



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO SEMIÁRIDO  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS  
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS**

**JOSÉ DAVI DOS SANTOS NEVES**

**AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COMO  
CATALISADOR NO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DO  
SABUGO DE MILHO**

**SUMÉ - PB  
2019**

**JOSÉ DAVI DOS SANTOS NEVES**

**AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COMO  
CATALISADOR NO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DO  
SABUGO DE MILHO**

**Monografia apresentada ao Curso Superior de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.**

**Orientador: Professor Dr. Bruno Rafael Pereira Nunes.**

**SUMÉ - PB  
2019**

N518a Neves, José Davi dos Santos.

Avaliação da aplicação da argila bentonina como catalisador no processo de pré-tratamento do sabugo de milho. / José Davi dos Santos Neves. - Sumé - PB: [s.n], 2020.

54 f.

Orientador: Professor Dr. Bruno Rafael Pereira Nunes.

Monografia - Universidade Federal de Campina Grande; Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido; Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

1. Biomassa lignocelulósica. 2. Argila bentonina. 3. Sabugo de milho – pré-tratamento. 4. Catálise heterogênea. 5. Bioprocessos. I. Nunes, Bruno Rafael Pereira. II. Título.

CDU: 60(043.1)

**Elaboração da Ficha Catalográfica:**

Johnny Rodrigues Barbosa  
Bibliotecário-Documentalista  
CRB-15/626

**JOSÉ DAVI DOS SANTOS NEVES**

**AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COMO  
CATALISADOR NO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DO  
SABUGO DE MILHO**

Monografia apresentada ao Curso Superior de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

**BANCA EXAMINADORA:**



**Bruno Rafael Pereira Nunes**  
Prof. Dr. UFCG/CDSA



**Lenilde Mérgia Ribeiro Lima**  
Profa. Dra. UFCG/CDSA

  
**George do Nascimento Ribeiro**  
Prof. Dr. UFCG/CDSA

Trabalho aprovado em: 04 de dezembro de 2019.

**SUMÉ - PB**

*Este trabalho é  
Dedicado aos meus pais,  
Pilares da minha formação  
Como ser humano.*

## AGRADECIMENTOS

Gratidão para com aqueles que de algum modo, direto ou indireto, contribuíram para a concretização deste ciclo, construído a partir de incertezas e medos que resultaram em muito aprendizado, descobertas e superações.

Primeiramente agradeço a Deus, que me permitiu vivenciar essa extraordinária experiência. Agradeço pelo dom da vida, pela coragem e saúde para seguir sempre em frente e saber que única alternativa que temos é não desistir. Gratidão senhor por tudo.

Aos meus pais Maria Daguia e Marcos Roberto, por tudo que me proporcionaram. Que me ensinaram valores essenciais ao crescimento de um ser humano, como educação, responsabilidade, respeito e acima de tudo amor. Com carinho especial a meu irmão Roggêr e meu sobrinho Lucas.

Agradeço a minha família como um todo, primos, primas, tias e tios, não podendo deixar de mencionar pessoas tão grandemente importantes para essa conquista como Carol, Josival, Solange, Amauri, Camila, André, Suênia, Sueli e Damiana, além de duas grandes mulheres, mais que especiais, minhas avós Amara e Maria (*In Memoriam*).

Ao meu orientador Prof. Dr. Bruno Rafael, pelos incentivos, ensinamentos profissionais e pessoais, por sempre estar presente, pelos seus conselhos e amizade além de sua inabalável paciência. O tenho como inspiração.

À querida e tão admirável Arianne Barros, por sua atenção, gentileza e carinho, por tantas vezes em que fui reerguido por suas palavras tão cuidadosas e acolhedoras, pelo aprendizado dentro e fora de sala de aula.

Grato aos queridos professores da UAEB, em especial, Bruno Rafael, Jean César, Franklin Nóbrega, Glauciane Coelho, Ana Verônica, Aldre Jorge, George Ribeiro e Lenilde Mérgia. Agradeço demais a professores de outras unidades do CDSA, como Aldinete Barreto, Fabiana Pimentel, Morgana Fabíola, Patrício José, Alecksandra Vieira, Paulo Medeiros, Leide Alencar e Ilza Maria. Todos que acompanharam minha graduação e me ajudaram a crescer como profissional e ser humano.

Aos meus amigos “Anormais” Andreza, Dayse, Kamila e, meu querido Caio. Os queridos e únicos da minha turma de 2015.1 Emanuelle, Marco, Rainy e Tácia, também as especiais Camila e Rebeca. Obrigado por todos os momentos que passamos juntos, por todo o amor, paciência, companhia, risadas, farras e palhaçadas, vocês são o presente que Sumé me deu.

Aos meus amigos do Congo, em especial Beatriz, Mikaele, Mirele, Jhonatan, Ana Lúcia, Analice, Milena, Alderi, Mariana, Karen, Pedro e Jaciane, meus irmãos de coração, obrigado pelos momentos de diversão, desabafo, conselhos, carinho e sinceridade.

Aos meus amigos que se tornaram minha família nesses cinco anos, aqueles que fizeram e fazem parte da Residência Universitária, agradeço pela ajuda, acolhimento e companheirismo de um com o outro. Aqueles mais próximos como colegas de quarto, Judiello, Ray, Josiel e Moisés, ainda amigos como José Carlos, Mônica, Laura, Marcelle, Micilene, Aline, Alice, Luzia, Crisóstomo, Tamires, Magno, Danielly entre tantos outros. Agradeço a absolutamente todos, que naquele espaço se fizeram presentes no papel de família.

Agradeço as parceiras de laboratório Kátia, Luana e Beatriz pelos momentos de ajuda, apoio e, principalmente, pelos momentos hilários e desesperadores em que tínhamos um ao outro para confiar e solucionar nossos problemas.

Agradeço a Gerência de Assuntos Estudantis e todas as pessoas que a compõem e garantem a assistência adequada para que possamos realizar nosso sonho de cursar um ensino superior, obrigado Rogéryo, Tanielzy, Rivaldo, Vânia e Laís.

Agradeço a amigos especiais que foram fundamentais, principalmente no início, para que essa trajetória se concretizasse, que são Brenda, Rafaele (Rafinha), Graça, Gabriele (Gabi), Walber, Mathynna, Clarice, Kátia e Virgínia.

Aos professores Mérgia e George por participarem da banca examinadora e dividir comigo seus conhecimentos e este momento tão importante e esperado.

## RESUMO

O cultivo e o processamento de milho geram uma quantidade considerável de resíduos que podem causar impactos ambientais, se não forem descartados corretamente. Dentre estes, destaca-se o sabugo, uma biomassa lignocelulósica, que pode ser reaproveitado como matéria prima na geração de energia e de produtos com alto valor agregado. A aplicação de uma etapa de pré-tratamento a este tipo de material pode promover a ruptura do complexo lignina-celulose-hemicelulose, tornando-o apto a aplicação em bioprocessos. Nesse contexto, alguns catalisadores têm sido estudados, devido a benefícios como a possível reutilização, a fácil remoção do meio reacional e a geração de efluentes com menos poluentes. Uma alternativa é utilizar argilas, materiais naturais, que apresentam elevada área superficial e diversas propriedades pertinentes à catálise. Com isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica da argila bentonita no processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica do sabugo de milho. Os testes de pré-tratamento foram conduzidos em autoclave a 120 °C, sem catalisador e na presença da bentonita, *in natura* e tratada com ácido. Aplicou-se o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com três repetições no ponto central para avaliar a influência do tempo de reação e da massa de catalisador sobre a quantidade de açúcares redutores (AR) presentes no meio reacional. Em seguida, os testes foram realizados em escala ampliada, aplicando-se a argila tratada para as condições do planejamento que geraram os melhores resultados em relação a quantidade de AR gerada. Após o teste em escala ampliada, realizou-se a separação do produto sólido e repetiu-se o pré-tratamento com a argila recuperada, para verificar a possibilidade de sua reutilização. Os melhores resultados foram obtidos para um tempo de 180 minutos e massa de argila de 5,0 g, sendo observados 143,20 mg.mL<sup>-1</sup> de AR, indicando que a bentonita acidificada apresenta atividade catalítica. Ao ampliar a escala, foram observados 118,26 mg.mL<sup>-1</sup> de AR e a redução da fração holocelulósica no produto sólido, comprovando a atividade catalítica da argila tratada. A reutilização da argila proporcionou alterações discretas no teor de AR do meio reacional e na composição do produto sólido. Com isso, é possível afirmar que a argila tratada pode ser aplicada como catalisador no pré-tratamento do sabugo de milho e que a sua reutilização, nas condições estudadas, é inviável.

**Palavras-chaves:** Biomassa lignocelulósica. Bioprocessos. Catálise heterogênea.

## ABSTRACT

Corn cultivation and processing generates a considerable amount of waste that can cause environmental impacts if not disposed of properly. Among these, we highlight the cob, a lignocellulosic biomass, which can be reused as raw material in the generation of energy and products with high added value. Applying a pretreatment step to this type of material can promote the rupture of the lignin-cellulose-hemicellulose complex, making it suitable for application in bioprocesses. In this context, some catalysts have been studied due to benefits such as possible reuse, easy removal of the reaction medium and generation of less polluting effluents. Thus, the objective of this work was to evaluate the catalytic activity of bentonite clay in the pretreatment process of lignocellulosic biomass, corn cob. Pretreatment tests were conducted in an autoclave at 120 ° C, without catalyst and in the presence of bentonite, fresh and acid-treated. Factorial design 2<sup>2</sup> with three repetitions at the central point was applied to evaluate the influence of reaction time and catalyst mass on the amount of reducing sugars (RS) present in the reaction medium. Then, the tests were performed on a larger scale, applying the treated clay to the planning conditions that generated the best results in relation to the amount of RS generated. After the extended scale test, the solid product was separated and the pretreatment with the recovered clay repeated to verify the possibility of reuse. The best results were obtained for a time of 180 minutes and clay mass of 5.0 g, with 143.20 mg.mL<sup>-1</sup> RS, indicating that acidified bentonite has catalytic activity. By increasing the scale, 118.26 mg.mL<sup>-1</sup> RS and the reduction of holocellulosic fraction in the solid product were observed, proving the catalytic activity of the treated clay. Reuse of clay provided slight changes in the AR content of the reaction medium and solid product composition. Thus, it is possible to affirm that the treated clay can be applied as a catalyst in the corn cob pretreatment and that its reuse, under the studied conditions, is not feasible.

**Keywords:** Lignocellulosic biomass. Bioprocesses. Heterogeneous catalysis.

## LISTA DE TABELAS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabela 1</b> - Composição de celulose, hemicelulose e lignina de alguns resíduos agrícolas.....  | <b>16</b> |
| <b>Tabela 2</b> - Principais países produtores de milho e total mundial (Em 1.000 t.). 2005/06 - 2010/11 - 2017/18.....   | <b>21</b> |
| <b>Tabela 3</b> - Pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas.....  | <b>24</b> |
| <b>Tabela 4</b> - Matriz de planejamento fatorial com níveis codificados e reais das variáveis independentes.....   | <b>32</b> |
| <b>Tabela 5</b> - Composição química da argila.....   | <b>39</b> |
| <b>Tabela 6</b> - Teores de açúcares redutores obtidos no produto líquido da reação de pré-tratamento do sabugo de milho com a argila bentonita como catalisador.....         | <b>41</b> |
| <b>Tabela 7</b> - Teores de açúcares redutores obtidos no produto líquido da reação de pré-tratamento do sabugo de milho com a argila bentonita tratada como catalisador..... | <b>42</b> |
| <b>Tabela 8</b> - Quantidade de Açúcares Redutores determinados pelo método do DNS.....   | <b>44</b> |
| <b>Tabela 9</b> - Composição química das amostras do sabugo de milho antes e após o pré-tratamento.....   | <b>45</b> |

## LISTA DE ESQUEMAS

|                  |   |           |
|------------------|---|-----------|
| <b>Esquema 1</b> | Representação da Molécula de Celulose.....                | <b>17</b> |
| <b>Esquema 2</b> | Representação da Molécula de Hemicelulose.....            | <b>18</b> |
| <b>Esquema 3</b> | Representação dos açúcares presentes na Hemicelulose..... | <b>19</b> |
| <b>Esquema 4</b> | Álcoois precursores da lignina.....                       | <b>20</b> |
| <b>Esquema 5</b> | Estrutura Lignocelulósica da biomassa vegetal.....        | <b>23</b> |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|             |  |
|-------------|--|
| <b>μL</b>   | Micro litro  |
| <b>°C</b>   | Graus Celsius                                      |
| <b>Al</b>   | Alumínio   |
| <b>AR</b>   | Açúcares Redutores                                 |
| <b>ASMT</b> | American Society of Materials Testing              |
| <b>Ca</b>   | Cálcio   |
| <b>CDSA</b> | Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido |
| <b>Cl</b>   | Cloro  |
| <b>CTC</b>  | Capacidade de Troca Iônica                         |
| <b>DNS</b>  | Ácido 3,5-Dinitrosalicílico                        |
| <b>DRX</b>  | Difratometria de Raio X                            |
| <b>EDS</b>  | Espectroscopia de Energia Dispersiva               |
| <b>F</b>    | Fluor  |
| <b>Fe</b>   | Ferro  |
| <b>g</b>    | Gramas   |
| <b>IN</b>   | In natura  |
| <b>K</b>    | Potássio   |
| <b>Kg</b>   | Quilograma   |
| <b>L</b>    | Litro  |
| <b>MA</b>   | Massa da Amostra                                   |
| <b>MAU</b>  | Massa da Amostra Úmida                             |
| <b>MF</b>   | Massa do Papel de Filtro Limpo e Seco              |
| <b>MFL</b>  | Massa do Papel de Filtro somada à Massa de Lignina |
| <b>Mg</b>   | Magnésio   |
| <b>mg</b>   | Miligrama  |
| <b>Min</b>  | Minutos  |
| <b>MJ</b>   | Megajoule  |
| <b>mL</b>   | Mililitro  |
| <b>MR</b>   | Massa do Recipiente                                |
| <b>MRAC</b> | Conjunto Recipiente/Amostra Calcinada              |

|             |  |
|-------------|--|
| <b>MRAS</b> | Massa do Conjunto Recipiente/Amostra Seca                          |
| <b>MRAU</b> | Massa do Conjunto Recipiente/Amostra Úmida                         |
| <b>MRE</b>  | Massa do Conjunto Recipiente/Extrativos                            |
| <b>MRRS</b> | Conjunto Recipiente/Resíduo de Solvente                            |
| <b>Na</b>   | Sódio  |
| <b>Nm</b>   | Nanômetro  |
| <b>O</b>    | Oxigênio   |
| <b>PB</b>   | Paraíba  |
| <b>pH</b>   | Potencial Hidrogeniônico   |
| <b>°C</b>   | Graus Celsius  |
| <b>Si</b>   | Silício  |
| <b>TC%</b>  | Teor de Cinzas Totais  |
| <b>Ti</b>   | Titânio  |
| <b>TE%</b>  | Teor de extrativos   |
| <b>TLI%</b> | Teor de Lignina Insolúvel  |
| <b>TU%</b>  | Teor de Umidade  |
| <b>UAEB</b> | Unidade Acadêmica de Engenharia de Biotecnologia e<br>Bioprocessos |
| <b>UFMG</b> | Universidade Federal de Campina Grande                             |
| <b>v/v</b>  | Volume/volume  |

