UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

APROVEITAMENTO DA CASCA DE ARROZ PARA PRODUÇÃO DE XILITOL E SÍLICA XEROGEL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Magale Karine Diel Rambo

Santa Maria, RS, Brasil
2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

APROVEITAMENTO DA CASCA DE ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE XILITOL E SÍLICA XEROGEL

por

Magale Karine Diel Rambo

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa
de Pós-Graduação em Química. Área de Concentração em
Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins

Santa Maria, RS, Brasil
2009

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

APROVEITAMENTO DA CASCA DE ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE XILITOL E SÍLICA XEROGEL

elaborada por

Magale Karine Diel Rambo

como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof.Tit.Dr. Ayrton Figueiredo Martins
(Presidente/Orientador)

Djalma Dias da Silveira, Dr. (UFSM)

André de Lima Cardoso, Dr. (UERGS)

Santa Maria, 01 de dezembro de 2009.

Dedico esta dissertação aos meus queridos

pais, Nelson e Iria,

e à minha irmã

Michele.

AGRADECIMENTOS

A Deus que, de várias formas, abre caminhos para novas descobertas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, financiador deste trabalho.

Ao Prof. Ayrton pela capacidade de nos estimular a enfrentar novos desafios dia após dia, proporcionando nosso crescimento profissional e intelectual; obrigado pela oportunidade e pelos incentivos.

Ao Prof. Djalma Dias da Silveira pela participação na banca examinadora e valiosas sugestões.

Ao André de Lima Cardoso por toda a co-orientação e ajuda prestada no desenvolver do trabalho, como também pela participação na banca examinadora e valiosas sugestões.

Aos demais professores que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais e à minha irmã pelo estímulo e apoio incondicional e por fazerem da nossa família um verdadeiro lar, transmitindo toda experiência, incentivo e amor.

Ao meu namorado Cleber Batista, pelo companheirismo, amizade e compreensão. Obrigado por tudo.

Aos meus amigos de todas as horas, Daiane, Tiele e André. Sem palavras para agradecer todo o apoio.

Aos amigos e colegas do LATER: Daiane, Tiele, Paulo, André, Carla Frank, Carla Brenner, Daniel, Danielle, Luciane, Marcelo, Franciele e Tibiriçá pelo convívio, incentivo e apoio durante a realização desta dissertação. Em especial, à Carla Brenner pelas análises feitas.

Ao Grupo de Pesquisa Si na Agricultura da Universidade Federal de Uberlândia, pela contribuição e colaboração neste trabalho.

Ao Grupo de Pesquisa do LAPEMI da Universidade Federal de Santa Maria, principalmente, ao Professor Sydney Hartz, pela colaboração direta na execução deste trabalho e, também, pela participação na banca examinadora de qualificação.

Ao Ademir e Valéria da secretaria do PPGQ pela atenção dispensada.

Aos demais familiares pelo apoio e apreço.

“A vida do homem é como um jogo de dados;
se você não consegue a jogada que esperava,
pode mostrar sua habilidade
tirando o máximo da jogada que conseguiu”.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

APROVEITAMENTO DA CASCA DE ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE XILITOL E SÍLICA XEROGEL

AUTORA: MAGALE KARINE DIEL RAMBO
ORIENTADOR: AYRTON FIGUEIREDO MARTINS
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 01 de dezembro de 2009.

A geração de materiais residuais e o seu descarte no ambiente têm sido motivo de grande preocupação, tanto ambiental quanto econômica. O aproveitamento destas matérias-primas residuais renováveis, não apenas para a produção de energia e calor, mas também para a geração de produtos tecnológicos, tornou-se uma prioridade. Neste trabalho, investigaram-se processos físico-químicos e fermentativos para o aproveitamento do resíduo agroindustrial casca de arroz (CA). A casca, resultante do beneficiamento do arroz, tem sido utilizada, ainda que incipientemente, na produção de calor para secagem de grãos e produção de energia elétrica. Em consequência deste processo, tem-se a formação de cinza da casca de arroz (CCA), muito rica em sílica (SiO_2), apresentando grande potencial como futura matéria-prima industrial. A CCA micronizada, obtida a partir do processo de micromoagem, foi utilizada na obtenção de três tipos de sílicas xerogéis, que foram testadas como aditivos para o cultivo de arroz. Os bons resultados alcançados demonstram a viabilidade do aproveitamento da sílica xerogel em substituição a derivados agroquímicos. A influência dos parâmetros de processo (pH, tempo, concentração) foi determinada por meio de metodologia de superfície de resposta (RSM). Os rendimentos máximos de produção das sílicas xerogéis base sódio, potássio e cálcio foram de 98%, 95% e 75%, respectivamente. As sílicas produzidas foram caracterizadas e analisadas por meio de técnicas de fluorescência e difração de raios-X (XRF, XRD), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), distribuição do tamanho de partículas segundo a técnica de difratometria a laser, área de superfície específica pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e determinação de metais pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A produção de xilose foi estudada por meio de hidrólise ácida à pressão da CA. A xilose, por sua vez, foi convertida em xilitol por meio de processo fermentativo. Os parâmetros de processo, temperatura e tempo reacional, foram ajustados por meio de RSM. As fermentações foram feitas com auxílio das leveduras das espécies *Candida guilliermondii e Candida tropicalis*, com rendimentos máximos de 40% e 8%, respectivamente. Avaliou-se a influência de diversos tipos de pré-tratamento da amostra, evidenciando-se rendimentos de 66% e 64%, respectivamente, quando a CA foi tratada com solução de peróxido de hidrogênio e com solução de hidróxido de amônio. Quando se utiliza pré-tratamento físico (ultra-som), rendimento de até 62% pode ser obtido. A influência da variação da concentração de ácido e do pH do hidrolisado sobre o rendimento também foi avaliada. Comprovou-se, ainda, que o tempo de contato e a quantidade de carvão ativado adicionado ao hidrolisado, exercem grande influência sobre o rendimento. Os produtos obtidos - xilose e xilitol - foram identificados e quantificados por cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas ($LC-MS^2$) com ionização eletrospray, no modo positivo. Os resultados do modelo de superfície de resposta de segunda ordem, aplicado tanto ao processo de obtenção de sílicas xerogéis como ao de produção de xilitol, foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA). A eficiência dos processos estudados demonstra que estes podem constituir interessante alternativa para o aproveitamento da biomassa residual CA, com apreciável potencial econômico e positiva repercussão ambiental.

Palavras-chave: casca de arroz; cinza da casca de arroz; sílica xerogel; xilose; xilitol; metodologia de superfície de resposta.

ABSTRACT

Master Dissertation
Post-Graduation Course in Chemistry
Federal University of Santa Maria

USE OF RICE HUSKS FOR THE PRODUCTION OF XYLITOL AND SILICA XEROGEL

AUTHOR: MAGALE KARINE DIEL RAMBO
ADVISER: AYRTON FIGUEIREDO MARTINS
Date and Place: Santa Maria, December 1st, 2009.

The generation of residual materials and its unavoidable disposal in the environment has been a reason of great concern, not only environmentally but also economically. The use of these renewable residual feedstocks, not only for the production of heat and energy, but also for the generation of technological products, has become a priority. In this study, it was investigated the physico-chemical and fermentative processes for the good use of the agro-industrial residue rice husks. The husks, resulting from the rice processing, has been also used, even incipiently, for the generation of heat to dry grains and electrical energy. As a result of this process, rice husk ash (RHA) is available, very rich in silica (sílica), representing a potential future source of industrial raw material. Micronized RHA, obtained from micro grinding process, was used to produce three types of silica xerogels, which were tested as additives for rice cultivation. The good results demonstrated the feasibility of the use of the xerogel silicas in substitution of agrochemical products. The influence of the process parameters (pH, time, concentration) was determined by means of the response surface methodology (RSM). The maximum production yields of sodium, potassium and calcium silica xerogels were 98%, 95% and 75%, respectively. The silica produced was characterized and analyzed by the following techniques: X-ray fluorescence and X-ray diffractometry (XRF, XRD), Fourier-transform infrared spectrometry (FTIR), scanning electronic microscopy (SEM), particle size distribution determined by laser diffraction, specific surface area by BET method (Brunauer, Emmett e Teller), and determination of metals by inductively coupled plasma emission optical spectrometry (ICP-OES). The production of xylose was studied by acid hydrolysis of rice husk, under pressure, in autoclave. Then, the xylose was converted into xylitol by fermentation. The process parameters, temperature and reaction time, were adjusted by RSM. Fermentations were performed using the yeast species *Candida guilliermondii and Candida tropicalis*, with maximum yields of 40% and 8%, respectively. The influence of various types of pretreatment of the sample was evaluated, demonstrating the potential yields of 66% and 64%, respectively, when the husk was treated with hydrogen peroxide and ammonium hydroxide solutions. When using physical pretreatment (ultrasound), yields up to 62% can be obtained. The influence of the variation of acid concentration and pH of the hydrolyzate on the yields was also evaluated. The contact time and amount of activated carbon added to the hydrolyzate exerts great influence on the process yield. The products obtained - xylose and xylitol - were identified and quantified by liquid chromatography coupled to mass spectrometer (LC-MS/MS) with electrospray ionization in positive mode. Results of the second order RSM applied to obtain silica xerogel as well as xylitol were evaluated by analysis of variance (ANOVA). The efficiency of the processes studied here shows that they may be interesting alternatives of use of biomass residue rice husk, with considerable economic potential and positive environmental impact.

Keywords: rice husks; rice husks ash; xerogel silica; xylose; xylitol; response surface methodology.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da cinza da casca de arroz. 29
Tabela 2 - Comparação entre o fator de rendimento em xilitol e eficiência do processo..... ..37
Tabela 3 - Caracterização química da amostra de terra do Latossolo Vermelho. 53
Tabela 4 - Caracterização física da amostra de terra do Latossolo Vermelho. 53
Tabela 5 - Análise imediata, da biomassa casca de arroz. 59
Tabela 6 - Análise por fluorescência de raios-X. 61
Tabela 7 - Concentração de metais determinados por espectrometria ótica. 63
Tabela 8 - Resultados comparativos de área superficial específica, volume de poros e área específica de poros..... 67
Tabela 9 - Caracterização química das fontes de Si utilizadas no experimento..... 70
Tabela 10 - Planejamento para a obtenção de sílica base sódio e as respostas obtidas. 71
Tabela 11 – Parâmetros da análise de variância para obtenção de sílica base sódio..... 74
Tabela 12 - Resultados do planejamento estrela para obtenção de sílica base potássio..... 76
Tabela 13 – Parâmetros da análise de variância para obtenção de sílica base potássio..... 78
Tabela 14 - Resultados do planejamento para a obtenção de sílica base cálcio..... 78
Tabela 15 - Parâmetros da análise de variância para obtenção de sílica base cálcio..... 80
Tabela 16 - Si disponível em amostras de solo; na parte aérea (talo + folhas); Si acumulado nas plantas de arroz; matéria seca das plantas e produção de grãos de arroz..... 82
Tabela 17 - Planejamento para obtenção de xilitol por *C. tropicalis* e *C. guilliermondii.* 83
Tabela 18 - Análise de variância do modelo predito por *C. guilliermondii e C. tropicalis.*..... 86
Tabela 19. Comparação dos processos estudados neste trabalho..... 96
Tabela 20. Balanço aproximado da produção de xilitol a partir da casca de arroz. 97
Tabela 21. Balanço aproximado da produção de sílica xerogel a partir da cinza de casca de arroz micronizada. 98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da celulose 21
Figura 2 - Açúcares que compõe a hemicelulose. 22
Figura 3 - Representação esquemática de uma xilana. 23
Figura 4 - Estrutura proposta para lignina. 24
Figura 5 - Esquema do pré-tratamento sobre o material lignocelulósico 25
Figura 6 - Estrutura da sílica com grupos silanóis e siloxanos..... 31
Figura 7 - Estruturas da sílica amorfa e cristalina. 33
Figura 8 - Estrutura do xilitol. 36
Figura 9 - Representação esquemática do metabolismo da xilose 39
Figura 10 - Arranjo central, composto, para dois fatores..... 42
Figura 11 - Fluxograma do trabalho proposto. 43
Figura 12 - Amostra de casca de arroz utilizada nos processos. 45
Figura 13 - Cinza de casca de arroz residual utilizada na obtenção das sílicas xerogéis..... 46
Figura 14 - Fluxograma da extração das sílicas da cinza de casca de arroz micronizada..... 49
Figura 15 - Ilustração do sistema reacional. 51
Figura 16 - Esquema da preparação da sílica base cálcio. 52
Figura 17 - Ensaios das aplicações das sílicas no solo. 53
Figura 18 - Ensaios das aplicações das sílicas xerogéis no solo. 54
Figura 19 - Processo fermentativo. 57
Figura 20 - Difratograma da cinza de casca de arroz..... 62
Figura 21 - Difratograma das sílicas xerogéis. 62
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura..... 64
Figura 23 - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao VI. 65
Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio..... 67

Figura 25 - Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier. 68
Figura 26 - Distribuição granulométrica por difratometria a laser. 69
Figura 27 - Superfície de resposta para a produção de sílica base sódio 72
Figura 28 - Modelo de regressão dos valores observados *vs.* os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência da extração de sílica base sódio. 74
Figura 29 - Diagrama de Pareto para o processo de extração de sílica solúvel base sódio. 75
Figura 30 - Superfície de resposta para a produção de sílica base potássio. 76
Figura 31 - Diagrama de Pareto para o processo de obtenção de sílica base potássio. 77
Figura 32 - Modelo de regressão dos valores observados *vs.* os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência de extração de sílica. 77
Figura 33 - Superfície de resposta para a produção de sílica base cálcio. 79
Figura 34 - Diagrama de Pareto do planejamento composto central 2^3 montado para processo de extração de sílica. Q: modelo quadrático e L: modelo linear. 79
Figura 35 – Variação do percentual da extração de sílica em função do tipo de ácido 81
Figura 36 - Superfície de resposta para o modelo quadrático da produção de xilitol..... 85
Figura 37 - Diagrama de Pareto do planejamento composto central 2^3 montado para processo de obtenção de xilitol. (A) *C. tropicalis* e (B) *C. guilliermondii*. 85
Figura 38 - Avaliação do teor de xilose no hidrolisado. 87
Figura 39 - Avaliação da influência da concentração do ácido no processo de hidrólise..... 88
Figura 40 - Influência do tratamento do hidrolisado na produção de xilitol. 89
Figura 41 - Avaliação da influência do pH do hidrolisado na fermentação..... 91
Figura 42 - Rendimento de xilitol após pré-tratamento da matéria-prima com H_2O_2. 92
Figura 43. Rendimento de xilitol após pré-tratamento com solução de amônia. 93
Figura 44. Rendimento de xilitol após pré-tratamento com ultra-som. 93
Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura da casca de arroz..... 95
Figura 46. Curva analítica da determinação de xilitol por LC-MS/MS 99
Figura 47. Cromatogramas no tempo de retenção característico do xilitol..... 99
Figura 48. Curva analítica da determinação de xilose por LC-MS/MS..... 100
Figura 49. Cromatogramas no tempo de retenção característico da xilose. 100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- CCA: Cinza da casca de arroz;
- CA: Casca de arroz;
- Si: Silício;
- RSM: *Response surface methodology* (metodologia de superfície de resposta);
- CCD: *Central Composite Design* (planejamento composto central);
- ŋ: Eficiência do processo;
- ANOVA: Análise de variância;
- x_1 e x_2: Variáveis de primeira ordem na equação quadrática;
- x_1^2 e x_2^2: Variáveis de segunda ordem na equação quadrática;
- n: Número de experimentos no ponto central;
- K: Número de variáveis do planejamento;
- β: Coeficientes das variáveis estudadas;
- *p*: Probabilidade;
- PIB: Produto Interno Bruto;
- IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
- ICMS: Imposto para Circulação de Mercadorias e Serviços;
- NADH: *Nicotinamide adenine dinucleotide;*
- LC-MS/MS: *Liquid chromatography with tandem mass spectrometry*;
- ESI: *Electrospray ionization*;
- LQ: limite de quantificação;
- LD: limite de detecção;
- SEM: *Scanning Electron Microscopy;*
- BET: *Brunauer, Emmet e Teller*;
- FTIR:*Fourier Transform Infrared*;
- ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*;

- XRF: *X-Ray Fluorescence*;
- UFSM: Universidade Federal de Santa Maria;
- LATER: Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos;
- LMMM: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos;
- LME: Laboratório de Microscopia Eletrônica;
- LAQIA: Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais;
- LQESS: Laboratório de Química do Estado Sólido e Superfícies;
- LAPEMI: Laboratório de Análises Micológicas;
- LAMIC: Laboratório de Análises Micotoxicológicas;
- HUSM: Hospital Universitário de Santa Maria.

LISTA DE APÊNDICES

Quadro 1. Resultados da aplicação da sílica no cultivo do arroz.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 17
1.1 OBJETIVOS 19
2.1 Resíduos lignocelulósicos 20
2.2 Casca de arroz..... 28
2.3 Cinza da casca de arroz 29
2.4 Sílica..... 30
2.5 Tecnologias de conversão de biomassa..... 35
2.5.1 Processos fermentativos 35
2.5.2 Processos físico-químicos.....39
2.6 Planejamento e otimização de experimentos..... 40
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....43
3.1 Materiais 44
3.1.1 Aparelhos e acessórios 44
3.2 Características das Matérias-Primas 45
3.2.1 Casca de arroz.....45
3.2.2 Cinza da casca de arroz micronizada 45
3.3 Técnicas de Caracterização das amostras..... 46
3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X 46
3.3.2 Difração de raios-X 47
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura 47
3.3.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....47
3.3.5 Área superficial BET.....48
3.3.6 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier.....48
3.3.7 Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas seqüencial 48
3.3.8 Espectrofotometria 49
3.3.9 Distribuição do tamanho de partículas 49

3.4 Sílicas xerogéis 49
3.4.1 Preparação das sílicas xerogéis base sódio e base potássio 49
3.4.2 Preparação da sílica base cálcio 51
3.4.3 Rendimento em sílica (eficiência do processo) 52
3.4.4 Efeito das sílicas no cultivo do arroz 52
3.5 Processos de aproveitamento da casca de arroz 54
3.5.1 Pré-tratamento da casca de arroz 54
3.5.2 Processo físico-químico 55
3.5.3 Processo Fermentativo 56
3.6 Análise Estatística 58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 59
4.1 Caracterização da biomassa 59
4.1.1 Análise imediata da casca de arroz 59
4.1.2 Umidade da cinza de casca de arroz 59
4.2 Caracterização dos produtos obtidos 60
4.2.1 Determinações analíticas por Fluorescência de raios-X 60
4.2.2 Difração de Raios-X 61
4.2.3 Determinação por espectrometria ótica 63
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura 63
4.2.5 Isoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller) 65
4.2.6 Determinação da funcionalização por espectroscopia de infravermelho 67
4.2.7 Difratometria a laser 68
4.2.8 Espectrofotometria 69
4.3 Sílica xerogel 70
4.3.1 Sílica base sódio 70
4.3.2 Sílica base potássio 75
4.3.3 Sílica base Cálcio 78
4.3.4 Efeito do ácido e da concentração na obtenção de sílicas xerogéis 80
4.3.5 Efeito das sílicas xerogéis no solo 81
4.4.1 Obtenção de xilitol por diferentes espécies de *Candida* 83
4.4.2 Teor de xilose 86
4.4.3 Avaliação dos tratamentos do hidrolisado 87
4.4.4 Avaliação dos pré-tratamentos da casca de arroz 91
4.4.5 Caracterização da casca de arroz submetida a diferentes tratamentos 94

4.5 Estudo comparativo dos procedimentos utilizados 95
4.6 Valor agregado dos produtos 97
4.7 Determinações analíticas 98
4.7.1 Determinação de Xilitol por LC-MS/MS 98
4.7.2 Determinação de Xilose por LC-MS/MS 99
5. CONCLUSÕES 101
6. PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS 104
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 105
8. APÊNDICES 114
APÊNDICE A - Resultados da aplicação da sílica no cultivo do arroz 114

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o uso excessivo de combustíveis de origem fóssil, no mundo inteiro, fez com que fontes sustentáveis passassem a ser observadas como as mais prováveis alternativas para o suprimento de energia e insumos para as atividades humanas dos nossos dias. Por outro lado, resíduos de biomassa necessitam destinação adequada, pois, além de criarem potenciais problemas ambientais, representam perdas de matéria-prima e energia, exigindo, por vezes, investimentos significativos em tratamento para controlar a poluição.

Há, com isso, pois, necessidade de aproveitamento destas fontes renováveis (biomassa residual) para geração de produtos tecnológicos, no interesse de vários segmentos da sociedade. No Brasil, como no resto do mundo, os recursos agroflorestais e agroindustrias são os mais prováveis substitutos para os derivados do petróleo de amplo uso industrial e nos transportes.

No Brasil são produzidas cerca de $21x10^{9}$ toneladas de biomassa por ano, o que significa que somente 1% da biomassa produzida anualmente seria necessária para substituir o petróleo, sendo que isto, de maneira alguma, viria a afetar a produção de alimentos ou a significar algum tipo de agressão ao meio ambiente (Schuchardt; Ribeiro, 2001).

Diversos resíduos de natureza lignocelulósica estão disponíveis; se bem aproveitados, podem gerar energia, potência e insumos químicos com maior valor agregado. O excedente da indústria de arroz, como a palha e as cascas, que não são queimadas para a obtenção de energia, constituem um problema ambiental e, ao mesmo tempo, desperdício de insumos renováveis.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil produz aproximadamente 13 milhões de toneladas de arroz anualmente, sendo o estado do Rio Grande do Sul (RS) o maior produtor nacional. Considerando a grande disponibilidade deste tipo de matéria-prima no estado, a custo muito baixo, este resíduo agroindustrial é uma opção bastante atraente.

Assim, pois, este grande volume de arroz produzido no RS gera uma enorme quantidade de rejeitos na forma de cascas, resultantes do beneficiamento desse produto. As cascas correspondem à aproximadamente 20% do peso das sementes secas, o que faz com que a quantidade produzida atinja milhões de toneladas (Foletto et al., 2005). Este resíduo agrícola, de difícil degradação, se não for descartado ou aproveitado devidamente, constitui fonte de poluição e de contaminação ambiental; além disso, pode afetar diretamente a saúde da população, tornando-se grave problema nas regiões produtoras (Armesto et al., 2002).

Neste contexto, o aproveitamento de tal rejeito tem se revelado uma possível alternativa econômica, com possibilidade de geração adicional de um leque de bioprodutos de apreciável valor agregado.

Portanto, tecnologias de conversão de biomassa têm sido investigadas (Kamm; Kamm, 2004; Sadhukha, 2007), em especial, processos termoquímicos, baseados na combustão da casca para geração de calor e energia, obtendo-se cinzas residuais, que têm despertado o interesse de vários segmentos da sociedade. Nos processos físico-químicos (Schuchardt; Ribeiro, 2001), faz-se uma separação seletiva da CA para posterior utilização em processos fermentativos, onde micro-organismos transformam este resíduo em produtos de interesse industrial.

Ademais, a utilização desse rejeito - CA - na produção de materiais tecnológicos e uso industrial, têm-se mostrado uma proposta bastante promissora, devido ao fato da CCA conter alto teor de sílica, e, a CA, grande porcentagem de açúcares. No entanto, em âmbito mundial, os investimentos neste sentido não podem ser considerados como significativos.

Estudos relativos à produção de produtos derivados da CA, com maior valor agregado, são escassos e, praticamente, não existem ainda projetos de exploração desta matéria-prima em larga escala. Dentro deste contexto, as tecnologias que compõem os processos de biorrefinarias, empregadas no aproveitamento de resíduos, tornam-se cada vez mais importantes em virtude das grandes quantidades de biomassas residuais produzidas anualmente.

Vê-se, portanto, que há oportunidades e razões suficientes para investir-se na pesquisa e no desenvolvimento de tecnologias que aproveitem resíduos desta natureza, cuja destinação final, por vezes, é também bastante problemática.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi o de investigar processos de aproveitamento da CA, residual do processo de beneficiamento, por meio de processos físico-químicos (hidrólise ácida) e fermentativo, contribuindo, paralelamente, para a mitigação do crescente problema ambiental decorrente da disposição irregular de resíduos agroindustriais do estado do RS.

Os objetivos específicos visados foram os seguintes:

- desenvolver processo de produção de sílica xerogel solúvel, com menor número de etapas e menor consumo de insumos básicos (redução de custo);
- avaliar o efeito da aplicação de sílicas xerogéis no rendimento de grãos e no controle de doenças no ecossistema de terras altas ou sequeiro, com auxílio de grupo de pesquisa da área de cultivo do arroz;
- estudar pré-tratamentos químicos e físicos da biomassa com vistas à obtenção de maior eficiência para os processos investigados;
- obter xilose por meio de hidrólise da CA, com auxílio de ácidos diluídos, sob as condições mais brandas possíveis;
- desenvolver bioconversão de xilose em xilitol por meio de leveduras das espécies *Candida guilliermondii* e *Candida tropicalis*;
- utilizar metodologia experimental de planejamento e de interpretação de resultados com auxílio de metodologia de superfície de resposta, com vistas à maior eficiência dos processos;
- desenvolver metodologia analítica eficiente para a determinação de xilitol e xilose em hidrolisados de CA.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

A produção brasileira chega a 13 Mt/a (milhões de toneladas por ano) de arroz fazendo com que o país ocupe o décimo lugar na lista dos produtores mundiais. O estado do RS, historicamente, é o maior produtor de arroz no Brasil. A lavoura de arroz irrigado no RS produz cerca de 5 Mt/a (1,1 Mt/a casca, 0,2 Mt cinza/a e 0,15 Mt/a sílica), sendo considerado estabilizador da safra nacional, responsável por cerca de 50% da produção brasileira (www.irga.rs.gov.br). Esta produção representa 3,1% do PIB (Produto Interno Bruto), gerando R$ 175 milhões em ICMS (Imposto para Circulação de Mercadorias e Serviços) e 250 mil empregos no estado. Esta condição leva o RS ao patamar dos maiores geradores de poluição com resíduos agrícolas pela deposição inadequada da casca do arroz no meio ambiente - em vista de tamanha e crescente produção.

O arroz é o segundo cereal mais produzido no mundo, superado apenas pelo trigo; é consumido por 2/3 da população mundial. A produção mundial do referido grão é de 590 Mt/a dos quais, 118 Mt/a constituem a casca residual e, 24 Mt/a de resíduo gerado como cinza. Deste resíduo, por sua vez, aproximadamente 18 Mt/a é sílica.

Após a colheita e a limpeza, o arroz é transportado para indústrias beneficiadoras onde é submetido a processo de descascamento, que consiste na separação da casca, do farelo e do grão. Estas cascas possuem baixo valor comercial, pois a sílica e as fibras não possuem valor nutritivo e por isso não são usados na alimentação humana ou animal (Amick, 1982) sendo, portanto, na maioria das vezes, descartadas a céu aberto.

2.1 Resíduos lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são os recursos orgânicos renováveis mais abundantes da terra e possuem imenso potencial de uso como matérias-prima em processos industriais

para a produção de alimentos, biocombustíveis, insumos químicos, enzimas, biofertilizantes e bens de consumo diversos (Tengerdy; Szakacs, 2003; Winkelhausen; Kusmanova, 1998). Esta biomassa inclui materiais oriundos das atividades de exploração agro-industrial e florestal, tais como palhas de arroz e trigo, sabugo de milho, casca de aveia, bagaço de cana-de-açúcar, aparas de eucalipto, entre outros.

Estes resíduos agrícolas, em geral, contêm cerca de 40 a 60% de celulose, 20 a 40% de hemicelulose e 15 a 25% de lignina (Sun; Cheng, 2002).

A celulose é o constituinte normalmente encontrado em maior abundância nas biomassas. É a substância formadora da estrutura esquelética da planta, consistindo em um polímero (Figura 1) formado por unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$) conectadas através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio (ligação denominada β-glicosídica). As cadeias de celulose agregam-se formando fibrilas e apresentam ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila intra e intercadeias, resultando na cristalinidade da celulose (Fengel; Wegener, 1989). Muitas vezes a região cristalina da celulose impede uma hidrólise significativa devido às fortes ligações existentes entre as unidades de glicose. O que ocorre na maioria das vezes é uma hidrólise parcial, uma vez que a região amorfa, com uma estrutura desorganizada, é facilmente hidrolisada.

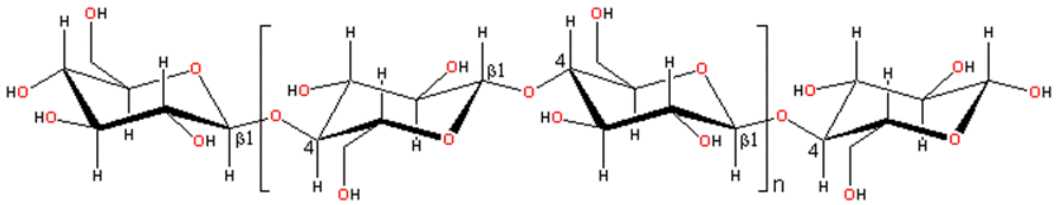


Figura 1 - Estrutura da celulose (Murphy; Mccarthy, 2005).

As hemiceluloses, por outro lado, são heteropolímeros de menor massa molecular compostas pelos açúcares glicose, manose e galactose (hexoses), e, em maior quantidade, xilose e arabinose (pentoses), podendo, ainda, apresentar quantidades variáveis de ácidos urônicos e grupos acetila, de acordo com a Figura 2.

Age como substância de reserva e de sustentação, servindo de conexão entre a lignina e a celulose (Perez et al., 2005). O grau de polimerização deste heteropolímero é geralmente inferior a 200 unidades (Fengel; Wegener, 1989). Por possuir massa molecular menor, a hemicelulose é muito mais solúvel que a celulose e é mais rapidamente hidrolisada (Jeffries,

1983), pois suas ligações glicosídicas quebram facilmente permitindo a utilização de seus açúcares, como a D-xilose, para a produção de produtos de interesse, como, por exemplo, o xilitol (Caralho, 2004; Santos et al., 2005a; Santos et al., 2005b) . Apresentam poder calorífico inferior ao da celulose porque possuem muitas moléculas de água em sua composição $[C_6(H_2O)_5]_n$) ou $[C_5(H_2O)_4]_n$.

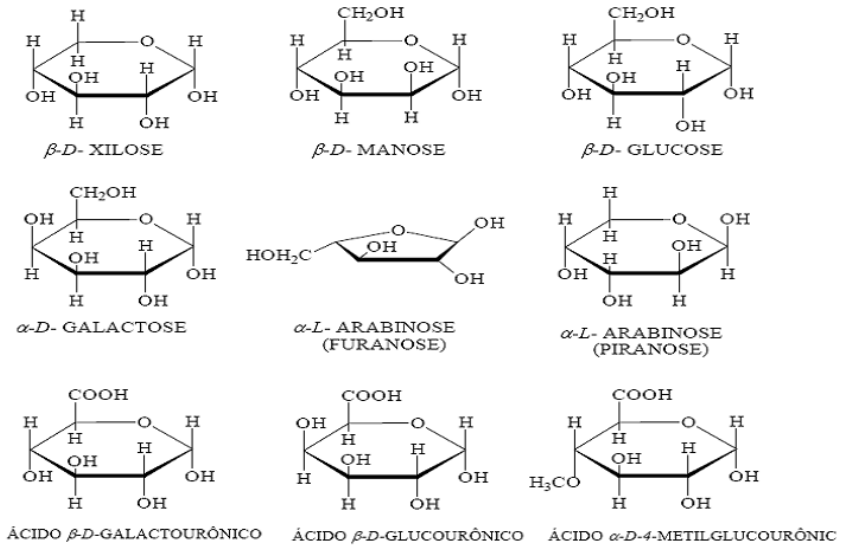


Figura 2 - Açúcares que compõe a hemicelulose (Fengel; Wegener, 1989).

