**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA DE CASCA DE ARROZ E QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS POR AUTO-HIDRÓLISE**

Jean Santos Silva1; Gerlainny Brito Viana2; Mailson Furtado Teixeira3; Rafael Vitti Mota4; Luiza Helena da Silva Martins5

1 Graduando em Tecnologia de Alimentos. Universidade do Estado do Pará - Salvaterra. jeanss291@gmail.com

2 Graduanda em Tecnologia de Alimentos. Universidade do Estado do Pará - Salvaterra. gerlainnyb@gmail.com

3 Graduado em Tecnologia de Alimentos. Universidade do Estado do Pará - Salvaterra. mailsonfurtadoteixeira@gmail.com

4 Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Pará Pará – UFPA. vittimota@uepa.br

5 Doutora em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas – São Paulo.

luhelemarte@gmail.com

**RESUMO**

A casca do arroz trata-se de uma biomassa lignocelulósica que pode ser particionada em elementos de alto interesse na indústria alimentícia. Os compostos fenólicos podem ser definidos como estruturas químicas que apresentam em sua composição grupos hidroxilas e anéis aromáticos, que se encontram de formas simples ou polimérica, o que lhes confere caráter antioxidante. O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização físico-química e extrair compostos fenólicos a partir do pré-tratamento hidrotérmico da biomassa da casca de arroz e analisar qual a melhor condição tempo x concentração de sólidos para quantificação de fenóis totais. Inicialmente realizou-se processo de moagem da matéria-prima e secagem para redução da umidade, em seguida foi realizada a caracterização físico-química da casca de arroz determinando-se os teores de umidade, sólidos totais, cinzas, acidez total e pH. Em seguida, realizou-se o pré-tratamento hidrotérmico através da autoclavagem da matéria-prima à 121 °C, de acordo com um planejamento experimental 33, totalizando 12 tratamentos, tendo como variáveis dependentes o tempo e concentração de sólidos. Para a realização da quantificação dos compostos fenólicos nos hidrolisados, foi necessário obter uma curva padrão com ácido gálico. De acordo com os resultados para a caracterização da casca de arroz, obteve-se umidade inferior a 10% e teor de cinzas em conformidade com os valores relatados na literatura (15,8%). A acidez total titulável (2,07%) foi considerada baixa, em decorrência das amostras apresentarem pH próximo da neutralidade (5,51). O rendimento em sólidos obtidos após o tratamento hidrotérmico da casca de arroz, conduzido pelo planejamento experimental variou de 88,15% à 91,30%. Observou-se elevadas concentrações de compostos fenólicos, pela necessidade de diluir a amostra para quantificação e obtenção das concentrações.

**Palavras-chave:** Casca de arroz. Pré-tratamento. Fenóis.

**Área de Interesse do Simpósio**: Ciência e Tecnologia de Alimentos

**1. INTRODUÇÃO**

 Nos dias atuais tem-se comumente visto a luta por caminhos viáveis para encontrar uma finalidade viável aos resíduos agroindustriais, mantendo a responsabilidade socioambiental. De modo que os empreendedores estão cada vez mais buscando desenvolver suas atividades impactando o mínimo possível no meio ambiente (LORENZETT et al., 2012).

 O Brasil tem se tornado um gigante na produção de grãos e um deles é o arroz, no entanto essa intensa produção também acarreta consigo grande geração de resíduos como a sua casca que corresponde a aproximadamente 23% de seu volume, de modo que se aplicado o descarte no ambiente gera altos danos, toda via a mesma apresenta propriedades vantajosas para o seu reaproveitamento. De acordo com as estatísticas da FAO, o Brasil é o nono maior produtor de arroz do mundo, tendo colhido na safra de 2012-2013 cerca de 11,5 milhões de toneladas de arroz em casca (FAOSTAT, 2014).