## SUMÁRIO

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                        | <b>13</b> |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS.....</b>                         | <b>15</b> |
| 2.1      | OBJETIVO GERAL.....                           | 15        |
| 2.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                    | 15        |
| <b>3</b> | <b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>               | <b>16</b> |
| 3.1      | BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....                 | 16        |
| 3.1.1    | <b>Celulose.....</b>                          | <b>17</b> |
| 3.1.2    | <b>Hemicelulose.....</b>                      | <b>18</b> |
| 3.1.3    | <b>Lignina.....</b>                           | <b>19</b> |
| 3.2      | MILHO.....                                    | 20        |
| 3.2.1    | <b>Sabugo de milho.....</b>                   | <b>22</b> |
| 3.3      | PRÉ-TRATAMENTO.....                           | 23        |
| 3.3.1    | <b>Pré-tratamento Químico.....</b>            | <b>25</b> |
| 3.3.2    | <b>Pré-tratamento Hidrotérmico.....</b>       | <b>25</b> |
| 3.3.3    | <b>Pré-tratamento Biológico.....</b>          | <b>26</b> |
| 3.3.4    | <b>Pré-tratamento do Sabugo de Milho.....</b> | <b>26</b> |
| 3.4      | CATALISADORES SÓLIDOS.....                    | 27        |
| 3.5      | ARGILA BENTONITA.....                         | 28        |
| 3.5.1    | <b>Tratamento Ácido da Argila.....</b>        | <b>29</b> |
| <b>4</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>                | <b>31</b> |
| 4.1      | PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA..... | 31        |
| 4.2      | PROCESSAMENTO DA BIOMASSA.....                | 31        |
| 4.3      | PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA.....               | 32        |
| 4.4      | TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES (AR) .....         | 32        |
| 4.5      | ATIVÇÃO ÁCIDA DA ARGILA.....                  | 34        |
| 4.6      | AMPLIAÇÃO DE ESCALA.....                      | 34        |
| 4.7      | CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....               | 34        |
| 4.8      | REUTILIZAÇÃO DA ARGILA COMO CATALISADOR.....  | 38        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>            | <b>39</b> |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÃO.....</b>                         | <b>47</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                       | <b>48</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo da história, diferentes fontes e formas de energia foram utilizadas para a produção de bens e de serviços. Enquanto o uso desses recursos contribui para a sociedade como um todo, sua obtenção ainda apresenta limites, questionamentos e desafios na medida em que gera impactos sobre o planeta. Dentre as várias fontes disponíveis, destaca-se a biomassa vegetal, principalmente as oriundas de resíduos agroindustriais, devido a sua composição, a grande quantidade disponível, ao baixo custo, a não competitividade com gêneros alimentícios e a contribuição na redução das emissões de gases causadores do efeito estufa (DAGNINO, 2012).

Um atributo considerável da biomassa de origem vegetal é que podem ser consideradas sistemas com auto potencial quanto ao armazenamento de energia solar e de energia química. A conversão química ou enzimática é o que diferencia a biomassa de outras fontes renováveis de energia, devido a facilidade de acesso à essa energia estocada (GURGEL, 2010).

O cultivo e o processamento de milho geram uma quantidade considerável de resíduo, uma vez que ele é composto por espiga, caule e casca. Esta cultura corresponde à 40% da produção total de grãos no mundo, e o sabugo do milho representa 40% deste resíduo (CANAL, A; CUADROS, 2007; UNPINIT, 2015). De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento, o somatório das produções, relacionado à primeira e segunda safras de 2019, atingiu, em seu levantamento, 99,98 milhões toneladas de milho, representando acréscimo de 23,9% em relação à safra passada (CONAB, 2019).

As propriedades mais importantes e atrativas dos resíduos de sabugo de milho são o teor de cinzas notavelmente baixo e o alto teor de carbono em comparação com os de outras biomassas, como a casca de coco (AN, 2018). A composição média do sabugo, em relação aos constituintes principais, é de 36% em celulose, 33% em hemicelulose e 16% em lignina (SANTOS-ROCHA, 2017; LOPES, 2015; DOS SANTOS, 2014).

Visando o acesso à energia que pode ser obtida a partir da biomassa e a redução de custos na geração de produtos oriundos de material celulósico, alguns catalisadores têm sido estudados, essencialmente catalisadores heterogêneos, devido a benefícios como a possível reutilização e fácil remoção do meio reacional (BORGES, 2010; C. CHEN, 2010; NYKULYSHYN, 2012). Estes materiais ainda apresentam elementos importantes para a sua modificação, como a elevada área superficial, grande quantidade de grupos hidroxila e alta estabilidade (SILVA, 2012; SHEN, 2014; AGIRREZABAL-TELLERIA, 2013).

Uma alternativa é utilizar argilas, materiais naturais, que apresentam elevada área superficial, sendo estas propriedades pertinentes à catálise (FAGHIHIAN, 2013). Visando melhorar a atividade catalítica, algumas modificações podem ser estudadas e aplicadas, como a pilarização, ataque ácido e impregnação, que consiste em utilizar a superfície de um material para a dispersão de outro, com objetivo de potencializar a atividade e seletividade do catalisador com a combinação de dois ou mais materiais com propriedades catalíticas relevantes (RHODES, 1993; ZUO, 2008; XIN, 2014).

No estado da Paraíba são encontradas reservas de argila bentonita que é constituída, essencialmente, por montmorilonita e outros minerais do grupo das esmectitas. Possui configuração constituída por cátions interlamelares, que podem promover trocas por cátions orgânicos ou inorgânicos quando se encontram em solução aquosa. Esta troca afeta suas propriedades físico-químicas e pode alterar seu espaçamento basal, ou seja, sua capacidade de troca catiônica (CTC), possibilitando assim a sua utilização em diversas aplicações, dentre elas, como catalisador (TONESEN, 2012, BARUEL, 2018).

Devido a disponibilidade da argila bentonita na região do cariri paraibano e ao baixo custo do sabugo de milho, obtido como resíduo de outros processos, justifica-se o desenvolvimento deste trabalho sob o ponto de vista da necessidade da obtenção de produtos químicos por rotas que agridam menos o meio ambiente e com custos mais acessíveis, levando-se em consideração que os processos de pré-tratamento, atualmente, ainda são uma etapa crítica do processo, uma vez que existem problemas que dificultam a sua utilização em escala maior.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a atividade catalítica da argila bentonita no processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, sabugo de milho.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Quantificar as frações constituintes da argila bentonita, por meio de sua caracterização;

Avaliar as propriedades físico-químicas da biomassa a partir de sua caracterização, antes e após a etapa de pré-tratamento;

Analisar o produto líquido da etapa de pré-tratamento visando o possível aproveitamento dos açúcares gerados por meio da conversão ou solubilização das frações constituintes do material.

Verificar as melhores condições para o pré-tratamento e a influência das variáveis massa de argila e tempo do processo sobre a composição do material, por meio da aplicação de um planejamento fatorial  $2^2$  com três repetições no ponto central.

Avaliar a reutilização da argila bentonita como catalisador em uma nova etapa de pré-tratamento.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Biomassa pode ser definida como toda a matéria orgânica, incluindo culturas, alimentos, plantas e resíduos florestais e agrícolas, que podem ser utilizados como fonte de energia (HIMMEL, 2007). Apresenta grande vantagem de ser abundante e de possuir baixo valor agregado, além disso, são provenientes de processos florestais, agrícolas ou industriais, que muitas vezes não teriam uma destinação adequada, podendo ser utilizados como fonte de carbono, evitando-se assim prejuízos ambientais, uma vez que o descarte inadequado desse material pode gerar um desequilíbrio natural, bem como a competitividade com produtos que são utilizados para fins alimentícios (SILVA, 2012).

A biomassa vegetal é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina que são três componentes orgânicos unidos por ligações covalentes. Essas fortes ligações tornam a celulose e hemicelulose densamente compactadas por camadas de lignina, assim a superfície da celulose é bloqueada pelos outros dois componentes, o que impede o processo de hidrólise e posterior acesso à glicose que pode ser convertida em novos produtos de interesse industrial (KANG; FU; ZHANG, 2018). A recalcitrância do material ocorre devido a ligação entre os constituintes, e a dificuldade na degradação das ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas da celulose aumentam a complexidade do processo (BHANJA; BHAUMIK, 2016). Na Tabela 1 encontram-se as composições de diferentes resíduos agrícolas comumente encontrados.

**Tabela 1** - Composição de celulose, hemicelulose e lignina de alguns resíduos agrícolas.

| <b>Materiais lignocelulósico</b> | <b>Celulose (%)</b> | <b>Hemicelulose (%)</b> | <b>Lignina (%)</b> |
|----------------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|
| Hastes de madeira                | 40-55               | 24-40                   | 18-25              |
| Hastes de madeira macia          | 45-50               | 25-35                   | 25-35              |
| Cascas de nozes                  | 25-30               | 25-30                   | 30-40              |
| Espigas de milho                 | 45                  | 35                      | 15                 |
| Gramíneas                        | 25-40               | 35-50                   | 10-30              |
| Papel                            | 85-99               | 0                       | 0-15               |
| Palha de trigo                   | 30                  | 50                      | 15                 |
| Lixo classificado                | 60                  | 20                      | 20                 |
| Folhas                           | 15-20               | 80-85                   | 0                  |
| Pelos de sementes de algodão     | 80-95               | 5-20                    | 0                  |
| Jornal                           | 40-55               | 25-40                   | 18-30              |
| Papel de produtos químicos       | 60-70               | 10-20                   | 05-10              |

**Fonte:** Adaptado de Contini *et al.*, (2019).

### 3.1.1 Celulose

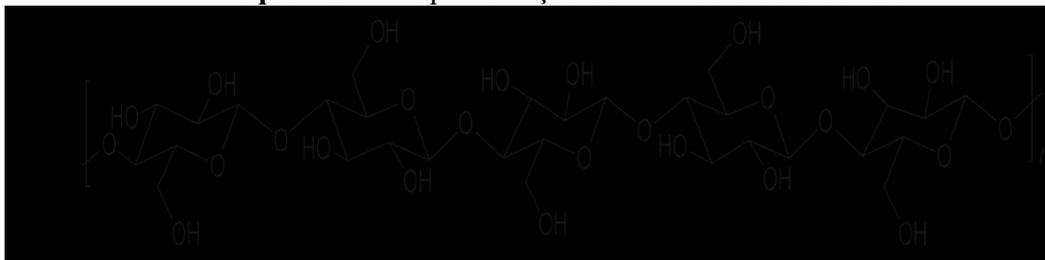
A biomassa lignocelulósica apresenta em sua composição teores de 38 a 50% de celulose, além de outros constituintes. Assim, nas camadas da parede celular predomina a celulose, que se encontra na forma de aglomerados de pacotes de fibras chamados microfibrilas (MISHRA; WIMMER; AHMAD, 2017).

A celulose caracteriza-se por ser um polímero linear em que suas ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 estão envoltas por unidades D-glicopiranosose conectadas por carbonos 1-4. Nos vegetais, a celulose está ligada a hemicelulose e lignina por pontes de hidrogênio arranjando-se em fibrilas conferindo resistência ao um material, o que dificulta sua tensão e degradação além de torna-lo insolúvel a diversos solventes (GUERRIERO, 2016).

Pode ser classificada de acordo com o grau de polimerização em que se encontra e seu índice de cristalinidade, podendo assumir altos valores de massa molecular. Deste modo o grau de polimerização equivale a frequência de ligações glicosídicas que sofrerão a ação das celulasas, sendo assim definida de acordo com o número médio de monômeros e o peso molecular do polímero. Já a cristalinidade está relacionada à reatividade do substrato. E a lignina, aliada a essas propriedades tornam a macromolécula altamente resistente a hidrólise, assim dificultando o uso dessas biomassas lignocelulósicas em aplicações biotecnológicas (SILVA, 2019).

Além disso, as microfibrilas possuem modelos de organização formando uma subestrutura de domínios altamente cristalinos que se unem a regiões amorfas desorganizadas. Quando ocorre a degradação da glicose, inicialmente as regiões amorfas são atacadas e liberam pequenas cristalitas, correspondentes aos domínios cristalinos da microfibrila (SANTOS, 2012).