As hemiceluloses se encontram na CA na proporção de 26% (Awafo; Chahal; Simpson, 1998). São classificadas de acordo com os sacarídeos presentes na cadeia principal do polímero: xilanas, mananas, glucanas, galactanas e pectinas. As glucanas, por exemplo, apresentam ligações β(1→4) manose e glicose e β(1→6) galactose. Já, as xilanas são homopolissacarídeos formados por moléculas de xilose, unidas através de ligações β(1→4). As xilanas contêm intervalos irregulares, o ácido 4-O-metilglucurônico unido às cadeias de xilose por ligações α(1→2), como pode ser observado na Figura 3 (Agarwal; Ralph, 1997).

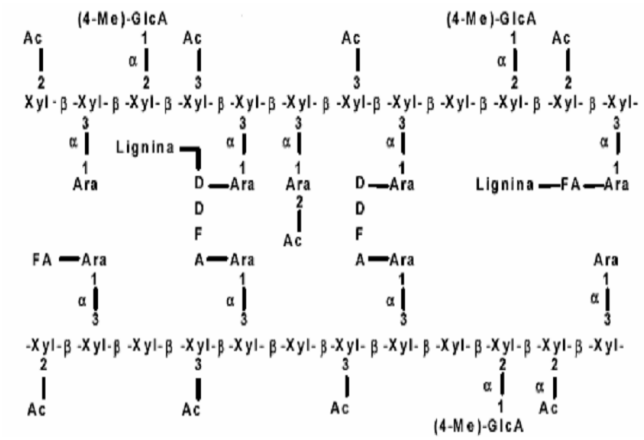


Figura 3 - Representação esquemática de uma xilana.

O principal componente encontrado nas hemiceluloses de resíduos agrícolas, como a palha e a CA são os polímeros de xilose (xilana) (Perez et al., 2005). Durante o pré-tratamento a fração hemicelulósica é a que inicialmente reage, e sendo que destas as xilanas são os polímeros mais facilmente extraídos (Sweett; Winandy, 1999).

Já a lignina é um polímero que atua como suporte nas paredes da célula, é insolúvel, apresentando peso molecular elevado e muitas ligações cruzadas, características de polímeros termorrígidos. Possui natureza química bem distinta dos carboidratos, sendo caracterizada por uma estrutura preponderantemente aromática. A lignina é formada basicamente por três alcoóis (Fengel; Wegener, 1989) o p-cumarílico, coniferílico e sinapílico que levam respectivamente a formação da p-hidroxifenila, da guaiacila e da siringila (Figura 4). A solubilidade da lignina em meio ácido, neutro ou alcalino depende, no entanto, dos precursores (p-coumaril, coniferil ou sinapil, ou então de uma combinação destes) da lignina (Grabber, 2005).

Atua como ligante das fibras de celulose, contribuindo para a resistência e rigidez do tecido da madeira. Muitos estudos já foram realizados sobre a lignina, mas, mesmo assim, vários pontos, relativos principalmente a sua estrutura, ainda permanecem em dúvida, pois suas propriedades físicas e químicas dependem da tecnologia de extração empregada (processo Kraft, processo alcalino, processo sulfito). Por exemplo, os lignosulfatos são hidrofílicos e as ligninas Kraft são hidrofóbicas (Van Dam; Gosselink, 2006).

A indústria começou a utilizar lignina em 1880, quando lignosulfonatos foram utilizados em curtimento de couro. A partir desse momento, a lignina passou a ter aplicações em produtos alimentícios, servindo como emulsificantes na alimentação animal e como

matéria-prima na produção de baunilha, que é amplamente utilizada como condimento em alimentos. Passou a ser utilizada ainda como componente de produtos de formulação farmacêutica e, também, como fragrância na indústria de perfumes. Os produtos derivados da lignina tendem a expandir-se, criando uma série de impactos em vários segmentos industriais (Lignin Institute, 2006).

Apesar das centenas de utilidades da lignina, a sua principal utilização na indústria do papel é como biocombustível para substituir os combustíveis fósseis na geração de calor ou energia.

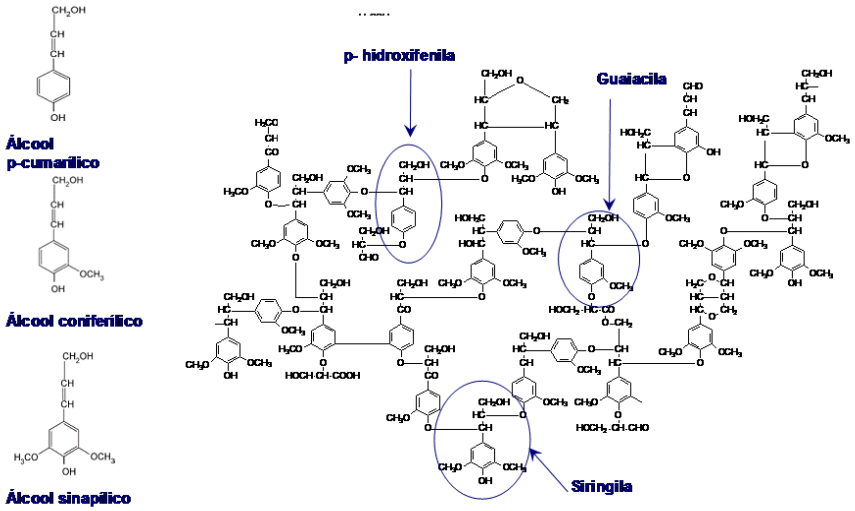


Figura 4 - Estrutura proposta para lignina (Fengel; Wegener, 1989).

Existem ainda, outros componentes que representam aproximadamente 2-4% da biomassa, que são os extrativos, que consistem de gorduras, gomas, alcalóides, resinas, óleos essenciais e outros constituintes citoplasmáticos; e os não extrativos, que incluem compostos como sílica, carbonatos e oxalatos, sendo comumente responsáveis por características como cor, sabor, resistência ao apodrecimento e propriedades abrasivas (Kuhad; Sing, 1993).

Os constituintes majoritários da biomassa geralmente encontram-se associados, dificultando assim o ataque de agentes químicos, enzimáticos ou microbianos, que não possuem a capacidade de assimilar agregados tão grandes.

Dessa maneira, utilizam-se processos físico-químicos, como por exemplo, a hidrólise ácida pressurizada, que promove a separação dessas frações. Ácidos tais como sulfúrico, clorídrico e acético são comumente empregados como catalisadores nestes processos,

hidrolisando preferencialmente a fração hemicelulósica, que é mais susceptível ao tratamento ácido, sendo que as frações de celulose e lignina permanecem inalteradas (Aguilar et al., 2002). O que ocorre é que o catalisador tem sua difusão facilitada dentro da cadeia polimérica da hemicelulose, por esta apresentar uma estrutura aberta aliada à sua estrutura heterogênea e baixo grau de polimerização, proporcionando um melhor rendimento em condições mais amenas e fazendo com que este constituinte da biomassa seja bastante atrativo para uso em processos fermentativos (Jeffries et al., 1983; Magge; Kosaric, 1985).

Já em condições mais drásticas, há favorecimento da hidrólise da celulose, pois esta necessita de temperaturas elevadas para romper suas ligações, uma vez que apresenta um alto grau de polimerização (Amick, 1982) e regiões cristalinas resistentes à hidrólise.

Diante da complexidade destes materiais se percebe a importância de se utilizar um pré-tratamento eficaz que possa causar o rompimento destas barreiras facilitando a hidrólise e conseqüentemente minimizando a degradação evitando assim a perda de açúcares. O esquema de um pré-tratamento desorganizando a biomassa original está representado na Figura 5.

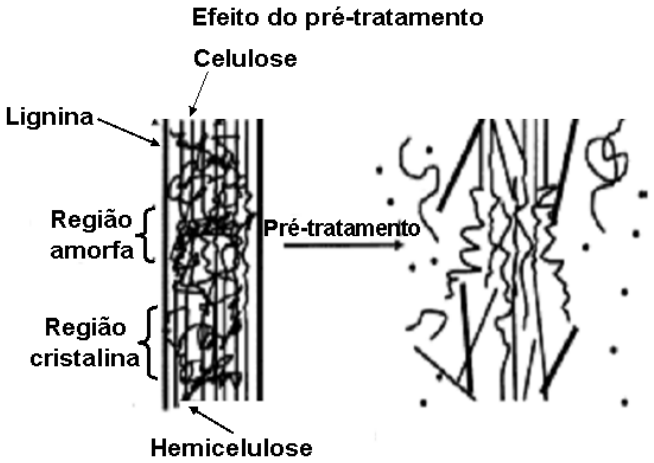


Figura 5 - Esquema do pré-tratamento sobre o material lignocelulósico
(Mosier et al., 2005).

O pré-tratamento é definido como um conjunto de procedimentos capaz de tornar os compostos accessíveis ao processo de transformação, através da quebra da lignina e do rompimento da estrutura cristalina da celulose. Um pré-tratamento é considerado eficaz se atender a diversos critérios, tais como: evitar a necessidade de reduzir o tamanho das partículas da biomassa, limitar a formação dos produtos da degradação que inibem o crescimento dos microrganismos fermentativos, preservar as pentoses (hemicelulose) e minimizar a demanda de energia (National Research Council, 1999; Campo et al., 2006).

A etapa do pré-tratamento é considerada uma das etapas do processo mais relevantes na conversão da biomassa em açúcares fermentescíveis, pois influencia nos custos das etapas anteriores e subseqüentes do processo. Por isso, esta etapa merece uma atenção diferenciada devido ao seu potencial de melhorar a eficiência e baixar o custo no processo de pesquisa e desenvolvimento (Campo et al., 2006).

Existem quatro categorias de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica: físico, químico, biológico ou uma combinação de todos esses, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim proposto (Kokta; Ahmed, 1992; Cápek Ménard et al., 1992).

Devido à heterogeneidade dos materiais lignocelulósicos, não é possível definir um único pré-tratamento como o melhor. A escolha dependerá, basicamente, da natureza do material que deverá ser tratado. Assim, o pré-tratamento químico e físico foram escolhidos como objeto de estudo para este trabalho.

2.1.1 Pré-tratamento químico e físico

O pré-tratamento químico geralmente utiliza agentes oxidantes, alcalinos ou uma combinação dos dois. Foram selecionados o alcalino e o oxidante como pré-tratamentos a serem discutidos e utilizados.

O pré-tratamento químico que utiliza agentes oxidantes, tal como o peróxido de hidrogênio, consiste na adição destes compostos oxidantes a biomassa. O objetivo é remover a lignina sem degradar a cadeia, dissolvendo os componentes da matriz lignocelulósica. Como a lignina está quimicamente ligada às hemiceluloses, uma degradação parcial desta fração pode ocorrer no processo de pré-tratamento. Portanto, como nosso interesse é a fração hemicelulósica, utilizam-se concentrações baixas de peróxido associadas a baixos tempos de contato, a fim de evitar a degradação dos açúcares.

Além disso, quando do uso de agentes oxidantes, há uma diminuição do grau de polimerização e cristalinidade da celulose associada com o inchaço da amostra, aumentando assim a porosidade do material e conseqüentemente facilitando a hidrólise.

Durante o pré-tratamento oxidativo várias reações podem ocorrer, tais como, substituição eletrofílica, deslocamento das cadeias laterais, clivagem das ligações alquil aril éter ou clivagem oxidativa de núcleos aromáticos da lignina (Hon; Shirashi, 2001). Em muitos casos, o oxidante utilizado não é seletivo e, portanto, há um alto risco de formação de inibidores, pois, como a lignina é oxidada, compostos aromáticos solúveis são formados.

A deslignificação é causada pelo íon hidroxila altamente reativo (HO^-), que é um produto de degradação do peróxido de hidrogênio. Este radical é responsável pela oxidação da estrutura da lignina, na qual ataca os grupos hidrofílicos, quebrando algumas ligações e, eventualmente, levando a dissolução da lignina (Sun et al., 2004). Portanto, de acordo com Gould (1984) a concentração de peróxido de hidrogênio deve ser de, pelo menos, 1% para se obter uma boa deslignificação.

No tratamento químico que utiliza solução alcalina as reações iniciais são as de solvatação e saponificação, ocorrendo degradação química e ionização dos grupos hidroxila, provocando um estado de inchaço da biomassa e tornando-a mais acessível para as enzimas e bactérias, facilitando a acessibilidade aos carboidratos.

Em altas concentrações alcalinas ocorre degradação e decomposição de polissacarídeos, o que é indesejável neste trabalho, uma vez que o objetivo é obter a xilose, açúcar encontrado na hemicelulose. Por isso utilizam-se concentrações baixas e intermediárias de álcalis (Hendriks; Zeeman, 2009).

O principal alvo do ataque químico na reação alcalina, provavelmente, seja a lignina. Mas boa parte da celulose também se degrada, liberando unidades de glicose que são as principais responsáveis pelo rompimento das ligações de hidrogênio proporcionando uma estrutura altamente aberta, facilitando assim o processo de hidrólise (Ramos; Nazhad; Saddler, 1993b).

Comparado aos pré-tratamentos ácidos, os processos alcalinos apresentam menor degradação de açúcares e alta eficiência (Cassini et al., 2006); a formação de derivados de furano são evitadas e muitos dos sais cáusticos utilizados podem ser recuperados (Darani; Zoghi, 2008).

Hendriks et al. (2009) compararam vários pré-tratamentos no processo de digestão da biomassa. Perceberam que, tanto o tratamento oxidativo como o alcalino, levaram a aumento da área superficial e a uma mais rápida solubilização da lignina. Os dois tratamentos tiveram um menor efeito na solubilização da hemicelulose, evitando, assim, a perda de açúcares fermentescíveis. A formação de inibidores, como o 5-hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural, não foi aumentada com os tratamentos, o que é um fator favorável ao processo de hidrólise.

Já, quando se trata de pré-tratamento físico (aqui: ultrassonicação), o rendimento não aumenta na mesma proporção que no tratamento químico. Como principais mudanças provocadas pelo uso de ultrassom, são relatadas na literatura a diminuição do grau de polimerização e um rápido aumento da área superficial da biomassa (Ramos et al., 1983; Koullas et al., 1992), devido ao fenômeno conhecido como cavitação acústica (Yiying et al.,

2009). Embora estes tratamentos sejam considerados, na maioria das vezes, ineficientes no aumento da digestibilidade da biomassa e apresentarem baixa capacidade para penetrar em materiais celulósicos, este será igualmente empregado na forma de banho ultra-sônico.

2.2 Casca de arroz

A CA atua como um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos. É composta basicamente de quatro camadas estruturais:

1) epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas;
2) esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada;
3) célula parênquima esponjosa;
4) epiderme interna.

Dentre as camadas, a sílica encontra-se mais concentrada na epiderme externa (Nakata; Suzuki, 1989), e uma pequena quantidade se encontra na camada interna. A sílica presente na casca está na forma amorfa e hidratada como sílica gel e se encontra ainda nos espaços do tecido epidérmico (Patel; Karera; Prasanna, 1987).

Em sua composição, a CA apresenta um teor de cinzas de 12%, e essas cinzas geralmente contêm 80-90% de sílica (sílica), 5% de K_2O, 4% de P_2O_5 e 1-2% de CaO e pequenas quantidades de Mg, Fe e Na (Armesto et al., 2002) e, o restante, são componentes orgânicos (Ahmed; Adam, 2007).

Apresenta um alto teor energético e pode ser usada como combustível devido algumas características importantes, tais como: alto poder calorífico de aproximadamente 12-18 MJ/kg (Mansaray; Ghaly, 1998), um conteúdo de 74% de materiais voláteis e uma quantidade significativa de cinzas (Armesto et al., 2002).

Sua utilização é bastante variada, sendo a principal a produção de energia, o uso na agricultura como fertilizante e corretivo de solos e na construção civil. Entretanto, a aplicação direta das cascas não vem sendo muito utilizada devido ao seu caráter altamente abrasivo, reduzido valor nutritivo, lenta biodegradação, baixa densidade e peso específico, e constituição altamente fenólica (Souza; Batista, 2000).

Desta maneira, as cascas, quando não são queimadas visando o aproveitamento energético, geralmente, são deixadas no meio ambiente, criando consideráveis problemas ambientais. Portanto, existem razões suficientes para se investir na pesquisa e no desenvolvimento de tecnologia que faça uso de resíduos com descarte problemático, contribuindo desta forma para que países em desenvolvimento possam reduzir sua

dependência em energéticos derivados do petróleo. Além do mais, o aproveitamento adequado torna-se fonte de vantagens, tanto para beneficiários, que passarão a contar com a possibilidade de descarte dessa matéria-prima, como para a comunidade, criando-se oportunidades de emprego.

2.3 Cinza da casca de arroz

A CCA é um resíduo agro-industrial decorrente do processo de queima da CA. Dependendo da combustão da casca, podem se formar dois tipos de CCA, com estrutura na forma amorfa e cristalina. Quando a cinza está sob a forma amorfa, não apresenta riscos à saúde; porém, quando contém sílica cristalina, esta se torna reativa e prejudicial à saúde humana (Mehta, 1977). Independente dos parâmetros empregados no processo de combustão, a composição química da CCA sempre apresenta altos teores de sílica, conforme pode ser observado na Tabela 1 (Fonseca, 1999; Della, 2001; Quingge et al., 2004).

Tabela 1 - Composição química da cinza da casca de arroz.

Composição química da cinza da casca de arroz, segundo vários autores.							
%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MnO	P_2O_5	Na_2O
Fonseca (1999)	83,68	0,17	0,17	1,03	0,66	1,34	nd
Della (2001)	72,10	0,30	0,15	0,43	0,15	0,60	0,50
Qingge et al. (2004)	92,40	0,30	0,40	0,70	0,11	0,11	0,07

nd: não divulgado.

Os baixos valores de sílica (70%-80%) encontrados por alguns autores indicam que as cinzas foram mal queimadas e apresentam grande quantidade de carbono residual. É importante ressaltar que essa baixa quantidade de sílica não indica que o percentual de impurezas das cinzas tenha aumentado.

Dependendo do método de obtenção da sílica, sua estrutura e morfologia serão afetadas, influenciando na reatividade. É importante adequar esse processo de acordo com a utilidade prevista para a CCA.

Portanto, vêm-se procurando alternativas para o aproveitamento adequado da CCA, pois, além de ser uma matéria-prima barata, pode ser utilizada na fabricação de diversos produtos, tendo-se assim a produção industrial ideal, uma vez que acabar-se-ía com a geração de resíduos. Entre as principais aplicações da CCA pode-se citar o uso na agricultura, em que é utilizada como fertilizante e corretivo de solos para aumentar a resistência à várias doenças

fúngicas e outras pragas (Goivindarao, 1980); na construção civil, como fonte de sílica reativa para o cimento (Mehta, 1977); na indústria farmacêutica e de cosméticos (Kalapathy; Proctor; Shultz, 2000); no cimento, ainda, em substituição à areia, melhorando o custo e as propriedades físico-mecânicas (Cisse et al., 2000).

Apesar do elevado número de aplicações da CCA, a maior parte da cinza residual ainda é simplesmente descartada.

2.4 Sílica

Ao lado do oxigênio, o silício (Si) é o elemento mais abundante (29,5%) na crosta terrestre (Sjöberg, 1996). O Si se associa com o oxigênio formando o dióxido de silício, SiO_2, comumente chamado de sílica (Audley, 1921). Os minerais cuja composição química contém unicamente Si como cátion, denominam-se, genericamente, como sílica. Existem pelo menos 12 formas diferentes de sílica. Em todas essas formas, o Si é rodeado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio. Cada vértice é compartilhado com outro tetraedro, formando um arranjo infinito. Quando alguns dos vértices do tetraedro não se ligam, isto é, átomos de oxigênio ficam livres, uma ampla faixa de possibilidades estruturais se abre, algumas das quais, encontradas nos silicatos.

A sílica pode ser considerada um polímero inorgânico, amorfo, inerte, altamente poroso, sendo a porosidade ligada à severidade das condições da sua preparação. Tem elevada resistência térmica, com ponto de fusão em 1700 °C. Esta elevada resistência térmica é atribuída a uma interação entre os dois elétrons p, desemparelhados, nos orbitais $2p_y$ e $2p_z$ do oxigênio e, o orbital d vazio do Si, resultando em uma ligação π, que sobre-posicionada adequadamente às ligações α, geram aumento da energia em todas as ligações Si-O (El Shafei, 2000).

As sílicas apresentam em sua composição grupos siloxanos, Si-O-Si, e grupos silanóis, Si-OH, cobrindo toda a sua superfície, como pode ser visto na Figura 6. A origem destas ligações deve-se ao fato de, na superfície da partícula, existirem átomos de oxigênio que formam apenas uma ligação e átomos de Si ligados a apenas três átomos de oxigênio, restando assim cargas na superfície. Acontece que para neutralizar estas cargas é necessária a reação com água, formando-se grupos silanóis e siloxanos, que observamos na estrutura da sílica.

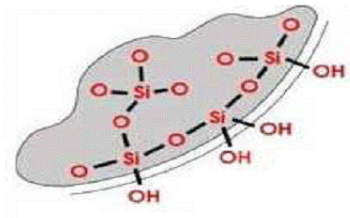


Figura 6 - Estrutura da sílica com grupos silanóis e siloxanos
(Greenwood; Earnshaw, 1997).

A distribuição desigual da densidade eletrônica nos últimos grupos silanóis faz com que manifestem comportamento ácido, conhecido como ácido de Brönsted. Desta forma, os sítios ácidos estão distribuídos aleatoriamente, sendo responsáveis pelo controle da reatividade da superfície da sílica. Mas existe um ponto na superfície hidroxilada da sílica no qual a carga é zero e, geralmente, isto ocorre em pH 2. Em pH menor que 2 a superfície fica carregada positivamente e, em pH superior a 2, têm-se cargas negativas. Desse modo, a sílica apresenta diferente reatividade no processo de adsorção (Airoldi; Farias, 2000).

A sílica submetida a temperaturas ordinárias é quimicamente resistente a muitos reagentes. Além disso, pode suportar uma ampla variedade de transformações sob condições severas. A sua preparação é influenciada por diversos fatores, entre os quais podemos destacar pH, temperatura, presença de eletrólitos, concentração de sílica e tamanho da partícula.

Por exemplo, a área da superfície da sílica depende do pH do meio, pois influi no crescimento das partículas. Em pH elevado, acima de 7, as partículas formadas não são porosas, atribuindo à sílica uma baixa área superficial e menor volume de poros, uma vez que o processo é dificultado pela presença de cargas negativas em solução. Já, em pH abaixo de 5, formam-se cargas positivas, favorecendo a agregação da sílica (Sjöberg, 1996).

O efeito dos eletrólitos também é conhecido no processo de obtenção de sílica (Mookerjee et al., 1975). Estes autores observaram que, quando cátions com menor raio iônico foram adicionados (Li^+, Na^+, e K^+), a taxa de formação do gel de sílica aumentava, resultando em rápida condensação, uma vez que a sílica começa a adquirir carga negativa, diminuindo o efeito de repulsão.

Quanto ao efeito da concentração de sílica, quanto maior for esta quantidade, menor será a distância entre as partículas e mais rapidamente ocorrerá à formação do gel. Para o efeito da temperatura, é semelhante. Quanto maior a temperatura, maior o tamanho da partícula e mais rapidamente ocorrerá o processo de polimerização e agregação (Iler, 1979).

Conhecendo os fatores que afetam a preparação das sílicas, basicamente, três procedimentos são utilizados neste processo. Um deles é a fusão de quartzo puro de areia (>99% sílica) e soda (Della, 2001), um processo altamente energético, pois, geralmente, utiliza autoclave (pressão e temperatura), para obtenção de silicatos. Outro procedimento é a calcinação com atmosfera controlada, mas este leva à formação de uma sílica pouca reativa, com baixa área de superfície específica e reduzido valor econômico, pois consome muita energia. Como alternativa utiliza-se método que promove a extração da sílica da CCA com soluções alcalinas, empregando-se pouca energia, obtendo-se desta forma uma solução de silicato, que, precipitada com ácido, leva à formação da sílica xerogel (Fonseca, 1999). As principais vantagens oferecidas por este procedimento são condições de reação simples e matéria-prima barata e abundante.

Trabalhos já desenvolvidos com este método demonstram que é possível obterem-se rendimentos semelhantes ao método industrial.

Qijun Yu et al. (1999) em trabalho envolvendo obtenção de silicato de cálcio a partir da CCA confirmaram a presença de $CaSiO_{3,5}.xH_2O$, com estrutura porosa e área superficial específica variando de 66,8-127,0 m²/g e tamanho médio de partícula de 4,8-7,9 μm.

Zaky et al. (2008) prepararam nanopartículas de sílica a partir da CCA utilizando solução de NaOH. Foi usado planejamento estatístico para otimizar fatores que afetam a dissolução da sílica, tais como estequiometria, tempo de reação e temperatura da reação, alcançando-se eficiência de extração de sílica de 99%, com tamanho médio de partículas entre 50-70 nm.

Della et al. (2002) desenvolveram procedimento para obtenção de sílica a partir da CCA. A área superficial encontrada foi de 177 m²/g, com diâmetro médio de partícula de 40 nm e com eficiência de até 95%.

Liou (2004) descreveu a obtenção de sílica nanométrica a partir da queima controlada da CA em atmosfera de ar altamente purificado. Ele obteve sílica amorfa com 95% de pureza, que apresentou tamanho médio de partícula de 60 nm e área superficial de 235 m²/g.

Yalçin et al. (2001) obtiveram sílica com alta área superficial de 321 m²/g, com tamanho de partícula de 30 nm e tempo de refluxo de 4 horas.

Souza et al. (1999) obtiveram sílica com área superficial de 200 m²/g, com tamanho médio de partícula de 100 nm e tempo de refluxo de 2 horas.

Finalmente, a sílica obtida por diferentes procedimentos pode ser classificada como aquagel (poros preenchidos com água), xerogel (fase aquosa dos poros removida por

evaporação) e aerogel (solvente é removido por extração supercrítica) (Brinker; Scherer, 1990), além de apresentar natureza amorfa e cristalina, como pode ser visto na Figura 7.

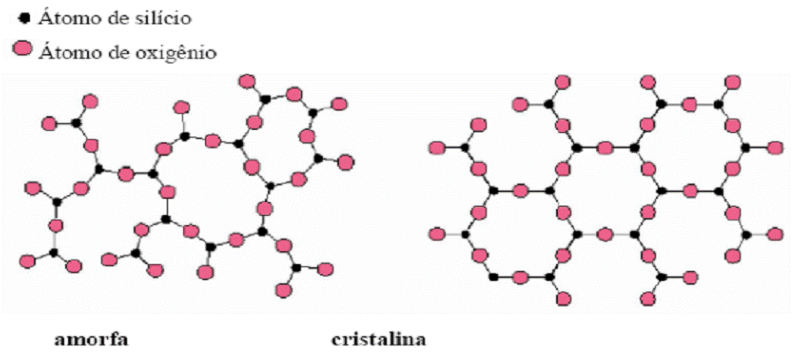


Figura 7 - Estruturas da sílica amorfa e cristalina (Callister, 1994).

Graças a essas suas variadas formas encontra-se sílica em quase todos os organismos vivos desempenhando um papel importante. Nas plantas, a sílica é incorporada a partir do solo e depositada nos tecido com características microscópicas amorfa, constituindo, assim, certas partes do esqueleto estrutural.

O Si é absorvido pelas raízes das plantas na forma de ácido monosilícico – H_4SiO_4 e ácido polisilícico, sendo transportado para as folhas quase na totalidade. Com a saída da água das plantas por transpiração, o Si é depositado na parede externa das células da epiderme como sílica gel (Adathia; Besford, 1986). Este acúmulo de sílica nas folhas funciona como uma barreira mecânica à penetração de fungos patógenos na folha e ao ataque de insetos, e, ainda, reduz as perdas de água por transpiração. Quando a concentração de Si aumenta na planta, o ácido monosilícico polimeriza-se; esta é, exatamente, a situação na epiderme das folhas, o que aumenta a rigidez da parede celular, proporcionando melhor arquitetura da planta, deixando as folhas mais eretas e aumentando assim, a interceptação da luz solar (Marschner, 1986).

Conseqüentemente, na falta de Si solúvel no solo, a suscetibilidade das plantas aumenta nas condições de déficit hídrico e, a aplicação de sílicas pode, nestas condições, contribuir para maior resistência, tanto a longos períodos de estiagem quanto à incidência de doenças. Takahashi. (1995) concluiu que a sílica aumenta a resistência do arroz às doenças por promover a assimilação de amônio e impedir o aumento de compostos de nitrogênio solúvel, incluindo aminoácidos e amidas, intermediários da propagação das hifas.

Quando as sílicas são dissolvidas, ocorre liberação do Si na forma de ácido monosilícicos na solução do solo, em pH abaixo de 9. Com a troca do fosfato fixado pelo íon silicato ocorre aumento da disponibilidade do fósforo, explicando, em parte, o efeito benéfico do Si no crescimento e na produção de algumas espécies (Malavolta, 1980).

A hidrólise do ânion silicato promove liberação de hidroxilas, favorecendo assim a elevação do pH, como pode ser visto nas equações 2 e 3. O fenômeno da adsorção do Si também aumenta com a elevação do pH, uma vez que este fica carregado negativamente, devido à ionização do ácido, tornando-se mais suscetível as forças de adsorção do solo.

$$CaSiO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + SiO_3^{-2} \quad (1)$$

$$SiO_3^{-2} + H_2O \leftrightarrow HSiO_3^{-} + OH^{-} \quad (2)$$

$$HSiO_3^{-} + H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3^{-} + OH^{-} \quad (3)$$

$$H_2SiO_3^{-} + H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4 \quad (4)$$

Com base nesses dados, o Si tem sido testado e comprovado como elemento útil para algumas espécies, principalmente, para o arroz, capaz de aumentar o rendimento desta cultura.

Conforme Barbosa et al. (2000), no Japão aplica-se por ano de 0,5 a 1,0 t/ha de silicato de cálcio em cerca de 25% da área cultivada de arroz.

Marchezan et al. (2004) aplicando teores de Si de 5-12 mg/L, na forma de silicato de cálcio, em solos de várzea, não obtiveram resposta do arroz irrigado à aplicação de Si.

Datnoff et al. (2001) aplicaram Si em solos orgânicos no Estado da Flórida, EUA. Segundo estes autores as doenças tendem a diminuir com o aumento da concentração de Si no tecido foliar. O Si absorvido pela planta é depositado principalmente na parede celular, abaixo da cutícula, aumentando a rigidez da célula, podendo elevar o teor de hemicelulose e lignina.