 O processo de beneficiamento do arroz a casca do mesmo apresenta-se como resíduo produzido de forma constante, esta biomassa possui alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg) e custo praticamente nulo, pode ser utilizada para substituir a lenha empregada na geração de calor e de vapor, necessários para os processos de secagem e parboilização dos grãos (DELLA et al., 2001). A casca do arroz trata-se de uma biomassa lignocelulósica que pode ser particionada em elementos de alto interesse na indústria alimentícia.

 A composição da casca de arroz depende da safra, ou seja, da variedade plantada, do clima e das condições do solo, além da localização geográfica (FERNANDES, 2006).

 Os compostos bioativos estão presentes nas matérias-primas de origem vegetal. E o estudo destes compostos apresentam importância significativa para a manutenção do organismo dos seres humanos. Alguns compostos possuem função específica na manutenção das células: função reguladora, protetora e estética, e que está relacionada com o envelhecimento das células causadas por radicais livres (BASTOS et al. 2009).

 Os compostos fenólicos podem ser definidos como estruturas químicas que apresentam em sua composição grupos hidroxilas e anéis aromáticos, que se encontram de formas simples ou polimérica, o que lhes confere caráter antioxidante. Estes compostos podem ser obtidos de forma natural ou sintética. Quando ocorrem nos vegetais podem estar em formas livres ou complexadas a açúcares e proteínas. Dentre estes compostos podemos destacar os flavonóides, os ácidos fenólicos, os taninos e os tocoferóis como os antioxidantes fenólicos mais comuns de procedência natural (ANGELO e JORGE, 2007).

 O pré-tratamento Hidrotérmico, ou auto-hidrólise é um método eficiente por não utilizar reagentes químicos, e é um procedimento ideal em relação ao plano econômico, pois não afeta, de modo geral, o meio ambiente, por não utilizar reatores resistentes a corrosão, além de hidrolisar grande parte da fração hemicelulósica (SANTOS et al., 2013).

 A partir do conhecimento e importância que se tem dado ao uso de biomassas faz necessário um maior cuidado na caracterização das mesmas Sánchez (2010) salienta que ao caracterizar a biomassa é necessário avaliar seu uso e buscar informações que sejam úteis para melhor compreender suas propriedades relevantes.

 O objetivo deste trabalho é realizar a caracterização físico-química e extrair compostos fenólicos e a partir do pré-tratamento hidrotérmico da biomassa da casca de arroz e analisar qual a melhor condição tempo x concentração de sólidos para quantificação de fenóis totais.

**2. MATERIAL E MÉTODOS**

2.1 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A casca de arroz foi adquirida por doação da fabrica de beneficiamento Boa Esperança localizada na PA 154 na vila de Condeixa. Inicialmente realizou-se processo de moagem da matéria-prima. A secagem da casca foi realizada em estufa com circulação de ar na temperatura de 60 ºC por um período de 12 horas até a obtenção da umidade abaixo de 10%, e após esta etapa foi armazenadas em potes de polietileno e mantidas hermeticamente fechadas em temperatura ambiente até o momento da realização das análises.

2.2 CARACTERIZAÇÃO FISÍCO-QUIMICA DA BIOMASSA DE CASCA DE ARROZ

A caracterização centesimal da biomassa foi efetivada em triplicata. sendo analisados teores de: umidade e sólidos totais (SLUITER et al., 2008), (SLUITER et al., 2008), cinzas (SLUITER et al., 2008), acidez total e pH (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008).

2.3 PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (AUTO-HIDRÓLISE)

O pré-tratamento hidrotérmico, foi realizado com a utilização de água destilada quente, utilizando a autoclave em temperatura de 121 °C, sendo esta temperatura determinada para os 12 (doze) ensaios do planejamento de experimentos 33, onde dozes ensaios terão como variáveis dependentes o tempo (1 minutos), e concentração de sólidos (2,0%, 6,0% e 10%) da casca de arroz.