**Esquema 1** - Representação da Molécula de Celulose.



**Fonte:** Santos (2012).

A celulose pode proporcionar a obtenção de diversos produtos, pela gama de matérias primas em que pode ser encontrada, sendo algumas de suas características principais a boa biodegradabilidade, abundância e capacidade de geração de energia renovável (LI, 2018). A partir da celulose, é possível obter glicose, com todos os seus derivados (etanol, ácidos orgânicos e solventes orgânicos) e também podem ser extraídos nanocristais, utilizáveis no preparo de compósitos, como plásticos, filmes, membranas e implantes médicos; no preparo de géis e espumas e no reforço de papéis e derivados (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Além disso, vem sendo estudada a sua aplicação na produção de produtos químicos, como: adesivos, tensoativos corantes, solventes e produtos farmacêuticos (KUMAR; SINGH; SINGH, 2008).

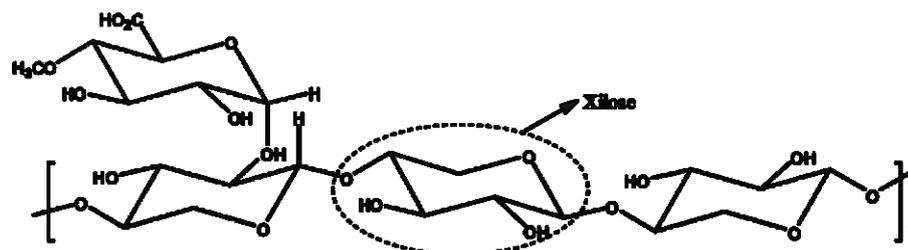
### 3.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante, ficando atrás apenas da celulose, e compõe cerca de 15 a 30%, em massa, da biomassa lignocelulósica (KAPU; TRAJANO; COLUMBIA, 2014).

Seu grau de polimerização é inferior ao da celulose e devido a seu caráter relativamente amorfo apresentam uma maior susceptibilidade à processos de hidrólise ácida. Caracteriza-se por ser uma classe de polissacarídeos heterogêneos de baixa massa molecular composta por pentoses, hexoses e ácidos urônicos (SILVA, 2019).

Propriedades ótimas da hemicelulose podem ser citadas, como biodegradabilidade, boa compatibilidade, bioatividade, desta forma, sua aplicação abrange diversas áreas, como medicamentos, alimentos, indústria química, energia e materiais poliméricos (BIAN, 2013; SAHU; LAXMIKANT, 2012; YI; ZHANG, 2012).

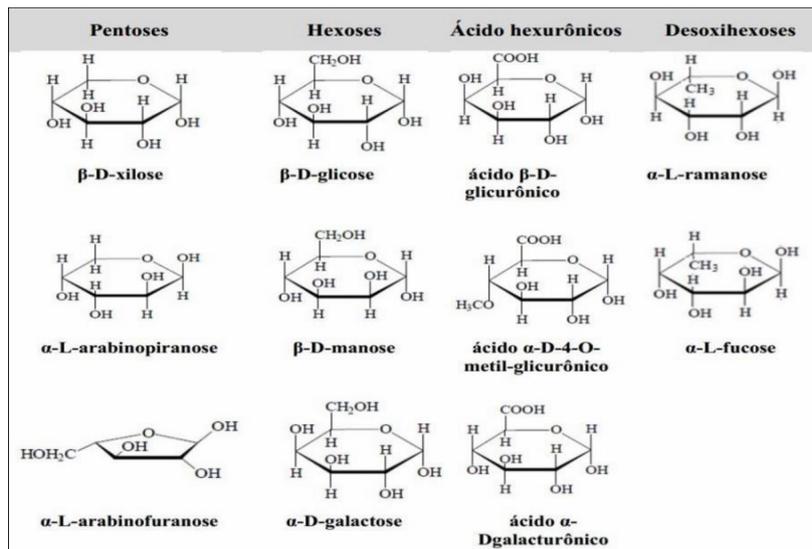
Esquema 2 - Representação da Molécula de Hemicelulose.



Fonte: Santos *et al.* (2012).

Deste modo, a hemicelulose integra uma complexa estrutura de carboidratos e de diferentes polímeros. Esses polímeros compreendem dois grupos, os de pentoses (xilose e arabinose), e os polímeros de hexoses (manoses, glicose e galactose), além de compreender ácidos hexurônicos e desoxihexoses (NASCIMENTO, 2018), como é apresentado no Esquema 3.

**Esquema 3** - Representação dos açúcares presentes na Hemicelulose.



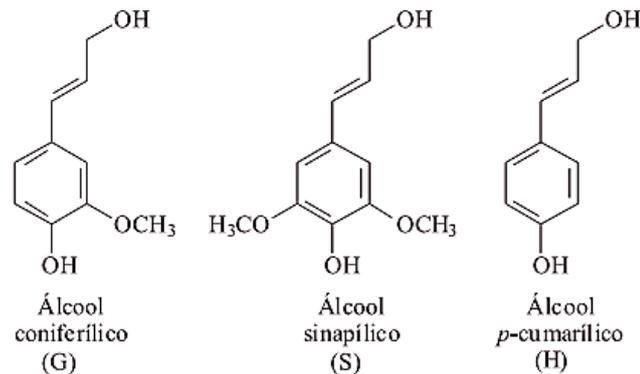
Fonte: Christofolletti, (2010).

### 3.1.3 Lignina

A lignina, assim como a celulose, é uma macromolécula orgânica altamente abundante entre os materiais lignocelulósicos. É composta por unidades de fenilpropano, que formam uma macromolécula tridimensional que se desenvolve junto ao crescimento do vegetal. Além de constituir de 15 a 25% da biomassa lignocelulósica (SARIP, 2016).

O agrupamento das unidades de fenilpropano não ocorre de forma regular e repetitiva, devido ao mecanismo de biossíntese da própria lignina. Desta forma, é processada via radicalar por álcoois cinâmicos precursores: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Esquema 3), gerando unidades phidroxibenzílicas, guaiacílicas e siringílicas, respectivamente (SILVA, 2019).

**Esquema 4 - Álcoois precursores da lignina.**



**Fonte:** Christofolletti, (2010).

A lignina é agrupada como último componente da parede celular no processo de desenvolvimento do vegetal. Transporte de água, nutrientes e metabólitos são algumas de suas funções e estas podem interferir como uma barreira no processo de conversão de biomassa em alguns materiais lignocelulósicos (CIPRIANO, 2015).

A resistência do material é proporcional a quantidade de lignina, o que dificulta a degradação química e enzimática, por isso é considerada o constituinte que confere a recalcitrância da parede da célula vegetal. Na fermentação, pode ocorrer dificuldade quanto ao acesso dos microrganismos a outros componentes da planta, devido a presença da lignina que inviabiliza a degradação biológica dos mesmos (NASCIMENTO, 2018).

A lignina torna processos de conversão da celulose inviáveis, uma vez que impede o acesso à mesma, porém pode ser destinada para produção de aditivos de cimento, emulsificantes, nano tubos de carbono, antioxidantes, resinas, aditivos de combustíveis, dispersantes, lubrificantes, floculantes, tintas, corantes e graxas (GUERRIERO, 2016).

### 3.2 MILHO

Desde o começo do século XXI o milho vem sofrendo ascensão na classificação de maior cultura agrícola produzida no mundo, superando concorrentes como o arroz e o trigo além de ser a única cultura a ultrapassar a marca de 1 bilhão de toneladas produzidas. Ao mesmo tempo que possui grande importância em termos de produção, o milho possui diversas aplicações e usos, sendo estimadas mais de 3.500 finalidades, podendo ser utilizado para produzir combustíveis, bebidas, polímeros, etc. Devido a vasta relevância no aspecto de segurança alimentar, alimentação humana e animal, diversos países produzem o cereal

em larga escala, como pode ser observado na Tabela 2, em que se têm dados referentes as safras de 2005, 2010 e 2018 (MIRANDA, 2014).

**Tabela 2** - Principais países produtores de milho e total mundial (Em 1.000 t.). 2005/06 - 2010/11 - 2017/18.

| <b>Países</b>  | <b>2005/06</b> | <b>2010/11</b> | <b>2017/18</b>   |
|----------------|----------------|----------------|------------------|
| Estados Unidos | 282.263        | 316.165        | 370.960          |
| China          | 139.365        | 177.245        | 263.000          |
| Brasil         | 41.700         | 57.400         | 8.200.012        |
| União Européia | 60.668         | 55.934         | 62.104           |
| Argentina      | 15.800         | 25.200         | 32.000           |
| Índia          | 14.710         | 21.730         | 28.720           |
| México         | 19.500         | 21.058         | 27.450           |
| Ucrânia        | 7.167          | 11.919         | 24.115           |
| Canadá         | 9.332          | 11.714         | 14.100           |
| África do Sul  | 6.935          | 10.924         | 13.525           |
| <b>TOTAL</b>   | <b>699.739</b> | <b>830.767</b> | <b>1.076.231</b> |

**Fonte:** Adaptado de USDA (2019).

Para o ano de 2019, a estimativa de produção de milho no Brasil foi de maior produção já registrada pela Companhia Nacional de Abastecimento. As produções somadas, relacionado à primeira e segunda safras, atingiu, neste levantamento, 99.984,1 mil toneladas, representando acréscimo de 23,9% em relação à safra do ano anterior (CONAB, 2019).

Já no estado da Paraíba, nas duas últimas safras notava-se o aumento da área destinada a plantação de milho, porém no ano de 2019 houve diminuição de 11,5% na área cultivada. Um fator que comprometeu consideravelmente o desenvolvimento das lavouras foi a má distribuição das chuvas, nas regiões produtoras, sendo a produção estadual de 45,9 mil toneladas. Na mesma região, e estado vizinho à Paraíba, Pernambuco sofreu atraso em suas colheitas, mesmo assim foi observado um aumento de 6,8% de sua área cultivada. No Rio Grande do Norte, a produção foi estimada em 34,6 mil toneladas de milho, representando incremento de 79,3% em relação à safra anterior e no Ceará a produtividade em algumas regiões do estado foi comprometida por oscilações climáticas (CONAB, 2019).

### 3.2.1 Sabugo de milho

O sabugo de milho é um coproduto dos processos de utilização do milho. A razão entre os grãos e a espiga pode chegar a 100:18, desta forma uma grande quantidade de resíduo, em forma de sabugo, pode ser gerada. Atualmente a maioria dos coprodutos do grão de milho, como a própria casca, são desperdiçados em recursos naturais e também são fontes de poluição ambiental (WACHIRAPAKORN, 2016).

A composição química elementar do sabugo de milho foi identificada por Pinto *et al.*, (2012) por meio da realização de uma análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os elementos químicos identificados foram alumínio (Al), cálcio (Ca), cloro (Cl), flúor (F), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), sódio (Na), oxigênio (O), silício (Si) e titânio (Ti).

Algumas propriedades tornam o sabugo de milho atrativo quanto a sua composição, como teor de cinzas notavelmente baixo e o elevado teor de carbono em comparação com diversas biomassas, como por exemplo a casca de coco. São os altos teores de celulose e hemiceluloses que tornam o sabugo de milho fontes potencialmente valiosas (AN, 2018).

Grandes quantidades de glicose podem ser encontradas nas espigas de milho, que são originadas, em sua maioria, da celulose. Quantidades de xilose também estão presentes nas partes da hemicelulose que a compõe. Esses açúcares possuem potencial para fermentação e obtenção de produtos com alto valor (VAN EYLEN, 2011).

Algumas aplicações biotecnológicas podem ser desenvolvidas a partir do sabugo de milho. Em recente estudo, Pérez-Rodríguez, García-bernet e Domínguez (2017) verificaram a utilização desse material como substrato para produção de biogás, que se mostrou viável, além dos pré-tratamentos da biomassa testados que se demonstraram eficazes para aumentar a produção de metano.

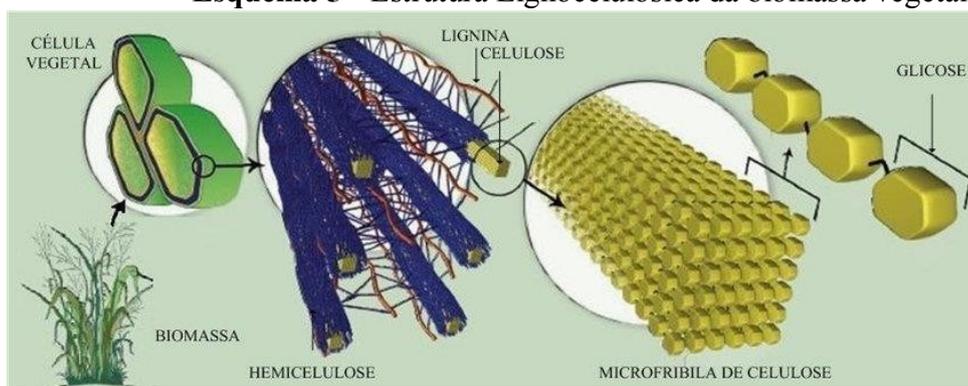
Usando um método de extração que combina tratamento alcalino com ultra-som, Melo-Silveira (2019) obtiveram uma heteroxilana a partir de espigas de milho. A caracterização estrutural e a confirmação da composição de monossacarídeos identificaram a prevalência do monossacarídeo xilose, seguida de glicose e arabinose. Neste estudo, a xilana inibiu a proliferação de células tumorais, particularmente células HeLa. Os autores ainda afirmam que estudos envolvendo atividade de estrutura e ensaios *in vivo* podem contribuir ainda mais para o conhecimento sobre a xilana obtido a partir de espigas de milho e fornecer melhores *insights* sobre futuras aplicações em terapia contra câncer.