Seebold et al. (2000) relataram acréscimos de rendimento de grãos com a aplicação de silicato de cálcio, com média de percentagem de grãos inteiros de 64%, independente da dose de Si aplicada.

Korndorfer e Lepsch (1999) verificaram que aplicações de fontes de Si aumentaram o número de folhas e o peso da matéria seca das plantas de arroz. O Si também aumentou o

número de espiguetas na panícula de arroz e favoreceu uma melhor formação da casca dos grãos, influenciando na qualidade destas.

Mas, ainda se têm poucos trabalhos de avaliação da disponibilidade de sílica nos solos brasileiros e seus efeitos.

2.5 Tecnologias de conversão de biomassa

As tecnologias de conversão englobam todos os processos e tecnologias passíveis de geração de energia, produção de combustíveis e insumos químicos, a partir de biomassa. A indústria petroquímica produz enorme variedade de produtos com base em derivados de combustíveis fósseis (plásticos, produtos químicos, combustíveis, energia). Estas tecnologias petroquímicas podem vir a converter, também, a biomassa em produtos semelhantes aqueles, com menor desperdício e baixas emissões. Já temos, hoje, algumas indústrias que transformam materiais brutos renováveis (bagaço de cana, palha de cereais, madeira, cascas em geral, etc.) em produtos com maior valor agregado (combustíveis sólidos e líquidos, materiais diversos, produtos químicos, etc.), o que permite maximizar o valor das matérias-primas renováveis (Thomas, 2009).

Com respeito às tecnologias de conversão de biomassa, neste trabalho são abordados: a hidrólise ácida - processo físico-químico e a tecnologia fermentativa - processo microbiológico, bem como os fundamentos teóricos e práticos destes.

2.5.1 Processos fermentativos

O termo fermentação se refere a qualquer processo microbiológico para a obtenção de produto de interesse, com intermediação de microorganismos, tais como fungos, bactérias e outros. A maioria dos processos não constitui, metabolicamente, uma fermentação, mas sim, mais propriamente, processos aeróbicos.

Entre as alternativas de aplicação de processos fermentativos, bastante promissora, é a bioconversão de resíduos agroindustriais e agroflorestais (biomassa) para a obtenção de derivados químicos de interesse como ácido succínico, ácido lático, xantanas e xilitol. O processo fermentativo de produção de xilitol, a partir de hidrolisados hemicelulósicos da CA, tem sido avaliado como possível alternativa à via química, sendo um dos objetivos desse trabalho.

2.5.1.1 Xilitol: propriedades e aplicações

O 1,2,3,4,5-pentahidroxipentano, ou xilitol, como também é conhecido, trata-se de um pó branco, cristalino, inodor, altamente solúvel em água (68 g/100 mL), com fórmula empírica $C_5H_{12}O_5$ e peso molecular 152,15 g/mol. Todos os cinco carbonos estão ligados a grupos hidroxilas, se apresentando como uma molécula simétrica, conforme pode ser visto na Figura 8. É encontrado em muitas frutas e vegetais, como ameixa, morango, alface; é produzido, também, em pequena quantidade, no organismo de mamíferos (Parajó; Domínguez; Dominguez, 1998a). Mas, em nenhuma dessas formas é possível uma recuperação economicamente viável (Parajó; Domínguez; Dominguez, 1998a).

Foi descoberto em 1891 pelos químicos Emil Fisher e Gabriel Bertrand que o obtiveram na forma de um xarope, a partir da xilose da madeira, pela reação com amálgama sódica (liga de mercúrio e sódio) (Lima; Berlink, 2003).

Devido à doçura e ao baixo valor calórico (apenas 2,4 calorias/grama), o xilitol é utilizado como adoçante, pois, é metabolizado por uma via independente da insulina, sendo um substituto adequado da glicose para diabéticos (Ylikahri, 1979). Seu emprego oferece vantagens para a indústria alimentícia, pois, não participa das reações de Maillard, evitando-se assim o escurecimento dos alimentos (Parajó; Domínguez; Domínguez, 1998a). Outra propriedade importante do xilitol é o fato de não ser metabolizado por microrganismos da biota bucal, revertendo assim lesões de cáries recém-formadas e levando à remineralização dos dentes (Mäkinen, 1979). Pode ser utilizado, também, na prevenção ou tratamento de doenças, como obesidade, otite, osteoporose e fibrose cística, e em lesões traumatológicas (Canilha; Silva; Solenzal, 2004). O xilitol tem conquistado muitos mercados nos últimos anos, sendo que um crescente número de produtos vêm sendo lançados, mundialmente.

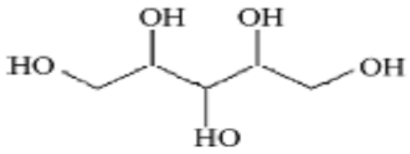


Figura 8 - Estrutura do xilitol.

2.5.1.2 Produção de xilitol

Este poliol é produzido em larga escala por hidrogenação catalítica de soluções ricas em xilose, na presença de catalisador químico (níquel de Raney). Este processo é oneroso pelo número de etapas de purificação requeridas e, também, por utilizar elevadas pressões e temperaturas, encarecendo assim o produto (Mikkola, 2000).

As desvantagens inerentes ao processo convencional de produção de xilitol têm motivado pesquisadores a buscarem alternativas para sua produção. Um dos processos mais atrativos é a via microbiológica, que apresenta vantagens como condições amenas de pressão e temperatura, desnecessidade de uso de xilose pura - uma vez que os microrganismos são capazes de converter xilose em xilitol, diretamente, a partir do hidrolisado.

Destacam-se, ainda, as características que minimizam impactos ambientais, como baixa toxicidade dos efluentes e o uso de resíduos e subprodutos oriundos das atividades agrícolas e agro-industriais, como matérias-primas de baixo custo.

Em geral, entre os microrganismos, as leveduras do gênero *Candida* são boas produtoras de xilitol, permitindo melhores resultados de conversão. Em trabalhos envolvendo o aproveitamento biotecnológico, Mussato e Roberto. (2001) utilizaram a palha de arroz como substrato na produção de xilitol. Para tanto, esta biomassa foi submetida a processo de hidrólise ácida (H_2SO_4, 1% m/v), sob condições brandas (120 ºC, 30 minutos), em fermentações com levedura *C. guilliermondii* FTI 20037, feitas em meio contendo 50 mL do hidrolisado, em shaker, a 30 °C, durante 116 horas. Nestas condições obtiveram 0,57 g/L do produto, com fator de rendimento em xilitol ($Y_{P/S}$) de 0,72 g/g e eficiência de processo de 78%. Na Tabela 2 é possível observarem-se valores da literatura para a produção de xilitol a partir de resíduos lignocelulósicos.

Tabela 2 - Comparação entre o fator de rendimento em xilitol e a eficiência do processo.

Resíduo	$Y_{P/S}$(g/g)	ŋ (%)	Levedura	Referência
Palha de arroz	0,73	90,00	*Candida subtropicalis*	Liaw et al. (2008)
Bagaço de cana	0,89	97,00	*Candida guilliermondii*	Carvalho et al. (2005)
Cavacos de eucalipto	0,71	83,00	*Candida guilliermondii*	Canettieri et al. (2002)
Palha de arroz	0,72	78,00	*Candida guilliermondii*	Mussato et al. (2001)
Palha de trigo	0,59	nd	*Candida guilliermondii*	Canilha et al. (2004)

nd- não divulgado

2.5.1.3 Bioquímica do metabolismo da xilose em leveduras

A obtenção de xilitol por via biotecnológica é possível graças à capacidade de alguns microrganismos sintetizarem a enzima xilose redutase (Figura 9), que catalisa a redução de xilose em xilitol. Feita a redução, o xilitol é excretado para o exterior da célula ou oxidado à xilulose pela enzima xilitol desidrogenase (Slininger; Bolen; Kurtzman, 1987). O acúmulo de xilitol, ou sua excreção para o meio de fermentação, são regulados por alguns fatores, que determinam quando a xilose é utilizada em processos respiratórios ou fermentativos.

Ou seja, quando o oxigênio oxida o NADH a NAD^+, tem-se uma alta relação de NAD^+/NADH, o que leva à oxidação do xilitol à xilulose, reduzindo a quantidade de xilitol acumulada no meio. Já, sob baixa velocidade específica de consumo de oxigênio, o sistema de transferência de elétrons não é capaz de reoxidar todo o NADH produzido. Como conseqüência, a concentração intracelular de NADH aumenta, resultando na redução da taxa de reação da enzima xilitol desidrogenase dependente de NAD^+ e aumentando, portanto, a excreção de xilitol, favorecendo o processo fermentativo (Rizzi et al., 1989).

A bioconversão xilose–xilitol é influenciada por diversos fatores, tais como: linhagem dos microrganismos, nutrição, temperatura, pH, aeração, concentração do substrato e presença ou não de compostos tóxicos. Este último apresenta grande influência no metabolismo dos microrganismos (Winkelhausen; Kusmanova, 1998).

O pH extracelular é um fator bastante importante no processo de produção de xilitol a partir de hidrolisado hemicelulósico de CA, pois, dependendo do pH de fermentação, o efeito tóxico de alguns inibidores pode ser acentuado, ou a solubilidade de alguns nutrientes no meio pode ser afetada, tornando impossível a assimilação (Winkelhausen; Kusmanova, 1998). Estudos feitos por Felipe et al. (1997b) com *C. guilliermondii* evidenciaram que, em pH de fermentação inferior a 4,5, o consumo de xilose, bem como a produção de xilitol e o crescimento celular, foram inibidos. No entanto, em pH 5,5, o microrganismo produziu xilitol com rendimento satisfatório (Felipe et al., 1997b).

Outro fator de grande importância na bioprodução de xilitol é a presença de inibidores do metabolismo microbiano. Entre os inibidores encontram-se o furfural, o 5- HMF e o ácido acético (Jeffries, 1985), além de compostos fenólicos oriundos da lignina. Estes compostos podem limitar o uso eficiente dos açúcares presentes e, conseqüentemente, influenciam na formação de produtos e na atividade das enzimas que participam do metabolismo da xilose. Para minimizar o efeito tóxico dos hidrolisados, vários tratamentos físico-químicos têm sido utilizados, dentre os quais, a adsorção em carvão ativo e em lignina residual, evaporação,

extração com solvente, tratamentos com hidróxidos e uso de resinas de troca iônica (Villarreal et al., 2006).

O fator de maior influência, entretanto, é a aeração. Portanto, em condição de baixa velocidade de transferência de O_2 ocorre um aumento de NADH, cofator da enzima xilose redutase, inibindo as etapas seguintes do metabolismo de xilose e promovendo a excreção e o acúmulo de xilitol. Em condições de aeração elevada, o rendimento em xilitol decresce porque o oxigênio oxida NADH a NAD^+ e, uma alta relação NAD^+ /NADH, leva à oxidação do xilitol a xilulose (Nolleau; Preziosi-Belloy; Navarro, 1995).

Portanto, o controle desses fatores colabora muito para maior rendimento e maior eficiência no processo de conversão de xilose em xilitol.

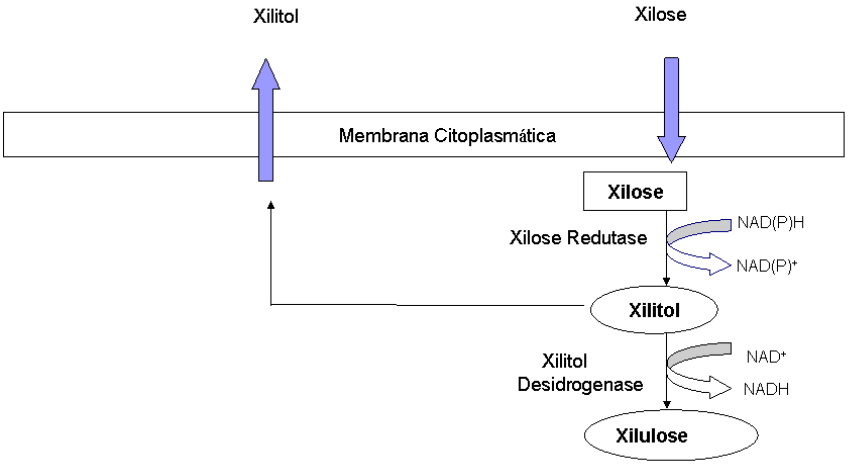


Figura 9 - Representação esquemática do metabolismo da xilose
(Parajó; Domínguez; Domínguez, 1998a).

2.5.2 Processos físico-químicos

São processos nos quais reagentes químicos, temperatura e pressão são utilizados na separação das frações da biomassa, obtendo-se produtos diretamente, ou então, subprodutos químicos, como por exemplo, açúcares fermentescíveis. São liberados também produtos, como o furfural, proveniente da degradação de pentoses, e 5-HMF, oriundo da desidratação de hexoses, havendo ainda formação de ácido fórmico e de ácido levulínico, produzidos a partir da degradação de 5-HMF (Palmqvist; Hahn-Hagerdal, 2002). Também é gerado ácido acético, oriundo dos grupos acetil e produtos de degradação da lignina.

Dentre os processos físico-químicos, destaca-se como o mais utilizado: a hidrólise ácida diluída, que consiste em submeter à biomassa à ação de ácidos, sob pressão e aquecimento.

De acordo com Sun e Cheng. (2002) há dois tipos de tratamentos de hidrólise com ácidos diluídos: de “alta temperatura” (maior que 160 ºC), com baixa carga de sólidos (5 a 10% massa de substrato/massa da mistura reacional); e de “baixa temperatura” (menor que 160 ºC), com alta carga de sólidos (10 a 40%). Estes tratamentos permitem alcançar-se elevados rendimentos, sendo que, em alta temperatura, há favorecimento da hidrólise da celulose, enquanto que, sob condições mais brandas, há maior conversão de pentoses derivadas da hemicelulose.

2.6 Planejamento e otimização de experimentos

Para a otimização de experimentos, normalmente, tem-se utilizado a técnica univariada, em que utiliza-se uma variável por vez. Essa técnica apresenta desvantagens, como o maior tempo gasto na otimização e a falta de avaliação acerca das interações entre as variáveis, que afetam o processo em estudo, resultando em otimização ineficiente.

Técnicas envolvendo otimização multivariada vêm sendo, preferencialmente, aplicadas em química analítica por permitirem, dentre outras vantagens, otimização simultânea de todos os fatores do sistema, com menor número de experimentos, maior rapidez e, principalmente, maior eficiência.

Dentre os métodos multivariados temos o chamado planejamento fatorial, que permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação. No método de análise de superfícies de respostas são feitos planejamentos fatoriais, para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos, que podem ser representados por $b^{\alpha}\cdot$, onde "α" é o número de fatores e "b" é o número de níveis escolhidos.

Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo $2,^{\alpha}$ são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a necessidade de poucos experimentos. Torna-se óbvio que, com um número reduzido de níveis, não é possível explorar completamente uma grande região no espaço das variáveis. Entretanto, podemos observar tendências importantes e fazer investigações posteriores.

A RSM é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são utilizadas para modelar e analisar problemas, nos quais, a resposta de interesse é influenciada por muitas

variáveis e deve alcançar um valor ótimo; e, a forma de relacionamento entre a variável de resposta e as variáveis independentes, seja desconhecida.

Os limites experimentais a serem explorados devem ser definidos abrangendo um largo intervalo, de modo que, possa ser obtida uma resposta clara para o modelo. O número de experimentos é dado por $2^K + 2K + n$, onde n é o número de experimentos do ponto central e K é o número de variáveis.

Dentre os modelos de 2ª ordem empregados, um dos mais aplicados é o chamado planejamento composto central (CCD), que é combinado por uma parte chamada fatorial contendo 2k, empregando dois níveis (nível -1 e +1) para cada variável (Amaro; Ferreira, 2004). É uma matriz formada por três grupos distintos de elementos experimentais: um fatorial completo ou fracionado; um conjunto de pontos centrais; e, adicionalmente, um grupo de níveis extras denominados Pontos Axiais. Se a distância entre o centro do arranjo e ponto fatorial (+1, -1) for aproximadamente 1, a distância do centro ao ponto axial será maior que a unidade. Esta distância, comumente representada por α, depende de certas propriedades desejadas para o experimento e do número de fatores envolvidos (Figura 10).

O modelo de primeira ordem, normalmente, é apropriado quando se está interessado na aproximação da superfície de resposta a uma pequena região do espaço experimental.

Esse modelo considera o chamado modelo dos efeitos principais, porque inclui somente os efeitos principais das duas variáveis x_1 e x_2. Há, ainda, uma interação entre essas variáveis, que pode ser adicionada; o modelo passa, então, a ter curvatura na superfície de resposta. Muitas vezes, esta curvatura na superfície de resposta é forte o suficiente e o modelo se torna inadequado. Se isso ocorrer, é possível complementar o planejamento fatorial inicial, obtendo-se modelo quadrático ou de segunda ordem. Para o caso de duas variáveis, o modelo é usado como aproximação da verdadeira superfície de resposta em uma pequena região experimental.

Portanto, é preferível utilizar-se modelo de segunda ordem devido ao fato de ser mais flexível, abrangendo grande variedade de formas e funções, aproximando-se muito bem da verdadeira superfície de resposta, além de os parâmetros (β's) serem facilmente estimados (Carley; Kamneva; Reminga, 2004).

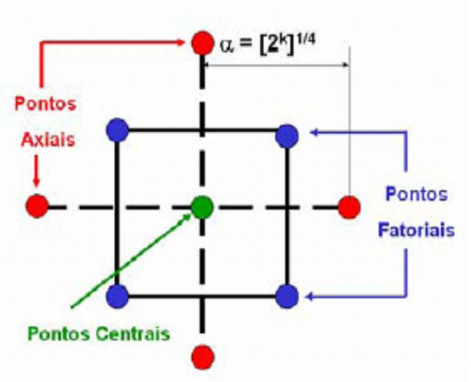


Figura 10 - Arranjo central, composto, para dois fatores.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho e seus resultados apresentam três partes distintas, conforme o diagrama a seguir:

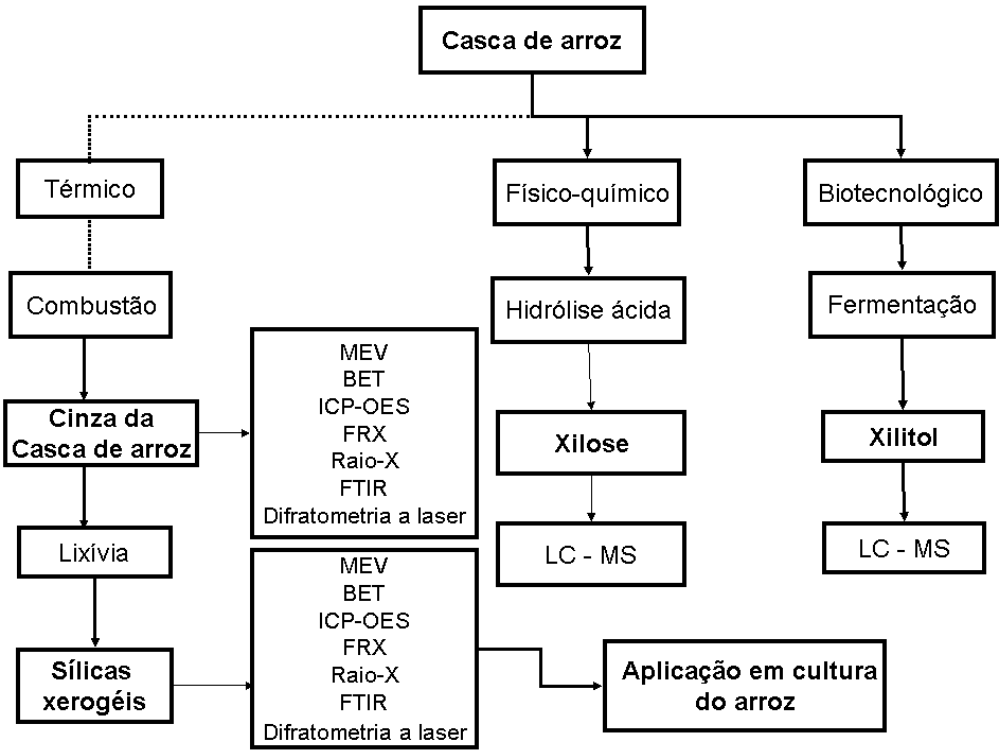


Figura 11 - Fluxograma do trabalho proposto.

Na primeira parte são representadas as tecnologias de biorrefinarias, isto é, o aproveitamento de biomassa por processo físico-químico e térmico, além do emprego da fermentação. Da mesma forma, o aproveitamento do subproduto da combustão da CA, as cinzas, no processo de produção de sílicas xerogéis. A segunda parte consiste na caracterização e na análise dos produtos obtidos - sílicas xerogéis, xilose e xilitol e das matérias-primas.

Numa terceira parte, as sílicas produzidas foram testadas em cultivo de arroz para avaliar o rendimento de grãos, o efeito quanto à produção de matéria seca e a acumulação de Si na parte aérea da planta, confirmando a ação benéfica da utilização deste produto tecnológico de material residual.

3.1 Materiais

Os aparelhos e acessórios utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho são parte integrante dos recursos instrumentais do LATER-UFSM e laboratórios conveniados da UFSM. Os reagentes utilizados foram de grau analítico e, as soluções, preparadas com água destilada-desionizada ou Milli-Q.

3.1.1 Aparelhos e acessórios

- Centrífuga Sigma 3K 30 (www.sigma-zentrifugen.de);
- Espectrofotômetro Shimadzu MultiSpec-1501 (www.shimadzu.com.br);
- Aquecedor/Agitador magnético Velp modelo Are2 (www.velp.it);
- Autoclave de capacidade de 18 L;
- Rotaevaporador Yamato water bath BM 210 de capacidade de 5 L;
- Shaker model Tecnal de capacidade para 25 erlenmeyers;
- Manta de aquecimento;
- Espectrômetro de massas API 4000 Q-Trap – Applied Biosystems equipado com fonte de ionização eletrospray (www.aplied.byosistems);
- Balança semi analítica Marte modelo AI 500;
- Bomba de vácuo;
- Moinho analítico Romer Labs® (www.romerlabs.com);
- Conjunto de peneiras com auxílio de um agitador, tipo magnético série 8708 (www.bertel.com.br).

3.2 Características das Matérias-Primas

3.2.1 Casca de arroz

Como biomassa utilizou-se CA fornecida por empresa beneficiadora local, classificada em agitador de peneiras (Bertel, São Paulo, Brasil) para análises granulométricas. Foi utilizada a fração com partículas de diâmetro entre 0,18 e 0,30 mm para o trabalho de investigação (Figura 12).

Figura 12 - Amostra de casca de arroz utilizada nos processos.

O material, assim preparado foi secado em estufa até massa constante (1 hora a 105 ^{o}C). As análises foram realizadas em triplicata somente quando havia diferença significativa entre os valores da duplicata.

3.2.1.1 Análise imediata

A análise química imediata fornece as frações percentuais, em peso. Para tanto, submeteram-se triplicatas de amostras de CA cominuída à determinação do teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, em mufla Heraeus (com exceção da umidade, por diferença), segundo as normas ABNT (NBR 8290, 8289, 8299, 8293) e conforme sugestão do guia prático de análise imediata de combustíveis sólidos.

3.2.2 Cinza da casca de arroz micronizada

A CCA micronizada utilizada nesta investigação foi fornecida por empresa regional, comercializadora de produtos derivados da CCA do processo de combustão em termoelétricas. Após o recebimento no laboratório, a CCA foi classificada com auxílio de sistema de agitação de peneiras, usando-se peneira de malha de 2,4 mm, cujo aspecto obtido está ilustrado na Figura 13. As amostras de CCA foram secas em estufa (Ideal, São Paulo,

Brasil) por 24 horas, a 110 ºC; após isto, foram deixadas arrefecer em dessecador e, posteriormente, armazenadas em frascos de vidro herméticos, para uso posterior.

Figura 13 - Cinza de casca de arroz residual utilizada na obtenção das sílicas xerogéis.

3.2.2.1 Umidade

A umidade natural da CCA foi determinada através da diferença de peso da cinza in natura e após secagem em estufa a 60 °C durante 48 horas, segundo a norma brasileira MB-15/NBR-8293/1983. Para o cálculo do teor de umidade na amostra utilizou-se a Equação 5.

$$U\% = \frac{massa\ CCA\ úmida - massa\ \sec a\ CCA}{massa\ CCA\ úmida} x100 \qquad (5)$$

onde U representa o teor de umidade da cinza.

3.3 Técnicas de Caracterização das amostras

As técnicas a seguir foram usadas com o objetivo de caracterizar e analisar os produtos obtidos - sílicas xerogéis, xilitol e xilose, bem como os materiais de partida - CA e CCA.

3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é muito usada para determinar a composição química de sólidos. Baseia-se no principio da absorção de raios-X que provoca a excitação dos átomos do material em análise, dando origem a raios-X secundários - ou “fluorescência”. A radiação emitida têm comprimentos de onda característica para cada elemento constitutivo da amostra. Foi utilizado equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 KW e alvo de ródio. As amostras foram previamente pulverizadas,

homogeneizadas e secadas a 110 ºC, sendo a varredura executada a partir da pastilha prensada. Foi usado o próprio procedimento de operação do equipamento segundo a NBR 12860 (1993) e NBR 9644 (1986). Os ensaios foram realizados no Departamento de Geologia–UFRGS.

3.3.2 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X é comumente usada na determinação da estrutura cristalina e na investigação da estrutura fina do material. Raios X, radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 0,5 e 0,25 Å, são produzidos quando elétrons com alta velocidade colidem com uma placa de metal. Estes, ao incidirem sobre os planos cristalográficos da amostra, são difratados com determinado ângulo, definido pela forma e tamanho da cela cristalográfica do composto. A intensidade indicada no gráfico de intensidade *versus* ângulo de Bragg é a soma das intensidades relativas de todos os raios difratados na mesma direção (Gorecki et al., 1986). Para a técnica de difração de raios–X utilizou-se equipamento Shimadzu Modelo XD, 7A, provido de tubo de cobre, nas condições operacionais de 30 kV e 30 mA, com ângulo de difração (2θ) e varredura de 2 a 72°, em intervalos de $0{,}2^o$ e tempo de intervalo 5 segundos. O equipamento utilizado pertence ao LMMM–UFSM.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura funciona com base em um feixe fino de elétrons de alta energia incidente na superfície de um material condutor ou recoberto com filme condutor. A interação produz a reflexão (espalhamento) de parte do feixe ou a emissão de elétrons secundários; em ambos os casos, os elétrons, coletados por um detector, geram a imagem. Através da MEV procurou-se obter imagens que mostrassem presença ou ausência, regularidade ou irregularidade, diâmetro homogêneo ou variável de poros ou camadas. A MEV da CA, da CCA e das sílicas, submetidas à metalização com ouro sob vácuo, durante 30 segundos, foi realizada em microscópio eletrônico Thermo Noran Jeol JSM-6360 (do LME–UFSM), com ampliações de 500 a 1000 vezes.

3.3.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A determinação de metais nas sílicas e na CCA foi feita em ICP-OES Spectro Ciros CCD (Spectro Analytical Instruments, Alemanha), do LAQIA-UFSM, equipado com

nebulizador pneumático do tipo “cross-flow”, câmara de nebulização de duplo passo e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado em argônio (99,99% de pureza).

3.3.5 Área superficial BET

Os ensaios de área superficial foram feitos objetivando-se verificar parâmetros como a área de superfície específica e a distribuição de tamanho de poros. Procedeu-se à análise da área superficial pelo método BET (Brunauer; Emmett; Teller, 1938) por adsorção de N_2, utilizando-se aparelho volumétrico de vidro, com Bomba de Vácuo Turbomolecular Edward (LQESS-UFRGS). Calculou-se a medida pela variação de volume.

3.3.6 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier

O equipamento de FTIR refere-se à radiação de excitação com números de onda entre 4000 e 600 cm^{-1}. Os números de onda de absorção relativos aos modos de vibração dependem da força da ligação química entre os dois átomos e intensidade de absorção da diferença do momento dipolar nesta mesma ligação. Desta forma, é possível caracterizar a função química a que pertence o composto (Silverstein; Bassler, 1674). A amostra foi disposta no compartimento do acessório de reflexão total atenuada (ATR) sob o cristal e submetida à análise. Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer (modelo Spectrum One® FTIR) equipado com ATR com cristal de seleneto de zinco (LAQIA-UFSM). Fizeram-se 16 varreduras e a região espectral de trabalho escolhida foi de 4000 a 400 cm^{-1}.

3.3.7 Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas seqüencial

Para a determinação de xilitol foi utilizado o sistema de LC–MS/MS composto por cromatógrafo Agilent Series 1200, equipado com duas bombas binárias, desgaseificador, forno para coluna e amostrador automático (LAMIC-UFSM). O espectrômetro de massas usado foi API 4000 Q-Trap da Applied Biosystems, com fonte ortogonal de ionização eletrospray e íon trap. A separação foi efetuada em coluna de fase reversa (XDB - C18 (5µm; 4.6 x 150 mm). Utilizou-se programa de gradiente para a fase móvel combinando os solventes A (solução aquosa de ácido fórmico 0,1%, v/v) e B (acetonitrila + 1% de ácido fórmico), conforme descrito a seguir: 100% de A até 6 minutos, 100% de B até 7 minutos, de 7 a 12

minutos, 100% de A. O fluxo foi de 300 µl/minutos durante 0-6 minutos, 1000 µl/minutos durante 6,01-11minutos e 300 µl/minutos durante 11,01 – 12 minutos. O volume de injeção, de 5 µL e, a temperatura do forno da coluna, mantida a 30 °C.

Para a determinação de xilose também foi utilizado o mesmo sistema LC-MS/MS e o espectrômetro de massas. A separação foi efetuada em coluna de fase reversa (XDB - C18 (5µm; 4.6 x 150 mm). Utilizou-se programa de gradiente isocrático para a fase móvel combinando os solventes A (solução aquosa de ácido fórmico 1%, v/v) e B (acetonitrila 1% + ácido fórmico), com 70% de B e 30% de A. O volume de injeção, de 5 µL e, a temperatura do forno da coluna, mantida a 20 °C.

3.3.8 Espectrofotometria

Para a determinação de Si total e de Si solúvel nas amostras de silicatos utilizou-se o método espectrofotométrico segundo Korndorfer et al. (2004), segundo as normas do boletim técnico.

3.3.9 Distribuição do tamanho de partículas

Para a determinação da distribuição do tamanho das partículas (DTP) foi empregada a técnica de difratometria a laser, utilizando o equipamento Cilas 1064 L, que usa água destilada como meio suspensor, a temperatura de 23,0 ± 1 ºC (LAPROM-UFRGS).

3.4 Sílicas xerogéis

3.4.1 Preparação das sílicas xerogéis base sódio e base potássio

No fluxograma da Figura 14 está ilustrado o processo de extração da sílica base sódio e sílica base potássio.

