionais para a produção de etanol em relação às utilizadas nos demais estudos reportados, uma vez que possui teores de lignina consideravelmente mais elevados.

Teor de cinzas

As cascas de arroz analisadas possuem teor médio de cinzas de $11,22 \pm 1,86$. Este valor encontra-se dentro da faixa de teor de cinzas indicada pela literatura¹, encontrando-se de acordo com o valor encontrado por Furlan⁵ de 12,42%. Sendo que, outros estudos^{4,11} apresentaram diferentes teores: 16,9 %, 8,5 % e 18,8 % respectivamente.

A discrepância entre os valores experimentais obtidos e os da literatura pode estar relacionado a diversos fatores dentre eles a utilização de procedimentos diferentes, a cultivar do arroz e as condições de cultivo desta.¹⁴

Contudo, é desejável que a matéria prima para a produção de etanol tenha um baixo teor de cinzas uma vez que este teor em altas proporções pode dificultar a conversão da casca em bioetanol, pois as cinzas são basicamente os minerais presentes na amostra e estes podem inibir ou dificultar a fermentação, por exemplo.^{1,4,10}

Teor de açúcares redutores

Para a quantificação de teor de açúcares redutores obtidos após o processo de pré-tratamento hidrotérmico pelo método DNS, construiu-se uma curva de calibração de acordo com as especificações do método que é mostrada na Figura 2 e cujo ajuste é representado pela Equação 1,

que expressa o teor de açúcares redutores em função da absorbância. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o ajuste foi de 0,9992.

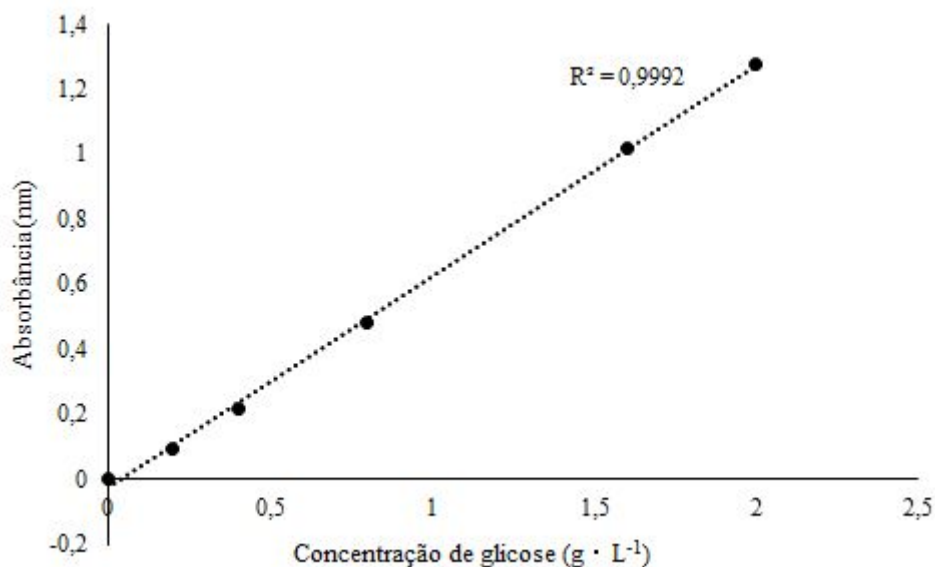


Figura 2. Curva de calibração do teor de açúcares redutores expressa pela absorbância (nm) em função da concentração de glicose ($g \cdot L^{-1}$)

$$Abs = 0,6487 C_{glicose} - 0,0254 \quad (1)$$

Desta forma, encontrou-se um teor de açúcares redutores médio de $0,401 \pm 1,00 g \cdot L^{-1}$ após o pré-tratamento hidrotérmico. Tal valor é divergente dos encontrados na literatura. No entanto, observa-se que em outro estudo¹⁸ este teor foi analisado somente após o processo de hidrólise e obteve $1,16 g \cdot L^{-1}$ que é um valor considerado baixo quando comparado aos valores obtidos por outros autores^{5,18} que utilizaram outras formas de pré tratamento. Esta discrepância acontece pois os teores de açúcares redutores estão diretamente ligados à eficácia do pré-tratamento e da hidrólise, pois são esses processos que quebram a lignina e permitem que a celulose seja transformada em açúcares redutores,²⁰ assim o valor experimental encontrado neste estudo pode estar relacionado com o êxito de pré-tratamento. Além disso, tal teor deve também ser medido após a realização da hidrólise, já que após esse processo os açúcares redutores tendem a aumentar no meio.

