



AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DO EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE PAPEL

Rachel de Moura Nunes¹
Renê Faria de Araújo¹
Emerson Adriano Guarda¹

RESUMO

A necessidade de ampliação da oferta de matérias-primas para a produção de bioetanol, sem pressionar a área plantada para a produção de alimentos, tem direcionado as pesquisas na busca pela utilização de fontes alternativas. O etanol pode ser obtido por meio de diversas formas de biomassa, através de processos de fermentação ou de síntese envolvendo tecnologias relativamente simples ou avançadas. Na busca do desenvolvimento de novas tecnologias metodológicas, o aproveitamento do farelo de arroz surge como uma alternativa viável e de baixo custo em variados segmentos. Amostras de farelo de arroz de diferentes cidades do estado do Tocantins foram utilizadas como fonte de celulose para a obtenção de papel. A avaliação do efluente gerado no processo de polpação celulósica mostrou um potencial de utilização deste para produção de bioetanol devido às quantidades de amido presentes. As amostras do efluente da polpação foram hidrolisadas enzimaticamente e apresentaram um percentual de açúcar redutor (AR) médio de 10,8%. A amostra que apresentou maior teor de AR chegou a 12,8%. A partir destes valores de AR, pôde-se estimar o percentual teórico de etanol que poderia ser obtido, que corresponde a 78,8L/ton de farelo aproveitado. Isto demonstra o grande potencial de aproveitamento deste resíduo principalmente quando comparado a outras fontes amiláceas utilizadas na produção de etanol. Além disto, a constante preocupação ambiental, aliada à minimização dos impactos devido à geração e descarte dos resíduos, justifica a utilização do efluente da polpação do farelo de arroz para produção de bioetanol.

Palavras-chave: farelo de arroz; polpação celulósica; efluente; etanol

ABSTRACT

Evaluation of the potential for ethanol production from waste of paper production. The need to expand the supply of raw materials for the production of bioethanol, without pressing the acreage for food production, has directed research in the quest for the use of alternative sources. Ethanol can be obtained by various forms of biomass by fermentation or synthesis processes involving relatively simple or advanced technologies. In seeking to develop new methodological technologies, the use of rice bran, emerges as a viable and cost effective alternative in various segments. Samples of rice bran of different cities of the

¹ Universidade Federal do Tocantins – UFT, Palmas – TO, Brasil. E-mail para correspondência: pcrachelnunes@gmail.com

state of Tocantins were used as a source of cellulose for obtaining paper. The evaluation of the effluent generated in the cellulose pulping process shows a potential application for the production of bioethanol this due to the quantity of starch present. The effluent samples were hydrolyzed enzymatically pulping and showed a percentage of reducing sugars (AR) Average of 10.8%. The sample that showed the highest RS content reached 12.8%. From these values of AR, we could estimate the theoretical percentage of ethanol that could be obtained, which corresponds to 78.8 L/ton bran tapped. This demonstrates the great potential for use of this waste especially when compared to other starch sources used in ethanol production. Besides the constant environmental concerns combined with minimization of impacts due to generation and disposal of waste justifies the use of effluent from pulping of rice bran for bioethanol production.

Keywords: rice bran; cellulose pulping; effluent; ethanol

INTRODUÇÃO

A problemática da disposição de resíduos gerados nas mais diferentes atividades, seja de origem urbana, agroindustrial ou industrial, tem se agravado muito nas últimas décadas no Brasil e, no intuito de solucionar a questão da necessidade de novas fontes energéticas, a reutilização de resíduos traz um inquestionável benefício devido à minimização do problema ambiental que representa o descarte desses materiais.

Sob o ponto de vista ambiental, a utilização de rejeitos em processos industriais tem uma grande importância, haja vista que diminui o volume dos depósitos e contribui significativamente para a redução da extração da matéria-prima utilizada. Entretanto, desenvolver estudos que avaliem a viabilidade para aplicações nobres e com maior valor agregado de cada resíduo é essencial para se assegurar os ganhos agrônômicos, ambientais, econômicos e sociais que esse tipo de disposição representa (Embrapa, 2013).