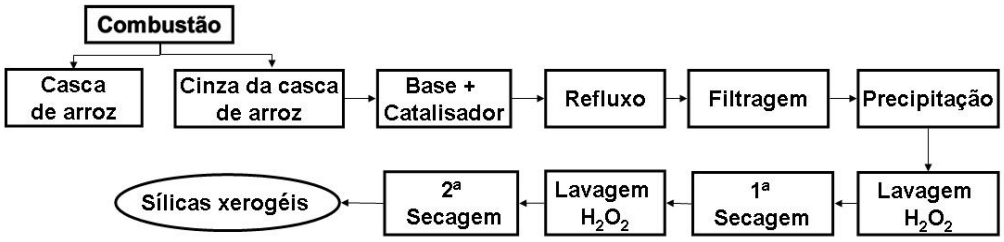
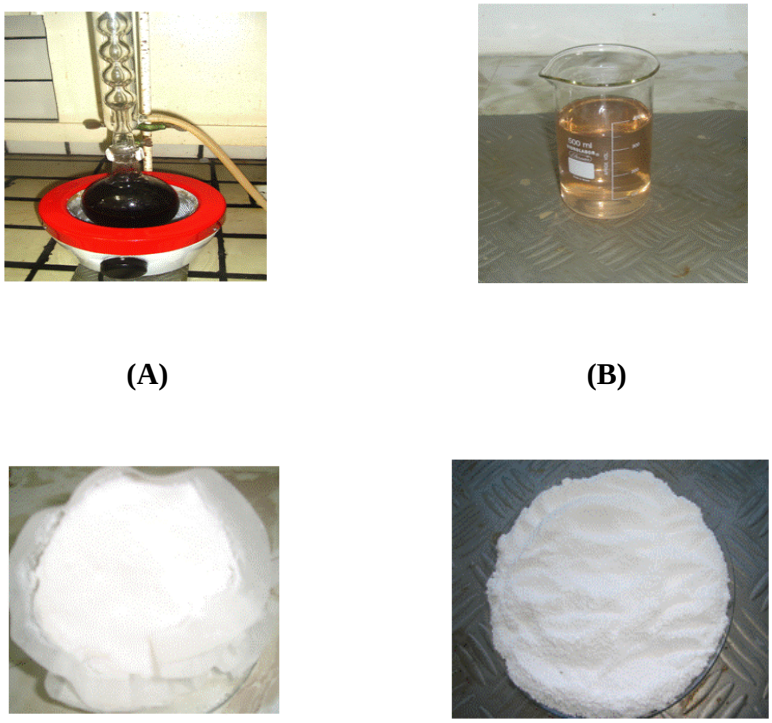


Figura 14 - Fluxograma da seqüência de extração das sílicas da cinza de casca de arroz micronizada.

As sílicas foram preparadas com auxílio de soluções extratoras de NaOH e KOH, usando-se como catalisadores os respectivos bicarbonatos, segundo processo descrito por Kalapathy et al. (2002), com algumas modificações. Para tanto, foram transferidos 20 g de CCA micronizada para balão de 250 mL e adicionados à solução alcalina e o catalisador, correspondentes, em concentrações preditas pelo planejamento fatorial (RSM), mantendo-se, então, a mistura sob refluxo durante 3 horas, de acordo com o planejamento fatorial. Feito isto, a solução de cor âmbar foi filtrada em papel filtro de 2,0 μm de porosidade (Whatman, Springfield Mill, UK) e o filtrado foi acidificado até pH predito pelo planejamento fatorial, com solução de H_2SO_4 5,5 N, formando-se sílica precipitada levemente rosada. Filtrou-se novamente, como antes, adicionando-se agora 20 mL de H_2O_2 3% a fim de descolorir a sílica xerogel filtrada, obtendo-se, desta forma, sílicas totalmente branqueadas. A sílica xerogel descolorida foi secada em estufa por 12 horas, a 70 °C; após isto, foi retirada e lavada com água destilada para retirar o excesso de ácido (pH ~ 6), retornando-se à estufa para secagem por mais 12 horas, a 70 °C. Ao final, a sílica xerogel foi retirada da estufa, arrefecida em dessecador, triturada em gral de porcelana e classificada em sistema de agitação de peneiras, com malha de 0,24 mm. Na Figura 15 está demonstrado o sistema reacional e seus produtos obtidos.



(A) **(B)**

(C) **(D)**

Figura 15 - Ilustração do sistema reacional: (A) Sistema em refluxo; (B) Solução de sílica; (C) Sílica precipitada; (D) Sílica xerogel.

3.4.2 Preparação da sílica base cálcio

No fluxograma da Figura 16 está representado o processo de extração da sílica xerogel para a produção de sílica base cálcio, que se diferenciou dos demais.

Inicialmente, em um balão de 250 mL pesam-se 20 g de CCA, aos quais adicionam-se, a solução básica de hidróxido de sódio (concentração predita por planejamento fatorial) e mantêm-se a mistura aquecida constantemente sob refluxo, durante 3 horas. Após resfriamento, filtra-se a solução e adiciona-se a esta, óxido de cálcio (concentração predita por planejamento fatorial), para posterior formação de sílica xerogel. Esse precipitado é levado à estufa por 24 horas, a 70 °C, e, então, triturado e separado no sistema de peneiras em tamanho médio de 0,24 mm.

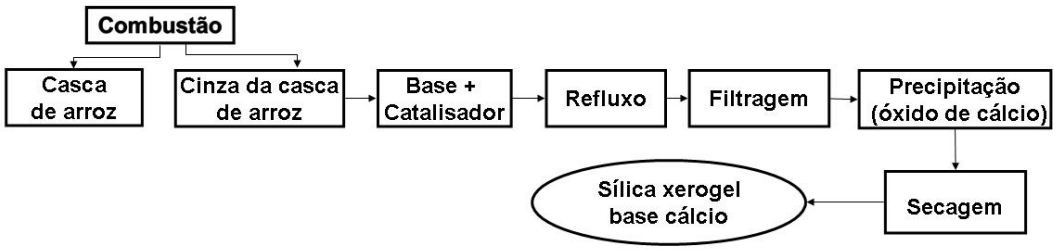


Figura 16 - Esquema da preparação da sílica base cálcio.

3.4.3 Rendimento em sílica (eficiência do processo)

O rendimento em sílica, ou seja, a eficiência do processo foi determinada utilizando-se a seguinte relação:

$$X = \frac{m_{ext}.100}{m_{SiO_2}} \tag{6}$$

onde:

x = extração de sílica (%)

$\mathbf{m_{ext}}$ = massa extraída

$\mathbf{m_{SiO_2}}$ = massa de sílica na amostra inicial

3.4.4 Efeito das sílicas no cultivo do arroz

3.4.4.1 Localização, solo e clima

Estes experimentos foram desenvolvidos em colaboração com o Grupo de Pesquisa Si na Agricultura, do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia. O experimento foi instalado em casa de vegetação do ICIAG-UFU utilizando-se amostra de solo classificado como Latossolo Vermelho Distrófico típico A moderado, textura média (77% de areia), fase cerrado tropical subcaducifólio, relevo suave ondulado, de origem da fazenda Água Limpa, de propriedade da Universidade Federal de Uberlândia, cujas características químicas e físicas se encontram nas Tabelas 3 e 4. O solo foi secado e peneirado para a incorporação dos tratamentos.

Tabela 3 - Caracterização química da amostra de terra do Latossolo Vermelho.

pH	P meh^{-1}	B	Cu	Fe	Mn	Zn	Si	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SB	t	T	V	m	M.O.
	----------mg/dm----------							---------- cmol$_c$/dm ---------						-- % --		dag/kg
5,20	2,70	0,05	0,60	59	2,40	0,30	4,30	0,30	0,70	0,30	1,10	1,40	4,20	27	21	1,30

Tabela 4 - Caracterização física da amostra de terra do Latossolo Vermelho.

Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila
---------- g/kg ----------			
418	347	25	210

Análise textural pelo Método da Pipeta (EMBRAPA, 1997).

As fontes de Si foram pesadas e misturadas ao solo, juntamente com a adubação básica, que constou da aplicação de 0,3 g/kg de uréia, 0,5 g/kg de Super Triplo, 0,35 g/kg de KCl e 0,1 g/ kg de um formulado de micronutrientes contendo 9% Zn; 1,8% B; 2% Mn; 0,8% Cu; 0,1% Mo; 3% Fe. O fornecimento de N e K foi feito metade na semeadura e metade após 20 dias. O solo foi colocado em vasos plásticos, de 8 kg, onde permaneceu durante 20 dias incubados até a semeadura do arroz. Durante esse período manteve-se a umidade do solo próximo de 80% da capacidade de campo (Figura 17(A)).

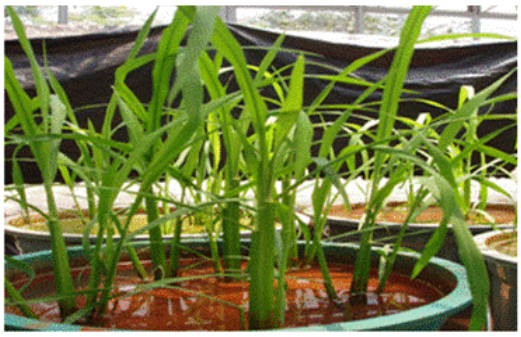
(A) **(B)**

Figura 17 - Ensaios das aplicações das sílicas no solo: (A) preparo do solo; (B) desbaste.

Para avaliar-se a reatividade das fontes de Si incorporaram-se ao solo dos vasos doses crescentes de Recmix, sílica base sódio, sílica base potássio e sílica base cálcio (0, 100, 200 e 400 kg/ha de Si), em blocos casualizados com quatro repetições. As características químicas dos materiais utilizados estão apresentadas na Tabela 9. Semeou-se a cultivar de arroz Ouro Minas, de ciclo médio, com período da emergência à floração de 94 dias; grão tipo longo fino

(agulhinha); renda de 65% e 55% de grãos inteiros; resistente ao acamamento; maior resistência a brusone. Após a emergência das plântulas foi realizado o desbaste, deixando-se cinco plantas por vaso (Figura 17(B)). Os vasos foram inundados com água sete dias após a emergência das plântulas, deixando-se uma lâmina de aproximadamente 2,0 cm. A água dos vasos foi mantida no nível estabelecido, durante todo o período do experimento (Figura 18(A) e (B)).

(A)



(B)

Figura 18 - Ensaios das aplicações das sílicas xerogéis no solo: (A) vasos inundados com água; (B) semeadura.

3.4.4.2 Características avaliadas

Foram realizadas as seguintes avaliações na cultura do arroz após os experimentos: teor de Si na parte aérea do arroz e Si acumulado nas plantas, matéria seca das plantas de arroz e produção de grãos. As plantas de arroz foram colhidas 135 dias após a semeadura, separando-se as panículas do restante da planta. As panículas foram pesadas e a parte aérea (folha + colmo) foi secada em estufa a 65 ºC para obtenção da massa seca. Determinou-se o teor de Si da parte aérea (folha + colmo), conforme método proposto por Korndorfer et al. (2004) e calculou-se o Si acumulado na parte aérea. Os resultados quantitativos foram submetidos à análise de regressão, tendo-se empregado, para tanto, o programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2000).

3.5 Processos de aproveitamento da casca de arroz

3.5.1 Pré-tratamento da casca de arroz

Para que a lignina, principalmente, pudesse ser removida parcialmente da CA, facilitando o processo de hidrólise ácida para a obtenção da xilose, foram feitos diversos ensaios de pré-tratamento com peróxido de hidrogênio, solução alcalina e ultra-som, visando

à otimização destes, ou seja, a determinação da condição em que a concentração de xilose liberada é máxima. Para isso, verificaram-se como as variáveis do processo influenciam esta etapa. Nos ensaios com H_2O_2 e solução alcalina foi avaliada a variável concentração (v/v), enquanto que, para os experimentos com ultra-som, foi avaliado apenas o tempo de sonicação (minutos).

Amostras de 40 g de CA foram lavadas com água destilada (1 L) e secadas em estufa à 50 ºC, por 3 dias. Após isto, aqueceu-se a biomassa à 70 ºC, antes de sua utilização. No primeiro tratamento utilizou-se CA previamente lavada com água destilada, que foi então submetida novamente à lavagem com 100 mL de solução de hidróxido de amônio em três concentrações (5, 10 e 20%), a fim de se avaliar a melhor condição. Após o tratamento, a casca foi deixada em estufa a 70 ºC, por 7 horas. Terminado este tempo, a biomassa foi lavada, novamente, com água destilada até o líquido da lavagem atingir pH 7. Levou-se, então, novamente a 50 ºC em estufa, por 3 dias.

No segundo caso, as amostras foram tratadas com 100 mL de solução de peróxido de hidrogênio nas concentrações de 1, 2 e 3%, sendo então levadas a 25 ºC em estufa, por 24 horas. Ao final, a biomassa foi lavada com água destilada até que toda a coloração desaparecesse (aproximadamente 6 lavagens) e, então, levada novamente à estufa por 24 horas, a temperatura de 70 ºC.

3.5.2 Processo físico-químico

3.5.2.1 Hidrólise ácida para obtenção do hidrolisado de hemicelulose

Na etapa de hidrólise, com objetivo de se identificar a melhor solução catalítica ácida para a produção de xilitol, adicionou-se ácido sulfúrico 1% em proporção 1:10 da massa seca de CA para o volume de solução ácida em balão de vidro de 5 L. O recipiente foi, então, colocado em autoclave AISI 316 de 18 L (SP Labor, São Paulo, Brasil) e submetido à pressão de vapor por 30 minutos, à temperatura predita por meio de planejamento fatorial. De cada batelada (ensaio em triplicata), obtiveram-se em média 400 mL (± 0,45 mL) de hidrolisado, que foram centrifugados e, posteriormente, filtrados, para a separação de resíduos de celulignina.

3.5.2.2 Tratamento do hidrolisado

O hidrolisado obtido foi concentrado por meio de redução do volume, sob vácuo, em rota-evaporador Yamato water bath BM 210 (Yamato, Tóquio, Japão), capacidade de 5 L, a 70 ºC, objetivando-se o aumento do teor de xilose. Após isto, o concentrado foi adicionado de 2,5% (m/v) de carvão ativo e procedeu-se agitação em vórtex, com movimento rotatório de 200 rpm, a 50 ºC, por 1 hora. Após cada uma das etapas do tratamento, o hidrolisado foi filtrado em papel filtro (Whatman, Springfield Mill, UK), sob vácuo, para a remoção de precipitados, e, o pH, foi ajustado na faixa de 4,5-5,0 com auxílio de micropérolas de NaOH. O mesmo procedimento foi adotado para os demais estudos comparativos, alterando-se os parâmetros de interesse.

O hidrolisado foi caracterizado quanto aos teores de xilose, antes e após as etapas de concentração e tratamento.

3.5.3 Processo Fermentativo

3.5.3.1 Microrganismos

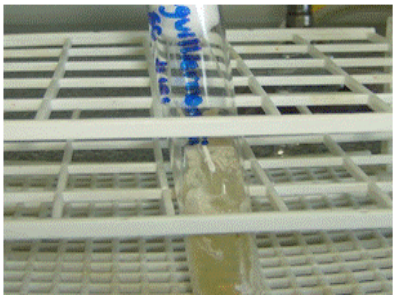
Os microrganismos utilizados neste trabalho foram as espécies *C. guilliermondii* e *C. tropicalis*. A espécie *C. Tropicalis* foi procedente da coleção de culturas fúngicas do Laboratório de Microbiologia do Complexo Hospitalar Santa Casa de Porto Alegre e, a espécie C. *guilliermondii*, da coleção de fungos do Departamento de Microbiologia e Parasitologia da UFSM. Ambas as culturas foram conservadas em ágar extrato de malte a 4 ºC.

3.5.3.2 Preparo do Inóculo e do Meio de Fermentação

A inoculação foi preparada a partir de cultivos de 24 horas de cada uma das espécies de levedura (Figura 19), utilizando-se soluções concentradas (g/L) de: xilose (20), $(NH_4)_2SO_4$ (3), $CaCl_2.2H_2O$ (0,1). Todas as soluções foram preparadas separadamente e esterilizadas a 121 °C por 20 minutos, exceto a solução de xilose, que foi autoclavada a 112 °C por 15 minutos. As soluções foram misturadas de forma a se obter a concentração desejada de cada nutriente no meio de cultura. Os frascos inoculados foram incubados a 30 °C, 200 rpm, por 24 horas. Em seguida, as células foram separadas por centrifugação a 2000 rpm por 20 minutos e ressuspensas no meio de fermentação. O meio de fermentação foi formulado com

hidrolisado (concentrado e tratado), suplementado com sulfato de amônio (3 g/L), cloreto de cálcio (0,1 g/L) e xilose (4,5 g/L), e inoculado com uma concentração celular inicial de 3,0 g/L. O pH inicial do meio foi ajustado para 4,5 com solução de NaOH 6,0 moles/L.

Foram utilizados frascos Erlenmeyer de 125 ml contendo 100 ml do meio de fermentação, incubados em shaker a 200 rpm, 30 °C (Figura 19). Amostras foram retiradas periodicamente durante as fermentações para acompanhamento do consumo de xilose e produção de xilitol.



(A)

(B)

Figura 19 - Processo fermentativo: (A) leveduras utilizadas; (B) shaker utilizado para fermentação.

Os experimentos foram conduzidos em parceria com o grupo de pesquisa do Laboratório de Pesquisas Micológicas (LAPEMI) do Departamento de Microbiologia e Parasitologia da UFSM.

3.5.3.3 Cálculo do rendimento em xilitol

O cálculo para o rendimento envolveu a concentração de hemicelulose em um grama de casca (26%), o teor de xilose (27%) e a quantidade de hidrolisado obtido. Levou-se em consideração a relação de massas entre o reagente, xilose e o produto, xilitol. Para tanto, considerou-se que a hemicelulose seria toda transformada em xilose e esta no xilitol desejado (equação 7).

$$\text{Rendimento teórico: } \frac{m_d . V_h}{10 . n_x} \qquad (7)$$

$$\text{Rendimento mássico: } \frac{m_d . V_h}{10 . m_m} \qquad (8)$$

onde: *m_d = Massa determinada (g); **V_h = Volume hidrolisado, ***n_x= Constante relacionada à presença de hemicelulose por g de casca e a relação mássica de xilose e por xilitol; **** m_m = massa da matéria-prima empregada no respectivo processo.

Já, quando queremos determinar parâmetros fermentativos, tais como o fator de rendimento em xilitol (g/g), deve-se levar em conta a quantidade de xilitol produzido e a correspondente variação de xilose, de acordo com a equação 9.

$$Y_{p/s} = \text{Rendimento em xilitol: } \frac{Pi}{Si - Sf} \qquad (9)$$

onde: $Y_{P/S}$ = fator de rendimento em xilitol (g/g); Pi = concentração inicial de xilitol (g/L); Sf = concentração final de xilose (g/L);Si = concentração inicial de xilose (g/L).

3.6 Análise Estatística

Os resultados dos planejamentos de RSM foram submetidos à análise de variância (ANOVA) a fim de verificar se a mudança de níveis de um fator ou interação é significativa, empregando-se um teste de hipótese para média. A verificação do modelo que melhor mais adequado para cada planejamento foi interpretada usando-se o software STATISTICA 6.0.

Os coeficientes das equações, assim como os efeitos, foram determinados por meio de testes *F* de Fischer, nos quais se calcula a razão entre a média quadrática dos termos de regressão e a média quadrática do erro, encontrando-se então o parâmetro estatístico F, que comparado com o valor crítico de F para um dado nível de significância permite avaliar a significância do modelo. Se F for maior que F crítico então o modelo é adequado (Montgomery, 2001). Outra medida de adequação de modelos de regressão é o coeficiente de determinação (R^2), que representa o percentual de variação na resposta que é explicada pelo modelo construído.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados e discutidos, a seguir, os resultados obtidos nos procedimentos analíticos relacionados no programa experimental, descrito anteriormente.

4.1 Caracterização da biomassa

4.1.1 Análise imediata da casca de arroz

Foram determinados os parâmetros umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo da biomassa CA. Os resultados de umidade e carbono fixo aproximam-se dos encontrados na literatura, principalmente, quando comparados aos dados publicados por Angel et al. (2009). Já, quando confrontados com os valores divulgados por Williams et al. (2000), se observa leve discrepância. O teor de matéria volátil é ligeiramente inferior ao da literatura, o que pode ser comprovado pelo maior teor de cinzas se comparado com dados divulgados anteriormente, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise imediata, da biomassa casca de arroz.

Parâmetros	Neste trabalho (%)	Angel et al. (2009)	Williams et al. (2000)
Umidade	8,90	9,30	7,90
Matéria volátil	56,20	57,70	59,50
Cinzas	18,10	17,60	17,10
Carbono fixo	16,80	15,40	15,50

4.1.2 Umidade da cinza de casca de arroz

O teor de umidade residual encontrado na CCA ficou em torno de 2%, dentro da faixa de umidade natural da cinza, que vai de 1 a 4% (Fonseca, 1999).

4.2 Caracterização dos produtos obtidos

4.2.1 Determinações analíticas por Fluorescência de raios-X

A Tabela 6 apresenta o resultado da determinação analítica por fluorescência de raios-X (FRX) da amostra de CCA micronizada utilizada neste trabalho; das sílicas xerogéis, quanto aos teores de sílica, dos óxidos Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, MnO, TiO_2 e P_2O_5, e das principais impurezas presentes. Pode-se observar que a composição da sílica ficou entre 31-91%. Deve-se ressaltar, que o aumento ou decréscimo do teor de sílica depende muito do método de preparação da sílica.

Quanto às impurezas, os óxidos de potássio e de fósforo, geralmente, são oriundos do fertilizante usado na plantação de arroz; já, CaO, MgO, Na_2O e Al_2O_3 são provenientes dos nutrientes do solo. De modo geral, a composição química da CCA varia em função do solo, do tipo e composição de fertilizantes utilizados, bem como do tipo de arroz propriamente dito (Gava, 1999). O teor de sílica é relativamente alto (91%) na CCA micronizada bruta, ou seja, não submetida a nenhum tratamento prévio de purificação. A perda ao fogo das amostras é relativamente alta e pode estar relacionada à presença de impurezas.

Analisando-se a composição da sílica base cálcio encontra-se apenas 31% de sílica. Este baixo valor pode ser atribuído à alta quantidade de CaO presente (26%), devido à reação incompleta deste com a sílica da CCA. O CaO utilizado, de qualidade inferior (comercial), contribuiu para o aumento do teor de impurezas da sílica, representado pelo MgO, em grande percentual, relativamente, o que não se observa nas demais sílicas; ou seja, não é oriundo da CCA. As sílicas base potássio e base sódio foram as que apresentaram os maiores teores de sílica (75-77%) e a menor quantidade de impurezas. Estes valores de sílica são satisfatórios, considerando-se que parte-se de CA e CCA bruta, ou seja, que não foram submetidas a nenhum pré-tratamento. Encontram-se na literatura valores próximos a 90% nos teores de sílicas obtidas a partir de CA e CCA, porém, tratadas quimicamente (Kalapathy; Proctor; Shultz, 2002; Della; Kuhn; Hotza, 2002).

Portanto, os procedimentos desenvolvidos e os resultados obtidos neste trabalho podem ser considerados bastante satisfatórios, principalmente, considerando-se o uso de matéria-prima de muito baixo custo.

Tabela 6 - Análise por fluorescência de raios-X.

Óxidos	CCA	Sílica base sódio	Sílica base potássio	Sílica base cálcio
SiO_2	91,40	75,50	77,20	31,02
Al_2O_3	0,48	0,54	0,97	0,15
TiO_2	0,00	0,01	nd	0,02
Fe_2O_3	0,02	0,00	nd	0,00
MnO	0,37	0,01	0,01	0,10
MgO	0,35	0,05	2,55	19,50
CaO	0,50	0,08	0,13	26,18
Na_2O	0,00	4,84	nd	0,00
K_2O	1,50	0,21	6,04	0,50
P_2O_5	0,18	0,00	nd	0,05
H_2O^+	5,63	18,80	13,70	24,14
Total	100,40	100,00	100,50	101,66

4.2.2 Difração de Raios-X

Para identificar o índice de cristalinidade e a composição mineralógica da CCA e das sílicas xerogéis, fez-se análise por difração de raios–X.

A CCA, conforme mostra o difratograma da Figura 20, compõe-se basicamente de sílica na forma amorfa e cristalina. Constata-se a formação de fases cristalinas através da presença de picos de cristobalita (21,90°), fato atribuído à queima não controlada, a altas temperaturas. Foram observados, ainda, picos bastante estreitos em 29,60°; 31,42° e 36,22º, identificados como correspondentes a sílica na fase α-cristobalita, concordando com outros trabalhos da literatura (Krishnarao; Subrahmanyam; Kumar, 2001). Evidencia-se, também, uma banda difusa em torno de 12,50°, típico de sílica amorfa, geralmente, relatada próxima a 20º nos demais trabalhos (Kalapathy; Proctor; Shultz, 2002). Pode-se, assim, concluir que a sílica contida nas amostras naturais de CCA apresenta-se tanto na forma amorfa como cristalina.

Já, na Figura 21 estão representados os difratogramas das amostras de sílica base sódio, potássio e cálcio. As três apresentaram picos semelhantes em 12,50°, que também é encontrado na CCA, confirmando a presença de regiões amorfas. Na amostra de sílica base cálcio percebe-se a presença de picos principais em 30º, referente a $CaSiO.xH_2O$; em 50º, referente a $CaSiO_3$ (wollastonita); em 20º, referente a fase α-cristobalita e, em 19°, referente à $Ca(OH)_2$.

Na sílica base sódio é observada a presença de apenas uma única banda difusa em 12,5º confirmando a natureza amorfa da sílica obtida, o que está de acordo com Liou et al.

(2004) que prepararam sílica à partir de CA utilizando solução de NaOH. A ausência de picos referentes ao Na refletem o pós-tratamento para a eliminação do excesso de NaOH (lavagem).

Por ser a sílica hábil em incorporar cátions como Na^+, K^+ e Ca^{2+} na rede cristalina formada por tetraedros de sílica, é comum ser observada a presença destes íons em sua estrutura. A tridimita é a sílica polimorfa com baixa densidade e é a única fase da sílica que é apta a acomodar cátions K^+ (Real; Alcalá; Criado, 1996). Assim a adição de cátions K^+ à sílica através da reação com solução de KOH, estabiliza a estrutura tridimita, forma cristalizada da sílica carregada com cátions K^+. A cristobalita é o produto cristalizado obtido da sílica, sem adições. Para a sílica base potássio verifica-se a existência de um pico em 29º, referente a $K_6Si_3O_9$ (trissilicato de hexapotássio) na forma de tridimita, e, ainda, observam-se em 41º e 51º picos de cristobalita.

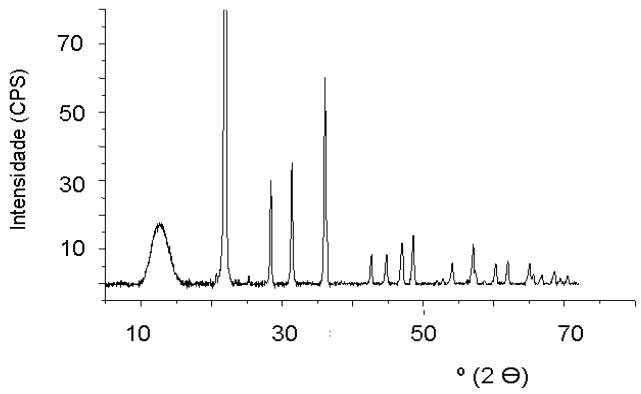


Figura 20 - Difratograma da cinza da casca de arroz.

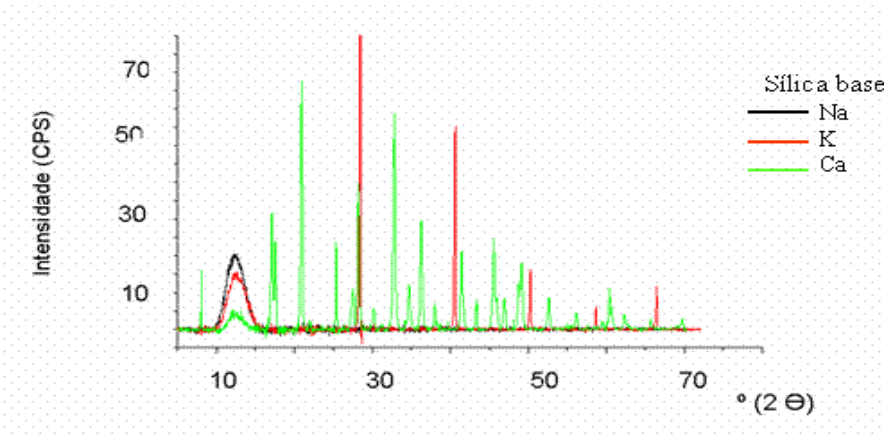


Figura 21 - Difratograma das sílicas xerogéis.

4.2.3 Determinação por espectrometria ótica

A presença de elementos metálicos nas amostras de sílica e no material de partida é mostrada na Tabela 7. As determinações foram feitas em triplicata. Todas as amostras contêm Mg, Ca, Fe, Na, K, Mn e Zn, e, quantidades menores, porém, significativas, de Cr. Houve redução significativa no teor de Mg e Mn nas sílicas xerogéis, comparados aos teores da CCA, o que pode ser atribuído à perda destes metais na etapa da lavagem. Na sílica base sódio, potássio e cálcio é confirmada a presença de pequenas quantidades residuais, respectivamente, dos metais Na, K e Ca. Percebe-se, ainda, pequena quantidade de Na na amostra de sílica base cálcio, o que demonstra que a reação não foi completada. A presença de metais na CCA tem relevância para a qualidade da sílica produzida, sendo importante que se conduzam procedimentos de identificação e quantificação.

Tabela 7 - Concentração de metais determinados por espectrometria ótica.

Metais (ppm)	Amostras			
	Cinza de casca de arroz	Sílica base sódio	Sílica base potássio	Sílica base cálcio
Al	87,30 ± 7,21	249,84 ± 24,98	378,50 ± 37,80	67,80 ± 6,78
Fe	438,20 ± 40,80	17,47 ± 1,75	44,30 ± 4,40	31,90 ± 3,20
Na	85,00 ± 0,10	80,80 ± 1,40	0,50 ± 0,20	51,10 ± 1,10
Ca	3169,00 ± 220,00	nd	nd	4,34 ± 0,22
Cr	13,10 ± 0,88	1,13± 0,11	3,62 ± 0,36	nd
K	nd	nd	54,06 ± 3,85	nd
Mg	2153,00 ± 198,00	11,34 ± 1,13	89,80 ± 8,90	1118,56 ± 111,85
Mn	2443,00 ± 123,70	4,00 ± 0,40	95,42 ± 9,50	17,03 ± 1,70

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas da CA e da cinza residual são mostradas nas Figuras 22[(A) (B)], enquanto que as imagens das sílicas base potássio, sódio e cálcio são mostradas, respectivamente, nas Figuras 22[(C) (D) e (E)].

