

APROVEITAMENTO DA CASCA DE ARROZ PARA A OBTENÇÃO DE ALCOOL  
Utilization of Rice Hulls to Obtain Alcohol

Ilzemar Schneider\* e Manfredo Hürner\*\*

RESUMO

A casca de arroz, que contém em torno de 50% de celulose, foi hidrolisada à glicose com ácido sulfúrico diluído, investigando-se o rendimento em banho-maria e em autoclave.

Objetivando o melhor rendimento, explorou-se as condições ideais dessas hidrólises em termos da concentração do ácido sulfúrico, da relação da massa deste ácido e a massa da casca de arroz e do tempo de hidrólise. Foram desenvolvidos dois métodos de análise (volumétrico e espectrofotométrico) para o controle da glicose obtida. A glicose foi fermentada a etanol e este foi separado por destilação fracionada. Obteve-se, em alguns casos, rendimentos que correspondem a 100 litros de etanol por tonelada de casca de arroz.

SUMMARY

The rice hulls which contained approximately 50% cellulose was hydrolysed to glucose with dilute sulfuric acid. Investigations of the efficiency of production were carried out with water-baths or autoclaves.

Ideal conditions for this hydrolysis were explored in terms of sulfuric acid concentration, rice hull-sulfuric acid combinations and time of hydrolysis to discover more efficient productions. Two methods of analysis for glucose (volumetric and spectrophotometric) were developed to test glucose produced. Glucose was fermented to alcohol and then separated by fractional distillation and, in some studies, 100 liters of ethanol were produced per ton (metric) of rice hulls.

---

\* Professor Adjunto do Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil.

\*\* Professor Colaborador do Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil.

## INTRODUÇÃO

Geralmente, a casca de arroz torna-se problema aos engenhos descascadores deste cereal por não apresentar aplicações, sendo, por isso, incinerada no próprio local.

A necessidade crescente da produção de álcool etílico, das formas e matérias-primas mais diversas, como solução parcial da crise energética vigente, motivou um estudo do aproveitamento da casca de arroz, muito abundante em nossa região, para tal fim.

Segundo MORRISON & BOYD (7), a hidrólise da celulose produz glicose D(+), que fermenta a etanol.

Alguns autores já obtiveram etanol aproveitando a celulose de outras matérias-primas, entre as quais: madeira, VOGEL (9); papel descartado, CONVERSE et alii (3); subprodutos da indústria de celulose, FOTH (5) e palhas de cereais, VOGEL (9).

Até o momento, tem-se conhecimento que, dentre estas matérias-primas, apenas a utilização da madeira atingiu escala industrial. Segundo UNDERKOFLEER & HICKEY (8), isto ocorreu durante a Segunda Grande Guerra e, segundo BERUTTI (1), existe um programa industrial em franco desenvolvimento na Austrália neste setor.

## MATERIAL E MÉTODOS

A matéria-prima constituiu-se da casca de arroz que contém em torno de 50% de celulose.

A casca foi pulverizada para facilitar a penetração do ácido na fibra e aumentar a superfície de reação durante a hidrólise. Em cada hidrólise empregou-se 50 ml de solução de ácido sulfúrico de diferentes concentrações. Para observar o melhor rendimento, variou-se a concentração de ácido sulfúrico entre 0,25 e 30%, a relação entre a massa deste ácido e a massa da casca de arroz entre 1/1 e 1/10 g e, finalmente, o tempo de hidrólise entre 15 minutos e 7 horas. Além disso, dois processos de hidrólise foram explorados: um em banho-maria a 96°C e outro em autoclave sob 1 atmosfera de pressão e 121°C. O líquido sobrenadante, de cor amarela, contendo glicose como produto da hidrólise, depois de resfriado e filtrado em cadinho de vidro sinterizado, foi levado, quantitativamente, a 200 ml em balão volumétrico.

Para a análise quantitativa da glicose obtida, desenvolveram-se dois métodos: a) volumétrico; b) espectrofotométrico. O fundamento destes dois métodos baseia-se na afirmação de MORITA & ASSUMPÇÃO (6), de que a glicose reduz, quantitativamente, o Licor de Fehling. Segundo CURY (4) nesta redução há formação de ácido glucônico.