O Brasil, por ser um dos maiores produtores agroindustriais, é pioneiro nos estudos de aproveitamento de biomassa, seja para geração de produtos químicos, combustível renovável ou energia.

Em diversas partes do Estado do Tocantins há uma grande produção de arroz, pressupondo-se que, dentre os rejeitos dessa produção, o farelo de arroz, em torno de 9% de resíduo (Brasil, 2012), seja reaproveitado na nutrição animal, extração de proteína para uso alimentício e emulsificante.

Apesar de já apresentar algumas formas de valoração, o farelo de arroz, por possuir quantidades significativas de carboidratos, proteínas, lipídios, fibras insolúveis, vitaminas e minerais e ter produção anual de aproximadamente um milhão de toneladas, ainda é objeto de estudo científico (Brasil, 2012).

A necessidade de ampliação da oferta de matérias-primas para a produção de bioetanol, sem pressionar a área plantada de obtenção de alimentos, tem direcionado as pesquisas em busca da utilização de fontes alternativas.

O etanol pode ser obtido por meio de diversas formas de biomassa, através de processos de fermentação ou de síntese, envolvendo tecnologias relativamente simples ou avançadas (Bastos, 2007).

Dentre os componentes do farelo de arroz, destacam-se as fibras insolúveis e os carboidratos. Das fibras, a celulose é peça fundamental no processo produtivo do papel, enquanto que, dos carboidratos, o

amido se destaca como potencial fonte de produção de etanol.

Durante o processo produtivo de papel, são gerados resíduos líquidos devido à necessidade de lavagem da polpa. O tratamento mais comum para o efluente é o biológico, através de lagoas de aeração, para degradar os compostos orgânicos solúveis por bactérias aeróbias, solucionando parte dos problemas de poluição (Santos *et al.*, 2001).

A composição do efluente do papel depende do tipo de processo de polpação utilizado, principalmente por causa das diferentes reações que ocorrem em cada um deles. Depende também das condições de cozimento da polpa e da espécie de madeira utilizada (SENAI-CETCEP, 2007; Melo *et al.*, 2010).

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial teórico de produção de etanol através da quantificação de açúcar redutor do efluente gerado na produção de papel pelo aproveitamento do farelo de arroz. O efluente em estudo originou-se da polpação celulósica do farelo de arroz, processo que utiliza de metodologia simples para confecção de papel a partir de fibras vegetais não lenhosas, a qual consiste no cozimento da matéria-prima em solução alcalina com o objetivo de deslignificar a mesma, obtendo assim a parte sólida, ou seja, a polpa celulósica.

As substâncias neste efluente derivam de duas fontes diferentes: o farelo e o licor de cozimento. Os materiais orgânicos são provenientes dos extrativos, da lignina e da fração de carboidratos, principalmente hemiceluloses e parte da celulose (MELO *et al.*, 2010).

Dentre a fração de carboidratos presente no licor negro, podemos citar o amido, pois o mesmo é convencionalmente isolado por método alcalino. De acordo com Shih *et al.* (1999), a utilização tanto de álcali como de detergentes aniônicos resulta em amido com alta pureza (Zavareze *et al.*, 2009).

Uma alternativa de transformação de resíduos amiláceos em coproduto é a produção de etanol a partir de resíduos agroindustriais, que além de reduzir os impactos ambientais desta atividade, ainda aumenta a produção da indústria alcooleira.

Este amido não é passível de fermentação pela levedura alcoólica e necessita de transformação a mono e dissacarídeos fermentáveis, que podem ser obtidas via ácida ou enzimas amilases, processo denominado hidrólise, etapa imprescindível à formação de açúcar redutor, necessária à fermentação (Bringhenti e Cabello, 2005).

No processo por conversão enzimática, utilizam-se duas enzimas, uma para a liquefação e outra para a sacarificação do amido. A liquefação é catalisada por uma enzima que hidrolisará o amido em dextrinas e polímeros menores, promovendo a liquefação do meio, ou seja, diminuindo a viscosidade. Na segunda etapa, é utilizada uma enzima sacarificante que completará a hidrólise, transformando a suspensão de amido liquefeito em açúcares, produzindo glicose. A natureza, a dosagem, a temperatura, o pH e o tempo de ação desta enzima influenciam na composição final da solução após a sacarificação (Mercier, 1985; Bringhenti, 2004).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de farelo de arroz foram obtidas em diferentes cidades do sul do estado do Tocantins.