A Figura 22(A), da CA, apresenta partículas grandes de coloração amarela. Já, a CCA, Figura 22(B), resultante da combustão da CA em usina termoelétrica, apresenta coloração preta predominante. A CCA micronizada, como pode ser observado, apresenta estrutura levemente porosa, o que também pode ser visto na CA. É possível observar-se nas micrografias a rugosidade da epiderme externa das partículas, região esta que concentra o maior percentual de sílica. Já, com relação aos materiais silicatados, a estrutura final e a morfologia dependem fortemente dos parâmetros de reação, tais como, interações locais, a

presença de sais, assim como a cinética de hidrólise e de polimerização de sílica (Zhao et al., 1998). Na Figura 22(C), a sílica base potássio apresenta baixa porosidade, mas percebe-se claramente a presença de sílica pelas formas pontiagudas. Já, a sílica base sódio, Figura 22(D), apresenta uma fração de estrutura compacta, com mínima porosidade, mas é possível notar-se a presença de sílica, pelas formas pontiagudas. A sílica base cálcio, representada na Figura 22(E), apresenta estrutura bastante porosa e cristalina.

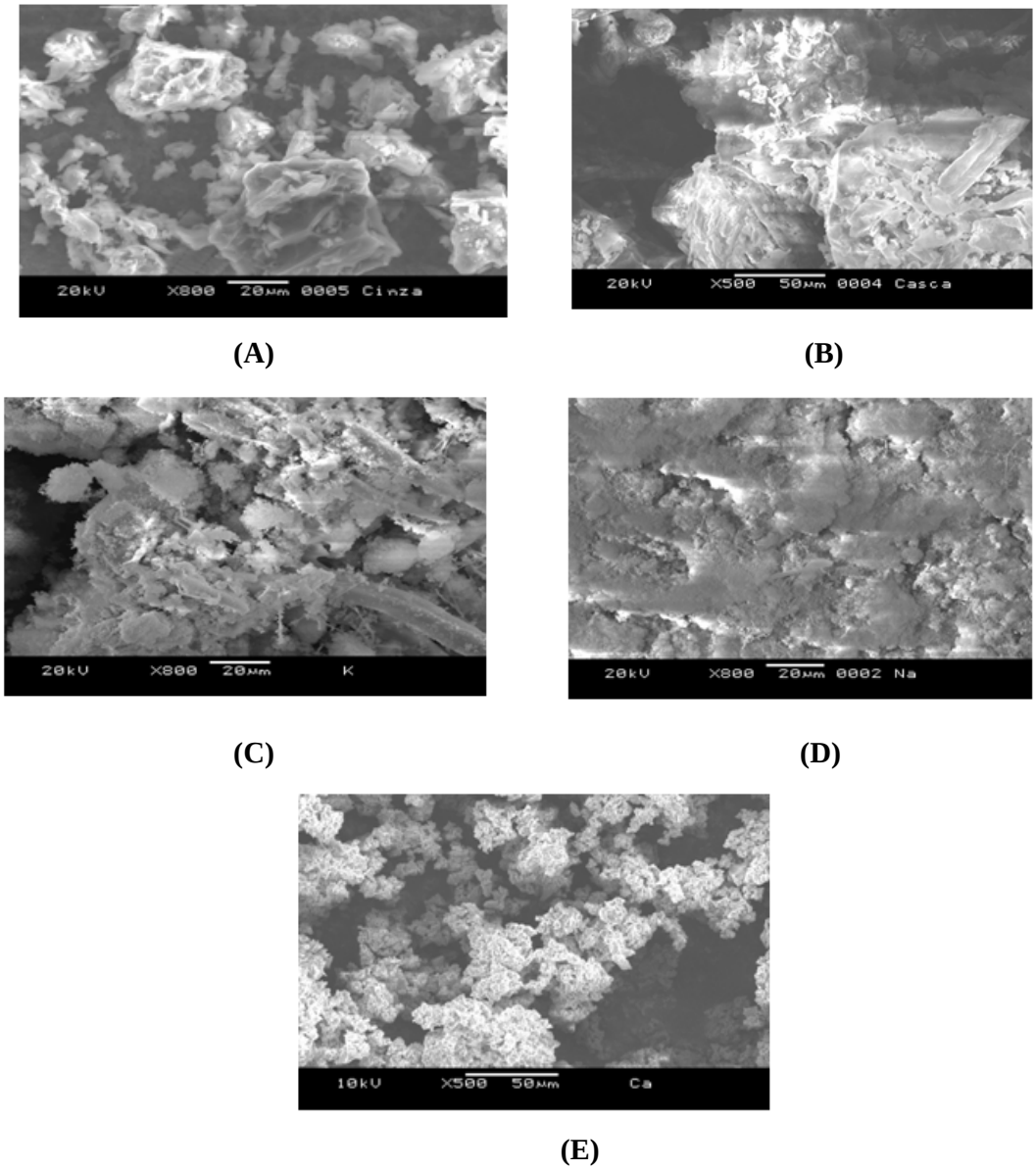


Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da casca de arroz (A); da cinza da casca de arroz (B); das sílicas xerogéis base potássio (C), base sódio (D) e base cálcio (E).

4.2.5 Isoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller)

O estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a porosidade de um sólido. A construção de uma isoterma é a relação entre a quantidade molar de *n* moléculas adsorvidas ou dessorvidas por um sólido, em uma temperatura constante, em função da pressão do gás.

O formato da isoterma depende do tipo de porosidade do sólido e as formas conhecidas são variadas, embora todas elas sejam diferenciações de seis tipos principais. A isoterma I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas II e IV são típicas de sólidos não porosos e sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas moleculares no qual o adsorvato interage mais entre si do que com o sólido adsorvente. A isoterma do tipo VI é obtida pela adsorção de um gás em um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais (Teixeira; Coutinho; Gomes, 2001). A Figura 23 mostra os seis diferentes tipos de isotermas conhecidos.

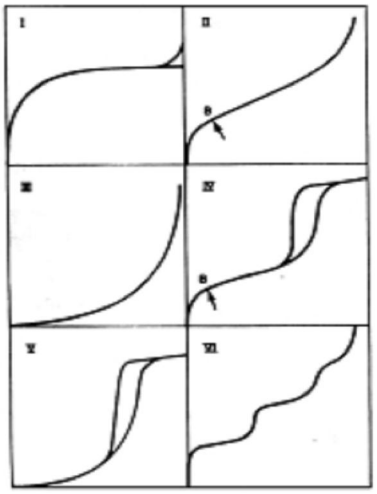


Figura 23 - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao VI.

A distribuição do tamanho de poros apresenta grande importância na capacidade de adsorção das substâncias e a classificação é feita de acordo com o diâmetro médio. Poros de diâmetro inferior a 2 nm são considerados microporos, enquanto que, na faixa de 2-50 nm, são considerados mesoporos, e, com tamanhos superiores a 50 nm, têm-se macroporos.

As isotermas de adsorção de nitrogênio (BET) das sílicas xerogéis e da CCA são apresentadas na Figura 24, enquanto que a área específica, raio de poros e volume de poros, estão demonstrados na Tabela 8.

A isoterma da CCA pode ser considerada característica do grupo IV. O pequeno volume de poros associado à baixa área superficial (20,11 m^2/g) indica que se trata de material pouco poroso. A relação área específica de poros/área superficial total indica que essa relação é próxima a 50%, demonstrando que os poucos poros existentes estão na faixa de mesoporos, com tamanhos distribuídos entre 2 e 6 nm de raio, predominantemente, entre 2 e 3 nm. A curvatura para cima na região de alta pressão ($Peq/P_0 \cong 1$) indica a presença de uma pequena quantidade de macroporos. Esse baixo valor de área específica é, geralmente, atribuído à temperatura e o tempo de queima da cinza, uma vez que causa um efeito de aglomeração, diminuindo a porosidade (Nakata et al., 1989). Segundo os autores, este baixo valor também pode ser devido à interação da sílica com algumas impurezas, durante o processo de combustão, principalmente, com o íon K^+.

A isoterma da sílica base potássio se apresenta como do tipo III da classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC, com predominância de macroporos, mas, também, com presença de mesoporos, como esperado para as sílicas comuns; porém, com uma característica de histerese do tipo H1, elevando-se de forma acentuada na região de P/P_0 de 0,6 a 0,9. É característica de adsorção em múltiplas camadas sobrepostas. A área superficial é predominantemente de mesoporos e o que define essa característica é a tendência ao infinito do volume adsorvido quando P/Po tende a 1.

Na sílica base sódio, a característica da isoterma é bastante incomum, assemelhando-se tanto ao tipo IV, quanto ao tipo V, porém, sem a presença significativa de mesoporos. Os poros existentes, na sua maioria, estão na faixa de microporos, o que explica sua elevada área superficial. No entanto, o método utilizado não determina esse volume; o valor apresentado (0,05 cm^3/g) se refere ao volume de mesoporos.

Na sílica base cálcio tem-se uma isoterma que se assemelha um pouco às do tipo IV, porém, sem a curvatura característica existente na região de baixas pressões. Nessa região, ela se assemelha mais ao tipo V. O baixo valor da área superficial indica que o material é de baixa porosidade, mas está de acordo com o que Yu et al. (1999) obtiveram quando fizeram reagir CCA com solução de hidróxido de cálcio, obtendo sílicas com valores variando entre 60-127 m^2/g.

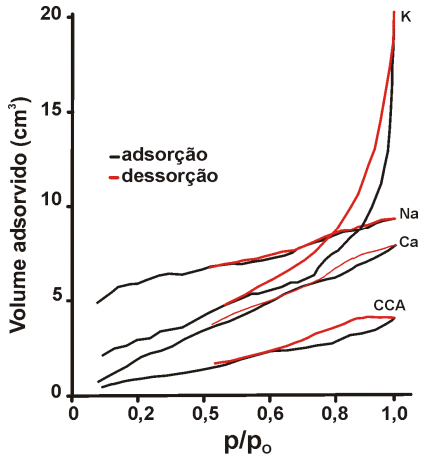


Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

A Tabela 8 mostra os resultados entre as áreas superficiais, os volumes de poros e o diâmetro de partículas, das sílicas obtidas e da matéria-prima utilizada.

Os altos valores encontrados para a área superficial da sílica base sódio e base potássio pressupõem que as duas sílicas apresentam capacidade de adsorção, ao contrário da sílica base cálcio, com baixo valor de área superficial. Estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura (Yu et al.,1999; Della; Kuhn; Hotza, 2002; Liou, 2004).

Tabela 8 - Resultados comparativos de área superficial específica, volume de poros e área específica de poros.

Propriedades	Sílicas			
	CCA	Potássio	Cálcio	Sódio
Área superficial específica (m^2/g)	20,11	183,73	86,48	232,42
Volume de poros (cm^3/g)	0,03	0,50	0,07	0,05
Área específica do poro (m^2/g)	9,31	125,00	25,07	18,30
Raio de poros (nm)	2,00	2,00	1,00	2,00

4.2.6 Determinação da funcionalização por espectroscopia de infravermelho

O espectro de infravermelho da CCA e das sílicas base sódio e base potássio são semelhantes, apresentando bandas referentes aos principais modos vibracionais das ligações Si-O na região de 800-1115 cm^{-1}, assim como, também são encontrados nas sílicas comerciais, indicando realmente a presença de sílica nos produtos obtidos (Figura 25).

As bandas entre 500-830 cm^{-1} indicam a presença de ligações do Si que podem ser Si–C; Si–N; Si–O (Cardona; Fuente, 2002). Observa-se que no espectro da CCA esta banda apresenta-se de forma mais aguda se comparada às sílicas. A ausência de bandas entre 3600-3500 cm^{-1} indicam a deficiência de estiramento O-H dos grupos silanóis, e a ausência de água remanescente adsorvida.

Já, a amostra de sílica base cálcio foi a que mais se diferenciou, quando comparada às demais. Apresentou a mesma banda das demais amostras, mas um pouco deslocada, se apresentando na região anterior a 1000 cm^{-1}. A banda na região de 3640 cm^{-1} é atribuída à presença de silanóis vicinais com ligação de hidrogênio com água. Esse pico está relacionado aos grupos OH isolados, o que sugere que nem todos os grupos silanóis estão formando ligações de hidrogênio com as moléculas de água presentes na região interlamelar. Em 950 cm^{-1} tem-se uma banda referente á presença dos silánois livres. Uma banda pouco resolvida na região de 700 cm^{-1} se refere ao estiramento simétrico do siloxano.

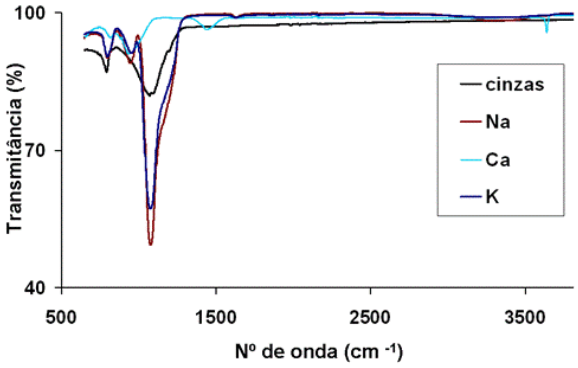


Figura 25 - Espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.

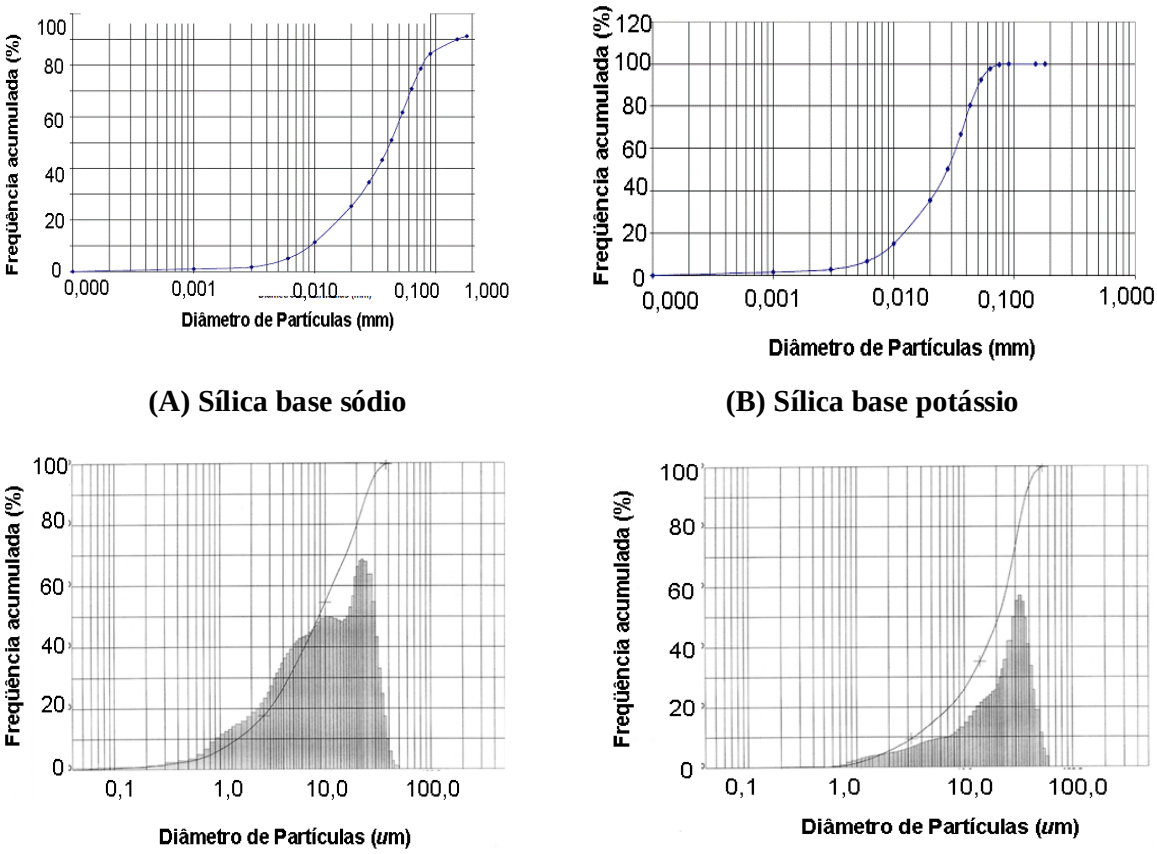
4.2.7 Difratometria a laser

Com o resultado da distribuição granulométrica da CCA e das sílicas xerogéis, via difratometria a laser (Figura 26), verifica-se que o tamanho médio das partículas da CCA fica em torno de 20,75 µm (0,020 mm), semelhante a de cinzas utilizadas em outros trabalhos, nos quais o tamanho médio de partículas oscila entre 5 e 108 µm (Rozainee et al., 2007; Della; Kuhn; Hotza, 2002).

Com relação ao tamanho das sílicas xerogéis base sódio e potássio, os valores encontrados são respectivamente de 28,41 µm e 67,93 µm. Valores de tamanho médio de

partículas de 60 nm de sílicas obtidas a partir da CCA são relatados na literatura (Liou, 2004). O valor de 11,40 μm encontrado para a sílica de cálcio está de acordo com o que Yu et al. (1999) obtiveram na produção de silicato de cálcio, com tamanho médio de partícula de 4,80-7,90 μm.

Conforme Rey (1999), a exposição à partículas de sílica com diâmetro inferior a 5 μm pode constituir um problema de segurança para as pessoas envolvidas no processo. A exposição por período de 5 a 10 anos, de acordo com o teor de poeira na atmosfera, causa a doença denominada *silicose*, que compromete as vias respiratórias, podendo gerar câncer. Os resultados acima apresentam, todos eles, tamanhos de partículas superiores a 5 μm.



(A) Sílica base sódio **(B) Sílica base potássio**

(C) Sílica base cálcio **(D) CCA**

Figura 26 - Distribuição granulométrica por difratometria a laser.

4.2.8 Espectrofotometria

Na determinação de Si total e Si solúvel nas amostras de sílicas utilizou-se método espectrofotométrico (Korndörfer; Pereira; Nolla, 2004) e os resultados encontrados estão

demonstrados na Tabela 9. As sílicas base potássio e sódio apresentaram maior teor de Si; já, a sílica xerogel base cálcio apresentou menor concentração de Si, justificando o baixo rendimento comparado às demais. Novamente, se percebe o alto teor de óxidos de cálcio e magnésio na sílica de cálcio.

Tabela 9 - Caracterização química das fontes de Si utilizadas no experimento.

FONTES	Si Total	Si Solúvel	CaO	MgO
	----------%----------			
Recmix (Padrão)	11,20	1,50	42,00	12,00
Sílica base sódio	24,70	5,50	0,00	0,00
Sílica base potássio	25,30	6,50	0,00	0,00
Sílica base cálcio	6,10	2,10	20,20	12,70

4.3 Sílica xerogel

4.3.1 Sílica base sódio

Os experimentos da produção de sílica base sódio foram conduzidos com vista à avaliação das variáveis e determinação das relações de quantidades ótimas, por meio de RSM, cujo planejamento pode ser visto na Tabela 10. Foram testadas as quatro variáveis consideradas na tabela, com as respectivas respostas, avaliando-se a eficiência da produção de sílica como parâmetro principal. Tomaram-se como constantes a quantidade de CCA adicionada (20 g), a temperatura e o volume de peróxido de hidrogênio. Como variáveis independentes foram escolhidos o pH inicial, a concentração de NaOH, a concentração de $NaHCO_3$ e o tempo de refluxo; como variável dependente, a eficiência da extração de sílica.

Tabela 10 - Planejamento para a obtenção de sílica base sódio e as respostas obtidas.

	Variáveis	-2	-1	0	1	2
A	**pH**	1	3	5	7	9
B	**[NaOH] (mol/L)**	2	3,5	5	6.5	8
C	**[$NaHCO_3$] (mol/L)**	0,6	1,3	2	2,7	3,4
D	**Tempo (horas)**	1	2	3	4	5

Experimentos	A	B	C	D	η (%)
1	-1	-1	-1	-1	40,65
2	1	-1	-1	-1	72,66
3	-1	1	-1	-1	79,00
4	1	1	-1	-1	98,00
5	-1	-1	1	-1	20,50
6	1	-1	1	-1	17,53
7	-1	1	1	-1	76,00
8	1	1	1	-1	93,00
9	-1	-1	-1	1	76,52
10	1	-1	-1	1	67,41
11	-1	1	-1	1	81,17
12	1	1	-1	1	94,22
13	-1	-1	1	1	75,00
14	1	-1	1	1	47,5
15	-1	1	1	1	73,6
16	1	1	1	1	84,00
17	-2	0	0	0	90,21
18	2	0	0	0	98,00
19	0	-2	0	0	76,58
20	0	2	0	0	79,66
21	0	0	-2	0	52,20
22	0	0	2	0	50,00
23	0	0	0	-2	26,24
24	0	0	0	2	96,41
25	0	0	0	0	94,00
26	0	0	0	0	96,21
27	0	0	0	0	94,67

As superfícies de resposta para o planejamento de produção de sílica base sódio podem ser vistas na Figura 27, sendo demonstrada a interação entre duas das variáveis, e, as outras, fixadas em zero.

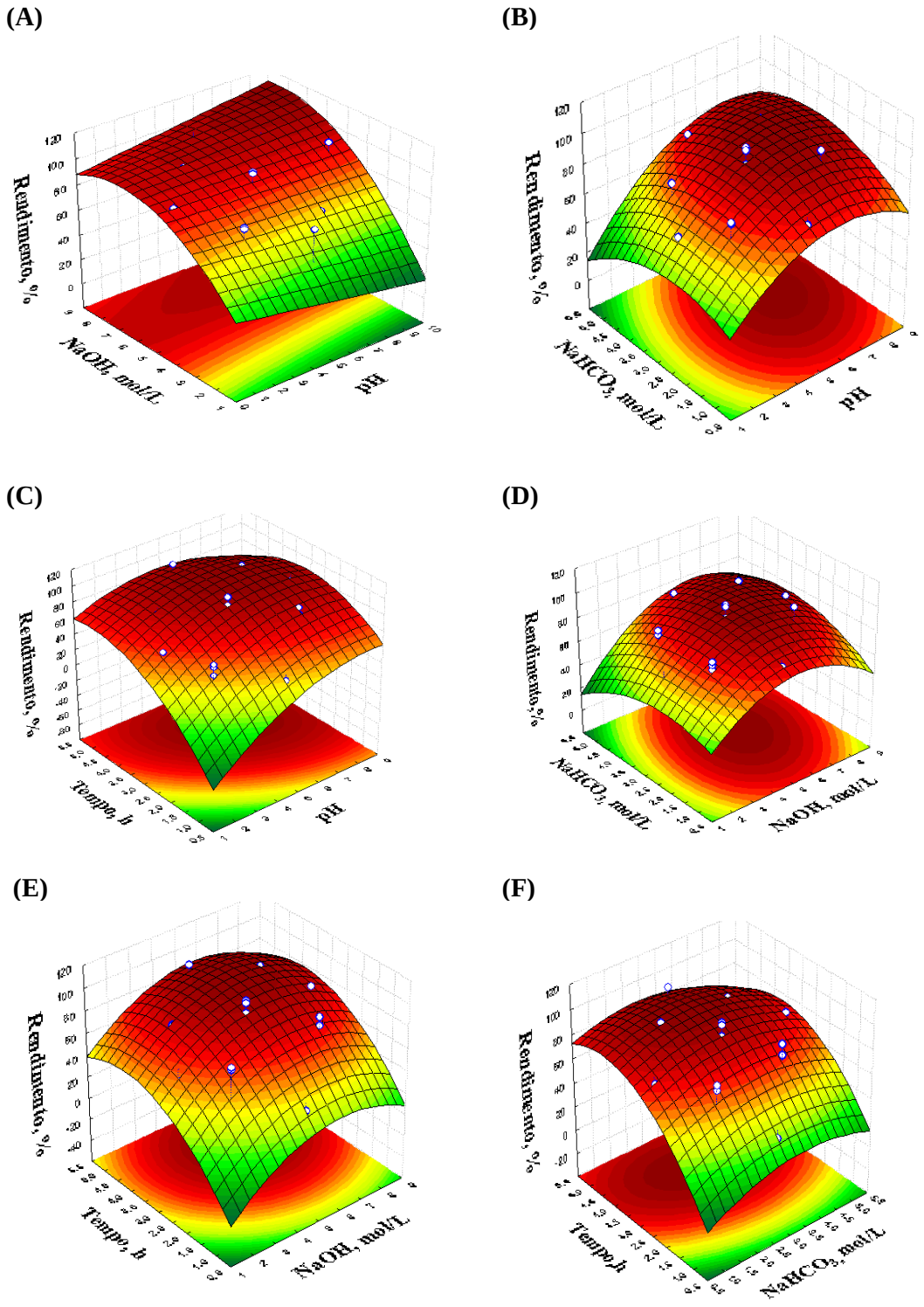


Figura 27 - Superfície de resposta para a produção de sílica base sódio (A) pH *vs.* [NaOH], (B) pH *vs.* [$NaHCO_3$], (C) pH *vs.* tempo, (D) [$NaHCO_3$] *vs.* [NaOH], (E) [NaOH] *vs.* tempo, (F) tempo *vs.* [$NaHCO_3$].

A superfície de resposta 3D, Figura 27(A), mostra a interação significativa entre o pH e a concentração de álcali. Fica clara a influência exercida pela concentração do NaOH no

rendimento de extração da sílica. Observa-se, obviamente, maior rendimento quando do ajuste do pH inicial às condições básicas. Quando se tem uma baixa concentração de íons (condição justificada pela concentração próxima a 2,5 mol/L NaOH) há pouca formação de pontes de siloxano, tornando a solução com característica 'quebradiça'. Ao contrário, quando temos uma alta concentração de íons Na^+ e $HSiO_3^-$, há um aumento da força adesiva facilitando o processo de formação de sílica (Iler, 1979), o que está de acordo com estudos de Kalapathy et al. (2000) que diz que o aumento da concentração molar leva a uma maior extração de sílica.

Semelhante à interação entre pH e [NaOH], a interação entre pH e [$NaHCO_3$], Figura 27(B), afeta o rendimento da extração de sílica, uma vez que a solubilidade aumenta em solução com pH muito alcalino, tornando possível, então, solubilizar-se a sílica amorfa das cinzas (Kalapathy; Proctor; Shultz, 2002). A interação entre tempo e pH, Figura 27(C), demonstra a necessidade de tempos de reação superiores a 60 minutos para se obter rendimentos satisfatórios. Reiber et al. (1998) utilizaram várias horas, e até dias, para obter boa lixiviação. Já, Kalaphaty et al. (2002), com 2 horas de reação obtiveram rendimentos de extração de até 91%. Na Figura 27(D), [NaOH] *vs.* [$NaHCO_3$], observa-se que concentrações intermediárias de ambos leva a melhores resultados. Na interação entre as variáveis tempo e [NaOH], (Figura 27(E)), observa-se também que valores intermediários de tempo e altas [NaOH] favorecem o rendimento de extração da sílica. Bons resultados são obtidos, ainda, utilizando-se valores intermediários, tanto para o tempo de reação quanto para o catalisador, como pode ser visto na Figura 27(F). Assim, constata-se que, as quatro variáveis escolhidas exercem significativa influência no processo de extração da sílica base sódio.

4.3.1.1 Análise estatística

Os resultados obtidos para o processo de produção de sílica base sódio foram submetidos à análise ANOVA, como pode ser visto na Tabela 11. A verificação do modelo que melhor se ajusta aos resultados foi feita pela determinação do R^2 para o modelo quadrático. Para o modelo quadrático, o R^2 é 0,81 indicando que somente 19% da variação total em torno da média não é explicada pela regressão. O cálculo da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo (*F c*alc.), quando comparado com a distribuição *F* teórica (Dist. *F*), mostra a significância estatística da regressão. E, neste caso a regressão é estatisticamente significativa (*F* calc. >Dist. *F*), existindo relação entre as variáveis.

A equação de regressão resultante do planejamento, para o modelo quadrático, é:

$$\eta(\%) = -175{,}70 + 25{,}96A - 1{,}59A^2 + 21{,}10B - 1{,}98B^2 - 0{,}12AB + 0{,}97A - 2{,}31A + 1{,}09B - 0{,}128B + 128{,}20 \quad (10)$$

Tabela 11 – Parâmetros da análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta. (FV = fonte de variação, SQ = soma quadrática, nGL = número de graus de liberdade, MQ = média quadrática, *F*calc.= valor do teste *F* (Fisher) calculado e Dist. *F*= distribuição do teste *F* (Fisher) em função da probabilidade).

FV	SQ	nGL	MQ	F calc.	Dist. F
Regressão	12288,67	14	582,72	4,3	2,62
Resíduos	2862,01	12	238,50		
F. Ajuste	2859,42	10	285,94		
Erro puro	2,59	2	1,30		
Total	15150,67	26	877,76		
Variação explicada (%) 81					

Os dados obtidos foram colocados em um gráfico e comparados aos valores preditos, para o modelo quadrático; estes dados estão mostrados Figura 28. Como pode ser observado, o modelo empírico proposto é adequado para explicar a eficiência da produção de sílica, revelando razoável concordância entre os dados reais e a linha de regressão.

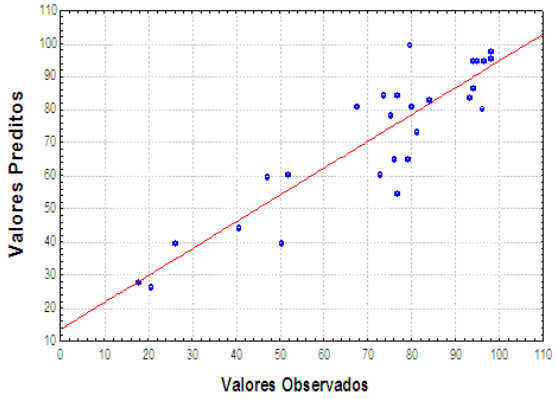


Figura 28 - Modelo de regressão dos valores observados *vs.* os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência da extração de sílica base sódio.

4.3.1.2 Influência das variáveis

A Figura 29 mostra o diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis. Também mostra como a eficiência do processo depende das variáveis pH, [NaOH], [$NaHCO_3$] e tempo, mantidos fixos os níveis de uma variável. As quatro variáveis estudadas exercem influência significativa na eficiência do processo, tanto de forma isolada como quando são combinadas

entre si. Os dados apresentam 95% de confiança, tanto pelo modelo quadrático como pelo linear, uma vez que se encontram acima do índice de probabilidade (p=0,05).

Embora o pH exerça reduzida influência, considerando-se o índice de probabilidade 0,05 do diagrama de Pareto fica evidente que a reação de extração de sílica apresenta maior eficiência em pH elevados, uma vez que, em meio ácido, a extração é dificultada.