*Método Volumétrico* - Em tudo de ensaio, colocou-se 2,0 ml de hidrolisado (amostra de glicose), 2,0 ml de solução estoque de sulfato de cobre pentahidratado e 2,0 ml de solução de sal de Rochele e hidróxido de potássio. Estas duas soluções, componentes A e B do Licor de Fehling, foram preparadas segundo MORITA & ASSUMPCÃO (6). A solução do sal de cobre foi padronizada com solução 0,01 M de EDTA. Procedeu-se a redução, em banho-maria, por 15 minutos. A mistura do tubo de ensaio contendo excesso de  $\text{Cu}^{2+}$ , foi resfriada e transferida, quantitativamente, a 100 ml em balão volumétrico. Tomou-se 10,0 ml desta solução e o pH foi ajustado entre 7 e 8 com hidróxido de amônio diluído e dosou-se o  $\text{Cu}^{2+}$  não reduzido com solução 0,01 M de EDTA, em presença de murexida como indicador (1 ml de EDTA 0,01 M =  $6,354 \cdot 10^{-4}$  g de  $\text{Cu}^{2+}$ ). Conhecida a massa de  $\text{Cu}^{2+}$  não reduzido, determinou-se a massa de glicose na amostra, pois, segundo MORITA & ASSUMPCÃO (6),  $4,73 \cdot 10^{-2}$  g de glicose reduzem, quantitativamente,  $8,8179 \cdot 10^{-2}$  g de  $\text{Cu}^{2+}$ .

*Método Espectrofotométrico* - Os íons cúprico e tartarato em meio fortemente alcalino, formam um complexo solúvel de cor azul. Determinou-se o comprimento de onda de máxima absorção (670 nm) que foi utilizado nas leituras posteriores. Traçou-se uma curva de calibração para  $\text{Cu}^{2+}$ , onde, verificou-se a obediência do complexo à lei de Beer. Para tanto, as soluções A e B do Licor de Fehling sofreram diluições em balões volumétricos de 100 ml para condicionarem leituras espectrofotométricas entre 0,187 e 0,824 de absorbância, para todos os pontos da curva de calibração.

Para a análise quantitativa da glicose obtida, 2,0 ml da amostra sofreram tratamento análogo ao método anterior. O conteúdo do tubo de ensaio foi transferido, quantitativamente, a 100 ml em balão volumétrico. Este continha 6,0 ml de solução estoque do sal de cobre e 6,0 ml de solução alcalina de tartarato duplo de sódio e potássio, a fim de obter uma absorbância ótima em relação à curva. A leitura foi feita após 30 minutos para depositar todo o óxido cuproso formado. Obteve-se, assim, a massa do cobre não reduzido e, conseqüentemente, a massa de glicose na amostra, conforme relações espectrofotométricas citadas no método anterior.

Para os testes de fermentação da glicose a etanol, procedeu-se a hidrólise de 100 g de casca de arroz. O hidrolisado foi filtrado e levado a 500 ml em balão volumétrico e, depois de ajustar o pH até 5,0, acrescentou-se fermento comercial Fleischmann. A temperatura de fermentação foi de 28°C por 72 horas ou 7°C por 120 horas. Após, o álcool foi destilado em coluna de retificação e mediu-se o grau alcoólico com um alcoômetro.

## RESULTADOS

Os resultados obtidos, segundo as condições das experiências, encontram-se nas Tabelas 1 a 6.

Tabela 1. Influência da concentração da solução de  $H_2SO_4$  em relação a percentagem de glicose obtida, mantendo constantes 7,0 g de casca de arroz e 3 horas de hidrólise em banho-maria.

$H_2SO_4$ % DA SOL.	% GLICOSE VOLUMETRIA (V)	% GLICOSE ESPECTROFOTOMETRIA (E)	V - E
0,25	1,66	1,53	+ 0,13
0,50	3,36	3,37	- 0,01
1,00	8,13	8,28	- 0,15
1,50	10,80	10,89	- 0,09
2,00	13,48	13,60	- 0,12
2,50	15,67	15,94	- 0,27
3,00	17,13	16,86	+ 0,73
3,50	18,35	18,09	+ 0,25
4,00	17,62	17,29	+ 0,33
4,50	18,35	18,39	- 0,04
5,00	19,32	19,61	- 0,29
10,00	19,58	19,77	- 0,19
20,00	21,76	22,07	- 0,31
30,00	19,32	19,31	+ 0,01

Tabela 2. Influência da concentração da solução de  $H_2SO_4$  em relação a percentagem de glicose obtida, mantendo constantes 7,0 g de casca de arroz e 3 horas de hidrólise em autoclave.

$H_2SO_4$ % DA SOL.	% GLICOSE VOLUMETRIA (V)	% GLICOSE ESPECTROFOTOMETRIA (E)	V - E
0,25	7,91	6,92	+ 0,99
0,50	14,73	14,27	+ 0,46
1,00	17,89	17,33	+ 0,56
1,50	18,62	18,56	+ 0,06
2,00	20,66	20,01	+ 0,55
2,50	21,40	21,15	+ 0,25
5,00	17,89	17,23	+ 0,66
10,00	17,50	17,89	- 0,39
20,00	11,80	11,81	- 0,01
30,00	12,87	12,26	+ 0,61

Tabela 3. Influência da relação massa de  $H_2SO_4$  e massa da casca de arroz em relação a percentagem de glicose obtida, mantendo constantes 1,0 g de  $H_2SO_4$  e 3 horas de hidrólise em banho-maria.

g $H_2SO_4$ /g CASCA	GLICOSE VOLUMETRIA (V)	% GLICOSE ESPECTROFOTOMETRIA (E)	V - E
1/1	19,03	18,77	+ 0,26
1/2	18,43	18,35	+ 0,08
1/3	16,83	16,63	+ 0,20
1/4	16,03	16,23	- 0,20
1/5	16,91	16,80	+ 0,11
1/6	14,66	14,48	+ 0,18
1/7	14,27	14,62	- 0,35
1/8	13,34	13,73	- 0,39
1/9	13,75	13,95	- 0,20
1/10	13,40	13,30	+ 0,10

Tabela 4. Influência da relação massa do  $H_2SO_4$  e massa da casca de arroz em relação a percentagem de glicose obtida, mantendo constantes 1,0 g de  $H_2SO_4$  e 3 horas de hidrólise em autoclave.

g $H_2SO_4$ /g CASCA	% GLICOSE VOLUMETRIA (V)	% GLICOSE ESPECTROFOTOMETRIA (E)	V - E
1/1	24,43	24,59	- 0,16
1/2	22,67	23,23	+ 0,57
1/3	21,30	20,90	+ 0,40
1/4	22,16	22,20	- 0,04
1/5	21,24	22,12	- 0,88
1/6	19,50	20,76	- 1,78
1/7	20,70	20,24	+ 0,46
1/8	20,45	19,87	+ 0,58
1/9	18,46	18,49	- 0,03
1/10	17,98	17,93	+ 0,05

Tabela 5. Influência do tempo de hidrólise em banho-maria em relação a percentagem de glicose obtida, mantendo constantes 1,0 g de  $H_2SO_4$  e 7,0 g de casca de arroz.

TEMPO DE HIDRÓLISE (horas)	% GLICOSE VOLUMETRIA (V)	% GLICOSE ESPECTROFOTOMETRIA (E)	V - E
1/4	3,65	3,68	- 0,03
1/2	5,11	5,21	- 0,10
3/4	8,52	8,58	- 0,06
1	9,74	9,20	+ 0,54
2	13,40	13,49	- 0,09
3	15,34	15,33	+ 0,01
4	17,04	17,17	- 0,13
5	17,50	17,47	+ 0,03
6	18,26	18,08	+ 0,18
7	18,26	18,39	- 0,13

Tabela 6. Influência do tempo de hidrólise em autoclave em relação a percentagem de glicose obtida, mantendo constantes 1,0 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 7,0 g de casca de arroz.

TEMPO DE HIDRÓLISE (horas)	% GLICOSE VOLUMETRIA (V)	% GLICOSE ESPECTROFOTOMETRIA (E)	V - E
1/4	6,42	6,44	- 0,02
1/2	16,46	16,09	+ 0,37
3/4	16,10	16,55	- 0,45
1	18,38	18,39	- 0,01
2	19,60	19,17	+ 0,43
3	19,84	19,92	- 0,08
4	20,33	20,23	+ 0,10
5	20,15	20,33	- 0,18
6	19,60	19,62	- 0,02
7	19,60	19,62	- 0,02

## DISCUSSÃO

Comparando as Tabelas 1 e 2, observa-se que o rendimento da hidrólise (conversão de celulose em glicose) em autoclave é, praticamente, o mesmo com solução de apenas 2,5% de ácido sulfúrico que em banho-maria com solução a 20% deste ácido. Isto significa uma enorme economia de ácido sulfúrico com o uso da autoclave.

Nas Tabelas 3 e 4, nota-se que a relação 1/1, massa do ácido sulfúrico e massa da casca de arroz produz o melhor rendimento nos dois tipos de hidrólise. Porém, com melhor rendimento para a hidrólise em autoclave. A relação 1/7, em autoclave, apresenta maior rendimento na hidrólise do que a relação 1/1, em banho-maria.