### 3.3 PRÉ-TRATAMENTO

Biomassas são convertidas em diversos produtos, assim como combustíveis por diferentes rotas. Esse processo é caracterizado, conceitualmente, como uma biorrefinaria lignocelulósica e pode permitir a obtenção de produtos pelas vias termoquímica, química e biológica (BHOWMICK; SARMAH; SEN, 2017). Antes destas etapas, faz-se necessária a ruptura e desorganização da estrutura lignocelulósica da biomassa, sendo empregados para esse fim, processos de pré-tratamento, conforme representação no Esquema 5 (CHRISTOFOLETTI, 2010).

A ruptura do complexo celulose-hemicelulose-lignina além da remoção de cada uma dessas frações é importante para etapas posteriores como a degradação enzimática (SANTOS, 2012).

**Esquema 5 - Estrutura Lignocelulósica da biomassa vegetal.**



**Fonte:** Ghaffar e Fan (2014).

A realização de uma etapa de pré-tratamento torna-se essencial para diminuir a recalcitrância atribuída às características estruturais dos materiais lignocelulósicos, degradando a estrutura da lignina e rompendo a estrutura cristalina da celulose. Então vários métodos de pré-tratamento foram desenvolvidos, incluindo cominuição mecânica, explosão a vapor, explosão de CO<sub>2</sub>, ozonólise, hidrólise ácida, hidrólise alcalina, pirólise, organossolução e processos de pré-tratamento biológico (JÖNSSON; MARTÍN, 2016).

Segundo Kang *et al.*, (2018), para a produção de açúcares fermentescíveis a partir de materiais lignocelulósicos, os métodos eficazes de pré-tratamento devem satisfazer os seguintes requisitos: (i) remoção de sais inorgânicos solúveis, xilanas e/ou lignina e recuperação de produtos derivados de xilanas ou lignina; (ii) melhoria na acessibilidade superficial da celulose, bem como evitar a degradação ou perda de hexoses; (iii) utilização

direta dos sólidos pré-tratados para processos subsequentes de hidrólise e (iv) minimização da quantidade de reagentes usados no pré-tratamento e posterior processo de neutralização para reduzir o custo total de produção.

Diferentes formas de pré-tratamentos, sejam físicos, químicos, biológicos ou uma combinação destes, têm sido propostos e desenvolvidos no intuito de reduzir a recalcitrância da biomassa lignocelulósica. Dentre estes métodos, os pré-tratamentos químicos e combinados têm recebido uma maior atenção, já que removem a lignina sem degradar a cadeia celulósica. Como a lignina está quimicamente ligada às hemiceluloses, uma degradação parcial das hemiceluloses ocorre no processo de pré-tratamento químico (HIMMEL, 2007; NATHAN, 2005; SUN, Y.; CHENG, 2002). Alguns tipos de pré-tratamentos estão dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3** - Pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas.

| <b>Métodos químicos</b>     | <b>Métodos físicos</b> | <b>Métodos biológicos</b> | <b>Métodos combinados</b>    |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Ozonólise                   | Vapor                  | Por fungos                | Explosão à vapor             |
| Hidrólise ácido Diluído     | com Radiação           | Bioorganossolv            | Hidrotérmico                 |
| Hidrólise ácido Concentrado | com Moinho de bolas    |                           | SO <sub>2</sub> e vapor      |
| Organossolv                 | Umidificação           |                           | NO <sub>2</sub> e irradiação |
| Hidrólise alcalina          | Pirólise               |                           | Amônia e vapor (AFEX)        |

**Fonte:** Adaptado de Silva (2009).

Entre todos os métodos de pré-tratamento mencionados, o pré-tratamento com ácido diluído é um dos métodos mais amplamente utilizados para a obtenção de diversos produtos (AXELSSON, 2012).

### 3.3.1 Pré-tratamento Químico

Essas condições permitem alta recuperação de pentoses e aumento na digestibilidade do material lignocelulósico. Entretanto, na maioria dos pré-tratamentos químicos, uma

grande quantidade de produtos químicos e água é necessária, gerando a necessidade de recuperação e um maior cuidado na eliminação das soluções e dos resíduos. Além disso, para aplicação de altas temperaturas se faz necessário um tratamento hidrotérmico. Portanto, esses métodos requerem alto investimento em instalações, alto custo de tratamento e podem gerar poluição ambiental (BEHERA, 2014).

No tratamento com ácido, alguns fatores são determinantes para o controle da degradação de açúcares e formação de produtos indesejáveis como toxinas, esses fatores são a concentração do ácido e a temperatura. Em altas temperaturas, as pentoses da hemicelulose e, em menor número, as hexoses, rapidamente são degradadas, produzindo inibidores potenciais à fermentação. Um produto da desidratação das pentoses é o furfural e oriundo da desidratação das hexoses tem-se o hidroximetilfurfural (HMF) além do ácido acético que é gerado a partir da hidrólise dos grupos acetil da hemicelulose (LORENCINI, 2013).

O pré-tratamento alcalino refere-se à aplicação de soluções alcalinas como NaOH, Ca (OH) 2 (cal) ou amônia, em que a lignina e uma parte da hemicelulose são removidas além de potencializar a acessibilidade da enzima à celulose. Rendimentos múltiplos e aumento da sacarificação podem ser obtidos a partir do pré-tratamento alcalino (CHEMMÉS, 2013).

### **3.3.2 Pré-tratamento hidrotérmico**

O processo hidrotérmico possui aspectos semelhantes ao tratamento com ácido, porém, são aplicadas altas temperaturas e pressões, por intervalos de tempo relativamente curtos que variam de minutos a uma hora, essas condições podem potencializar a acessibilidade ou a solubilização de grande parte da hemicelulose, promovendo a formação de oligômeros ou monômeros de açúcares, e de parte da lignina. Desta forma, a biomassa forma o ácido acético que atua como catalisador nas reações de hidrólise, assim, promovendo a despolimerização da hemicelulose (DIAS, 2011).

Para que se obtenha uma fase líquida composta de derivados da hemicelulose e uma polpa sólida que seja composta de lignina e celulose, as condições de temperatura devem ser mantidas, assim as ligações do complexo lignina-carbono serão clivadas além de promover a ruptura das ligações glicosídicas dos polissacarídeos (DIAS, 2011).

### 3.3.3 Pré-tratamento Biológico

Uma alternativa para o pré-tratamento de lignocelulósicos é a utilização de microrganismos uma vez que podem melhorar a hidrólise enzimática. Os microrganismos são conhecidos por atacarem lignina e hemicelulose, porém a celulose é pouco degradada por estes. Alguns fungos marrons, brancos e de podridão mole são utilizados para esse fim. Os fungos de podridão branca são os microrganismos que demonstram maior eficiência para o pré-tratamento biológico de lignoceluloses (SUN; CHENG, 2002).

### 3.3.4. Pré-tratamento do Sabugo de Milho

Os pré-tratamentos desenvolvidos por Sewsynker-Sukai e Kana (2018) representam uma estratégia para melhorar a recuperação de açúcar a partir de resíduos lignocelulósicos para processos de produção microbiana. Após análise estrutural da espiga de milho, foi possível observar grandes alterações na superfície do substrato após o pré-tratamento com  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Este estudo demonstrou uma quantidade de açúcar 11% maior em comparação aos pré-tratamentos relatados anteriormente em resíduos de espiga de milho.

A necessidade de se promover um pré-tratamento na espiga de milho se dá pela sua alta densidade de energia, que varia entre 4960 e 5210MJ / kg, o que é cerca de duas vezes maior do que as biomassas usadas com frequência, como a palha de milho (2550MJ / kg) e o capim (2500MJ / kg). Além disso, possui um conteúdo relativamente baixo de lignina e isso o torna um candidato competitivo para o uso em processos de produção de combustíveis em comparação com o milho e o capim (SEWSYNKER-SUKAI; SUINYUY; KANA, 2018).

Em recente trabalho, Zou (2020) estudaram a aplicação de resíduos alimentares para pré-tratamento de espiga de milho, com o objetivo de acelerar a hidrólise desse material lignocelulósico e melhorar a eficiência de conversão de orgânicos em gás metano. A diversidade da comunidade microbiana foi analisada para revelar o papel do micróbio. Além disso, alterações na estrutura física da espiga de milho durante o processo de pré-tratamento foram apresentadas para ajudar a entender o mecanismo. Além disso, variações de diferentes parâmetros como pH, demanda química solúvel de oxigênio, concentrações de ácidos graxos voláteis no processo foram eliminados no processo de hidrólise.

Sewsynker-Sukai e Kana (2018) desenvolveram três diferentes pré-tratamentos com sal alcalino auxiliado por micro-ondas ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) para obter melhores rendimentos de açúcar a partir de resíduos de espiga de milho. Além disso, foi examinada a influência dos métodos de cada pré-tratamento desenvolvido na estrutura da espiga de milho.

### 3.4 CATALISADORES SÓLIDOS

Com o objetivo de superar desafios frente a recalcitrância de biomassa lignocelulósica, catalisadores sólidos foram investigados em virtude de sua conveniência e de seu poder de reciclagem (SHROTRI; KOBAYASHI; FUKUOKA, 2016; YABUSHITA, 2016).

A aplicação de catalisadores sólidos ainda é uma alternativa as enzimas e ácidos que vem sendo estudada devido suas características. Algumas vantagens importantes ainda podem ser mencionadas como, capacidade de fácil remoção do meio reacional, menor geração de efluentes e por causar baixos índices de desgaste em equipamentos industriais (SILVA, 2012; SHEN, 2014; LIU, 2014; RAMLI e AMIN, 2014).

Gliozzi (2014) desenvolveram estudo a respeito da reatividade de catalisadores de fosfato de zircônio, Zr/P/O, na hidrólise do pó de madeira de coníferas. Também fizeram a comparação do catalisador em estudo com outros catalisadores, tendo seus comportamentos avaliados para posterior avaliação de suas diferentes performances. Os resultados com maiores rendimentos em monossacarídeos foram obtidos com Zr/P/O, sulf-Zr/P/O e Amberlyst 15. Estes catalisadores apresentaram uma grande afinidade por glucanas e xilanas e com isso desenvolvem uma interação eficiente com oligômeros, permitindo que posteriormente ocorresse a transformação em monossacarídeos.

Diante disso se faz necessário que estes catalisadores sejam tolerantes à água e possuam sítios ativos que permitam o contato com os polissacarídeos. Assim, a água é responsável pelo processo de hidrólise, ou seja, por quebrar as ligações intermoleculares, e o catalisador sólido é o principal responsável pela clivagem das ligações inter e intramoleculares nos fragmentos líquidos obtidos. Este último processo irá alterar o equilíbrio da reação de hidrólise e, como resultado, acelerar a clivagem das ligações intermoleculares (JIANG, Z., ZHAO, P., & HU, 2018). Desta forma, a utilização destes catalisadores em uma etapa de pré-tratamento, visando a conversão da fração hemicelulose e, conseqüentemente, a exposição da fração celulose, pode ser investigada.

### 3.5 ARGILA BENTONITA

Em 1898 definiu-se o termo bentonita para um tipo de argila cuja característica era plástica coloidal e que fosse encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), em que na presença de umidade elevaria em várias vezes o seu volume inicial (SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas esmectíticas podem ser divididas em dois grupos diferentes, quanto aos seus cátions de compensação, sendo estas caracterizadas como monocatiônicas ou policatiônicas. As esmectitas brasileiras apresentam como cátions principais o cálcio ou magnésio, configurando-as como argilas normalmente policatiônicas. Por outro lado, a única argila esmectita brasileira que possui grande quantidade de sódio como cátion trocável é a do município de Boa Vista, na Paraíba (MENEZES, 2008).

Entende-se que se argilas esmectíticas possuem propriedades análogas às das bentonitas tradicionais. Se são utilizadas comercialmente para a mesma finalidade, argilas esmectitas podem ser denominadas bentonitas, mesmo que sua origem geológica seja distinta (MENEZES, 2008).

Sua formação é dada pela desvitrificação e posterior reação química de material vítreo, oriundo da decomposição de rochas vulcânicas e é composta principalmente por argilomineral esmectítico (montmorilonita) (ABDOU; DARDIR, 2013; MENEZES, 2008). Montmorilonita é uma argila com duas camadas tetraédricas de sílica que revestem uma camada octaédrica central de alumina (DAROUGHEGI, 2018).

As argilas bentoníticas podem sofrer grandes modificações em sua microestrutura, desde que essas modificações sejam planejadas. Desta forma pode-se obter propriedades específicas, que torna a aplicação da argila bentonita vasta no segmento de processos industriais. (SILVA, 2012).

São inúmeras as finalidades industriais das bentonitas e movimentam centenas de milhares de dólares no mercado global a cada ano. Sua aplicação em diversos processos é justificada pelas suas propriedades, que são: elevada área superficial, capacidade adsorvente, propriedades reológicas, pureza química e toxicidade baixa ou inexistente (SILVA FAVERO, 2019).

Com características específicas, como boa seletividade, estabilidade química, menor custo e grande disponibilidade, as bentonitas têm sido amplamente utilizadas em aplicações

industriais como suportes e catalisadores (LI, 2012; RAMEZANI; MESHKANI; REZAEI, 2018).

A alta capacidade de troca catiônica da argila bentonita ocorre devido à substituição isomórfica de magnésio por alumínio em atividades catalíticas, como por exemplo, a conversão de carboidrato em ácido láctico. Desta forma, a bentonita pode ser viável para uso como catalisador de base sólida para a produção de diversos produtos industriais (GAO, 2016)

### 3.5.1 Tratamento Ácido da Argila

Argilas tratadas ou modificadas com pilares podem ter sua atividade aprimorada, uma vez que pilares no interior de sua estrutura conferem a argila estabilidade térmica e melhoram sua basicidade, conferindo-lhe atividade catalítica (DAROUGHEGI, 2018).