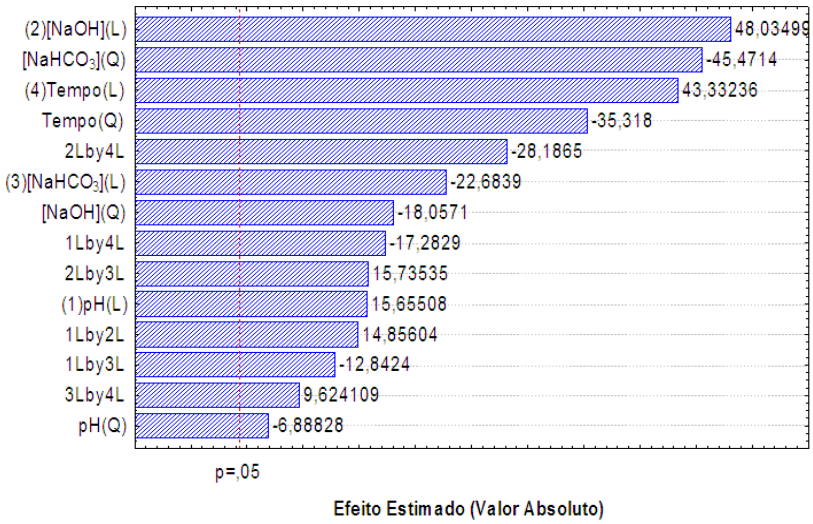


Figura 29 - Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento composto central 2^3 para o processo de extração de sílica solúvel base sódio. Q: modelo quadrático e L: modelo linear.

4.3.2 Sílica base potássio

Com o propósito de verificar a influência dos parâmetros de processo no rendimento de produção de sílica base potássio foi montada CCD, cujo planejamento pode ser visto na Tabela 12. O rendimento de extração de sílica foi fixado como variável dependente. A quantidade de CCA foi mantida em 20 g em todos os experimentos; o tempo de reação, em 3 horas; e, o pH, na faixa 7-9 - as melhores condições verificadas para a produção de sílica base sódio, anteriormente. Variou-se somente a [KOH] e a [$KHCO_3$].

Tabela 12 - Resultados do planejamento estrela para o processo de obtenção de sílica base potássio.

	Variáveis	-1,41	-1	0	1	1,41
(A)	[KOH] (mol/L)	2,18	3	5	7	7,82
(B)	[$KHCO_3$] (mol/L)	0,60	1	2	3	3,41

Experimentos	A	B	η (%)
1	-1	-1	76,00
2	+1	-1	86,53
3	-1	+1	63,72
4	+1	+1	95,00
5	-1,41	0	80,00
6	1,41	0	86,31
7	0	-1,41	91,56
8	0	1,41	85,32
9	0	0	89,90
10	0	0	88,00
11	0	0	87,50

A análise da superfície de resposta (Figura 30) mostra um típico modelo de segunda ordem para a extração de sílica base potássio, envolvendo a interação entre [KOH] e a [$KHCO_3$]. A resposta aumenta, gradualmente, até o máximo, com o aumento da [KOH]. Quanto ao emprego do catalisador, valores intermediários são sugeridos, pois, com altas concentrações, há redução no rendimento do processo.

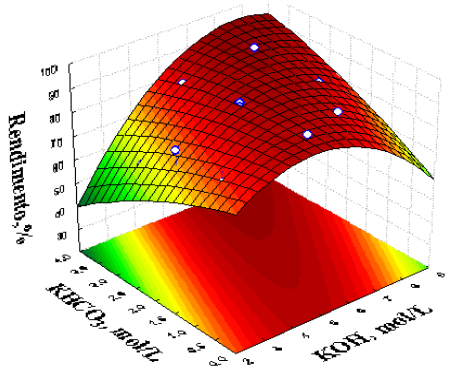


Figura 30 - Superfície de resposta para a produção de sílica base potássio.

4.3.2.1 Influência das variáveis

Segundo o perfil do diagrama de Pareto (Figura 31), há influência significativa apenas da variável KOH, tanto no modelo linear como no quadrático. A variável $KHCO_3$ não apresentou significância em nenhum dos modelos. Quando consideradas, conjuntamente, ou

seja, levada em conta a interação entre as duas variáveis, seus efeitos não apresentaram influência significativa no modelo.

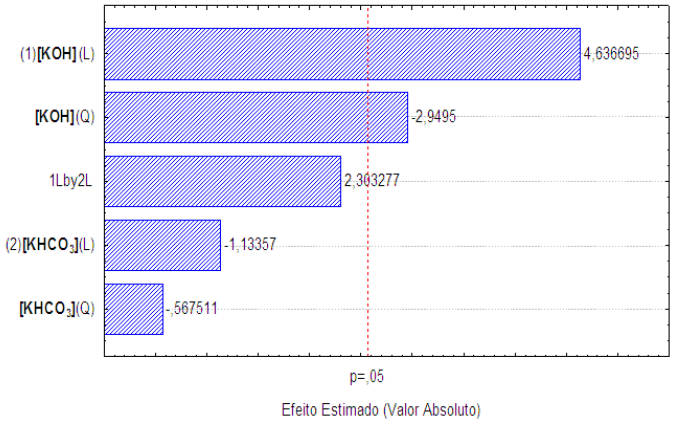


Figura 31 - Diagrama de Pareto do planejamento composto central 2^3 para o processo de obtenção de sílica base potássio.

Os dados obtidos para o modelo quadrático foram colocados em um gráfico e comparados aos valores preditos; estes dados são mostrados na Figura 32. Como pode ser observado, o modelo empírico proposto é adequado para explicar a eficiência da extração de sílica solúvel base potássio a partir da CCA, revelando concordância de comportamento entre os dados e a linha de regressão.

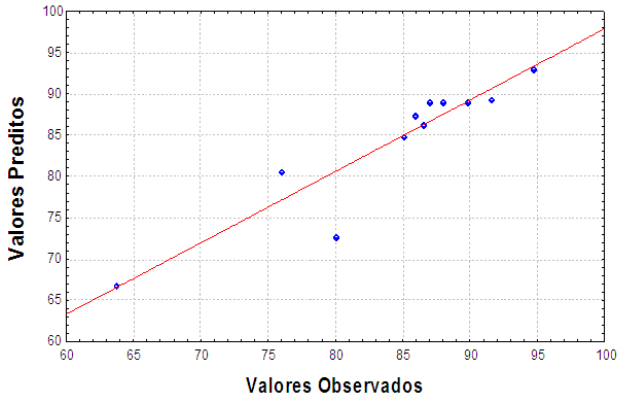


Figura 32 - Modelo de regressão dos valores observados *vs.* os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência de extração de sílica.

A verificação do ajuste do modelo às respostas observadas foi obtida pela determinação do R^2 (0,86), indicando que 86% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. O cálculo da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo (*F* calc.), quando comparado com a distribuição *F* teórica (Dist. *F*),

mostra a significância estatística da regressão. E, neste caso a regressão é estatisticamente significativa (*F* calc. > Dist. *F*), existindo relação entre as variáveis.

A equação de regressão resultante para o modelo quadrático é:

$$\eta\ (\%) = 54{,}33 + 14{,}93A - 1{,}61A^2 - 10{,}76B - 0{,}94B^2 + 2{,}56\ AB \qquad (11)$$

Tabela 13 – Parâmetros da análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta.

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	Dist. F
Regressão	632,09	5	126,41	6,38	5,05
Resíduos	99,02	5	19,80		
F. ajuste	94,99	3	31,66		
Erro puro	4,03	2	2,01		19,16
Total	731,11	10	73,11		
Variação explicada (%) 86					

4.3.3 Sílica base Cálcio

Para estudar o efeito das variáveis independentes NaOH e CaO foi montado um planejamento em estrela, que pode ser visto na Tabela 14; escolhendo-se como variável dependente a extração de sílica (%). Baseou-se, inicialmente, na reação de substituição de íons Na^+ por Ca^{2+}. Foram tomadas como constantes a massa inicial de 20 g de CCA, o tempo de refluxo de 3 horas, seguido de filtração e resfriamento.

Tabela 14 - Resultados do planejamento para a obtenção de sílica base cálcio.

	Variáveis	**-1,41**	**-1**	**0**	**1**	**1,41**
(A)	**[NaOH] (mol/L)**	1	1,5	2,5	3,5	4
(B)	**[CaO] (mol/L)**	0,8	1,3	2,3	3,3	3,8
	Experimentos	**A**	**B**		**η (%)**	
	1	-1	-1		58,00	
	2	+1	-1		72,50	
	3	-1	+1		35,55	
	4	+1	+1		60,00	
	5	-1,41	0		30,00	
	6	1,41	0		75,00	
	7	0	-1,41		10,00	
	8	0	1,41		73,00	
	9	0	0		65,00	
	10	0	0		62,00	
	11	0	0		64,00	

A Figura 33 mostra a superfície de resposta a partir do planejamento estrela montado, combinando as variáveis NaOH e CaO. O formato indica que condições de baixa

concentração de hidróxido de sódio são menos favoráveis para o processo. Outra constatação extraída deste diagrama, ainda que sutil, é a tendência à extrações eficientes em concentração de óxido de cálcio medianas. Tanto a variável CaO como a concentração de NaOH exercem influência significativa na eficiência do processo, sendo ambas variáveis explicadas pela equação linear, como mostra o diagrama de Pareto na Figura 34. O modelo quadrático não explica nenhuma das variáveis, no nível de confiança de 95%. Quando avaliado o efeito das variáveis conjuntamente, também não se percebe influência significativa.

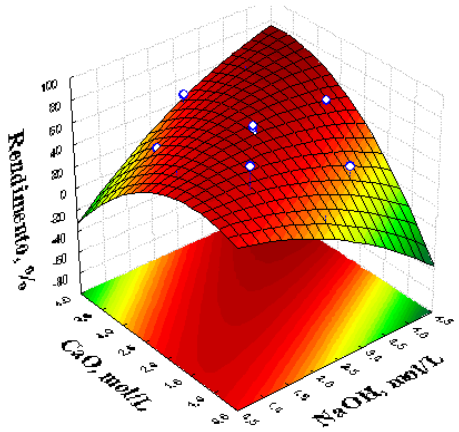


Figura 33 - Superfície de resposta para a produção de sílica base cálcio.

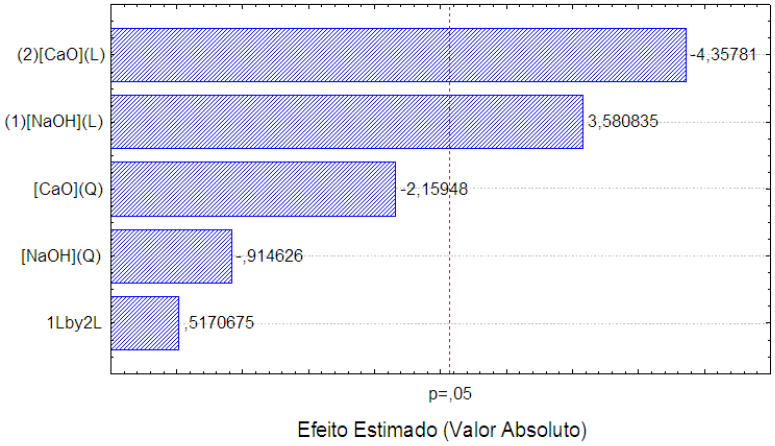


Figura 34 - Diagrama de Pareto do planejamento composto central 2^3 montado para processo de extração de sílica.

Os resultados obtidos para a eficiência do processo foram submetidos à análise de variância ANOVA. Os parâmetros ANOVA para o modelo RSM de segunda ordem podem ser observados na Tabela 15. O R^2 é 0,88, indicando que 88% da variação total é explicada

pela regressão, apresentando significância estatística, existindo relação entre as variáveis, pois, *F* calc. > Dist. *F*.

A equação de regressão resultante do planejamento estrela para o modelo quadrático, de obtenção de sílica base cálcio está representado na equação 12:

$$\eta\ (\%) = 52{,}29 - 15{,}70A - 4{,}38A^2 + 18{,}20B - 11{,}50B^2 + 16{,}5AB \qquad (12)$$

Tabela 15 - Parâmetros da análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta.

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	Dist. F
Regressão	3791,77	5	758,35	6,38	5,05
Resíduos	515,46	5	103,09		
F. ajuste	510,79	3	14,94		
Erro puro	4,66	2	2,33		19,16
Total	4307,23	10	430,72		
Variação explicada (%) 88					

4.3.4 Efeito do ácido e da concentração na obtenção de sílicas xerogéis

Kalapathy et al. (2002) observaram que não existe diferença, com relação ao rendimento final da sílica gel, quando diferentes ácidos são utilizados na precipitação. Mas, informa que o tamanho das moléculas do ácido utilizado na neutralização tem influência na presença de impurezas na sílica gel, sendo que os ácidos orgânicos, aparentemente, são melhores que os inorgânicos, uma vez que sais de ácidos de menor tamanho molecular (em geral, inorgânicos) tendem a ficarem adsorvidos nos microporos da sílica gel, dificultando sua retirada quando da lavagem e eliminação de contaminantes da sílica gel.

Foram realizados experimentos a fim de se verificar, realmente, se há diferença significativa quando do emprego de diferentes tipos de ácido e concentrações.

Pode-se perceber que o ácido sulfúrico foi o que apresentou melhor resultado, tanto para a produção de sílica base sódio quanto de base potássio, atingindo índice de 96% de extração. O ácido clorídrico atingiu valor máximo de 94%, não havendo desta forma diferença significativa. Quanto à concentração, percebe-se que, em todos os casos, independente do tipo de ácido e da sílica obtida, o melhor valor foi de 5,5 N.

Já em concentrações baixas - 3,5 N percebe-se um decréscimo na eficiência do processo. Portanto o ácido clorídrico na concentração de 5,5 N foi adotado para preparação de sílicas xerogéis, também, considerando-se o baixo custo da produção.

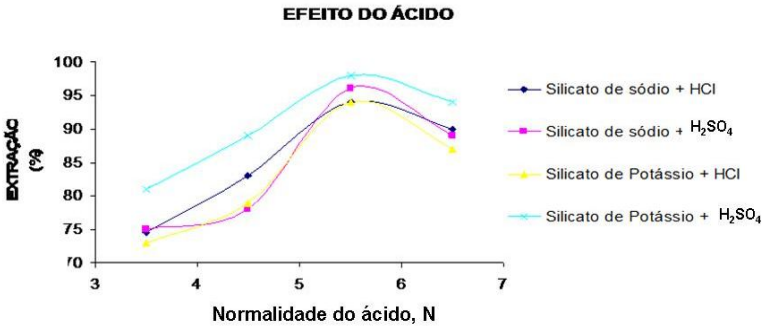


Figura 35 – Variação do percentual da extração de sílica em função do tipo de ácido e sua concentração.

4.3.5 Efeito das sílicas xerogéis no solo

A aplicação de doses crescentes das fontes de sílica aumenta a disponibilidade de Si no solo, que pode ser absorvido pelo sistema radicular do arroz e acumulado no tecido foliar. Os teores de Si no solo aumentaram com o aumento das doses de ambas as sílicas e, os teores de Si no solo foram superiores aos dos testemunhos. Já, o teor de Si na parte aérea do arroz foi maior no tratamento que recebeu ambas as sílicas na dose de 400 kg/ha de Si, sendo superior ao do experimento testemunha. As doses exercem efeito sobre a acumulação de Si na parte aérea da planta; os melhores resultados foram obtidos com doses de 200 e 400 kg/ha de Si, superiores ao do testemunha. Ocorreu significativa acumulação de Si na parte aérea quando se aplicou Recmix (padrão) e sílicas base sódio, potássio e cálcio. As melhores doses em termos de produção de matéria seca foram 100 e 200 kg/ha de Si, superiores ao do testemunha. Na produção de grãos, as sílicas base sódio e potássio foram superiores ao testemunha (Tabela 16), mostrando que, com o aumento das doses aplicadas ao solo, ocorre aumento da produção.

As fontes testadas proporcionaram incrementos nos teores de Si no solo e concentração de Si nas folhas de arroz. Tanto a produção de grãos de arroz como a produção de matéria seca, aumentaram com o uso das fontes testadas, exceto para a sílica base cálcio utilizada na dose de 400 kg/ha.

Constatada a eficiência agronômica desses materiais silicatados, entretanto, ainda é necessário investigar-se a razão custo/benefício, pois este é o ponto que vai determinar o uso ou não das sílicas, ou sua substituição pelo calcário. Como as fontes testadas apresentam um fator muito favorável na questão custo/benefício, podem ser utilizadas como fertilizante ao solo, favorecendo o cultivo de plantações de arroz. Podem ainda substituir fungicidas e defensivos agrícolas químicos utilizados no controle de doenças do arroz, diminuindo assim

os gastos com controle de doenças e pragas, que podem representar 39% do custo total da produção.

Tabela 16 - Silício disponível em amostras de solo; na parte aérea (talo + folhas); Silício acumulado nas plantas de arroz; matéria seca das plantas e produção de grãos de arroz.

	Si no solo, mg/dm			
Doses de Si (kg/ha)	**0**	**100**	**200**	**400**
Recmix	1,40	1,70	1,80	1,90
Sílica de sódio	1,50	1,50	1,90	2,00
Sílica de potássio	1,40	1,70	1,50	1,70
Média das doses	1,30	1,50	1,60	2,10
	Si parte aérea, %			
Recmix	1,10	1,20	1,40	1,80
Sílica de sódio	1,20	1,20	1,10	1,40
Sílica de potássio	1,00	1,10	1,30	1,40
Média das doses	1,10	1,20	1,20	1,40
	Si acumulado nas plantas g/vaso			
Recmix	0,73	0,87	1,06	1,48
Sílica de sódio	0,80	0,78	0,73	1,01
Sílica de potássio	0,67	0,81	0,88	0,94
Média das doses	0,73	0,83	0,85	0,90
	Matéria seca das plantas de arroz g/vaso			
Recmix	66,30	72,70	77,50	83,00
Sílica de sódio	67,00	66,80	69,30	70,20
Sílica de potássio	64,80	73,00	70,30	68,30
Média das doses	63,60	71,80	72,50	63,10
	Produção de grãos de arroz g/vaso			
Recmix	32,70	44,20	51,30	54,30
Sílica de sódio	24,50	23,10	35,80	33,10
Sílica de potássio	24,50	35,80	31,00	31,10
Média das doses	27,50	37,80	43,30	32,00

4.4 Xilitol

4.4.1 Obtenção de xilitol por diferentes espécies de *Candida*

Para o processo de obtenção de xilitol foram testadas, com auxílio de RSM em forma de planejamento estrela, as duas variáveis consideradas com as respectivas respostas. O parâmetro avaliado foi o percentual de produção de xilitol. Tomaram-se como constantes a massa da matéria-prima (40 g), a concentração do ácido (1% H_2SO_4) e o tempo de hidrólise (30 minutos). Como variáveis independentes foram escolhidas a temperatura e o tempo de permanência do hidrolisado com o microrganismo. A hidrólise foi realizada em autoclave operando a 1 atm de pressão, por 30 minutos. As linhagens de levedura de *C. tropicalis* e *C. guilliermondii* foram escolhidas como os microorganismos de estudo neste trabalho.

Tabela 17 - Planejamento estrela para obtenção de xilitol por *C. tropicalis* e *C. guilliermondii.*

	Variáveis	-1,41	-1	0	1	1,41
(A)	Tempo (horas)	38	48	72	96	106
(B)	Temperatura (ºC)	106	110	120	130	134

Experimentos	A	B	Rendimento em xilitol (%)	
			C. tropicalis	*C. guilliermondii*
1	-1	-1	0,086	0,30
2	+1	-1	0,087	0,31
3	-1	+1	0,019	0,14
4	+1	+1	0,018	0,12
5	-1,41	0	0,074	0,16
6	1,41	0	0,075	0,18
7	0	-1,41	0,091	0,40
8	0	1,41	0,020	0,10
9	0	0	0,084	0,16
10	0	0	0,084	0,12
11	0	0	0,082	0,13

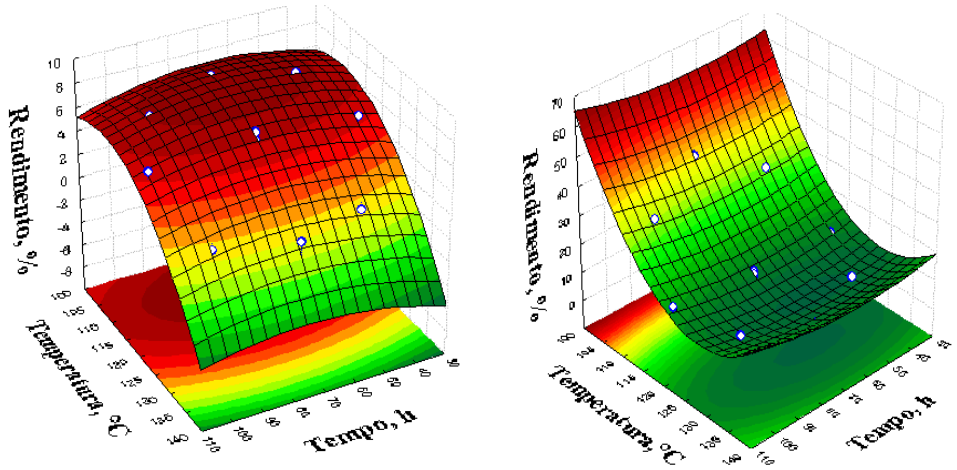
A Figura 36(A) apresenta uma típica superfície de resposta de um modelo de segunda ordem da produção de xilitol, que envolve a interação entre a temperatura e o tempo de fermentação. A resposta é esférica, aumentando gradualmente com a diminuição da temperatura da hidrólise e diminuindo à medida que a temperatura vai aumentando. Ou seja,

em condições de alta temperatura (120 °C-135 °C) ocorre favorecimento da hidrólise da celulose, degradando desta forma, os açúcares da fração hemicelulósica que são rapidamente hidrolisados, o que justifica a baixa eficiência em condições drásticas. Já, em condições medianas de temperatura (106 °C -110 °C), a hemicelulose proporciona melhor rendimento, liberando maior quantidade de xilose no meio reacional, açúcar precursor na produção de xilitol. Na Figura 36(B) percebe-se que o tempo praticamente não influenciou o processo, sendo a temperatura a única variável responsável pelas variações, e, também, a que proporcionou melhores resultados em condições suaves de trabalho. O que acontece é que em temperaturas superiores a 130 ºC, a seletividade e o rendimento da sacarificação do processo de hidrólise das hemiceluloses pode ser comprometido.

Dessa forma, a produção de xilitol é máxima a 106 °C, alcançando eficiência de produção de 9%, trabalhando-se com *C. tropicalis*. Da mesma maneira quando se utilizou a levedura *C. guilliermondii*, a eficiência foi máxima a 106 °C, com eficiência de 40%. E, confirmando dados da literatura, o aumento do tempo de contato do hidrolisado com a levedura levou a maior rendimento, sendo que o valor máximo foi no tempo de 96 horas. Isto confirma os resultados encontrados para a produção de xilitol a partir da palha de arroz, em que o rendimento máximo foi obtido 108 horas de contato (Mussato; Roberto, 2001). Neste estudo, o processo foi um pouco mais eficiente, alcançando rendimento máximo em menor tempo.

4.4.1.1 Influência das variáveis

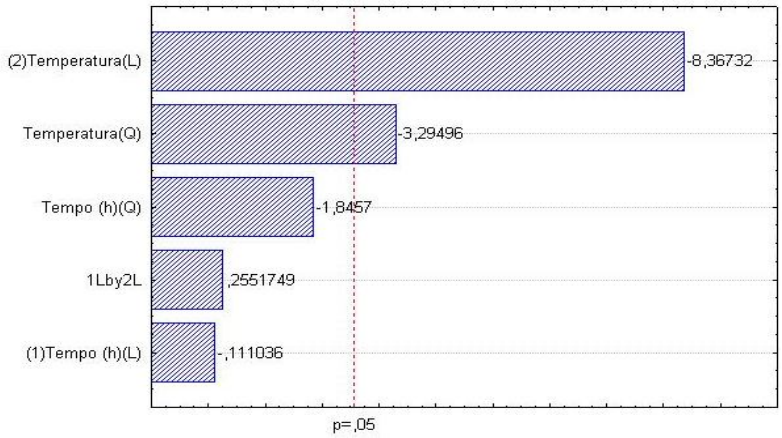
O diagrama de Pareto, Figura 37, mostra que a variável temperatura é significativa para descrever a eficiência do processo, tanto pelo modelo linear como pelo quadrático. Já, a variável tempo não exerce influência significativa na eficiência do processo, com 95% de confiança, tanto pelo modelo quadrático como pelo linear.



(A) **(B)**

Figura 36 - Superfície de resposta para o modelo quadrático da produção de xilitol (A) por C. *tropicalis* e (B) C. *guilliermondii*.

(A)



(B)

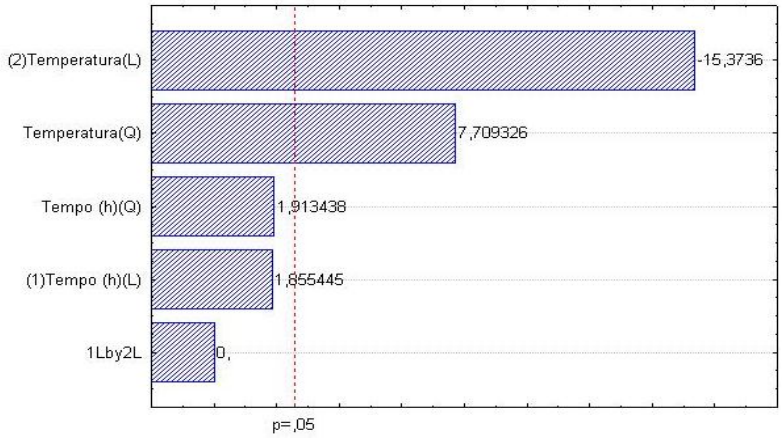


Figura 37 - Diagrama de Pareto do planejamento composto central 2^3 montado para processo de obtenção de xilitol. (A) *C. tropicalis* e (B) *C. guilliermondii*.

A análise de variância apresentou um modelo em que os dados experimentais se ajustam, uma vez que o coeficiente de determinação R^2 para o planejamento com *C. guilliermondii* e *C. tropicalis* revelou, respectivamente, valores de R^2 de 0,98 e 0,95, indicando que apenas 2% e 5% da variação total em torno da média não são explicadas pela regressão. O cálculo da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo (*F* calc.), quando comparado à Dist. *F* mostra a significância estatística da regressão. E, neste caso, a regressão é estatisticamente correta, existindo relação entre as variáveis como pode ser observado na Tabela 18.

As equações de regressão resultantes dos planejamentos para C. *tropicalis* (equação 13) e C. *guilliermondii* (equação 14), para o modelo quadrático, são:

$$\eta\ (\%) = -126{,}11 + 0{,}107A - 0{,}0011A^2 + 2{,}40B - 0{,}011B^2 + 4{,}68.10^{-4}AB \qquad (13)$$

$$\eta(\%) = 1102{,}35 - 0{,}316A + 0{,}0025A^2 - 16{,}94B + 0{,}066B + 6{,}9.10^{-4}\,AB \qquad (14)$$

Tabela 18 - Análise de variância do modelo predito por *C. guilliermondii e C. tropicalis.*

Micro-organismo	FV	SQ	nGL	MQ	*F*calc.	Dist. *F*
Candida guilliermondii.	Regressão	1160,24	5	232,05	86,65	5,05
	Resíduos	13,39	5	2,68		
	F. Ajuste	11,39	3	3,80		
	Erro Puro	2,00	2	1,00		
	Total	1173,63	10	117,63		
	Variação explicada (%)		98			
Candida tropicalis	Regressão	63,07	5	6,58	23,27	5,05
	Resíduos	2,71	5	0,54		
	F. Ajuste	2,51	3	0,83		
	Erro Puro	0,20	2	0,10		
	Total	65,78	10	0,54		
	Variação explicada (%)		95			

4.4.2 Teor de xilose

Na Figura 38 são apresentadas as concentrações de xilose medidas logo após a hidrólise e, também, após concentração do hidrolisado (rota-evaporação a vácuo). Esta operação de concentração da xilose também favorece a eliminação de compostos voláteis,

inibidores da fermentação, como é o caso do ácido acético. Por outro lado, ao se concentrar o hidrolisado ocorre, concomitantemente, aumento da concentração de outros compostos não-voláteis, alguns deles também inibidores do metabolismo microbiano, com conseqüente efeito negativo na produção de xilitol. A elevação da concentração inicial de xilose intensifica a produção de xilitol, resultando em maior eficiência. No entanto, o aumento excessivo da concentração de xilose pode levar a decréscimo nas taxas de crescimento dos microrganismos, com conseqüente queda das taxas de produção de xilitol (Nolleau et al., 1993).

Portanto, optou-se por concentrar o hidrolisado por um fator de três vezes (FC=3), aproximadamente, o que eliminara compostos tóxicos voláteis e não levara à formação de novos vetores de inibição.

A avaliação do efeito dos pré-tratamentos também foi feita, observando-se que a máxima liberação de xilose ocorre com a utilização do tratamento de peróxido de hidrogênio e de solução de amônia, respectivamente, enquanto que, no hidrolisado sem pré-tratamento, a concentração deste açúcar foi muito mais baixa. Há, pois, uma correlação positiva, direta, entre a condição de maior liberação de xilose e o tratamento aplicado. Este fato levou, logicamente, a diferenças nos valores dos parâmetros fermentativos, constatando-se favorecimento do rendimento em xilitol quando se utilizou pré-tratamento.

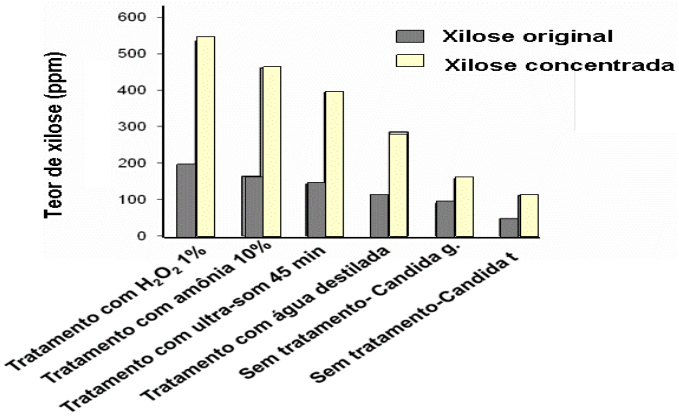


Figura 38 - Avaliação do teor de xilose no hidrolisado.

4.4.3 Avaliação dos tratamentos do hidrolisado

A fim de se estabelecer a melhor condição para a produção do hidrolisado com vistas à subseqüente fermentação, submeteu-se o hidrolisado a vários pré-tratamentos. Testaram-se diferentes concentrações de ácido sulfúrico no processo de hidrólise e diferentes massas e

tempos de tratamento com carvão ativo, na etapa de filtração, além de diferentes pH. O hidrolisado produzido nas diversas condições dos ensaios foi fermentado na presença de *C. tropicalis* obedecendo aos parâmetros físicos de maior rendimento, anteriormente estabelecidos para esta cepa.

4.4.3.1 Influência da concentração do ácido na hidrólise

Várias concentrações de ácido sulfúrico foram testadas no processo de hidrólise, a fim de se encontrar a condição com melhor resultado.