CONCLUSÃO

Conclui-se que a casca de arroz amostrada possui teores elevados de umidade e de lignina e baixos teores de açúcares redutores após tratamento hidrotérmico, o que pode ser desfavorável para a produção de etanol de segunda geração, uma vez que tais características influenciam negativamente no eficácia da processo. No entanto, as amostras possuem também um baixo teor de cinzas, o que é desejável na produção do biocombustível.

Assim, para a produção de etanol com tal matéria prima, sugere-se a utilização de outros tipos de pré-tratamento, capazes de disponibilizar maiores quantidades de açúcares para a fermentação em face ao alto teor de lignina, bem como o armazenamento da matéria prima em lugares secos e ventilados.

Espera-se que os resultados obtidos neste estudo possam contribuir para o conhecimento de casca de arroz como matéria prima para a produção de etanol de segunda geração, bem como como motivadores para o desenvolvimento de pesquisas sobre a geração de etanol celulósico na região. Além disso, como perspectiva futura sugere-se: otimizar o pré-tratamento hidrotérmico, testar outros tipos de pré-tratamento e realizar a hidrólise e mensurar os teores de açúcares redutores após este processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores do presente trabalho agradecem ao Instituto Federal Catarinense - Campus Araquari e ao Curso Técnico em Química pela oportunidade de enriquecer seus conhecimento no área da química por meio do Projeto de Iniciação Científica - PICQUIMI. Bem como agradecem a assistência dos professores e técnicos de laboratório durante toda a realização do estudo.

REFERÊNCIAS

1. Moscon, J. M.; Silva, J. R. F.; Foletto, E. L.; Jahn, S. L.; Kuhn, R. C.; Cancelier, A.; Mazutti, M. A.; *Resumo do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis, Brasil, 2014.
2. Tashima, M. M.; Sousa, L. C.; Akasaki, J. L.; Silva, E. J. da.; Melges, J. L. P.; Bernabeu, J. J. P.; *Holos Environment* 2011, 11, 81.
3. Luzziatti, M.; Watanabe, M.; Carvalho, A. P.; Yamaguchi, C. K.; Neto, R. J.; *VII Encontro de Economia Catarinense*, Florianópolis, Brasil, 2013.

4. Hickert, L. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
5. Furlan, V. J. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande, Brasil, 2009.
6. Farias, D.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2014.
7. http://www.infobibos.com/Artigos/2013_1/biomassa/index.htm, acessada em Novembro de 2019.
8. <https://www.conab.gov.br/perspectivas-para-a-agropecuaria>, acessada em Novembro de 2019.
9. <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/883400/1/DOC236.pdf>, acessada em Novembro de 2019.
10. Petkowicz, C. L. O.; *Bioquímica: Aulas práticas* 7th ed., Curitiba: Curitiba, 2007.
11. Saha, B. C.; Cotta, M. A. *Biomass and Bioenergy* 2008, 32 (1), 971-977.
12. Guimarães, C. O.; Mendonça, G. R.; Maloncy, M. L.; Batista, M. da S.; *Revista da Universidade Vale do Rio Verde* 2014, 12 (2), 159-166.
13. Vieira, A. C.; Souza, S. M. N.; Bariccatti, R. A.; Siqueira, J. A. C.; Nogueira, C. E. C.; *Varia Scientia Agrárias* 2013, 3 (1), 51-57.
14. Reyes, J.; Zamora, P. P.; Durán, N.; *Química Nova* 1998, 21 (2), 142.
15. Della, V. P.; Hotza, D.; Junkes, J. A.; Oliveira, A. P. N.; *Química Nova* 2006, 29 (6), 1175-1179.
16. Binod, P.; Sindhu, R.; Singhanua, R. R.; Vikram, S.; Devi, L.; Nagalakshmi, S.; Kurien, N.; Sukumaran, R. K.; Pandey, A.; *Bioresource Technology* 2010, 101, 4768.
17. Oliveira, F. de C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2015.
18. Ahmed, R.C. M. *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Pampa, Brasil, 2013.