A metodologia utilizada para preparo da polpa celulósica segue Santos e Ceccantini (2004). Cerca de 50 g da amostra e 250 mL de solução de hidróxido de sódio (10%) foram misturados. Aqueceu-se a mistura (100 °C), deixando 30 minutos em fervura, em seguida filtrou-se a amostra. O sólido recolhido foi lavado com água até pH neutro. O líquido de lavagem foi separado para posterior tratamento.

O filtrado armazenado passou por hidrólise enzimática e a quantificação de açúcar redutor no licor foi realizada por ácido 3,5-dinitrosalicílico - DNS (Miller, 1959).

Para início do processo de hidrólise enzimática, corrigiu-se o pH da amostra (efluente) para uma faixa entre 5,5 e 6,5 e aqueceu-se a solução até 90°C. Adicionou-se, então, a enzima α -amilase, Termamyl 120L[®] (1 gota), permanecendo com a temperatura e agitação durante 1 hora. Transcorrido esse tempo, esfriou-se a solução até 57° C, ajustando o pH da mesma para 4,5 e adicionando enzima amiloglicosidase a AML 300L[®] (1 gota), mantendo a temperatura (60° C) e agitação por 1 hora.

Para análise dos açúcares redutores (AR), foi feito a curva padrão de glicose, onde foram preparados 10 tubos de ensaio, cada um contendo 1000 μ L de reagente de DNS, com diferentes quantidades de água destilada e glicose, sempre perfazendo um total de 2000 μ L em cada tubo de ensaio. A absorbância das soluções foi determinada no comprimento de onda de 540nm em espectrofotômetro HACH DR5000.

Após a confecção da curva padrão da glicose, procedeu-se com as análises das amostras, alíquotas de 50 μ L do hidrolisado, seguindo a mesma metodologia da curva padrão.

O equipamento foi calibrado com uma amostra contendo apenas água e reagente DNS, processada da mesma forma que as demais amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação do Açúcar Redutor realizada durante o processo de hidrólise do efluente foi obtida pela Curva Padrão de Glicose (Figura 1), que representa absorbância em função da concentração (mg/L) de Glicose.