A degradação da xilose é minimizada quando se utilizam condições moderadas. Pela análise da Figura 39, percebe-se que, em concentrações de 0,8-1%, os percentuais de xilitol encontrados foram elevados e semelhantes, não havendo diferença significativa. Já, em concentrações de 3 e 5%, percebe-se um decréscimo significativo no rendimento em xilitol. Em concentrações acima de 7% houve brusca redução, que pode ser atribuída ao fato da hemicelulose ser bastante suscetível à ação hidrolítica de catalisadores. A difusão facilitada do catalisador, diante de uma estrutura ramificada e aberta, proporciona maior rendimento em condições mais amenas – concentrações mais baixas de ácidos. O aumento da concentração de ácido implica em maior degradação da xilose e, conseqüente, formação de inibidores, oriundos da degradação das pentoses e da lignina, que interferem no processo de bioconversão. A solubilização e o fracionamento da lignina, associados à maior severidade de processo, são potencialmente prejudiciais à etapa subseqüente (fermentação), em virtude da deposição da lignina sobre a superfície da casca, bem como da geração de compostos tóxicos tais como derivados fenólicos e ácidos orgânicos.

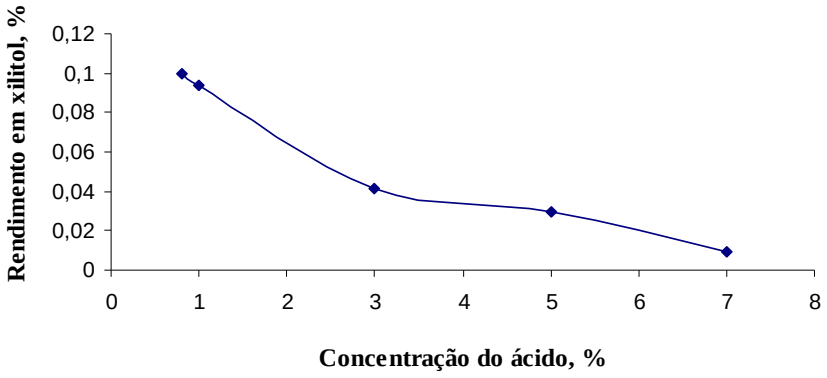


Figura 39 - Avaliação da influência da concentração do ácido no processo de hidrólise.

4.4.3.2 Influência do tratamento com carvão ativo na purificação do hidrolisado

Um fator de grande importância é a presença de inibidores no hidrolisado, que interferem na atividade de algumas enzimas. Entre os principais inibidores encontram-se o furfural e o 5- HMF. Estes compostos podem limitar a eficácia de utilização dos açúcares presentes e, conseqüentemente, influenciar a formação de produtos, uma vez que se caracterizam por apresentarem cinética lenta, rendimentos e produtividades limitados, além de reagirem com moléculas biológicas, tais como lipídeos, proteínas e ácidos nucléicos, gerando danos à membrana celular do micro-organismos (Chen; Gong, 1985). No entanto, existem procedimentos que buscam reduzir os problemas de toxicidade. Optou-se neste trabalho por utilizar a precipitação de compostos tóxicos pelo ajuste do pH para valores ideais de fermentação e a utilização de carvão ativado, seguida de filtração a vácuo. Para a escolha do tratamento adequado foram testadas várias condições, desde a quantidade de carvão ativado adicionado ao hidrolisado hemicelulósico e o tempo de contato do carvão com a solução hidrolisada. Após cada um destes procedimentos, o hidrolisado foi ajustado com hidróxido de sódio até o pH ideal (4,5-5,5). Conforme a Figura 40, é possível perceber-se que as melhores condições foram no tempo de 60 minutos, com 2,5 g de carvão/100 mL do hidrolisado. A temperatura foi mantida a 50 °C em todos os experimentos. Com quantidades de carvão superiores a 4,5 g observou-se uma redução no rendimento, visto que, em altas concentrações, ocorre perda de xilose por adsorção no carvão. Já, em quantidades inferiores (1,5 g), obtiveram-se rendimentos baixos devido ao fato da massa de carvão não ser suficiente para a eliminação satisfatória da maioria dos inibidores da fermentação.

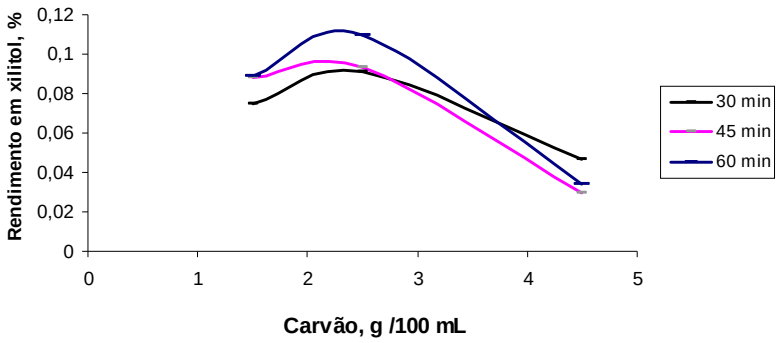


Figura 40 - Influência do tratamento do hidrolisado na produção de xilitol.

O tratamento desenvolvido nesse trabalho, utilizando apenas adição de carvão ativado, agitação e aquecimento, seguidos de ajuste de pH com NaOH, demonstrou ser suficiente para

a remoção de inibidores e contaminantes. Esse procedimento diferencia-se dos trabalhos anteriores encontrados na literatura consultada, pelo menor número de etapas de destoxificação do hidrolisado e, mesmo assim, pelos resultados similares obtidos.

4.4.3.3 Influência do pH do hidrolisado

O último parâmetro a ser avaliado no hidrolisado da CA é o pH. O conhecimento do efeito do pH sobre a produção de xilitol a partir de hidrolisado hemicelulósico é muito importante, pois, dependendo do pH de fermentação, o efeito tóxico de alguns inibidores pode ser acentuado, ou a solubilidade de alguns nutrientes no meio pode ser afetada, tornando difícil a sua assimilação (Felipe et al., 1997b). A literatura sugere que o limite de tolerância varie entre 2,5 e 8,0 (Silva; Felipe; Mancilha, 1997).

Estudos realizados por Felipe et al. (1997a) demonstraram que o pH inicial para a produção de xilitol por *C. guilliermondii* fica na faixa de 5,5-6,5, tanto que, em pH de fermentação inferior a 4,5, a produção de xilitol é inibida. No entanto, em pH 5,5, o microrganismo produziu xilitol com rendimento elevado. Já, Mussato e Roberto (2001) obtiveram os melhores resultados de xilitol para palha de arroz mantendo o hidrolisado em pH ácido de 2,5. Neste trabalho, percebe-se pela análise da Figura 41, que as condições ótimas são encontradas em pH de 4,5-5,5. Em condições muito ácidas a produtividade de xilitol foi afetada, apresentando rendimentos inferiores a 1%. Isto, provavelmente, ocorre devido ao fato de que, em meio ácido, o ácido acético, apresenta alto efeito inibitório, pois, sua forma não dissociada está presente em maiores concentrações. Na forma indissociada é capaz de difundir-se através da membrana celular, atingindo o citoplasma, onde, ao encontrar pH mais elevado, dissocia-se, reduzindo o pH intracelular abaixo do limite fisiológico, inibindo o processo fermentativo (Lohmeier-Vogel et al., 1998). Em meio básico (pH 8,5), também se percebe uma queda na produção, o que pode ser explicado pelo fato de que, nutrientes adicionados ao meio de fermentação, como sulfato de magnésio e cloreto de cálcio, não são totalmente solubilizados.

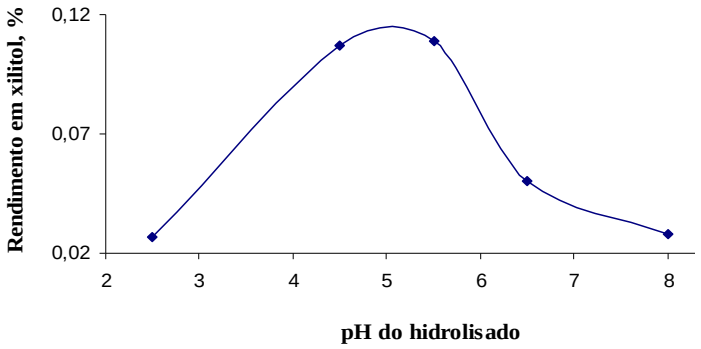


Figura 41 - Avaliação da influência do pH do hidrolisado na fermentação.

4.4.4 Avaliação dos pré-tratamentos da casca de arroz

A fim de se estabelecer a melhor condição para a fermentação, a biomassa foi submetida a vários pré-tratamentos. Testaram-se 3 diferentes tipos de tratamentos, bem como diversas concentrações das respectivas soluções. O hidrolisado obtido sob as várias condições foi fermentado na presença de *C. guilliermondii* obedecendo aos parâmetros físicos de maior rendimento, anteriormente estabelecidos para esta espécie, bem como as melhores condições estabelecidas para o hidrolisado. Os tratamentos que levaram ao maior rendimento em xilose foram escolhidos preferenciais para o processo de bioconversão de xilose em xilitol.

4.4.4.1 Pré-tratamento com H_2O_2

Analisando-se a Figura 42, observa-se que o melhor rendimento foi o do experimento de 96 horas de fermentação do hidrolisado obtido da matéria-prima pré-tratada com H_2O_2 1%, em que se produziu 7% de xilitol. Já, o pior resultado foi o de 24 horas de fermentação do hidrolisado obtido da matéria-prima pré-tratada com H_2O_2 3%, em que apenas 0,085% de xilitol foi produzido. Nota-se que, de um modo geral, os melhores rendimentos foram obtidos para os ensaios com menor concentração de H_2O_2. Já, quando concentrações de 3% foram utilizadas houve uma diminuição bastante acentuada da produção de xilitol, em todos os experimentos, ficando mesmo abaixo do experimento sem pré-tratamento. Isso leva ao entendimento que, com o aumento da concentração de H_2O_2, há maior degradação da hemicelulose durante o pré-tratamento, diminuindo o teor do açúcar precursor - xilose.

Logo, o pré-tratamento com H_2O_2 nas concentrações de 1 e 2%, em tempos de fermentação favoráveis (72 e 96 horas), mostrou-se efetivo para melhorar a susceptibilidade da CA à hidrólise ácida e ao processo fermentativo.

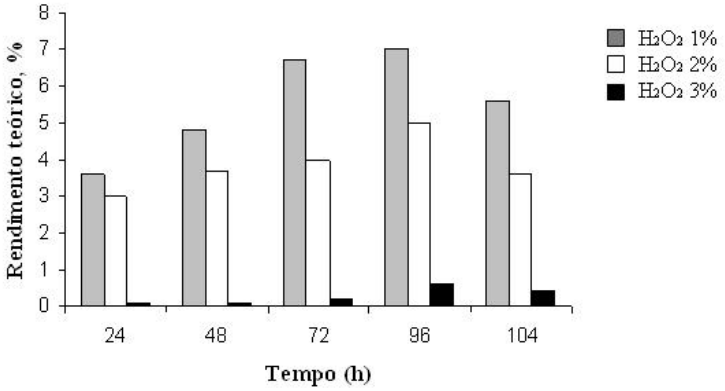


Figura 42 - Rendimento de xilitol após pré-tratamento da matéria-prima com H_2O_2.

4.4.4.2 Pré-tratamento alcalino

Nos experimentos com álcalis, observou-se declínio do rendimento em xilitol com o aumento da concentração da solução de amônia (até 20%), independente do tempo de fermentação. Possivelmente, isto ocorra devido à degradação conjunta da lignina e de polissacarídeos, em concentrações mais elevadas de álcali (Figura 43). Acontece que o principal alvo do ataque químico na reação alcalina é a lignina, e, portanto, em condições drásticas, esta fração pode ter se degradado liberando compostos tóxicos aos micro-organismos.

Já, em condições medianas de concentração, de 5 e 10%, o rendimento teórico aumentou bruscamente, principalmente, em 96 horas de fermentação, para ambos os casos. Nesta faixa de concentrações ocorre apenas o rompimento das ligações da lignina (não degradação), proporcionando uma estrutura mais aberta e, desta forma, facilitando a hidrólise e acesso aos micro-organismos.

Outro ponto favorável do tratamento com amônia é que ela não apresenta um efeito significativo sobre a solubilização da hemicelulose, permanecendo, assim, a maior parte desta fração inalterada, quando do uso de condições suaves.

Logo, para maximização do rendimento em xilitol, é aconselhável trabalhar-se diminuindo a concentração de amônia e ajustando o tempo de fermentação, geralmente, para períodos de 72 a 96 horas.

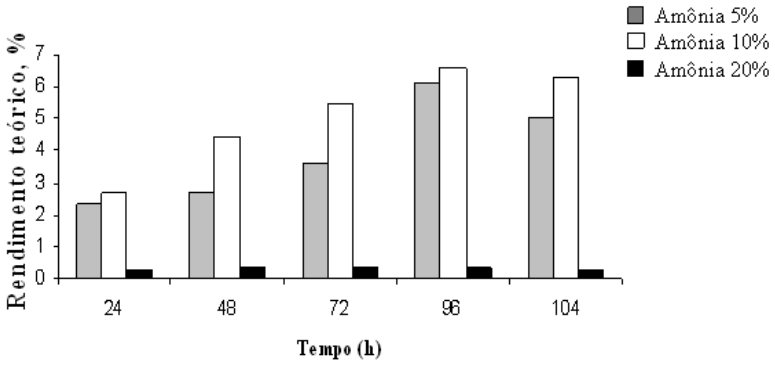


Figura 43 - Rendimento de xilitol após pré-tratamento da matéria-prima com solução de amônia.

4.4.4.3 Pré-tratamento físico

O ultra-som tem sido empregado para extrair a lignina e a hemicelulose de materiais lignocelulósicos. Quando uma suspensão líquida é tratada com ultra-som, geralmente, as partículas são submetidas a um tipo de erosão superficial, ou seja, ocorre redução no tamanho da partícula. Alguns estudos recomendam o pré-tratamento de substratos com ultra-som para intensificação da bioconversão (Kadimaliev et al., 2003). Segundo Tang e Liang (2000), o tratamento por ultra-som racha a parede celular da biomassa e afeta a parede secundária da camada média (S_2), expondo, desta forma, a camada secundária, levando a aumento do acesso de microorganismos às frações lignocelulósicas. Mudanças significativas de composição (em celulose, hemicelulose e lignina) não foram encontradas, utilizando-se o pré-tratamento com ultra-som.

Após o pré-tratamento com ultra-som, os rendimentos foram levemente melhorados. Efeitos do ultra-som sobre o rendimento de xilitol a partir da hidrólise e fermentação da CA são mostrados na Figura 44.

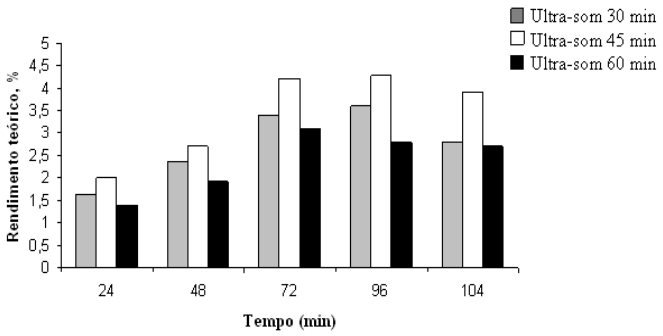


Figura 44 - Rendimento de xilitol após pré-tratamento com ultra-som.

Analisando-se a figura acima se percebe que a sonicação por 45 minutos foi o pré-tratamento mais adequado, sendo superior aos demais. Tempos menores (30 minutos) e maiores (60 minutos) também levaram à mudanças significativas na produção de xilitol.

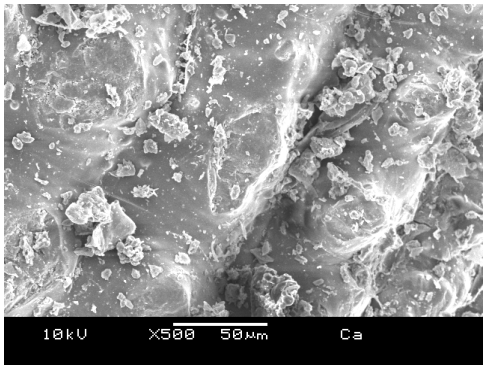
4.4.5 Caracterização da casca de arroz submetida a diferentes tratamentos

Finalmente, para verificar o efeito físico dos diversos tipos de pré-tratamento sobre a matéria-prima CA, foram feitas micrografias eletrônicas das amostras, apresentadas nas Figuras 45(A-E).

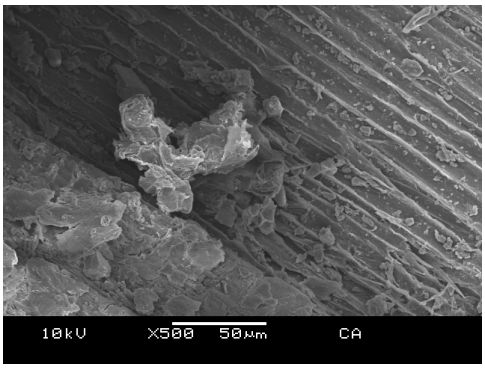
Na Figura 45(A), correspondente à CA sem tratamento prévio, é possível observar-se a epiderme externa bem conservada, com estruturas celulares revestidas de sílica. Na Figura 45(B), correspondente à CA lavada somente com água destilada, é possível observar-se, que não ocorreram mudanças significativas, pois, esta lavagem serve somente para eliminação dos extrativos presentes na casca. Na Figura 45(C), é possível ver-se a epiderme externa bem organizada, mas com fissuras entre as filas celulares, resultantes do tratamento com peróxido de hidrogênio a 2%, o que está de acordo com o que Juan et al. (1998) obtiveram ao submeterem a CA a tratamento com H_2O_2 em meio básico.

Quando se utilizou solução de amônia a 10%, como pode ser visto na Figura 45(D) percebe-se que o pré-tratamento induziu mudanças físicas na biomassa. Observou-se que a CA pré-tratada apresentou textura forma áspera e ausência de partes da superfície exterior. Estes sinais indicam que o pré-tratamento com solução aquosa de hidróxido de amônio promoveu a remoção das fibras externas. Conseqüentemente, levando a um aumento da superfície, que pode ter facilitado a ação dos micro-organismos. Analisando-se a Figura 45(E) é possível observar-se a epiderme externa levemente atingida pelo tratamento com ultra-som, uma vez que o tratamento físico não leva à alterações dos principais componentes da casca.

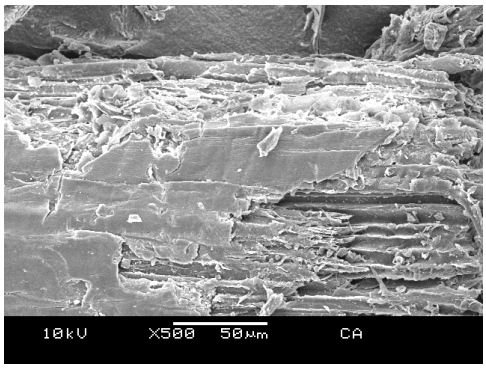
De um modo geral, é possível observar-se que os processos de pré-tratamento parecem induzir somente pequenas perturbações na estrutura da biomassa. O tratamento não chega a atingir a organização celular, principalmente, aquelas camadas que possuem células reforçadas por sílica.



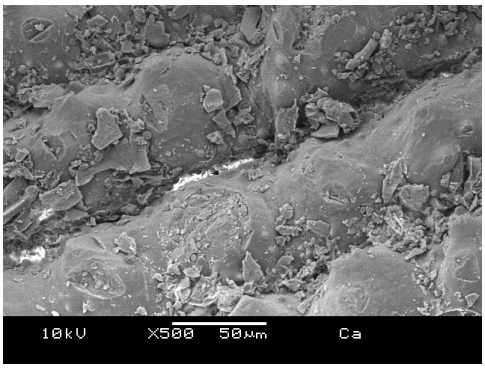
(A) Casca original



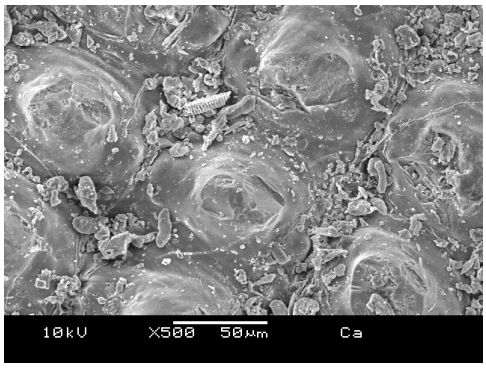
(B) Casca lavada com água



(C) Casca tratada com H_2O_2



(D) Casca tratada comNH_4OH



(E) Casca tratada com ultra-som

Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura da casca de arroz submetida a diferentes tratamentos.

4.5 Estudo comparativo dos procedimentos utilizados

A Tabela 19 apresenta os principais resultados deste trabalho de acordo com o procedimento utilizado. O máximo valor de rendimento em xilitol ($Y_{P/S}$=0,62 g/g) foi observado com a utilização do pré-tratamento com H_2O_2 a 1%, o que corresponde a um aumento de 20% em relação ao tratamento utilizando somente água destilada. Quando

comparado ao rendimento em xilitol com a casca bruta, ou seja, sem qualquer tratamento, este aumento corresponde a 33%. Quanto à eficiência do processo, verificou-se que a solução de H_2O_2 também propiciou melhoria, encontrando-se um máximo valor de eficiência (ŋ=66%), o que corresponde a um valor de 38% maior ao observado na fermentação com hidrolisado não tratado. Por outro lado, os valores de rendimento do processo global, e não apenas da fermentação, também favorecem os hidrolisados provenientes dos tratamentos. Em segundo lugar aparece o tratamento com hidróxido de amônio a 10%, alcançando rendimentos de 0,60 g/g e eficiência de 64%, muito próximo ao do tratamento com H_2O_2 1%.

Quanto à linhagem de levedura utilizada, percebe-se que a espécie *C. tropicalis*, alcançou somente 0,16% de rendimento, logicamente, acompanhado de um baixo valor de rendimento em xilitol (0,085 g/g); enquanto que, a *C. guilliermondii* teve sua eficiência máxima em 40%, utilizando casca *in natura*.

Conforme os resultados obtidos neste trabalho, os valores de rendimento em xilitol são satisfatórios. Embora os valores da literatura sejam superiores aos do presente trabalho, é importante salientar, que, aqui, os hidrolisados foram obtidos em autoclaves comuns, de 18 L de capacidade, e o tratamento do hidrolisado foi feito apenas pela adição de carvão ativado. Fato relevante, também, foi à utilização de cepas não selecionadas para fermentação.

Tabela 19 - Comparação dos processos estudados neste trabalho.

Tratamento da casca	Xilitol (ppm)	Rendimento teórico (%)	Rendimento mássico (%)	η (%)	$Y_{P/S}$ (g/g)	Levedura
Submetida a peróxido 1%	562,00	7,00	0,28	66,00	0,62	*C.guilliermondii*
Submetida a NH_4OH 10%	526,00	6,50	0,26	64,00	0,60	*C.guilliermondii*
Submetida a ultra-som	346,00	4,30	0,17	62,00	0,59	*C.guilliermondii*
Lavada só com H_2O	202,00	2,52	0,10	51,00	0,48	*C.guilliermondii*
Sem tratamento	13, 14	0,16	0,04	9	0,085	*C.tropicalis*
Sem tratamento	89,20	1,11	0,03	40,00	0,40	*C.guilliermondii*

4.6 Valor agregado dos produtos

A CA e a CCA podem representar fontes de renda e de geração de empregos. A desinformação e a falta de acesso à tecnologia levam produtores e beneficiadores a descartar tais resíduos de produção, no ambiente, de maneira clandestina e ilegal.

Visando estabelecer um balanço econômico aproximado dos processos estudados, considerando investimentos necessários e os rendimentos brutos, sem grande preocupação com a realidade industrial, muito variável e dependente de um grande número de fatores, foram construídas as Tabelas 20 e 21.

Em nossas condições de trabalho, o rendimento máximo de xilitol foi de 0,28%, o que corresponde a 2,80 kg de xilitol por tonelada de CA. O preço do xilitol com 99% de pureza, segundo o catálogo de um grande fornecedor, é de R$ 187,00/kg (1 US$ = R$ 1,80). Portanto, pode-se obter um total de R$ 523,60/t de xilitol a partir da CA. Descontando-se os gastos com insumos e desconsiderando-se o consumo de energia elétrica, restam R$ 482,00/t de CA processada. A matéria-prima CA ainda não tem preço de mercado, mas nos projetos de futuras termoelétricas à CA prevê-se um custo de R$ 5,00/t.

Tabela 20 - Balanço econômico aproximado da produção de xilitol a partir da casca de arroz.

Parâmetros	**Saída**			**Entrada**
	Casca de arroz	H_2SO_4	Xilose	Xilitol
Concentração (mol/L)	-	1%	4,00L	
Quantidades processadas	1,00 t	100,00 L	10,00	2,80 kg
Valores (R$)	5,00	36,40	Próprio hidrolisado	523,60
Saldo Total (Output-Input) **R$ 482,00**				

No processo de lixiviação alcalina é possível obter-se 0,85 t de sílica xerogel, partindo-se de 1 t de CCA micronizada. No laboratório foi feita, também, a lixiviação alcalina da CCA não micronizada, isto é, bruta, que não tem preço de mercado e é um resíduo incômodo, com resultados muito semelhantes. Por isso, acrescentou-se um balanço aproximado do processo, também, partindo-se desta matéria-prima residual, CCA não micronizada. Encontram-se preços de sílica xerogel de alta pureza que chegam a U$ 250.00/kg, segundo um grande fornecedor. No entanto, para a sílica de pureza intermediária

(75%) pode-se encontrar valores mais baixos, da ordem de R$ 16,30/kg. Considerando-se um caso mais próximo da realidade, isto é, produção de sílica de pureza intermediária, pode-se obter até R$ 14.355,00/t a partir de CCA micronizada. Descontando-se os gastos com insumos e matéria-prima, e desconsiderando-se o consumo de energia elétrica, pode-se esperar um saldo positivo total de R$ 5.007,00 para o uso de CCA micronizada e, de R$ 5.407,00, da CCA bruta.

Tabela 21 - Balanço econômico aproximado da produção de sílica xerogel a partir da cinza de casca de arroz micronizada.

Parâmetros	**Saída**					**Entrada**
	CCA	NaOH	$NaHCO_3$	HCl	H_2O_2	Sílica xerogel
Concentração (mol/L)	-	6,50	1	32%	10 v	
Quantidades processadas	1 t	2,50 t	1 t	5000 L	1000 L	0,85 t
Valores (R$ 1,00)	400	5.000	1.000	2.618	330	14.35
Saldo Total (Output-Input) **R$ 5.007,00**						

Verifica-se, desta maneira, que ambos os processos investigados tem saldo positivo, ainda que o cálculo tenha sido feito de maneira aproximada, com os dados disponíveis. Presume-se, portanto, que ambos os processos demonstram viabilidade econômica**.**

4.7 Determinações analíticas

4.7.1 Determinação de Xilitol por LC-MS/MS

A curva de calibração evidencia uma linearidade satisfatória na faixa entre 10 a 220 μg/L, com R^2 de 0,998 (Figura 46).

O cromatograma obtido a partir da solução padrão de xilitol apresentou fragmentos de confirmação e quantificação com sinais em *m/z* 153,2 e 135,1 respectivamente. A fim de confirmar a presença de xilitol nos hidrolisados, fez-se a determinação por LC-MS.

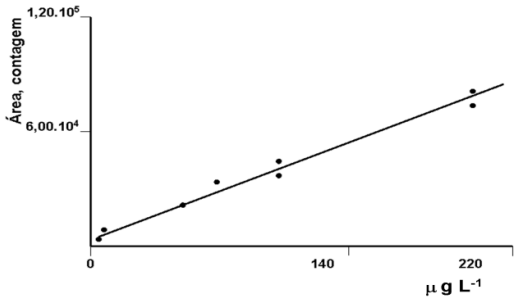
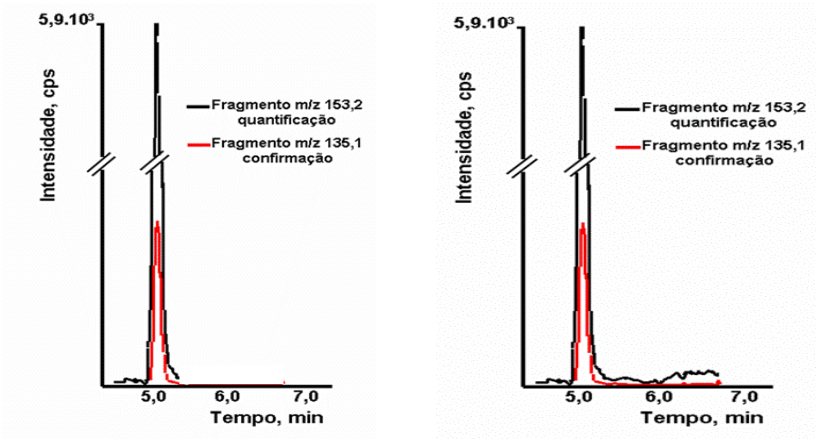


Figura 46 - Curva analítica da determinação de xilitol por LC-MS/MS com faixa de linearidade de 10 a 220 μg/L.

A similaridade entre os espectros de massas de uma solução analítica de xilitol (200 ppb) e de uma amostra de hidrolisado de CA no tempo de retenção característico do analito demonstram a presença de xilitol nos hidrolisados (Figura 47).



(A) (B)

Figura 47 - Cromatogramas no tempo de retenção característico do xilitol na determinação por LC-MS/MS. (A) amostra de solução padrão de 200 μg/L de xilitol; (B) amostra do hidrolisado fermentado de casca de arroz com os fragmentos de quantificação e confirmação.

4.7.2 Determinação de Xilose por LC-MS/MS

Os valores obtidos para a construção da curva de calibração evidenciam linearidade satisfatória na faixa entre 20 μg/L e 200 μg/L, (Figura 48), apresentando R^2 de 0,999.

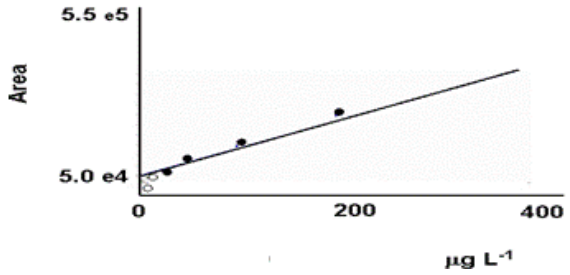
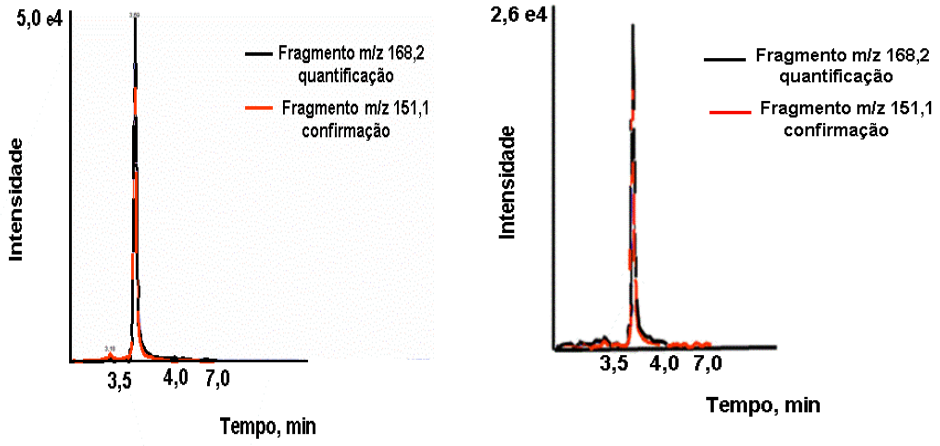


Figura 48 - Curva analítica da determinação de xilose por LC-MS/MS com faixa de linearidade de 20 a 200 µg/L.