Também, em relação ao tempo de hidrólise, o rendimento em autoclave é maior que em banho-maria. Isto se observa ao confrontar as Tabelas 5 e 6, onde, meia hora de hidrólise em autoclave produz, praticamente, a mesma quantidade de glicose que 4 horas em banho-maria.

Em resumo, nos três parâmetros observados, nota-se uma enorme economia de ácido sulfúrico, tempo de hidrólise e, conseqüentemente, de energia mediante o uso da autoclave.

Os rendimentos máximos nas hidrólises verificaram-se em autoclave, com solução a 2,5% de ácido sulfúrico, relação 1/1, massa deste ácido e massa da casca de arroz e 4 horas de hidrólise. O que chama atenção é que, se estes três parâmetros forem baixados,

respectivamente, para solução a 2% de ácido sulfúrico, 1/7 relação massa deste ácido e massa da casca de arroz e meia hora de hidrólise, o rendimento pouco se altera. Assim, o consumo do ácido baixa mais de 8 vezes e o tempo de hidrólise se reduz 8 vezes com correspondente economia de energia.

Deve-se observar que, juntamente com a formação de glicose, nestas hidrólises, formou-se pequena quantidade de furfural a partir das pentosanas existentes na casca de arroz. Segundo BEYER (2), a condição ótima da formação do furfural é a hidrólise das pentosanas com 4 atmosferas de pressão e solução de ácido sulfúrico a 5%.

O furfural, também, reduz o Licor de Fehling, mas testes feitos revelaram que a quantidade formada junto à glicose é tão pequena que se torna desnecessária uma alteração nos dados percentuais da glicose em função da interferência do furfural.

Foram feitas fermentações da glicose obtida em algumas hidrólises e separado o etanol por destilação fracionada. Porém este rendimento em etanol não foi explorado ao máximo, tendo em vista que a fase difícil é a da hidrólise, ou seja, a conversão da celulose em glicose, e não as fases da fermentação e posterior destilação. Estas são perfeitamente conhecidas e largamente aplicadas em escala industrial. Com o rendimento da conversão da glicose em etanol (BERUTTI, 1) poder-se-ia obter 100 litros desse álcool a partir de uma tonelada de casca de arroz.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem tirar as seguintes conclusões:

1. As hidrólises realizadas em autoclave sempre apresentam um rendimento bem superior na formação da glicose em relação às desenhadas em banho-maria.

2. O rendimento máximo de glicose se obtém em autoclave, com solução a 2,5% de ácido sulfúrico, com relação 1/1, massa do ácido sulfúrico e a massa da casca de arroz, e com 4 horas de hidrólise.

3. O rendimento em glicose pouco se altera com solução a 2% de ácido sulfúrico, relação 1/7, massa deste ácido e a massa da casca de arroz, e meia hora de hidrólise, porém, o consumo de ácido sulfúrico baixa mais de 8 vezes e o tempo de hidrólise diminui 8 vezes.

4. As condições de hidrólise que objetivam o máximo de economia, sem maiores prejuízos no rendimento em glicose, são as suficientes, segundo a literatura, para obter entre 70 e 90 litros de etanol por tonelada de casca de arroz.



## LITERATURA CITADA

1. BERUTTI, P.A. - Contribuição energética das florestas brasileiras. *Ciência e Cultura*, 29(3):282-283, 1977.
2. BEYER, H. - *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 17.auf., Leipzig, S.Hirzel Verlag, 1973. 815p.
3. CONVERSE, A.O.; GRETLEIN, H.E.; KARANDIKAR, S.; KUHZTZ, S. - Acid hydrolysis of cellulose in refuse to sugar and its fermentation to alcohol. *Nat. Tech. Inform. Serv.*, PB Rep., 3:1-113, 1973.
4. CURY, R. - *Química del Carbono*. 7 ed., Buenos Aires, Crespihno, 1943. 395p.
5. FOTH, G. - *Handbuch der Spiritusfabrikation*, Berlin, Verlagsbuchshandlung Paul Parey, 1929. 1139p.
6. MORITA, T. & ASSUMPÇÃO, R.M.V. - *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 1968. 627p.
7. MORRISON, R.T. & BOYD, R.N. - *Química Orgânica*, 6 ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1978. 1394p.
8. UNDERKOFER, L.A. & HICKEY, R.J. - *Industrial Fermentations*, New York, Chemical Publishing Co., Inc., 1954.v.1, 565p.
9. VOGEL, H. - *Die Rohstoffe Der Gärungsindustrie*, Basel, Wepf. & Co., 1969. 167p.