2.4 CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE ÁCIDO GÁLICO

Para que se possa realizar a quantificação dos compostos fenólicos utilizou-se a metodologia descrita por Georgé et al. (2005), com algumas adaptações, para tal foi necessária construir uma curva padrão, sendo esta elaborada com a solução de ácido gálico. Assim, diluiu-se 0,02 g de ácido gálico em 1 mL de etanol, retirou 0,6 mL dessa mistura e depositou em um balão de 100 mL no qual o volume foi aferido com etanol, apresentando concentração final de 120 ϻg/mL. Com intuito de obter vários pontos na curva foram elaboradas diferentes diluições (Tabela 1) com concentrações variando de 120, 100, 80, 60, 50, 40, 20 ϻg/mL e lidas em espectrofotômetro com cumprimento de onda de 750 nm.

Tabela 1- concentrações utilizadas para a construção da curva;

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Concentrações (**ϻg/mL) | **Etanol (mL)** | **Solução padrões (mL)** |
| 120 | 0,0 | 3,0 |
| 100 | 0,5 | 2,5 |
| 80 | 1,0 | 2,0 |
| 60 | 1,5 | 1,5 |
| 50 | 1,75 | 1,25 |
| 40 | 2,0 | 1,0 |
| 20 | 2,5 | 0,5 |

Fonte: Próprios autores, (2018).

2.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos foram tratados por meio do programa estatístico Excel 2010, para verificar 12 ensaios em um planejamento experimental. Os tratamentos verificados foram: as variáveis independentes (tempo e concentração de sólidos) e a resposta foi obtida pela variável dependente compostos fenólicos.

**3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

De acordo com os resultados para a caracterização da casca de arroz, apresentados na Tabela 2, fica visível a eficiência da secagem da casca de arroz, pois obteve-se umidade inferior a 10%. Quanto ao teor de cinzas está se mostrou próximo aos valores relatados na literatura. O valor obtido para acidez total titulável é considerado baixo, estando este fator relacionado ao pH próximo a neutralidade.

Tabela 2 – Caracterização físico-química da casca de arroz.

|  |  |
| --- | --- |
| **Parâmetros (%)** | **Resultados** |
| Umidade (%) | 9,04 ± 0,38 |
| Cinzas (%) | 15,78 ± 0,06 |
| Acidez Total Titulável (%) | 2,07 ± 0,33 |
| pH | 5,51 ± 0,02 |

Fonte: Próprios autores, (2018).

Os resultados do presente estudo obtidos para teor de umidade estão de acordo com os valores relatados por Vieira et al. (2013) quando no estudo da casca de arroz, obtendo o valor de 11,31% e Morais et al. (2006), obteve valor de 10,61%, assim pode-se observar que a casca de arroz mostra-se como uma biomassa de baixo teor de umidade tornando-a propícia para extração de compostos fenólicos e açucares. Segundo Diniz (2005) e Morais et al. (2006), o teor de umidade da casca de arroz está aproximadamente entre 7,9 e 10,61%.

O teor de cinzas também apresentou resultados próximos aos encontrados na literatura, sendo 15,51% descrito por Vieira et al. (2013), 17,1% descrito por Diniz (2005), já Morais et al. (2006), apresentaram um teor de cinzas alto, de 23,84%, todos ao analisarem a casca de arroz. Este produto por apresentar um teor de cinzas relativamente alto pode ser usada como coproduto em diversas áreas.

Com relação aos valores encontrados para acidez total titulável e pH, não foram encontrados relatos na literatura para que pudessem compará-los com os resultados do presente estudo.

3.2 CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS E O TEMPO DE REAÇÃO ATRAVÉS DO PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DA CASCA DE ARROZ

Na Tabela 3 são apresentados os dados obtidos a partir do planejamento experimental com o pré-tratamento térmico da biomassa de casca de arroz, esses dados estão relacionados aos valores obtidos principalmente para a concentração de sólidos solubilizadas em 100 mL de água destilada e os valores do rendimento em sólidos, para serem avaliadas as melhores condições de concentração de sólidos e tempo de tratamento hidrotérmico para extração de compostos fenólicos.