A fim de confirmar a presença de xilose nos hidrolisados fez-se a determinação por LC-MS/MS. A similaridade entre os espectros de massas de uma solução analítica de xilose (200 ppb) e de uma amostra de hidrolisado de CA, no tempo de retenção característico do analito, de 3,69 minutos (Figura 49), demonstra a presença de xilose nos hidrolisados.



(A) (B)

Figura 49 - Cromatogramas no tempo de retenção característico da xilose na determinação por LC-MS/MS. (A) amostra de solução padrão de 200 µg/L de xilose; (B) amostra do hidrolisado de casca de arroz com os fragmentos de quantificação e confirmação.

5. CONCLUSÕES

A conversão química da CCA (micronizada) com o objetivo de produção de sílica xerogel demonstrou ser processo alternativo, viável, de aproveitamento integral deste resíduo problemático, com geração de insumos de considerável interesse econômico. Ademais, o processo contribui para a mitigação do problema ambiental de disposição final do volume crescente das cinzas do processo de combustão da CA em caldeiras para a geração de calor, vapor e energia.

No processo de extração da sílica xerogel, em geral, o parâmetro que exerceu maior influência sobre o rendimento do processo foi a concentração da base alcalina, seguida pela concentração do catalisador e pelo tempo reacional. Para a matéria-prima de trabalho (CCA micronizada), o maior rendimento foi alcançado utilizando-se 6,5 mol/L de NaOH e 1,3 mol/L de $NAHCO_3$, com tempo reacional de 2 horas, em batelada. Outro fator importante foi a concentração do ácido, uma vez que em condições baixas não foi possível precipitar a sílica. Os parâmetros com menor influência no rendimento foram o pH do meio e o tipo de ácido utilizado na precipitação da sílica xerogel.

Os espectros de infravermelho (FTIR) para a CCA e para as sílicas xerogéis indicaram a presença de altos teores de sílica, fato também confirmado pela análise de fluorescência de raios-X. Além do mais, difratogramas de raio-x demonstraram a presença de sílica, tanto na forma amorfa como cristalina, sendo a forma amorfa predominante na sílica base sódio, e, a forma cristalina, nas sílicas base potássio e base cálcio.

A determinação da área superficial específica pelo método BET (Brunauer, Ermmett e Teller) das sílicas xerogéis base sódio (232,42 m^2/g), base potássio (183,73 m^2/g) e base cálcio (86,47 m^2/g) revelou valores relativamente altos, em concordância com os valores encontrados na literatura, demonstrando desta forma a capacidade adsortiva destas. Com o resultado da distribuição granulométrica verifica-se que o tamanho médio das partículas fica em torno de 11,4 – 68,0 μm. Não há partículas com tamanho inferior a 5 μm, o que é

favorável, uma vez que a exposição à partículas de sílica com tamanho inferior a 5 µm pode ocasionar silicose.

Testes em casa de vegetação, de aplicação no cultivo do arroz das sílicas xerogéis produzidas, indicaram que as fontes testadas proporcionaram incrementos nos teores de Si no solo e nas folhas de arroz, além de aumentar a produção de grãos e de matéria seca. Desta maneira, podem ser reduzidos gastos com defensivos agrícolas de controle de doenças e pragas na cultura do arroz, que representam até 39% do custo total da produção, utilizando-se produto renovável, abundante e de baixo custo.

Por outro lado, o processo de hidrólise ácida também se mostrou muito interessante no aproveitamento da CA, pois, além de contribuir para a solução do crescente problema ambiental, possibilita a subsequente bioconversão da xilose gerada intermediariamente, em xilitol - um valioso insumo para a indústria de alimentos e afins. Foram alcançados rendimentos em xilitol de até 66% por meio da adequação (otimização) dos parâmetros temperatura, tempo de fermentação, tratamento de inibidores e pH do hidrolisado, por meio de RSM. O pré-tratamento da biomassa é outro fator importante que afeta diretamente o rendimento da produção de xilitol.

O processo fermentativo de produção de xilitol apresentou resultados promissores, que podem ser ainda melhorados, especialmente, pela utilização de espécies selecionadas de microorganismos. Fato relevante neste trabalho foi a utilização de espécies não selecionadas, disponíveis, procedentes da coleção de fungos do departamento de microbiologia da UFSM. Ademais, esse processo de produção de xilitol pode ser considerado de baixo custo, relativamente ao processo convencional, via química, o que pode contribuir para tornar o xilitol um produto mais acessível e de maior disponibilidade para o consumidor. E, ainda, relativamente ao procedimento desenvolvido neste trabalho, para a produção de xilitol, pode-se afirmar que apresenta menor número de etapas na destoxificação do hidrolisado do que os encontrados na literaratura, o que pode representar também uma grande vantagem.

A metodologia LC-ESI-MS/MS_Q-Trap, desenvolvida para a determinação de xilitol e xilose, mostrou-se muito eficiente e rápida, não necessitando etapa de clean-up e de derivatização, bastando uma operação de diluição e injeção, representando assim uma grande vantagem se comparada a outras, de mais freqüente uso.

A RSM é uma ferramenta importante para a adequação (otimização) de experimentos, permitindo maior intervalo de concentrações e uma resposta esclarecedora quanto ao efeito de cada variável sobre a eficácia dos processos.

No Brasil, e principalmente no estado do RS, onde esta biomassa (CA) e seu resíduo (CCA) são facilmente encontrados, em grandes quantidades e com quase nenhum valor agregado, a produção de xilitol e de sílica xerogel se apresentam como alternativas bastante atrativas, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, podendo vir a constituírem fatores de lucro e de geração de emprego.

6. PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo de técnicas mais efetivas na extração da sílica da CCA;
- Utilização do hidrolisado de CA como meio de cultivo para obtenção de outros insumos químicos de alto valor agregado, como por exemplo, ácido succínico, ácido levulínico, ácido maléico e etanol;
- Avaliação da produção de xilitol a partir de hidrolisado hemicelulósico de CA em sistemas com maior concentração inicial de açúcares, principalmente xilose;
- Adequação do processo determinando-se as condições de aeração durante o processo de bioconversão;
- Adequação das condições operacionais de fermentação dos sistemas com leveduras recombinantes buscando melhores resultados de bioconversão de xilose de hidrolisado hemicelulósico em xilitol.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADATHIA, M. H.; BESFORD, R. T. The effects of silicon on cucumber plants grown in recirculating nutrient solution. **Annals of Botany**, v. 58, p. 343-351, 1986.

AGARWAL, U. P.; RALPH, S. A. FT-Raman spectroscopy of wood: Identifying contributions of lignin and carbohydrate polymers in the spectrum of black spruce (Picea mariana). **Applied spectroscopy**, v. 51, p. 1648-1655, 1997.

AGUILAR, R. et al. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 5, p. 309-318, 2002.

AHMED, A. E.; ADAM, F. Indium incorporated silica from rice husk and its catalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, p. 284–295, 2007.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O Uso de Sílica Gel Organofuncionalizada como Agente Sequestrante para Metais. **Química Nova**, v. 23, p. 496-503, 2000.

AMARO, J. A.; FERREIRA, S. L. C. Application of factorial design and Doehlert matrix in the optimisation of instrumental parameters for direct determination of silicon in naphtha using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, p. 246-249, 2004.

AMICK, J. A. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal Electrochemistry Society**, v. 129, p. 864-66, 1982.

ANGEL, J. D. M. et al. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Química Nova**, v. 32, p. 1110-1114, 2009.

ARMESTO, L. et al. Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbing Fluidised Bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 171-179, 2002.

AUDLEY, J. A. **Silica and the Silicates**. D. Van Nostrand Company, Eight warren street, New York, 1921.

AWAFO, V. A.; CHAHAL, D. S.; SIMPSON, B. K. Optimization of ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* (ATCC 60868) and *Pichia stipitis* Y-7124: A response surface model for simultaneous hydrolysis and fermentation of wheat straw. **Journal of Food Biotechnology**, v. 22, p. 49-97, 1998.

BARBOSA, M. P. et al. **Informações Agronômicas**, p. 1-8, 2000.

BRINKER, C.; SCHERER, G. The physics and chemistry of Sol-Gel processing. **Academic Press, San Diego CA**, p. 839-880, 1990.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Cheystry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CALLISTER, W. D. **Material Science and Engineering an Introduction.** 5nd ed., Department of Metallurgical Engineering the University of Utah, 1994.

CAMPO, I. et al. Dilute acid hydrolysis pretreatment of agri-food wastes for ethanol production. **Industrial Crops and Products,** v. 24, p. 214–221, 2006.

CANETTIERI, E. V.; SILVA, J. B.; ALMEIDA, M. G. Obtenção biotecnológica de xilitol a partir de cavacos de eucalipto. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 38, p. 323-331, 2002.

CANILHA, L.; SILVA, J. B. A.; SOLENZAL, A. I. N. Eucalyptus hydrolysate detoxification with activated charcoal adsorption or íon-exchange resins for xylitol production. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1909-1912, 2004.

CÁPEK-MÉNARD, E.; JOLLIEZ, P. ; CHONET, E. et al. Pretreatment of waste paper for increased ethanol yields. **Biotechnology Letters**, v. 14, p. 985-988, 1992.

CARDONA, B. T.; FUENTE, I. G. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. **Ciencia Uanl**, v. 5, p. 190–196, 2002.

CARLEY, K. M.; KAMNEVA, N. Y.; REMINGA, J. **Response surface methodology: CASOS technical report**, 2004, CMU-ISRI-04-136.

CARVALHO, R. J. et al. Avaliação do sistema combinado de tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar com carvão ativo e resinas de troca iônica para sua utilização como meio de fermentação. **Analytica**, p. 48-55, 2005.

CASSINI, S. T. et al. Alkaline and acid hydrolytic processes in aerobic and anaerobic sludges: Effect on total EPS and fractions. **Water Science and Technology**, v. 53, p. 51–58, 2006.

CISSE, I. K. et al. Mechanical Characterisation of Foller Sandcretes with Rice Husk Ash Additions Study Applied to Senegal. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 13-18, 2000.

CHEN, L. F; GONG C. S. Fermentation of sugar cane bagasse hemicellulose hydrolisate to xilitol by a hydrolisate acclimatized yeast. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 226-228, 1985.

DARANI, K. K.; ZOGHI, A. Comparison of pretreatment strategies of sugarcane baggase: Experimental design for critic acid production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6986–6993, 2008.

DATNOFF, L. E.; KORNDÖRFER, G. H.; SNYDER, G. H. Elsevier Science B.V. The Netherlands, 2001. 424 p.

DELLA, V. P. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz.** 2001. 69f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, v. 57, p. 818–821, 2002.

EL SHAFEI, G. M. S. **Eugéne Papirer**, Marcell Dekker: New York, 2000. p. 35-62.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FELIPE, M. G. A. et al. Environmental parameters affecting xylitol production from sugarcane bagasse hemicellulosic by *Candida guilliermondii*. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 18, p. 251-254, 1997a.

FELIPE, M. G. A. et al. Fermentation of sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate for xylitol production: Effect of pH. **Biomass and Bioenergy,** v. 13, p. 11-14, 1997b.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastruture, reactions.** Berlin, 613 p, 1989.

FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45, 2000, São Paulo. Anais, São Paulo: UFSCar, 2000. p. 255-258.

FOLETTO, E. L. et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, p. 1055-1060, 2005.

FONSECA, M. R. G. **Isolantes térmicos fabricados a partir de cinza de CA: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

GAVA, G. P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação de atividade pozolânica**. 1999. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) **–** Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

GOIVINDARAO, V. M. H. Utilization of Rice Husk – A Preliminary Analysis. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 39, p. 495-515, 1980.

GORECKI, W. et al. DSC and Conductivity Study of a Poly (ethylene oxid) Complex Electrolyte – PEO $(LiClO_4)_x$. **Solid Stade Ionics**, v. 18, p. 295-299, 1986.

GOULD, J. M. Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enymatic saccharification. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 26, p. 46–52, 1984.

GRABBER, J. H. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. **Crop Science**, v. 45, p. 820–831, 2005.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW A. **Chemistry of the elements.** 2nd ed. Oxford: Butterworth-. Heinemann, 1997. cap. 9, p. 328-361.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 10–18, 2009.

HON, D. N. S.; SHIRASHI, N. Photochemistry of wood. **Wood and Cellulosic Chemistry**, Second ed. Dekker, New York, 2001.

IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2009. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 19 nov. 2009.

ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley e Sons, 1979. 687 p.

IRGA- Instituto Rio Grandense do Arroz, 2009. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br>. Acesso em: 10 out. 2009.

JEFFRIES, T. W. Utilization of xylose by bacteria, yeast and fungi. **Advances in Biochemical Engineering**, v. 27, p. 1-32, 1983.

JEFFRIES, T. W. Emerging technology for fermenting D-xylose. **Trends in Biotechnology**, v.3, 1985.

KADAM, K. L.; CHIN, C. Y.; BROWN. L. W. Flexible biorefinery for producing fermentation sugars lignin and pulp from corn stover. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, p. 331–341, 2008.

KADIMALIEV, D. A. et al. Effect of Wood Modification on Lignin Consumption and Synthesis of Lignolytic Enzymes by the Fungus *Panus (Lentinus) tigrinus*. **Applyed Biochemistry Microbiology,** v. 39, p. 488–492, 2003.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, p. 257-262, 2000.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. An improved method for production of silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 285-289, 2002.

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. **Applyed Microbiology and Biotechnology**, v. 64, p. 137–145, 2004.

KOKTA, B. V.; AHMED, A. Feasibility of explosion pulping of bagasse. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 26, p. 107-123, 1992.

KORNDÖRFER, G. H.; LEPSCH, I. Effect of silicon on plant growth and yield. **Silicon in Agriculture**, v. 26-30, 1999.

KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; NOLA, A. **Análise de Si: solo, planta e fertilizante**. Uberlândia: GPSi-ICIAG-UFU, 2004. 34 p. (Boletim técnico, 2).

KOULLAS, D. P. et al. Correlating the effect of pretreatment on the enzymatic hydrolysis of straw. **Biotechnology Bioengeenering**, v. 39, p. 113-l 16, 1992.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 99, 2001.

KUHAD, R. C.; SINGH, A. Lignocellulose Biotechnology: Current and Future Prospects. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 13, p. 151-73, 1993.

LIAW, W. C. et al. Xylitol production from rice straw hemicellulose hydrolyzate by polyacrylic hydrogel thin films with immobilized *Candida subtropicalis* WF79. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 105, p. 97-105, 2008.

LIGNIN INSTITUTE (2006). Disponível em <http://www.lignin.org/about.html> Acesso em: 11 maio. 2009.

LIMA, L. H. A.; BERLINK, C. N. Xilitol, o adoçante do futuro. **Ciência Hoje**, v. 33, p. 66-71, 2003.

LIOU, T-H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. **Carbon**, v. 42, p. 785-794, 2004.

LIOU, T-H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. **Materials Science Engineering A**, v. 364, p. 313-323, 2004.

LOHMEIER-VOGEL, E. M.; SOPHER, C. R.; LEE, H. Intracellular acidification as a mechanism for the inhibition by acid hydrolysis derived inhibitors of xilose fermentation by yeast. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 20, p. 75-81, 1998.

MAGGE, R. J.; KOSARIC, N. Bioconversion of hemicellulosics. Advances in Biochemical. **Engineering and Biotechnology**, v. 32, p. 60-63, 1985.

MÄKINEN, K. K. Xylitol and oral health. **Advances in Food Research**, San Diego, v. 25, p. 137-158, 1979.

MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo: **Agronômica Ceres**, 1980. 251 p.

MANSARA, K.; GHALY, A. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 13-20, 1998.

MARCHEZAN, E. et al. Aplicação de Si em arroz irrigado: efeito nos componentes da produção. **Bioscience Journal**, v. 20, p. 125-131, 2004.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic, 1986. p. 369-390.

MEHTA, P. K. Properties of Blended cements Made From Rice Husks Ash. **ACI Journal Science**, v. 74, p. 440-42, 1977.

MIKKOLA, J. et al. Detectivation kinetics of mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xilose to xilitol. **Applied Catalyst A: general**, v. 196, p. 143-155, 2000.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. John Wiley & Sons Inc: 5nd ed., New York, 2001, p. 699.

MOOKERJEE, S. K.; NIYOGI, S. K. Relation between time of gelation and concentration of added electrolyte in silicic acid sol. **Bull Central Glass Ceramic Research Institute**, v. 22, p. 1-5, 1975.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.

MURPHY J. D.; McCARTHY, K. Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland. **Applied Energy**, v. 82, p. 148-166, 2005.

MUSSATO, S. I.; ROBERTO, I. C. Hydrolysate detoxification with activated charcoal for xylitol production by Candida guilliermondii. **Biotechnology Letters**, v. 23, p. 1681-1684, 2001.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Committee on Biobased Industrial Products, Biobased Industrial Products—Priorities for Research and Commercialization. **National Academy Pres**s, 1999.

NAKATA, Y. et al. Preparation and Properties of sílica From Rice Hulls. **Journal Ceramic Society Japan International Edition**, v. 97, p. 830-36, 1989.

NOLLEAU, V. et al. Xylitol production from xilitol by two yeast strains: sugar tolerance. **Current Microbiology**, v. 27, p. 191-7, 1993.

NOLLEAU, V.; PREZIOSI-BELLOY, L.; NAVARRO, J. M. The reduction of xylose to xylitol by Candida guilliermondii and Candida parapsilosis: Incidence of oxygen and pH. **Biotechnology Letters**, v. 117, p. 417-22, 1995.

PALMQVIST, E.; HAHN-HAGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: Inhibitors and mechanisms of inhibition. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 25-33, 2000.

PARAJÓ, J. C.; DOMÍNGUEZ, H.; DOMÍNGUEZ, J. M. Biotechnological production of xylitol. Part 1: Interest of xilitol and fundamentals of its biosynthesis. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 191-201, 1998a.

PATEL, M.; KARERA, A.; PRASANNA P. Effect of thermal and chemical treatment on carbon and silica contents in rice husk. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 2457-2464, 1987.

PEREZ, L. et al. Understanding Factors that Limit Enzymatic Hydrolysis of Biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121-124, p. 1081–1099, 2005.

QUINGGE F. et al. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 521-526, 2004.

RAMOS, L. P.; NAZHAD, M. M.; SADDLER, J. N. Effect of enzymatic hydrolysis on the morphology and fine structure of pretreated cellulosic residues. **Enzyme Microbiology Technology**, v. 15, p. 821-831, 1993b.

REAL, C.; ALCALÁ, M. D.; CRIADO, J. M. Preparation of silica from rice husks. **Journal American Ceramic Society**, v. 79, p. 2012-16, 1996.

REIBER, R. S.; MALLOW, W. A.; CONNER, J. R. **Production of Soluble Silicates from Biogenetic Silica.** Patente Nº 5833940, 1998.

REY, L. **Dicionário de Termos Técnicos de Medicina e Saúde**, Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, p. 825, 1999.

REYES, J.; ZAMORA, P. P.; DURAN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulases. Efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos. **Química Nova**, v. 21, p. 140-143, 1998.

RIZZI, M. et al. Purification and Properties of the NAD^+ - Xylitol-Dehydrogenase from the Yeast Pichia stipitis. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 67, p. 20-24, 1989.

ROZAINEE, M. et al. Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidized bed combustor for the production of amorphous rice husk ash. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 703, 2007.

SADHUKHAN, J. et al. Value analysis tool for feasibility studies of biorefineries integrated with value added production. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 503 – 519, 2007.

SAKAKIBARA, Y.; SAHA. B. C.; TAYLOR, P. Microbial production of xylitol from L-arabinose by metabolically engineered Escherichia coli. **Journal of Bioscience Bioengineering**, v. 107, p. 506–511, 2009.

SANTOS, J. C. et al. Influence of aeration rate and carrier concentration on xylitol production from sugarcane bagasse hydrolysate in immobilized-cell fluidized bed reactor. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 113-118, 2005a.

SANTOS, J. C. et al. Evaluation of porous glass and zeolite as cells carriers for xylitol production from sugarcane bagasse hydrolysate. **Biochemical Engineering Journal**, v. 23, p. 1-9, 2005b.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. **Química Nova**, v. 24, p. 247-251, 2001.

SEEBOLD, K. W. et al. Effect of silicon rate and host resistance on blast, scald, and yield of upland rice. **Plant Disease**, v. 84, p. 871-876, 2000.

SILVA, S. S.; FELIPE, M. G. A.; MANCILHA, I. M. Factors that affect the biosynthesis of xylitol by xylose-fermenting yeast. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, p. 70-72, 1997.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. In: 5nd ed., New York, 1674. p. 91-216.

SLININGER, P. J.; BOLEN, P. L.; KURTZMAN, C. P. *Pachysolen tannoplilus*: properties and process consideration for ethanol production from D-xylose. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 9, p. 5-15, 1987.

SJÖBERG, S. Sílica in Aqueous Environments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 96, p. 51-57, 1996.

SOUZA, M.; BATISTA, P. Rice Hull-Derived Silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers. **Material Research**, v. 3, p. 25-30, 2000.

SOUZA, M. F.; YAMAMOTO, J. Mullite synthesised from aluminium hydroxide and silica from rice hull. **Cerâmica,** v. 45, p. 34-37, 1999.

SUN, J. X. et al. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 195–204, 2004.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology,** v. 83, p. 1-11, 2002.

SWEETT, M. S.; WINANDY, J. E. Influence of Degree of Polymerization of Cellulose and Hemicellulose on Strength Loss in Fire-Retardant-Treated Southern Pine. **Holzforschung**, v. 53, p. 311–317, 1999.

TAKAHASHI, E. Uptake mode and physiological functions of silica: In: MATSUO, T.; KUMAZAWA, K.; ISHI, R. **Science of the rice plant: physiology**. Tokyo: Food and Agriculture Policy Research Center, 1995. cap. 5, p. 420-433.

TANG, A. M.; LIANG, W. Z. Studies on the structure changes of fast-growing wood fiber treated by ultrasonic wave. **Technical Acoustics**, v. 19, p. 78–85, 2000.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova,** v. 24, p. 808-818, 2001.

TENGERDY, R. P.; SZAKACS, G. Bioconversion of lignocellulose in solid substrate fermentation. **Biochemical Engineering Journal,** v. 13, p. 169-179, 2003.

THOMAS, D.; OCTAVE, S. Biorefinery: Toward an industrial metabolism. **Biochimie**, v. 91, p. 659-664, 2009.

TONG, B. et al. Thermodynamic investigation of several natural polyols (I): Heat capacities and thermodynamic properties of xylitol. **Thermochimica Acta**, v. 457, p. 20-26, 2007.

VAN DAM, J.; GOSSELINK, R.; JONG, E. Lignin Applications. **Agrotechnology e Food Innovations**. Disponível em <http:// www.biomassandbioenergy.nl>. Acesso em: 23 junh. 2009.

VILLARREAL, M. L. M. et al. Detoxification procedures of eucalyptus hemicellulose hydrolysate for xylitol production by Candida guilliermondii. **Enzime and Microbial Technology**, v. 40, p. 17-24, 2006.

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, p. 493–513, 2000.

WINKELHAUSEN, E.; KUSMANOVA, S. Microbial Conversion of D-Xylose to Xylitol. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 86, p. 1-14, 1998.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics International**, v. 27, p. 219-224, 2001.

YIYING, J. et al. Combined alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before aerobic digestion. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 279–284, 2009.

YLIKAHRI, R. Metabolic and nutritional aspects of xylitol. **Advances in Food Research**, San Diego, v. 25, p. 159-180, 1979.

YU, Q. et al. The reaction between rice husk ash and $Ca(OH)_2$ solution and the nature of its product.**Cement and Concrete Research,** v. 29, p. 37–43, 1999.

ZAKY, R. R. et al. Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash. **Powder Technology**, v. 185, p. 31–35, 2008.

ZHAO, D. et al. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A - Resultados da aplicação da sílica no cultivo do arroz.

Fonte/Dose de Si (kg ha^{-1})	Ident.	Peso Panic.	Mat. Seca	Si parte aérea	Si no solo
		g vaso^{-1}	g vaso^{-1}	%	mg dm^{-3}
Recmix 0	1	19,4	69,0	1,09	1,3
Recmix 0	2	17,4	65,0	1,15	1,3
Recmix 0	3	28,9	64,0	1,05	1,5
Recmix 0	4	65,0	67,0	1,11	1,5
	Média	32,7	66,3	1,10	1,4
Recmix 100	5	39,8	74,0	1,10	1,4
Recmix 100	6	48,4	70,0	1,15	1,4
Recmix 100	7	49,3	71,0	1,37	2,1
Recmix 100	8	39,4	76,0	1,15	1,7
	Média	44,2	72,8	1,19	1,7
Recmix 200	9	39,4	78,0	1,25	1,6
Recmix 200	10	45,3	65,0	1,55	1,4
Recmix 200	11	55,7	85,0	1,31	2,1
Recmix 200	12	64,8	82,0	1,41	2,1
	Média	51,3	77,5	1,38	1,8
Recmix 400	13	44,3	82,0	1,72	1,7
Recmix 400	14	54,5	81,0	1,65	2,0
Recmix 400	15	58,4	84,0	1,91	2,0
Recmix 400	16	60,0	85,0	1,86	1,9
	Média	54,3	83,0	1,78	1,9
Silicato de Sódio 0	17	10,3	62,0	1,24	1,5
Silicato de Sódio 0	18	8,6	65,0	1,19	1,3
Silicato de Sódio 0	19	35,2	69,0	1,15	1,6
Silicato de Sódio 0	20	43,7	72,0	1,19	1,4
	Média	24,4	67,0	1,19	1,4
Silicato de Sódio 100	21	8,1	60,0	1,24	1,4
Silicato de Sódio 100	22	8,6	57,0	1,45	1,3
Silicato de Sódio 100	23	30,6	78,0	1,03	1,7
Silicato de Sódio 100	24	45,1	72,0	1,03	1,7
	Média	23,1	66,8	1,19	1,5

Silicato de Sódio 200	25	31,4	76,0	1,19	2,3
Silicato de Sódio 200	26	21,3	61,0	1,24	1,9
Silicato de Sódio 200	27	55,6	62,0	0,77	1,8
Silicato de Sódio 200	28	34,9	78,0	1,10	1,7
	Média	35,8	69,3	1,08	1,9

Silicato de Sódio 400	29	22,6	80,0	1,35	2,0
Silicato de Sódio 400	30	12,8	68,0	1,95	1,9
Silicato de Sódio 400	31	53,1	70,0	1,31	2,1
Silicato de Sódio 400	32	43,8	63,0	1,15	2,1
	Média	33,1	70,3	1,44	2,0
Silicato de Potássio 0	33	12,3	67,0	1,02	1,4
Silicato de Potássio 0	34	23,5	58,0	1,05	1,4
Silicato de Potássio 0	35	32,8	67,0	0,95	1,4
Silicato de Potássio 0	36	29,2	67,0	1,13	1,3
	Média	24,4	64,8	1,04	1,4
Silicato de Potássio 100	37	22,8	82,0	1,02	1,6
Silicato de Potássio 100	38	21,8	65,0	1,07	1,6
Silicato de Potássio 100	39	50,0	67,0	1,21	1,9
Silicato de Potássio 100	40	48,7	78,0	1,17	1,8
	Média	35,8	73,0	1,12	1,7

Fonte/Dose de Si (kg ha$^{-1)}$	Ident.	Peso Panic.	Mat. Seca	Si parte aérea	Si no solo
		g vaso^{-1}	g vaso^{-1}	%	mg dm^{-3}
Silicato de Potássio 200	41	11,1	68	1,51	1,4
Silicato de Potássio 200	42	17,3	62	1,25	1,4
Silicato de Potássio 200	43	46,2	76	1,37	1,7
Silicato de Potássio 200	44	49,4	75	0,91	1,5
	Média	31,0	70,3	1,26	1,5
Silicato de Potássio 400	45	4,2	59	1,70	2,0
Silicato de Potássio 400	46	13,6	65	1,51	1,4
Silicato de Potássio 400	47	50,1	69	1,19	1,9
Silicato de Potássio 400	48	56,5	80	1,17	1,3
	Média	31,1	68,3	1,39	1,7
Silic. de Na e K 0	49	13,8	76	1,00	0,9
Silic. de Na e K 0	50	18,5	74	1,16	0,9
Silic. de Na e K 0	51	42,1	70	1,03	1,2
Silic. de Na e K 0	52	27,2	66	1,03	1,2
	Média	25,4	71,5	1,05	1,0
Silic. de Na e K 100	53	23,9	70	1,09	1,4
Silic. de Na e K 100	54	30,4	66	1,02	1,0
Silic. de Na e K 100	55	51,0	73	0,88	1,2

Silic. de Na e K 100	56	45,1	60	1,05	1,1
	Média	37,6	67,25	1,01	1,2
Silic. de Na e K 200	57	33,1	74	1,23	1,1
Silic. de Na e K 200	58	18,6	67	1,23	1,0
Silic. de Na e K 200	59	48,5	75	1,13	1,1
Silic. de Na e K 200	60	47,5	71	0,76	1,2
	Média	36,9	71,8	1,09	1,1
Silic. de Na e K 400	61	24,9	74	1,09	1,0
Silic. de Na e K 400	62	28,4	67	1,30	1,1
Silic. de Na e K 400	63	50,2	63	1,36	1,4
Silic. de Na e K 400	64	43,7	72	0,73	1,2
	Média	36,8	69,0	1,12	1,2
Silicato de Cálcio 0	65	11,9	64	1,17	1,0
Silicato de Cálcio 0	66	17,2	55	1,19	1,0
Silicato de Cálcio 0	67	46,7	66	1,07	1,3
Silicato de Cálcio 0	68	47,2	69	0,98	1,3
	Média	30,8	63,5	1,10	1,2
Silicato de Cálcio 100	69	37,8	85	1,11	1,3
Silicato de Cálcio 100	70	45,3	80	1,27	1,2
Silicato de Cálcio 100	71	52,4	73	1,37	1,2
Silicato de Cálcio 100	72	56,5	79	1,30	1,2
	Média	48,0	79,3	1,26	1,2
Silicato de Cálcio 200	73	64,4	100	0,89	1,3
Silicato de Cálcio 200	74	46,1	61	1,33	1,4
Silicato de Cálcio 200	75	65,5	80	1,03	1,2
Silicato de Cálcio 200	76	70,0	84	1,07	1,8
	Média	61,5	81,3	1,08	1,4
Silicato de Cálcio 400	77	0,0	2	1,73	4,6
Silicato de Cálcio 400	78	11,2	57	1,17	2,7
Silicato de Cálcio 400	79	0,0	6	1,13	4,8
Silicato de Cálcio 400	80	6,9	35	1,52	3,3
	Média	4,5	25,0	1,39	3,9

Quadro 1 - Resultados da aplicação da sílica no cultivo do arroz.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo