

CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTE ORIUNDO DO PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO APÓS APLICAÇÃO DE OZÔNIO

Suzane Rickes da Luz¹; Jaqueline Pozzada dos Santos²; Caroline Tuchtenhagen Rockembach³; Nathan Levien Vanier⁴; Moacir Cardoso Elias⁵; Maurício de Oliveira⁶

Palavras chave: *Oryza sativa* L., fósforo, ozonização

INTRODUÇÃO

O arroz é o segundo cereal mais consumido mundialmente, sendo a base alimentar para mais da metade da população mundial (KORRES et al., 2016). Em torno de 20% da produção mundial de arroz beneficiado, é na forma de arroz parboilizado (SARANGAPANI et al., 2016). No processo de parboilização do arroz, ou tratamento hidrotérmico, a água e o calor são os principais componentes, o processo de parboilização consiste em três etapas adicionais ao beneficiamento convencional, o encharcamento, a autoclavagem e a secagem (AMATO & ELIAS, 2005).

Uma desvantagem do processo de parboilização é o grande volume de água residual liberada no processo em forma de efluente, gerando em torno de 4 litros de água por quilo de arroz processado. O efluente da parboilização de arroz contém altas cargas de substâncias orgânicas e nutrientes como nitrogênio e fósforo. O fósforo provém dos resíduos de adubação, defensivos agrícolas e da hidrólise da fitina, substância presente nas cascas dos grãos que, hidrolisada no encharcamento, libera o fósforo como fosfato para a água de encharcamento (FARIAS et al., 2006). O efluente rico em fósforo liberado sem tratamento adequado pode causar a poluição das águas superficiais e subterrâneas, além de causar a eutrofização em corpos hídricos. Tendo em vista esse problema ambiental, é necessário a utilização de técnicas para a remoção de fósforo da água, existem alguns estudos com plantas para o tratamento de efluentes, tecnologias de tratamento físico-químico, estratégias de remediação biológica, entre outras (MUKHERJEE et al., 2016).

Outra alternativa é a utilização de ozônio, que é um gás com elevado potencial de oxidação ($E_0 = 2,08$ V), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 e o próprio cloro, em determinadas condições o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ($\cdot OH$), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ($E_0 = 3,06$ V). O ozônio é considerado ainda uma tecnologia limpa, pela degradação do ozônio em oxigênio, sem deixar resíduos no alimento (ALMEIDA, 2004). O objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos da ozonização sobre a água residual do processo de parboilização.

¹ Bacharel em Química de Alimentos, Doutoranda em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitário Capão do Leão, Pelotas, Rio Grande do Sul. E-mail: suzannerickes@gmail.com

² Engenheira de Alimentos, M.Sc., Doutoranda em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

³ Licenciada em Química, Doutoranda em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitário Capão do Leão, Pelotas, Rio Grande do Sul. E-mail: tuch.rock@gmail.com

⁴ Engenheiro Agrônomo, Dr., Professor do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas. E-mail: nathanvanier@hotmail.com

⁵ Eng. Agrônomo, Dr., Professor coordenador do Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de grãos, Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas. eliasmc@ufpel.tche.br

⁶ Engenheiro Agrônomo, Professor Adjunto do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitário Capão do Leão, Pelotas, Rio Grande do Sul. E-mail: mauricio@labgraos.com.br
Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos - LABGRÃOS

MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de arroz utilizada para a realização do experimento foi a cultivar Puitá da safra 2016. A mesma foi transportada para o Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS), do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, da Universidade Federal de Pelotas. Na sequência os grãos foram acondicionados em sacos de ráfia até a realização dos experimentos.

O ozônio foi obtido a partir de um gerador tipo corona acoplado em um cilindro de gás oxigênio industrial, a concentração de gás O₂ utilizada foi de 4 mg L⁻¹, este valor foi assumido como a concentração de O₃ que chega até o reator, onde foi realizado a etapa de encharcamento. A concentração do gás foi mantida em todos os tratamentos, variando somente o tempo de exposição, que foi de 0 (controle), 1h, 2h e 15min e 4h e 30min. Decorrido o tempo de aplicação de ozônio, o gás foi desligado e os grãos foram mantidos no encharcamento até completar as 4h e 30min, tempo estipulado após curva de hidratação do arroz para a absorção de aproximadamente 30% de umidade.

Para o processo de parboilização foi utilizado 100 g de arroz e 300 mL de água destilada, o qual foi mantido em temperatura de 65 °C por 4h e 30min na etapa de encharcamento, após foi autoclavado por 10min a pressão de 0,5 kgf cm⁻², os grãos após esta etapa foram secos em estufa com circulação de ar até a umidade atingir 12%.