Uma modificação que também pode alterar a estrutura da argila é a ativação ácida, uma técnica que altera as propriedades físicas e químicas de argilominerais, sendo amplamente adotada em aplicações industriais e científicas (SANTOS, 2014).

É um método simples possui baixo custo e baseia-se em reagir o silicato com um ácido forte, como ácido sulfúrico, clorídrico ou nítrico, para que ocorra o aumento de sua área superficial, porosidade, acidez, volume de poro e além da já mencionada, a estabilidade térmica (JIN; DAI, 2012).

A produção de um bio-óleo derivado de lignina foi investigado por Ro (2019) em que se utilizou catalisadores de argila bentonita em um pirolisador de leito fixo em escala de bancada. Uma análise detalhada da distribuição do produto sugeriu que a desoxigenação dos pirolisados derivados de lignina ocorreu principalmente pelas reações de descarbonilação, descarboxilação e desidratação. Comparado a outros catalisadores, a bentonita resultou em maior seletividade em relação aos produtos de desoxigenação acima mencionados.

Rabie, Mohammed e Negm (2018) modificaram quimicamente a argila bentonita por uma reação em ácido clorídrico para aumentar sua atividade e produzir um catalisador heterogêneo mais ácido. O catalisador preparado foi caracterizado antes e após a modificação, sendo observado que após a ativação houve a preservação da cristalografia, alteração na composição química do mineral, a dissolução parcial dos cátions Al, Mg e Fe presentes em sua estrutura, além do aumento do volume total de poros, dos diâmetros médios de poros e da área superficial. O catalisador preparado foi avaliado como catalisador

heterogêneo no craqueamento catalítico de dois óleos não comestíveis a temperaturas moderadas, entre 250-280 °C, mostrando atividade aceitável por 4 rodadas com um rendimento de 87%, após a quarta rodada de reação.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas de processamento e caracterização da biomassa, os testes catalíticos e a caracterização do produto líquido do pré-tratamento foram realizadas nos Laboratórios da Unidade Acadêmica de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, na Universidade Federal de Campina Grande – PB em Sumé-PB, onde encontram-se disponíveis os equipamentos e reagentes necessários para o desenvolvimento dos ensaios relativos a essas etapas.

### 4.1 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA

Uma amostra da argila bruta foi coletada no município de Boa Vista – PB cedida pela empresa Bentonit União Nordeste. Após a recepção, a amostra passou por cominuição em moinho de alta rotação e foi submetida a peneiramento em malha 200 mesh. Esta etapa de processamento e a caracterização da argila foram desenvolvidas por meio de parceria com o Laboratório de Tecnologia dos Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, na Universidade Federal de Campina Grande – PB, para onde foram enviadas as amostras e as solicitações para realização das análises.

A análise química semiquantitativa da amostra de bentonita foi realizada através de fluorescência de raio X (Shimadzu EDX-720).

A argila também foi avaliada por DRX utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000 com varredura entre 5° e 60° (2 $\theta$ ) e velocidade de 2,0°/min.

### 4.2 PROCESSAMENTO DA BIOMASSA

A biomassa escolhida foi o sabugo de milho, coletado na comunidade rural Passagem, no município de Caraúbas-PB. Nessa região o milho é utilizado como alimento na criação de animais e o sabugo resulta em um resíduo que não possui destinação adequada. Após a coleta do sabugo, o mesmo foi processado em forrageira, para redução de seu tamanho, moído em moinho de facas (Willey macro – TN650/1 com peneira) e submetido à secagem em estufa (Microprocessada de cultura e bactério, modelo Q316M5 SEL. AUT. 110/220) sob temperatura constante de 60°C, por um período de 24 horas, para que ocorresse a remoção total de líquido dos materiais.

### 4.3 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

Após a caracterização da argila, foram realizados os testes de pré-tratamento. Inicialmente foi conduzida uma reação sem massa de argila para uma posterior comparação das quantidades de açúcares com as obtidas nas condições do planejamento experimental. Nesse caso, houve variação apenas nos tempos reacionais, sendo aplicados, 60, 120 e 180 minutos.

Os testes foram conduzidos em autoclave, sendo que para o pré-tratamento catalítico, foi utilizada a metodologia do planejamento fatorial para verificar a influência das variáveis de entrada (tempo da reação e massa de argila) sobre a quantidade de açúcares redutores presente no produto líquido da reação. De acordo com a estrutura disponível e com as condições aplicadas por Nunes (2015), foram definidos os níveis das variáveis de entrada codificados e reais, disponíveis na Tabela 1. Foram fixados os valores das variáveis temperatura, em 120 °C, volume de solução, em 300 mL e a massa de biomassa em 15 g.

**Tabela 4** - Matriz de planejamento fatorial com níveis codificados e reais das variáveis independentes.

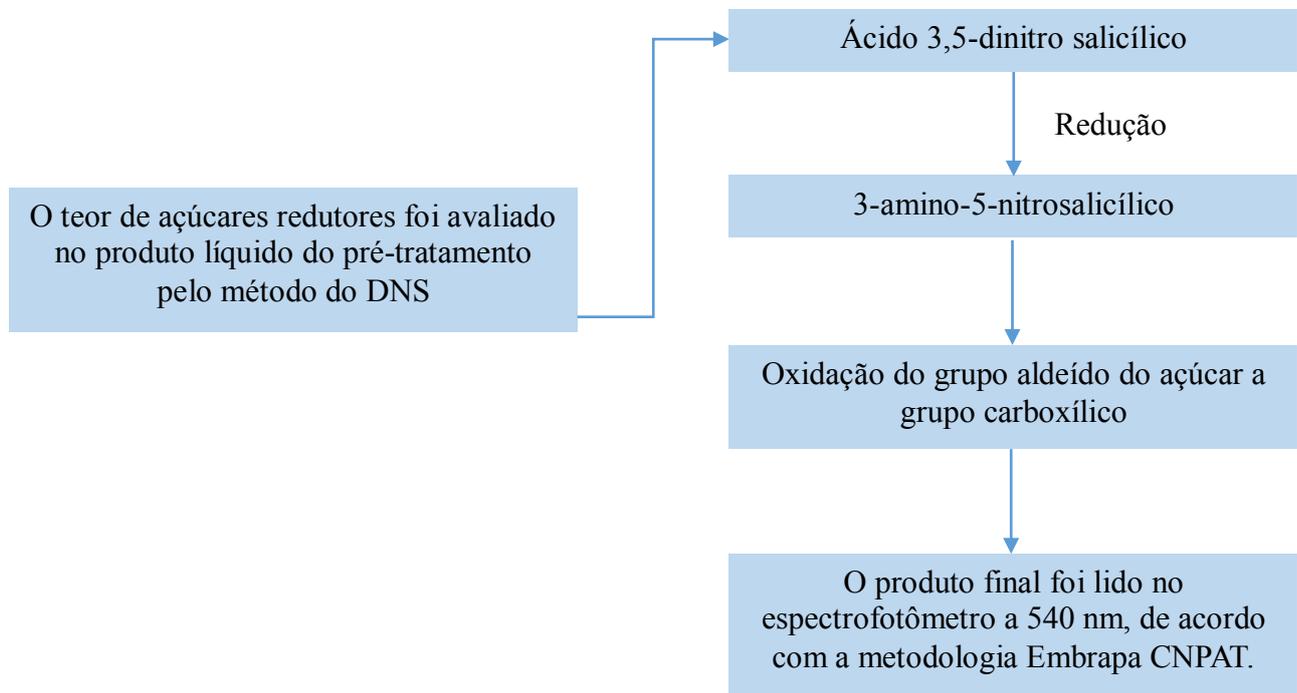
| Experimento | Tempo de Reação (A) | Massa de Catalisador (B) |
|-------------|---------------------|--------------------------|
| 1           | - 1 (60 min)        | - 1 (1,0 g)              |
| 2           | + 1 (180 min)       | - 1 (1,0 g)              |
| 3           | - 1 (60 min)        | + 1 (5,0 g)              |
| 4           | + 1 (180 min)       | + 1 (5,0 g)              |
| 5           | 0 (120 min)         | 0 (3,0 g)                |
| 6           | 0 (120 min)         | 0 (3,0 g)                |
| 7           | 0 (120 min)         | 0 (3,0 g)                |

Fonte: Dados da pesquisa.

### 4.4 TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES (AR)

O teor de açúcares redutores foi avaliado no produto líquido do pré-tratamento pelo método do DNS (ácido 3,5-dinitro salicílico), que se baseia na redução do ácido 3,5 a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, concomitantemente com a oxidação do grupo aldeído do açúcar a grupo carboxílico. Após aquecimento, a solução torna-se avermelhada, sendo lida, no espectrofotômetro a 540 nm, conforme procedimento da Embrapa CNPAT. As etapas podem ser visualizadas no Fluxograma.

**Fluxograma 1** - Determinação dos açúcares redutores.



**Fonte:** Dados da pesquisa.

As amostras a serem analisadas foram constituídas de um volume 100 $\mu$ L de material para um volume de 400  $\mu$ L de água destilada. Em seguida, adicionou-se 500 $\mu$ L do reagente DNS, totalizando 1 ml, que foi pipetado para tubos de ensaios. Os tubos foram agitados e aquecidos em banho maria a 100°C (em ebulição) por 5 minutos. Em seguida, resfriou-se os tubos em banho de gelo por 5 minutos. Adicionou-se mais 2 mL de água destilada e em seguida foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro a 540 nm, após zerar o aparelho com o branco. O branco consistiu na substituição do volume de amostra por água destilada para realizar o teste de DNS. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Para a realização do cálculo da quantidade de AR (mg.mL<sup>-1</sup>) nas amostras, aplicou-se a Equação:

$$AR = \frac{\text{absorbância} \times \text{fator do DNS} \times \text{fator de diluição}}{\text{volume da amostra}} \quad (1)$$

#### 4.5 ATIVAÇÃO ÁCIDA DA ARGILA

A metodologia utilizada baseou-se nos procedimentos utilizados por Alves (2009), na ativação ácida da vermiculita. Adicionou-se 10 mL de solução de ácido por grama da argila, e em seguida a mistura foi mantida sob agitação a 95 °C durante 2,0 horas. O ácido utilizado foi o sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 3 mol/L. Após o tempo de processamento, o conteúdo foi filtrado a vácuo, e a argila acidificada foi lavada exaustivamente com água destilada, sendo utilizados aproximadamente 5 litros, e seca em estufa por 24 h a 105 °C.

#### 4.6 AMPLIAÇÃO DE ESCALA

Objetivando a aplicação deste método de pré-tratamento em escalas maiores, realizou-se um experimento, em duplicata, aplicando as condições do planejamento fatorial que proporcionaram os melhores resultados em relação a quantidade de açúcares redutores gerados. Foram utilizados um volume reacional de 1200 mL, massa de argila acidificada de 20 g, massa de biomassa de 60 g e tempo de 3 horas.

#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Após a realização dos testes em escala ampliada, realizou-se a determinação da composição do sabugo de milho *in natura* e após o pré-tratamento, sendo quantificados os teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina e holocelulose (celulose + hemicelulose), com base nos procedimentos utilizados por Morais *et al.* (2010).

Para determinação da umidade foram utilizados cadinhos de porcelana, que depois de lavados e secos em estufa a 105 °C foram mantidos em dessecador por 20 minutos, e em seguida, pesados em balança analítica, obtendo-se assim a massa de cada recipiente. As amostras foram colocadas nos cadinhos e pesadas, sendo utilizados entre 9,0 e 14,0 g de material vegetal. Com isso, o conjunto material-recipiente foi levado à estufa onde permaneceu a 60 °C, por 24 horas.

Posteriormente à permanência na estufa, o conjunto foi pesado, sua massa foi anotada, e ele foi armazenado adequadamente, para ser utilizado nas etapas seguintes de caracterização. Este procedimento foi realizado em duplicata. Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra úmida (MAU), da massa do conjunto recipiente/amostra

úmida (MRAU) e da massa do conjunto recipiente/amostra seca (MRAS), foi possível a determinação do teor de umidade (TU%) em percentagem, de acordo com a Equação:

$$TU(\%) = \frac{(MRAU - MRAS)}{MAU} \times 100\% \quad (2)$$

Para a determinação do teor de cinzas totais, foram utilizados um forno mufla e cadinhos de porcelana. As amostras foram colocadas nos cadinhos e pesadas, sendo utilizados aproximadamente 1,0 g de material vegetal.

O conjunto foi colocado, inicialmente, no forno mufla à temperatura ambiente, e para o aquecimento da amostra utilizou-se uma rampa de aquecimento de aproximadamente 10 °C/min, para que a temperatura de trabalho de 600 °C fosse atingida em aproximadamente 2 horas de aquecimento. Essa temperatura foi mantida por três horas, e, ao final desse tempo, decaiu para 200 °C em 2 horas.

Em seguida, removeu-se o conjunto cadinho-amostra calcinada. O conjunto foi colocado em um dessecador, onde permaneceu por 30 minutos, e depois foi pesado em uma balança analítica para a verificação da massa de cinzas. Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra (MA) e da massa do conjunto recipiente/amostra calcinada (MRAC), foi possível o cálculo da determinação do teor de cinzas totais (TC%) em percentagem, de acordo com a Equação:

$$TC(\%) = \frac{(MRAC - MR)}{MA} \times 100 \quad (3)$$

Para determinar o teor de extrativos, inicialmente, pesou-se um papel filtro previamente seco em estufa a 60°C por 24 horas e anotou-se sua massa. Em seguida, foram pesados cerca de 5,0 g de matéria vegetal bruta e seca, e este material foi colocado dentro do papel filtro. O conjunto papel-material foi dobrado e depositado dentro de um Soxhlet. Foi feito um sistema de extração, unindo-se o aparelho de Soxhlet a um condensador de bolas e um balão volumétrico de fundo redondo de 500 mL. Em seguida, adicionou-se 100 mL de álcool etílico

e 100 mL de hexano ao sistema. Após isso, o conjunto foi colocado em uma manta aquecedora, permanecendo assim por um período de 6 horas de extração, Fotografia 1.