Tabela 3 – Rendimento sólido do planejamento experimental do pré-tratamento térmico da biomassa de casca de arroz.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Tratamentos** | **Tempo (min)** | **Conc. de sólidos (%)** | **Peso do sólido (g)** | **Concentração de sólidos solubilizada (%)** | **Rendimento sólido****(%)** |
| **T1** | 15 | 2 | 1,81 | 9,45 | 90,55 |
| **T2** | 15 | 6 | 5,46 | 9,03 | 90,97 |
| **T3** | 15 | 10 | 9,06 | 9,44 | 90,56 |
| **T4** | 27,5 | 2 | 1,83 | 8,70 | 91,30 |
| **T5** | 27,5 | 6 | 5,43 | 9,47 | 90,53 |
| **T6** | 27,5 | 10 | 9,03 | 9,67 | 90,33 |
| **T7** | 40 | 2 | 1,81 | 9,35 | 90,65 |
| **T8** | 40 | 6 | 5,38 | 10,32 | 89,68 |
| **T9** | 40 | 10 | 9,05 | 9,47 | 90,53 |
| **T10** | 60 | 2 | 1,76 | 11,85 | 88,15 |
| **T11** | 60 | 6 | 5,32 | 11,37 | 88,63 |
| **T12** | 60 | 10 | 8,93 | 10,72 | 89,28 |

 De acordo com os dados obtidos, verificou-se que os tratamentos que apresentaram maior índice de solubilidade de sólidos e menores rendimentos foram os tratamentos: T8 de 40 minutos de tratamento hidrotérmico e 6% de sólidos de biomassa de casca de arroz e com rendimento sólido de 89,68% e 10,32% de sólido solubilizado em 100 mL de água destilada; T10 de 60 minutos de tratamento hidrotérmico e 2% de sólidos de biomassa de casca de arroz e com rendimento sólido de 88,15% e 11,85% de sólido solubilizado em 100 mL de água destilada; T11 de 60 minutos de tratamento hidrotérmico e 6% de sólidos de biomassa de casca de arroz e com rendimento sólido de 88,63% e 11,37% de sólido solubilizado em 100 mL de água destilada; T12 de 60 minutos de tratamento hidrotérmico e 10% de sólidos de biomassa de casca de arroz e com rendimento sólido de 89,28% e 10,72% de sólido solubilizado em 100 mL de água destilada. Contudo nota-se a eficiência do tratamento hidrotérmico nos melhores tempos e concentrações para obtenção de licor para quantificação de compostos fenólicos.

3.3 QUANTIFICAÇÕES DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Para que pudesse ser realizada a quantificação dos compostos fenólicos propostos foi necessário à construção da curva padrão de ácido gálico como mostrado na Figura 1.

Figura 1- Curva padrão de ácido gálico para determinação de compostos fenólicos.

Fonte: Próprios autores, (2018).

Os resultados obtidos para compostos fenólicos totais foram calculados a partir da equação gerada pela curva padrão e da leitura da absorbância em 750 nm, sendo os resultados expressos em miligrama de ácido gálico.100 g–1 de amostra, para todos os 12 tratamentos hidrotérmicos, como expresso na Tabela 4.

Tabela 4. Teores de compostos fenólicos totais dos licores obtidos nos tratamentos hidrotérmicos.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Tratamentos** | **Tempo (min)** | **Conc. de sólidos (%)** | **Fenólicos Totais****(mg ácido gálico.100g-1)** |
| **T1** | 15 | 2 | 2434,42 |
| **T2** | 15 | 6 | 862,43 |
| **T3** | 15 | 10 | 620,40 |
| **T4** | 27,5 | 2 | 3056,96 |
| **T5** | 27,5 | 6 | 1847,40 |
| **T6** | 27,5 | 10 | 1029,95 |
| **T7** | 40 | 2 | 6010,03 |
| **T8** | 40 | 6 | 1570,40 |
| **T9** | 40 | 10 | 1389,14 |
| **T10** | 60 | 2 | 5670,63 |
| **T11** | 60 | 6 | 2132,12 |
| **T12** | 60 | 10 | 1268,95 |

Fonte: Próprios autores, (2018).