Os parâmetros de cor da água retirada após o processo de encharcamento foi mensurada utilizando o colorímetro Minolta (CR 300, Minolta Corporation, EUA) por diagrama tridimensional de cores (L-a-b) e expressa L* (luminosidade), a* (coordenada vermelho/verde) e b* (coordenada amarelo/azul). O valor total da diferença de cor (ΔE^*) das amostras foi calculado utilizando a Equação 1 e o ângulo Hue através da Equação 2.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0,5} \quad (1)$$

$$H^\circ = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (2)$$

Para avaliação de sólidos lixiviados coletou-se a água do encharcamento, que foi pesada em cápsulas de alumínio e após submetidas a desidratação em estufa durante 24 horas à 105 °C (BRAILE e CAVALCANTI, 1979). O potencial hidrogeniônico (pH) foi mensurado utilizando pHmetro de bancada Hanna modelo HI 2211-01. A determinação de fósforo na água foi determinada a partir da metodologia proposta pela ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 12772. Este é um método colorimétrico, que é baseado na medida da coloração desenvolvida pela reação do ácido molibdovanadofosfórico com o fosfato presente na amostra, a intensidade da coloração amarelada é proporcional a concentração de fosfato presente. Para o cálculo de fósforo foi utilizada a equação da reta ($y = 0,0576x + 0,0058$; $R^2 = 0,9998$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de cor instrumental da água de encharcamento do processo de parboilização do arroz com aplicação de ozônio estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de cor da água de encharcamento do processo de parboilização do arroz com aplicação de ozônio

	L*	a*	b*	Ângulo Hue (°)	ΔE^*
Controle	88,87 ± 1,24 ^d	-2,83 ± 0,21 ^b	4,11 ± 0,15 ^a	55,45 ± 1,75 ^a	-
Água 4h e 30min	95,27 ± 0,15 ^a	-1,98 ± 0,18 ^a	-1,30 ± 0,04 ^c	33,30 ± 2,24 ^c	8,42 ± 0,13 ^a
Água 2h e 15min	94,77 ± 0,20 ^b	-2,09 ± 0,34 ^a	-2,20 ± 0,15 ^d	46,56 ± 2,74 ^b	8,67 ± 0,21 ^a

Água 1h de O₃ 93,09 ± 0,95^c -2,12 ± 0,10^a -0,43 ± 0,10^b 11,39 ± 2,85^d 6,23 ± 0,65^b

*Médias ± desvio padrão (para cinco repetições). Médias na mesma coluna com letras sobrescritas distintas são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

A aplicação de ozônio mostrou uma influência significativa nos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) ($p \leq 0,05$). O valor de luminosidade (L^*) aumentou ligeiramente com o aumento do tempo de tratamento ($p \leq 0,05$). A amostra controle apresentou ângulo Hue em torno de 55° tendendo ao amarelo âmbar. Este ângulo foi diminuindo com a redução do tempo de tratamento da amostra, tendendo ao laranja avermelhado. Na amostra com 1h de tratamento a redução foi mais acentuada, mostrando uma tonalidade avermelhada. Ocorrência de reações não-enzimáticas durante o processo pode ter contribuído para a maior tonalidade vermelha.

Os valores da diferença de cor total (ΔE^*) das amostras estão associados aos valores do parâmetro Δb^* , e isto corrobora com os valores de Hue. Os resultados constataram baixas diferenças de cor, no entanto, essa diferença pode estar atribuída a degradação/oxidação dos grupos cromóforos presentes no efluente (SILVA et al., 2011). Apesar de não alterar as propriedades funcionais das amostras, a cor é um importante atributo que deve ser considerado, dependendo da aplicação a qual se destina o produto final (OLI et al., 2016). Tabela 2 apresenta os resultados de sólidos lixiviados, pH e fósforo da água de encharcamento do processo de parboilização do arroz com aplicação de ozônio.

Tabela 2. Sólidos lixiviados, pH e fósforo da água de encharcamento do processo de parboilização do arroz com aplicação de ozônio.

	Fósforo (mg/L)	Sólidos lixiviados (%)	pH
Controle	27,75 ± 0,003 ^b	0,0612 ± 0,01 ^b	6,82
Água 4h e 30min	47,1 ± 0,002 ^a	0,118 ± 0,002 ^a	4,93
Água 2h e 15min	18,49 ± 0,002 ^d	0,0522 ± 0,005 ^b	5,42
Água 1h	26,59 ± 0,002 ^c	0,0513 ± 0,02 ^b	6,08

*Médias ± desvio padrão (para cinco repetições). Médias na mesma coluna com letras sobrescritas distintas são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

O teor de fósforo e sólidos lixiviados aumentou significativamente no tratamento com 4h e 30min de aplicação de ozônio em relação ao controle, isso pode ter ocorrido devido a maior evaporação de água na etapa de encharcamento, onde foi coletado aproximadamente metade da água, em relação aos demais tratamentos.

Já o tratamento com 2h e 15min de ozonização promoveu uma redução de cerca de 34% do fósforo, quando comparado ao controle. Essa redução pode se dar pelo efeito do ozônio sobre as enzimas, ocasionando a oxidação de proteínas. O ozônio ataca também grupos sulfidril de enzimas, ocasionando o colapso da atividade enzimática (SILVA et al., 2011), com a inativação das enzimas, diminui a ação de fitases na liberação de fósforo, diminuindo então a concentração desse elemento na água de encharcamento.

Os tratamentos com ozônio durante 2h e 15min e 1h, apresentaram uma redução dos sólidos lixiviados quando comparados com o controle. A ozonização pode promover certa redução no teor de carbono orgânico total (MAHMOUD e FREIRE, 2007) e atua também sobre as proteínas (SILVA et al., 2011) promovendo a desnaturação e tornando-as mais insolúveis, dificultando assim a migração para a água de parboilização, segundo Martins (2015) aproximadamente 7% dos sólidos lixiviados são proteínas. A ozonização ainda apresenta outras vantagens como a diminuição da demanda química de oxigênio (DQO), aumenta a biodegradabilidade, ou seja, a transformação/oxidação dos poluentes a produtos mais

facilmente metabolizados pelos micro-organismos (MAHMOUD e FREIRE, 2007), além de ser eficaz na inativação de bactérias patogênicas, fungos, protozoários (SILVA et al., 2011).

Segundo a legislação do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) o pH do efluente para ser lançado nos corpos receptores devem estar entre 5 e 9, no entanto a água tratada com 4h e 30 min, não atendeu as recomendações, ficando com pH abaixo do recomendado pela legislação, os demais tratamentos ficaram dentro do estipulado. No entanto, ocorreu uma redução do pH quando comparado com o controle, isso pode ser atribuído, devido que, o ozônio em meio aquoso reage com o ânion hidroxila (OH^-), sendo que a reação entre O_3 e OH^- desencadeia uma série de reações radiculares que levam à formação de radicais hidroxila e liberação de hidrogênio (H^+) na fase de iniciação ($\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+$) propagação ($\text{HO}_3 \leftrightarrow \text{O}_3^- + \text{H}^+$) (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que a ozonização na etapa de encharcamento pode ser uma técnica promissora, em razão que, apresentou redução no teor de fósforo e coloração da água residual, contribuindo com a preservação ambiental, por eutrofização de rios e contaminação microbiológica, devido o alto potencial oxidante do ozônio.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, FAPERGS, Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia, Polo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul e EMBRAPA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. Água - determinação de fósforo, NBR 12772, p. 9, 1992.
- AMATO, G. W.; ELIAS, M. C. **Parboilização do arroz**. Ed. Ricardo Lenz, Porto Alegre, 2005. 160p.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias**. São Paulo: CETESB, 1979. p. 764.
- FARIA, O. L. V. et al. Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em bateladas equencial (RBS). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 2, p. 309-317, 2006.
- KORRES, N. E. et al. Temperature and drought impacts on rice production: An agronomic perspective regarding short- and long-term adaptation measures. **Water Resources and Rural Development**, v. 9, p. 12–27, 2016.
- MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. New methods for enhancing ozone efficiency on contaminated water treatment, **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.
- MARTINS, G. S. Avaliação da eficiência da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de beneficiamento de arroz da cidade de Meleiro no sul de Santa Catarina.
- MUKHERJEE, C. et al. Parboiled rice effluent: A wastewater niche for microalgae and cyanobacteria with growth coupled to comprehensive remediation and phosphorus biofertilization, **Algal Research**, v. 19, p. 225–236, 2016.
- SARANGAPANI, C. et al. Effect of low-pressure plasma on physicochemical and functional properties of parboiled rice flour. **LWT - Food Science and Technology**, v. 69, p. 482-489, 2016.
- SILVA, S. B. et al. Potential use of ozone in the food processing. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, n. 2, p. 659-682, 2011.
- OLI, P.; WARD, R.; ADHIKARI B.; TORLEY P. Colour change in rice during hydration: Effect of hull and bran layers. **Journal of Food Engineering**, v.173, p.49-58, 2016.