**Fotografia 1** - Conjunto Utilizado para Determinação do Teor de Extrativos.



Fonte: Dados da pesquisa.

Depois desse tempo, o balão com o solvente e os extrativos, foi removido, e o solvente recuperado. O cartucho de papel foi posto em uma estufa a 60°C por 24 horas. Posteriormente, o cartucho de papel foi pesado em balança analítica. O procedimento foi realizado em duplicata. Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra (MA), da massa do conjunto recipiente/extrativos (MRE) e da massa do conjunto recipiente/resíduo de solvente (MRRS), é possível o cálculo da determinação do teor de extrativos (TE%) em percentagem, de acordo com a Equação:

$$TE(\%) = \frac{(MRE - MRRS)}{MA} \times 100 \quad (4)$$

Na determinação de lignina utilizou-se cerca de 1,0 g de amostra moída, na sua forma sem extrativos. O material foi colocado em um almofariz, Foto 2, onde foram adicionados 17,0 mL de ácido sulfúrico 72% (v/v), resfriado em geladeira a 15 °C, antes do uso. Após a adição do ácido, o material foi triturado por 15 minutos cuidadosamente com o pistilo, até que não houvesse mais partículas visíveis não solubilizadas. Findado este procedimento, deixou-se o material em descanso por 24 horas, para o início da próxima etapa. Este procedimento foi realizado em duplicata. Decorridas às 24 horas para o processo de digestão, adicionaram-se 306 mL de água destilada ao almofariz para diluir o ácido sulfúrico a 4% (v/v). Feito isso, se transferiu quantitativamente o conteúdo para um balão de 500 mL, em várias porções. Depois, o balão foi conectado a um condensador de bolas, permanecendo este sistema ligado a uma manta aquecedora. O material foi mantido sob aquecimento e refluxo por 4 horas, contadas a partir do início da fervura. Após o tempo de refluxo, desligou-se o aquecimento e esperaram-se alguns minutos até o balão atingir a temperatura ambiente.

**Fotografia 2** - Maceração do material para determinação do teor de lignina com amostras em ácido sulfúrico.



**Fonte:** Dados da pesquisa.

Para o processo de filtração, papéis de filtro foram colocados em uma estufa a 60°C, por 24 horas e medida a sua massa. Para a realização da filtração a vácuo, o material foi transferido aos poucos para o funil, com uma agitação constante, para evitar a perda de precipitado. Após a transferência de todo o material contido no balão volumétrico, este foi lavado com água destilada, para que nenhum resíduo de lignina insolúvel fosse perdido.

O precipitado recolhido no papel de filtro foi enxaguado com água destilada até um pH próximo ao da água utilizada. Posteriormente, o papel de filtro foi levado para uma estufa a

60°C onde permaneceu por 24 horas. Após a secagem, foi medida a massa do conjunto papel-lignina somada à massa de lignina, em uma balança analítica

Com base na massa do papel de filtro limpo e seco (MF); na massa da amostra (MA); na massa do papel de filtro somada à massa de lignina, após a secagem em estufa (MFL) e no teor de cinzas das amostras (TC%) pode-se calcular o teor de lignina insolúvel (TLI%), conforme a Equação:

$$TLI(\%) = \left[ \frac{(MFL - MF)}{MA} \times 100\% \right] - TC(\%) \quad (5)$$

Levando em consideração que a soma dos percentuais de todos os constituintes deve representar 100% da massa do material analisado, e assumindo que a amostra é composta majoritariamente por holocelulose (celulose + hemicelulose), lignina, extrativos, cinzas e umidade, como foram determinados os percentuais de quatro destes constituintes, por diferença, foi possível estimar a quantidade de holocelulose presente na amostra.

#### 4.8 REUTILIZAÇÃO DA ARGILA COMO CATALISADOR

A fim de testar a possível reutilização do catalisador, após ser submetida ao primeiro teste catalítico, a argila foi recuperada, por meio da separação da biomassa sólida, em peneiras de aproximadamente 150 mesh, uma vez que os materiais possuíam granulometrias diferentes. Foram realizados novos testes na melhor condição estabelecida pelo planejamento fatorial, que foi de massa do catalisador de 5g e tempo de reação de 180 min, com sua escala ampliada em duas vezes. Desta forma, foram utilizados 10g de argila, 30g de biomassa e 600mL de água destilada, em um tempo de 180 minutos. Ao término desta etapa, foram realizadas análises quanto à quantidade de açúcares redutores no meio reacional e constituição química da biomassa recuperada como produto sólido, conforme metodologia de Morais *et al.* (2010).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram determinadas a composição química da argila por fluorescência de raio X e a identificação cristalográfica, por difração de raios X.

Na Tabela 2 é possível observar a composição química da argila utilizada no trabalho, representada na forma de óxidos. Aparentemente a argila caracteriza-se como policatiônica e não apresenta sódio em sua composição. Valores significativos de ferro, magnésio e cálcio podem ser encontrados na argila, o que pode influenciar sua capacidade adsortiva.

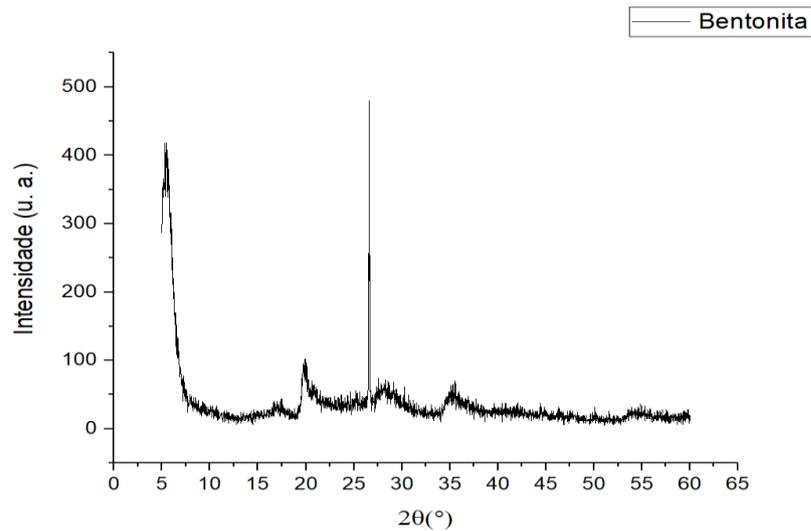
**Tabela 5** - Composição química da argila.

| <b>Constituintes</b>               | <b>Quantidade (%)</b> |
|------------------------------------|-----------------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 61,63                 |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 23,19                 |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 7,98                  |
| <b>MgO</b>                         | 3,99                  |
| <b>CaO</b>                         | 1,32                  |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 1,17                  |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,43                  |
| <b>Outros</b>                      | 0,28                  |

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Ao analisar os resultados, presentes na Tabela 2, percebeu-se que a amostra apresentou elevados teores de sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sendo estes os principais componentes dos minerais de argilas. Para o teor de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) observou-se que a amostra apresentou percentual de aproximadamente 8%, típico das argilas do Município de Boa Vista-PB (MORAIS *et al.*, 2018), sendo este valor característico dos argilominerais do grupo das esmectitas (SOUZA SANTOS, 1992). Os óxidos alcalino-terrosos de Cálcio (CaO) e Magnésio (MgO) apresentaram teores superiores a 1%, podendo ser uma indicação da ausência de carbonatos (MORAIS *et al.*, 2018).

A identificação cristalográfica foi realizada por meio das interpretações do difratograma ilustrado na Gráfico 1, que demonstra que a bentonita é constituída por argilomineral esmectítico, quartzo e argilomineral caulinítico, sendo esta característica observada também em estudos realizados por Brito *et al.*, (2016) e Duarte-Neto, Menezes, Neves, (2014).

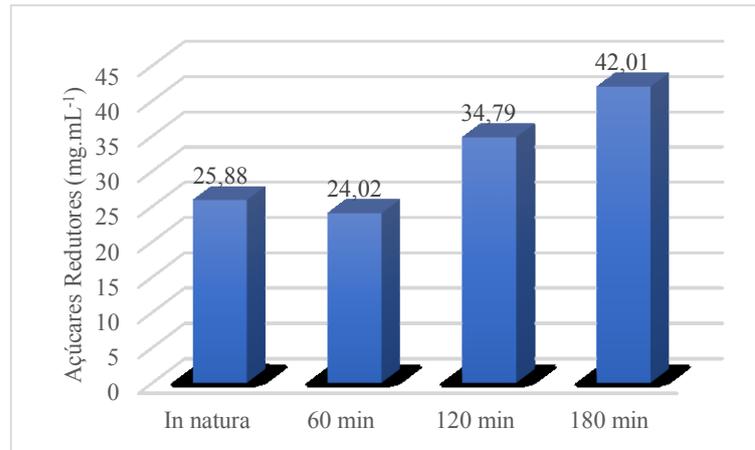
**Gráfico 1** - Difratoograma de raio X da amostra estudada.

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Após caracterização da argila foram realizados os testes de pré-tratamento. Inicialmente, a reação foi conduzida sem massa de argila, usando os resultados obtidos nesta etapa para uma posterior comparação com as quantidades de açúcares redutores gerados nas condições estabelecidas para reação na presença de argila. O pré-tratamento da biomassa, submetendo o material a altas temperaturas, na presença apenas de água, permite promover a acessibilidade ou a solubilização de grande parte da hemicelulose. Neste caso, ácido acético é formado a partir da biomassa e atua como catalisador das reações de hidrólise, promovendo a despolimerização da hemicelulose (NUNES, 2015).

No Gráfico 2 estão contidos os teores de açúcares redutores observados para o sabugo *in natura* e nas condições de pré-tratamento sem a presença de argila, para os tempos de 60, 120 e 180 min, respectivamente.

**Gráfico 2** - Teores de açúcares redutores determinados pelo método do DNS em sabugo *in natura* e após pré-tratamento sem a presença da argila.



**Fonte:** Dados da pesquisa

Ao término desta etapa, foi possível verificar que a concentração de açúcares redutores apresentou pequena variação, observando-se uma quantidade mais elevada quando o tempo de reação foi de 3 horas. Esta pequena alteração pode ser explicada pelo fato da temperatura utilizada no pré-tratamento ter sido de apenas 120 °C. Segundo Costa *et al.* (2014), a aplicação de temperaturas abaixo de 180 °C não permitem um maior efeito desta variável na ruptura dos grupos acetil presentes na hemicelulose e, por conseguinte, a auto hidrólise das ligações glicosídicas dos carboidratos é prejudicada.

Em seguida, os testes foram conduzidos nas condições estabelecidas para o planejamento fatorial, conforme apresentado na Tabela 1, utilizando como catalisador a argila bentonita. Os resultados obtidos para esta etapa, encontram-se na Tabela 6.

**Tabela 6** - Teores de açúcares redutores obtidos no produto líquido da reação de pré-tratamento do sabugo de milho com a argila bentonita como catalisador.

| Experimento | Tempo de Reação | Massa de Catalisador | Açúcares Redutores     |
|-------------|-----------------|----------------------|------------------------|
|             | (A)             | (B)                  | (mg.mL <sup>-1</sup> ) |
| 1           | 60 min          | 1,0 g                | 18,69                  |
| 2           | 180 min         | 1,0 g                | 30,16                  |
| 3           | 60 min          | 5,0 g                | 15,50                  |
| 4           | 180 min         | 5,0 g                | 22,61                  |
| 5           | 120 min         | 3,0 g                | 27,02                  |
| 6           | 120 min         | 3,0 g                | 20,82                  |
| 7           | 120 min         | 3,0 g                | 12,60                  |

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Após as análises, percebeu-se que a variação nas quantidades dos açúcares redutores, continuou sendo mínima, comparando-se com os experimentos realizados sem a aplicação da argila. Com isso, é possível afirmar que, nas condições aplicadas, a argila sem tratamento não apresentou atividade catalítica para a reação em estudo. Portanto, sabendo que o tratamento modificaria características estruturais da argila, tornando-a mais acessível ao substrato, foi realizado o tratamento com ácido para potencializar a sua influência na reação (SARTOR, 2014).

Após a acidificação da argila, as condições para realização dos experimentos foram as mesmas estabelecidas para a argila sem tratamento, conforme a Tabela 1. Os resultados obtidos para esta etapa, encontram-se disponíveis na Tabela 7.