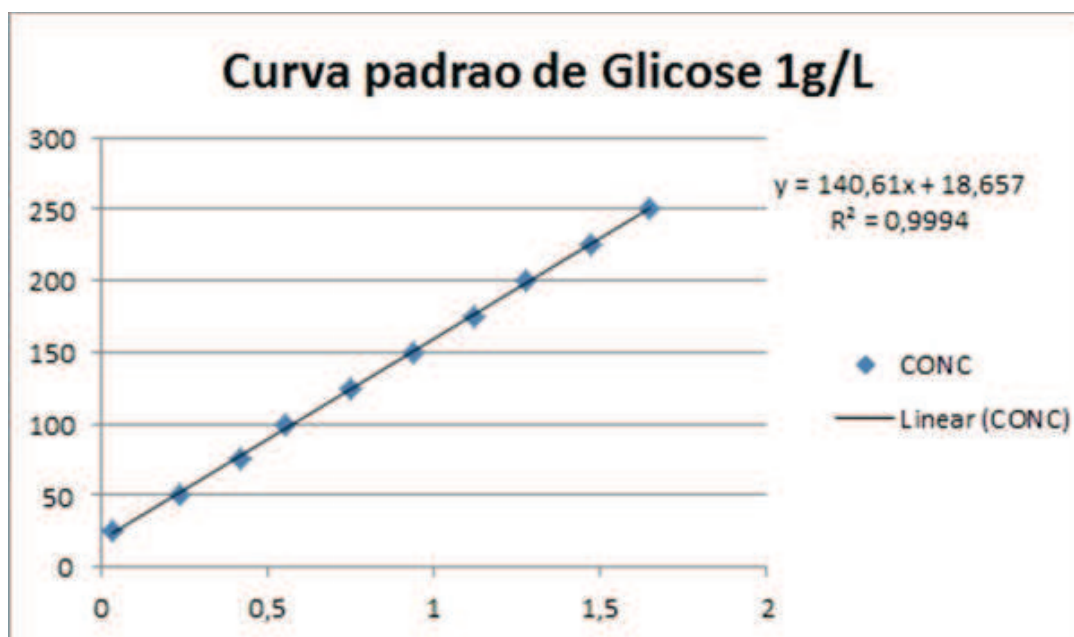


Figura 1. Curva de calibração de glicose mg/L em função da absorbância.

Na tabela 1, demonstram-se os valores de absorvância obtidos para as amostras de efluentes. O dado ABS(i) corresponde à leitura do efluente antes da hidrólise, demonstrando que as amostras apresentam um pequeno teor de açúcar. O dado ABS(f) foi o valor da absorvância obtido para as amostras após o processo de hidrólise enzimática.

Tabela 1. Valores de absorvância das amostras antes e após hidrólise enzimática.

AMOSTRA	MASSA (g)	ABS (i)	ABS (f)	AR (g)
A	50,070 ± 0,002	0,022 ± 0,008	0,804 ± 0,053	5,270 ± 0,297
B	50,030 ± 0,001	0,056 ± 0,017	0,716 ± 0,032	4,773 ± 0,179
C	50,050 ± 0,001	0,086 ± 0,019	0,949 ± 0,052	6,086 ± 0,289

As amostras hidrolisadas apresentaram um percentual de AR de 10,54%, 9,54% e 12,18% para as amostras A, B e C, respectivamente.

Na tabela 2, são apresentados os valores teóricos (V_T) de produção do etanol através do AR determinado. Estes volumes foram obtidos em função do rendimento estequiométrico teórico da fermentação alcoólica, que, segundo Lima *et al.* (2001), é de 0,511 g de etanol por g de açúcar redutor.

Tabela 2. Potencial de produção de etanol conforme rendimento teórico.

AMOSTRA	AR (g)	V_T (mL)
A	5,27	3,41
B	4,77	3,09
C	6,09	3,94

Avaliando os valores teóricos de produção de etanol, constata-se uma variação entre as amostras utilizadas, tendo a amostra C o maior potencial, correspondendo a 78,8 L/ton de farelo aproveitado.

Fazendo uma breve comparação entre os produtos já utilizados e estudados como prováveis fontes alternativas para produção de etanol, destaca-se a cana de açúcar que, com caldo apresentando um percentual de 14% de sacarose, é capaz de produzir 85 L de álcool por tonelada da matéria-prima (Rodrigues, 2010).

Entre os produtos com composição amilácea, cita-se a mandioca, com 25% de amido e potencial produtor de 170 L de álcool por tonelada (Jardine, 2009). Embora seja provado ter a mandioca o dobro da capacidade da cana de açúcar de produção de etanol, os processos envolvidos nessa transformação diferenciam-se devido à matéria açucarada presente em cada matéria-prima estudada.

Ressalta-se também a influência da produção por área e disponibilidade dessas matérias-primas no custo e na estimativa da produção do etanol.

Outra fonte amilácea, mencionada por Jardine (2009), a batata-doce, que pode ser processada de forma similar à mandioca, contendo cerca de 22% de amido e 5-6% de açúcares redutores, produz, em média, de 85 a 95 L de álcool por tonelada.

Avaliando, também, estudos realizados em resíduos amiláceos, Saito e Cabello (2006) obtiveram para a farinha de mandioca com 6% de amido uma expectativa de produção do álcool que foi de aproximadamente 35 L por tonelada de resíduo.

Este estudo, realizado no efluente gerado a partir da valoração de um resíduo, com 11,5% de açúcar redutor, obteve uma estimativa de produção de etanol de 79L/ton do resíduo, um aumento de 100% em relação ao estudo de Saito e Cabello (2006), enfatizando-se que ambos os estudos utilizaram de resíduos amiláceos, mas se diferenciam pelo tratamento direto ou não da matéria estudada.