 Com base nesses resultados observou-se que os teores de compostos fenólicos entre os tratamentos variaram de forma considerável, observou-se que os tratamentos T4, T7 e T10 obtiveram maiores teores de fenóis, sendo que estes valores, não estão de acordo com os tratamentos que apresentaram os melhores rendimentos, com exceção do tratamento T10 que apresentou melhor rendimento sólido e concentração de sólido solubilizado, com elevada concentração de fenóis (5670,63 mg ácido gálico.100 g-1).

**4. CONSIDERAÇÕES FINAIS)**

 As variáveis independentes tempo e concentração de sólidos, e a interação das mesmas influenciaram de maneira considerável os resultados obtidos para as características avaliadas, no qual a influência da concentração de sólidos solubilizados e rendimento sólido possibilitou a quantificação dos compostos fenólicos. Não se observou, dentre as variáveis aplicadas, aquela que apresentasse o mesmo comportamento para todas as características avaliadas, pois os tempos e as concentrações exerceram influências distintas em cada tratamento. Porém, os tratamentos hidrotérmicos realizados a 120 °C por 15 a 60 minutos possibilitaram diferentes comportamentos nas retenções dos compostos fenóis totais determinados.

**REFERÊNCIAS**

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos-uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz** **(Impresso)**, v. 66, n. 1, p. 01-09, 2007.

BASTOS, Deborah H. M et al. Mecanismos de ação de compostos bioativos dos alimentos no contexto de processos inflamatórios relacionados à obesidade. Arquivos Brasileiros de **Endocrinologia & Metabologia**, v. 53, n. 5, p. 646-656, 2009.

DELLA, Viviana Possamai; KUHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DINIZ, J. **Conversão Térmica de Casca de Arroz à Baixa temperatura: Produção de Bioóleo e resíduo Sílico-Carbonoso Adsorvente**. 2005. Tese (Doutorado em Química), UFSM, RS, 2005.

FERNANDES, A. **Síntese de Zeólita e Wolastonita a partir de cinza de casca de arroz**. 2006.

Tese (Doutorado em Engenharia). USP, São Paulo, SP, 2006.Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics – FAOSTAT. **Food and**

**Agricultural commodities production**. [2014]. Disponível em:

<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>. Acesso em: 21 junho de 2018.

GEORGÉ, S.; BRAT, P.; ALTER, P.; AMIOT, M. J. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant derived products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 5, p. 1370-1373, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ [2008]. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Intituto Adolfo Lutz, 2008. 1020p. Disponível em: <http:www.ial.sp.gov.br/index.html>

Acesso em: 21 jun. 2018.

LORENZETT, Daniel Benitti; NEUHAUS, Mauricio; SCHWAB, Natalia Teixeira. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Gestão Industrial**, v. 8, n. 1, 2012.

MORAIS, M. R; SEYE, O.; FREITAS, K. T.; RODRIGUES, M.; SANTOS, E. C. S.; SOUZA, R. C. R. **Obtenção de briquetes de carvão vegetal de cascas de arroz utilizando baixa pressão de compactação**. Anais 6° Encontro de energia no meio rural, p. 1-8, 2006. Manaus, 2006.

SÁNCHEZ, C. G. (Org.). **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010. p. 189.

SLUITER, A. et al. Determination of ash in biomass. **National renewable energy laboratory**, [s.l], [s.l], p. 1-5, 2008.

SLUITER, A. et al. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. **National Renewable Energy Laboratory** [s.l], [s.l], p. 1-6 2008.

VIEIRA, A. C. et al. **Caracterização da Casca de Arroz para Geração de Energia**. Varia Scientia Agrárias, v. 03, 2013, p. 51-57.