**Tabela 7** - Teores de açúcares redutores obtidos no produto líquido da reação de pré-tratamento do sabugo de milho com a argila bentonita tratada como catalisador.

| Experimento | Tempo de Reação | Massa de Catalisador | Açúcares Redutores     |
|-------------|-----------------|----------------------|------------------------|
|             | (A)             | (B)                  | (mg.mL <sup>-1</sup> ) |
| 1           | 60 min          | 1,0 g                | 34,30                  |
| 2           | 180 min         | 1,0 g                | 47,61                  |
| 3           | 60 min          | 5,0 g                | 78,26                  |
| 4           | 180 min         | 5,0 g                | 143,20                 |
| 5           | 120 min         | 3,0 g                | 76,24                  |
| 6           | 120 min         | 3,0 g                | 71,49                  |
| 7           | 120 min         | 3,0 g                | 73,50                  |

Fonte: Dados da pesquisa

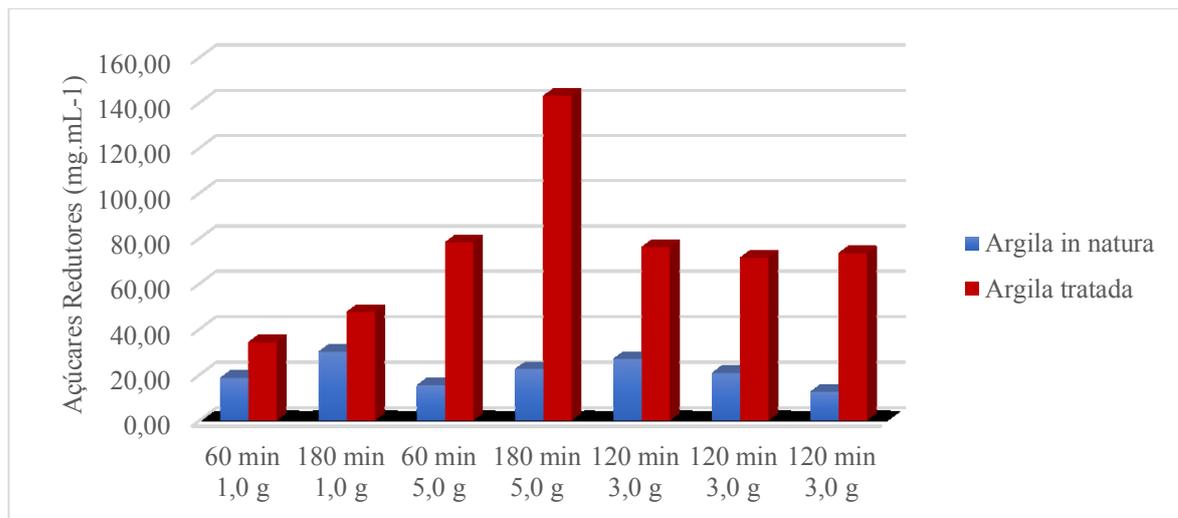
Ao avaliar os resultados dispostos na Tabela 7, verifica-se que o produto líquido da reação de pré-tratamento do sabugo de milho apresentou quantidades de açúcares redutores mais elevados do que os obtidos nas condições aplicadas anteriormente, o que evidencia a ação catalítica da argila tratada com ácido. É possível observar também que o melhor resultado foi alcançado nas condições do experimento 4, sendo gerados 143,20 mg. mL<sup>-1</sup> de AR. A formação de açúcares redutores no produto líquido ocorre devido a degradação da fração hemicelulose e de parte da fração celulósica, principalmente a região amorfa deste constituinte.

Silva (2019) ressalta que o alto teor de açúcares redutores encontrados após o pré-tratamento favorece a aplicação da fração líquida em processos fermentativos, podendo gerar produtos como xilitol, etanol e outros. A fração sólida pode ser submetida ao processo de hidrólise, visando a geração do etanol de segunda geração e de outros produtos, como furfural

que pode ser utilizado na produção de plásticos, adesivos, lubrificantes e atuar como um aditivo direto em misturas de combustíveis

A comparação entre os resultados obtidos para os dois planejamentos fatoriais aplicados, com argila *in natura* e tratada com ácido, encontra-se disponível no Gráfico 3.

**Gráfico 3** - Quantidade de açúcares redutores presentes no produto líquido do pré-tratamento do sabugo de milho para as duas formas de argila aplicadas como catalisador.

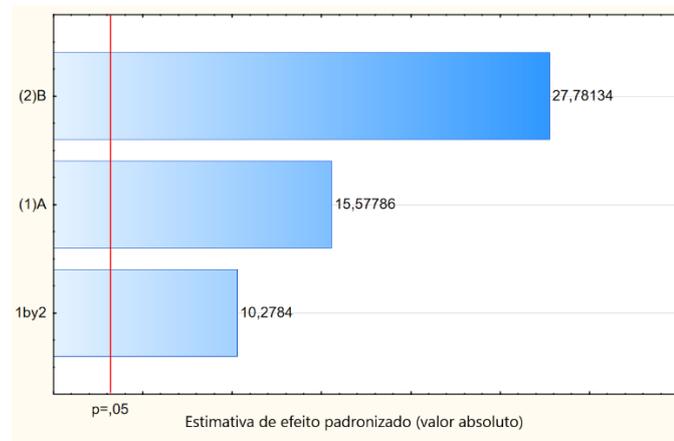


Fonte: Dados da pesquisa.

Ao analisar o Gráfico 3, verifica-se que a aplicação da argila tratada proporcionou um aumento significativo nos teores de açúcares gerados. Com isso, é possível afirmar que se aplicando esse tipo de catalisador, para estas condições, pode-se alcançar os melhores resultados na remoção da fração hemicelulósica do sabugo, tornando a fração celulósica mais acessível. A confirmação de que os fatores influenciam na resposta pode ser comprovada a partir da análise estatística dos dados.

No Gráfico 4 encontra-se o diagrama de Pareto obtido a partir dos resultados obtidos na utilização do planejamento fatorial avaliando a influência do tempo e da quantidade da massa de argila, em solução, sobre a quantidade de açúcares redutores.

**Gráfico 4** - Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados (Tempo (A) e massa de argila (B));  
Variável: AR (mg / mL).



**Fonte:** Dados da pesquisa.

Avaliando o Gráfico 4, verifica-se que há a influência dos dois fatores e da interação entre eles sobre a resposta, e que o efeito desses fatores é positivo, ou seja, quanto maior o tempo de reação e a massa de argila utilizada, maior será a quantidade de açúcares presentes no meio reacional. Com isso, para as condições estudadas, é possível afirmar que uma exposição do sabugo de milho por um período mais prolongado ao processo de pré-tratamento, aplicando uma maior massa de argila acidificada, irá proporcionar uma maior redução na quantidade de hemicelulose e com isso maior acesso a fração celulose presente na biomassa. Após estabelecer a melhor condição, foi possível ampliar a escala, em 4 vezes. Ainda foi verificado a quantidade de açúcares redutores quando a argila foi reutilizada. Os resultados podem ser observados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Quantidade de Açúcares Redutores determinados pelo método do DNS.

| Sabugo de milho                         | Açúcares redutores (mg.mL <sup>-1</sup> ) |
|---|---|
| <i>In natura</i>                        | 25,88                                     |
| Após o pré-tratamento                   | 143,20                                    |
| Após o pré-tratamento (escala ampliada) | 118,26                                    |
| Reutilização da argila                  | 22,02                                     |

**Fonte:** Dados da pesquisa.

Pode-se perceber que ocorreu aumento dos níveis de açúcares da amostra pré-tratada e que mesmo após a ampliação de escala, o valor destes ainda foi significativo, o que mostra que estudos posteriores podem ser realizados a fim de superar os desafios enfrentados para estabelecer um processo de pré-tratamento em condições industriais (SLUPSKA, 2019).

Já quando a argila foi reutilizada como catalisador no processo, a quantidade de açúcares foi inferior em relação aos outros testes realizados, indicando que para estas condições a reutilização não é indicada, uma vez que a sua presença no meio reacional não proporcionou o aumento na quantidade de AR gerado.

Como forma de comprovar que a geração de açúcares no meio reacional está diretamente associada a degradação das frações hemicelulose e celulose, o sabugo de milho utilizado foi caracterizado antes e após a aplicação do pré-tratamento. Os dados relativos à quantidade de holocelulose (celulose + hemicelulose), lignina, extrativos, cinzas e umidade presentes nas amostras se encontram na Tabela 9.

**Tabela 9** - Composição química das amostras do sabugo de milho antes e após o pré-tratamento.

| <b>Biomassa</b>                                      | <b>Holocelulose<br/>(%)</b> | <b>Lignina<br/>(%)</b> | <b>Extrativos<br/>(%)</b> | <b>Cinzas<br/>(%)</b> | <b>Umidade<br/>(%)</b> |
|--|-----------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|
| <b>Sabugo <i>in natura</i></b>                       | 60,40 ± 5,10                | 25,19±5,79             | 4,27 ± 0,15               | 2,54±0,70             | 7,60 ± 0,16            |
| <b>Sabugo pré-tratado<br/>com argila tratada</b>     | 44,12 ± 5,67                | 35,41±4,72             | 4,73 ± 0,89               | 9,93±0,10             | 5,79 ± 0,15            |
| <b>Sabugo pré-tratado<br/>com argila reutilizada</b> | 64,57 ± 3,09                | 18,2 ±1,82             | 4,70 ± 0,74               | 8,60±0,39             | 3,91 ± 0,12            |

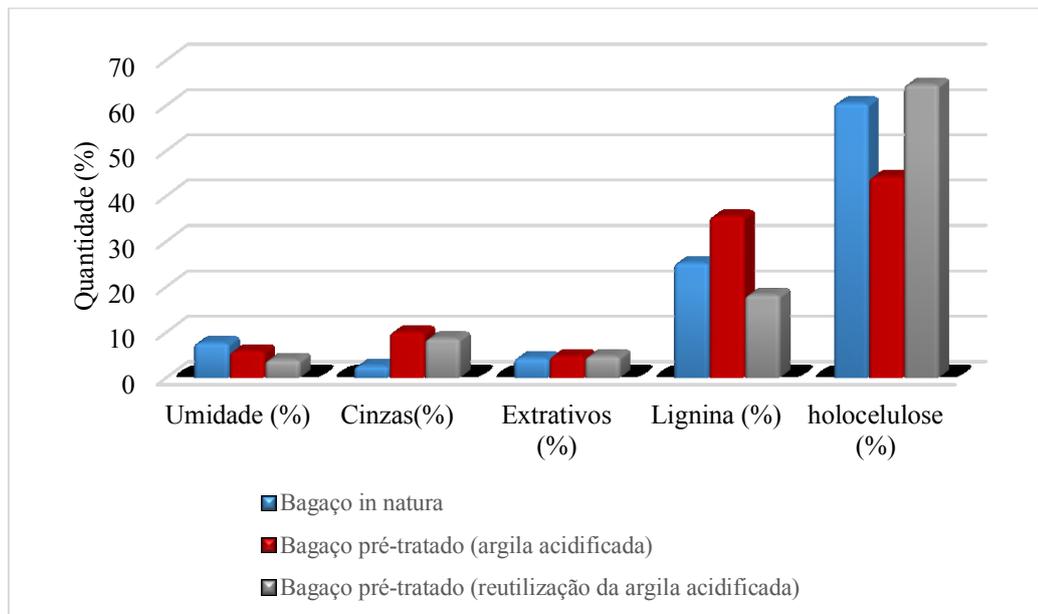
**Fonte:** Dados da pesquisa.

Nota-se que o sabugo de milho *in natura* apresentou uma composição condizente com as encontradas na literatura. Considerando os principais constituintes, observa-se que os teores de holocelulose e cinzas se encontram no mesmo patamar que os valores apresentados nos estudos realizados por Santos-Rocha *et al.* (2017), que observaram aproximadamente 62,0 e 2,4%, respectivamente, enquanto que para os valores correspondentes à lignina verificou-se um valor superior e mais próximo com os níveis encontrados por Dos Santos (2014) variando entre 18,02 e 17,98%. A variedade do milho, o método e a época do plantio e da colheita, o clima em que foi cultivada, bem como, os diferentes métodos usados para a determinação de sua composição são fatores a se considerar quanto as variações observadas.

Ainda na tabela 9 pode ser visualizado os valores da composição química da biomassa submetida ao processo de pré-tratamento com a reutilização do catalisador, em que há uma pequena variação na sua composição, evidenciando que há poucas potencialidades na reutilização da argila como catalisador.

No Gráfico 5 é possível observar os resultados obtidos para composição da biomassa em holocelulose, lignina, extrativos, cinzas e umidade obtidos pela caracterização antes e após a etapa e pré-tratamento.

**Gráfico 5** - Composição (%) da Holocelulose, lignina, extrativos, cinzas e umidade.



**Fonte:** Dados da pesquisa.

Ao analisar o Gráfico 5, nota-se que após o pré-tratamento utilizando a argila bentonita como catalisador ocorreu um aumento na quantidade de cinzas, provavelmente pela presença de pequenas quantidades do catalisador que não puderam ser separados da amostra de biomassa tratada e seca, mesmo após aplicação do processo de peneiramento com diferentes malhas de abertura. Percebe-se uma redução na quantidade de holocelulose, sendo este resultado condizente com o aumento de açúcares no meio reacional, e que também foi verificado por Santos-Rocha *et al.* (2017) quando submeteu o sabugo de milho a processos de pré-tratamento.

Verifica-se também que a argila submetida a reutilização não demonstrou atividade catalítica. Rabie, Mohammed e Negm (2018) modificaram quimicamente a argila bentonita com ácido clorídrico, e observaram atividade aceitável no craqueamento catalítico de óleos, por 4 rodadas com um rendimento de 87%, após a quarta rodada de reação. Entretanto, no estudo citado, antes de cada experimento, o catalisador foi lavado com benzeno e seco para remover as contaminações formadas em sua superfície. Com isso, um dos motivos para a não geração de açúcares, pode ter sido a não realização desta etapa, uma vez que a presença de impurezas na superfície do catalisador pode influenciar negativamente a sua atividade.

## 6 CONCLUSÃO

Após o desenvolvimento de todas as etapas propostas, foi possível verificar que a argila bentonita *in natura* não apresentou atividade catalítica sobre a reação de pré-tratamento do sabugo de milho, nas condições estabelecidas no planejamento fatorial.

Constatou-se que o tratamento ácido da argila provocou alterações em sua estrutura, uma vez que, aplicando este material como catalisador, usando as mesmas condições de processo, foram alcançados valores de açúcares redutores superiores aos observados anteriormente, comprovando que a bentonita acidificada possui atividade catalítica sobre o pré-tratamento do sabugo de milho.

Verificou-se que a condição mais efetiva foi a constituída por uma massa de argila de 5,0 g e o tempo de reação de 180 min, e que usando essas condições em escala ampliada, observou-se novamente o aumento dos níveis de açúcares redutores no meio, comprovando a atividade catalítica da argila, com a redução da fração holocelulósica no produto sólido.