Assim, este trabalho demonstra ser possível a utilização do amido presente no farelo de arroz para produção etanoica após polpação celulósica, com rendimento similar ao processo realizado diretamente em outros resíduos, fator que auxilia na eliminação da problemática da utilização de alimentos como fontes alternativas de energia.

CONCLUSÃO

Na produção de etanol pelo aproveitamento de resíduos é fundamental priorizar as culturas que minimizem os requerimentos de terra, água e aportes externos de agroquímicos, entre outros aspectos.

A hidrólise enzimática do efluente gerado na produção de papel a partir do farelo de arroz é uma metodologia simples e eficiente na geração de açúcares redutores, possibilitando o aproveitamento deste resíduo líquido na produção de etanol. Obtiveram-se quantidades de AR consideráveis em comparação com outras fontes amiláceas.

A partir destes valores de AR, pode-se estimar o potencial de produção de álcool a partir deste resíduo e, com base na produção anual de farelo de arroz no Brasil, em 79 milhões de litros/ano.

Com isto, este estudo mostra uma alternativa viável de produção de etanol, além de servir como iniciativa de gestão ambiental em busca de metodologias para uma produção mais limpa, visando diminuir os impactos ambientais de resíduos gerados.

REFERÊNCIAS

- BASTOS, V. D. 2007. Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias. **BNDES Setorial**, **25(3):5-38**.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, Arroz. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>>. Acesso em: 25 jul. 2012.
- BRINGHENTI, L. 2004. **Qualidade do álcool produzido a partir de resíduos amiláceos da agroindus-**

- trialização da mandioca.** Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, SP, 72p.
- BRINGHENTI, L.; CABELLO, C. 2005. Qualidade do álcool produzido a partir de resíduos amiláceas da agroindustrialização da mandioca, Botucatu, Brasil. **Energia na Agricultura**, **20**(4):36-52.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. EMBRAPA Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/unidade/index.php3?id=232&func=pesq>> . Acesso em: 10 jul. 2013.
- JARDINE, J. G. (Coord.). 2009. **Indicações de aspecto tecnológico sobre o bioetanol de matéria-prima amilácea.** Campinas: EMBRAPA, 23p.
- LIMA, U. A. 2001. Produção de etanol. In: U. A. Lima; E. Aquarone; E. Borzane; W. Schmidell (Org.). **Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos.** São Paulo: Edgard Blucher, p. 1-43.
- MELO, J. R. *et al.* 2010. Estudo das características do licor negro. In: 5º ENCONTRO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA DOS CAMPOS GERAIS, 2010, Ponta Grossa.
- MERCIER, C. 1985. Les enzymes amylolytiques. In: A. Mouranche; C. Costes. **Hydrolases et dépolymérasés. Enzymes d'intérêt industriel.** Paris: Ed.Gauthier-Villars-Bordas, p.109-142.
- MILLER, G. L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, **31**(3):426-428.
- RODRIGUES, L. D. 2010. **A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis: impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramenta para mitigação.** Monografia (Especialização em Análise Ambiental), Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, Juiz de Fora – MG, 64p.
- SAITO, I. M.; CABELLO, C. 2006. Produção de etanol a partir de hidrolisado obtido por tratamento hidrotérmico de farelo de mandioca. Botucatu, Brasil. **Energia na Agricultura**, **21**(3):34-44.
- SANTOS, C. P. *et al.* 2001. Papel: como se fabrica? **Química Nova na Escola**, **14**(11):3-7.
- SANTOS, D. Y. A. C.; CECCANTINI, G. (Org.). 2004. **Proposta para o ensino de botânica: curso para atualização de professores da rede pública de ensino.** São Paulo: USP, 47p.
- SHIH, F. F. *et al.* 1999. Use of enzymes in the processing of protein products from rice bran and rice flour. **Nahrung-Food**, **43**(1):14-18.
- ZAVAREZE, E. R. *et al.* 2009. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. **Braz. J. Food Technology**, **II SSA**:24-30.