Ao reutilizar a argila como catalisador em uma nova etapa de pré-tratamento, a mesma apresentou resultados semelhantes ao da argila *in natura*, sendo proposta a aplicação de uma etapa de purificação antes da reutilização, para que sua atividade catalítica fosse reestabelecida.

## REFERÊNCIAS

- ABDOU, M. I.; DARDIR, M. M. Evaluation of Egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, n. 1, p. 53–59, 2013.
- AGIRREZABAL-TELLERIA, I., GANDARIAS, I., ARIAS P.L. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review. **Catalysis Today**. 234, 42-58, 2013.
- ALVES, A. P. de M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas**, Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa – PB, 2009.
- AN, Z., XUE, J., CAO, H., ZHU, C., & WANG, H. A facile synthesis of silicon carbide nanoparticles with high specific surface area by using corn cob. **Advanced Powder Technology**, n. October, p. 1–6, 2018.
- AXELSSON, L., FRANZÉN, M., OSTWALD, M., BERNDES, G., LAKSHMI, G., & RAVINDRANATH, N. H. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012.
- BARUEL, A. F., DUTRA, R. C. L., BALDAN, M.R.L., LOPES, C. M. A., CASSU, S. N. Organofilização e Silanização de Argila Bentonita. **Quim. Nova**, Vol. 41, No. 2, 134-139. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170160>, 2018.
- BEHERA, S., ARORA, R., NANDHAGOPAL, N., & KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91–106, 2014.
- BHANJA, P., & BHAUMIK, A. (2016). Porous nanomaterials as green catalyst for the conversion of biomass to bioenergy. **Fuel**, 185, 432–441. doi:10.1016/j.fuel.2016.08.004, 2016.
- BHOWMICK, G. DE; SARMAH, A. K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, 2017.
- BIAN, J., PENG, F., PENG, X.-P., PENG, P., XU, F., & SUN, R.-C. Bioresource Technology Structural features and antioxidant activity of xylooligosaccharides enzymatically produced from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 236–241, 2013.
- BORGES, M. E; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (5):2839-2849, 2012.
- BRITO, B. M. A; CARTAXO, J. M; NASCIMENTO, N.F.C; FERREIRA, H. C; NEVES, G. A; MENEZES. R. R., Avaliação de argilas bentoníticas poliacationicas do estado da Paraíba com aditivos para aplicação em perfuração de poços de petróleo e tintas à base de água. **Cerâmica**, v. 62, p. 45-54, 2016.
- CANAL, A., COBOS, M., CUADROS, F., ET AL. Valuation of Biomass Production in Extremadura. . **Energy Agency of Extremadura, Badajoz, Spain**, 2007.
- CHEMMÉS, C. S., SILVA, F. C. da, SOUZA, L. S., AZEVEDO Jr., R. A. de, CAMPOS, L. M. A. Estudo de Métodos Físico-Químicos no Pré-Tratamento de Resíduos Lignocelulósicos

para Produção de Etanol de Segunda Geração, **XII SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, UNIFACS, 2013.

CHEN, C.-L., HUANG, C.-C., TRAN, D.-T., & CHANG, J.-S. Biodiesel synthesis via heterogeneous catalysis using modified strontium oxides as the catalysts. *Bioresource Technology*, 113, 8–13. doi:10.1016/j.biortech.2011.12.142, 2012.

CHRISTOFOLETTI, G. B. **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**, Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos-SP, 2010.

CIPRIANO, D.F. **Análise quantitativa dos teores de lignina e celulose em materiais de biomassa por RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo – ES, 2009.

CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO). **Acompanhamento da Safra Brasileira: V6 – safra 2018/19 – N.12 – grãos, décimo segundo levantamento**. Brasília, 2019.

CONTINI, E. et al. Milho - Caracterização e Desafios Tecnológicos. p. 1–45, 2019.

COSTA, A. G., PINHEIRO G. C., PINHEIRO, F. G. C., SANTOS, A. B. dos, SANTAELLA, S. T., LEITÃO, R. C. The use of thermochemical pretreatments to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse, **Chemical Engineering Journal**, 248, p. 363–372, 2014.

DAGNINO, E. P.; CHAMORRO, E. R.; ROMANO, S. D.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Optimization of the acid pretreatment of rice hulls to obtain fermentable sugars for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, **Elsevier**. p.363-368, 2012.

DA SILVA FAVERO, J., DOS SANTOS, V., WEISS-ANGELI, V., GOMES, L. B., VERAS, D. G., DANI, N., ... BERGMANN, C. P.. Applied Clay Science Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications. **Applied Clay Science**, v. 175, n. April, p. 40–46, 2019

DAROUGHEGI MOFRAD, B., HAYATI-ASHTIANI, M., & REZAEI, M. Preparation of pillared nanoporous bentonite and its application as catalyst support in dry reforming reaction. n. March, p. 1–11, 2018.

DIAS, M. O. de S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas-SP, 2011.

DOS SANTOS, M. S. R., **Estudo de pré-tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção de etanol 2G**. Dissertação de Mestrado. UFAL, Maceió - AL, 2014

DUARTE-NETO, J. F; MENEZES, R. R; NEVES; G. A., Processo adsorptivo de corantes por argilas esmectíticas do município de Boa Vista-Paraíba. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, p. 151-156, 2014.

FAGHIHIAN, H., & MOHAMMADI, M. H. Surface properties of pillared acid-activated bentonite as catalyst for selective production of linear alkylbenzene. **Applied Surface Science**, 264, 492–499. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.050, 2013.

GAO, X., ZHONG, H., YAO, G., GUO, W., & JIN, F. Hydrothermal conversion of glucose into organic acids with bentonite as a solid-base catalyst. **Catalysis Today**, p. 6–11, 2016.

GHAFFAR, S. H.; FAN, M. International Journal of Adhesion & Adhesives Lignin in straw and its applications as an adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 92–101, 2014.

GLIOZZI, G., INNORTA, A., MANCINI, A., BORTOLO, R., PEREGO, C., RICCI, M., & CAVANI, F.. Applied Catalysis B : Environmental Zr / P / O catalyst for the direct acid chemo-hydrolysis of non-pretreated microcrystalline cellulose and softwood sawdust. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 145, p. 24–33, 2014.

GUERRIERO, G., HAUSMAN, J.-F., STRAUSS, J., ERTAN, H., & SIDDIQUI, K. S. Lignocellulosic biomass : Biosynthesis , degradation , and industrial utilization. p. 1–16, 2016.

GURGEL, L. V. A., **Hidrólise Ácida do Bagaço da Cana-de-açúcar: Estudo Cinético de Sacarificação de Celulose para Produção de Etanol**, Tese de Doutorado, USP, São Carlos-SP, 2010.

HIMMEL, M. E., DING, S.-Y., JOHNSON, D. K., ADNEY, W. S., NIMLOS, M. R., BRADY, J. W., & FOUST, T. D. Biomass recalcitrance: Engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 804–807, 2007.

JIANG, Z., ZHAO, P., & HU, C. Bioresource Technology Controlling the cleavage of the inter- and intra-molecular linkages in lignocellulosic biomass for further biorefining : A review. **Bioresource Technology**, v. 256, p. 466–477, 2018.

JIN, L.; DAI, B. Applied Surface Science TiO<sub>2</sub> activation using acid-treated vermiculite as a support : Characteristics and photoreactivity. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3386–3392, 2012.

JÖNSSON, L. J.; MARTÍN, C. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 103–112, 2016.

KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. March 2017, p. 340–362, 2018.

KAPU, N. S.; TRAJANO, H. L.; COLUMBIA, B. Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo. 2014.

KUMAR, R., SINGH, S., & SINGH, O. V. Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, 35(5), 377–391. doi:10.1007/s10295-008-0327-8 , 2008.

LI, H., SHI, X., QIAO, L., LU, X., & XU, G. Synthesis of a new type of echinus-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell-structured microspheres and their applications in selectively enriching phosphopeptides and removing phospholipids. **Journal of Chromatography A**, 1275, 9–16. doi:10.1016/j.chroma.2012.12.023, 2013.

LI, S., ZHANG, C., HUANG, Z., WU, G., & GONG, J. Chem Comm A Ni @ ZrO<sub>2</sub> nanocomposite for ethanol steam reforming : enhanced stability via strong metal – oxide interaction w z. p. 1–3, 2012.

LIU, Z., FU, X., TANG, S., CHENG, Y., ZHU, L., XING, L., WANG, J., XUE, L. Sulfonated magnetic carbon nanotube arrays as effective solid acid catalysts for the hydrolyses of

polysaccharides in crop stalks, *Catalysis Communications*, 56, p. 1–4, 2014.

LOPES, M. M., **Avaliação do hidrolisado hemicelulósico de sabugo de milho suplementado com proteína de farelo de soja solubilizada para obtenção de bioetanol**. Dissertação de Mestrado. USP, Lorena – SP, 2015.

LORENCINI, P. **Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para a sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto – SP, 2013.

MELO-SILVEIRA, R. F., VIANA, R. L. S., SABRY, D. A., DA SILVA, R. A., MACHADO, D., NASCIMENTO, A. K. L., ... ROCHA, H. A. O. Antiproliferative xylan from corn cobs induces apoptosis in tumor cells. *Carbohydrate Polymers*, v. 210, n. November, p. 245–253, 2019.

MENEZES, R. R.; L. R. L. MELO; F. A. S. FONSECA; H. S. FERREIRA; A. B. MARTINS; G. A. NEVES. Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego , Paraíba , Brasil. v. 2, p. 36–43, 2008.

MIRANDA, R. A. et al. Diagnóstico dos problemas e potencialidades da cadeia produtiva do milho no Brasil. Sete Lagoas: **Embrapa Milho e Sorgo**, P. 102, 2014.

MISHRA, H.; WIMMER, R.; AHMAD, F. J. Cellulose nanofiber aerogel as a promising biomaterial for customized oral drug delivery. p. 2021–2031, 2017.

MORAIS, I. C. G., SILVA, I. A., BURITI, B. M. A. B., MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Influência das condições de cura na reologia dos novos depósitos de argilas bentoníticas da Paraíba. *Cerâmica* 64 485-490. 2018.

MORAIS, J.P.S.; ROSA, M.F.; MARCONCINI, J.M. Procedimentos para análise lignocelulósica. 54 p. (Embrapa Algodão: Documentos, 236). Campina Grande- PB, 2010.

NASCIMENTO, A.R.B. **Deslignificação do bagaço da casca do coco verde para aplicação em processos biotecnológicos**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande –PB, 2018.

NATHAN MOSIER , CHARLES WYMAN,, BRUCE DALE, RICHARD ELANDER, Y.Y. LEE, MARK HOLTZAPPLE, MICHAEL LADISCH . Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. v. 96, p. 673–686, 2005.

NUNES, B.R.P. **Avaliação do uso da argila vermiculita como catalisador no processo de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande –PB, 2015.

NYKULYSHYN, I., VORONCHAK, T., PIKH, Z., & RYPKA, A. Heterogeneous oligomerization catalysts: properties and efficiency. *Open Chemistry*, 10(6). doi:10.2478/s11532-012-0107-1 ,2012.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, N.; GARCÍA-BERNET, D.; DOMÍNGUEZ, J. M. Extrusion and enzymatic hydrolysis as pretreatments on corn cob for biogas production. *Renewable Energy*, v. 107, p. 597–603, 2017.

PINTO, J., CRUZ, D., PAIVA, A., PEREIRA, S., TAVARES, P., FERNANDES, L., & VARUM, H. Characterization of corn cob as a possible raw building material. *Construction and Building Materials*, v. 34, p. 28–33, 2012.

RABIE, A. M.; MOHAMMED, E. A.; NEGM, N. A. Feasibility of modified bentonite as

acidic heterogeneous catalyst in low temperature catalytic cracking process of biofuel production from nonedible vegetable oils. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, n. 2018, p. 260–266, 2018.

RAMEZANI, Y.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Preparation and evaluation of mesoporous nickel and manganese bimetallic nanocatalysts in methane dry reforming process for syngas production. **Journal of Chemical Sciences**, v. 130, n. 1, p. 1–10, 2018.

RAMLI, N. A. S., AMIN, N. A. S. Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production, **Fuel Processing Technology**, 128, p. 490–498, 2014.

RHODES, C. N., & BROWN, D. R. Surface properties and porosities of silica and acid-treated montmorillonite catalyst supports: influence on activities of supported ZnCl<sub>2</sub> alkylation catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, 89(9), 1387. doi:10.1039/ft9938901387, 1993.

RO, D., SHAFAGHAT, H., JANG, S.-H., LEE, H. W., JUNG, S.-C., JAE, J., ... PARK, Y.-K. Production of an upgraded lignin-derived bio-oil using the clay catalysts of bentonite and olivine and the spent FCC in a bench-scale fixed bed pyrolyzer. **Environmental Research**, 2019.

SAHU, R.; LAXMIKANT, P. A One-Pot Method for the Selective Conversion of Hemicellulose from Crop Waste into C5 Sugars and Furfural by Using Solid Acid Catalysts. v. 411008, p. 751–761, 2012.

SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H. DE, COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., & REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, 35(5), 1004–1010. doi:10.1590/s0100-40422012000500025, 2012.

SANTOS ROCHA, M. S. R., PRATTO, B., DE SOUSA, R., ALMEIDA, R. M. R. G., & CRUZ, A. J. G. DA. A kinetic model for hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, 228, 176–185. doi:10.1016/j.biortech.2016.12.087, 2017.

SANTOS, S. S. G., SILVA, H. R. M., DE SOUZA, A. G., ALVES, A. P. M., DA SILVA FILHO, E. C., & FONSECA, M. G. Applied Clay Science Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. **Applied Clay Science**, 2014.

SARIP, H. HOSSAIN, M. S. MOHAMAD, A. M. N. ALLAF, K. et al. A Review of the Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass towards Glucose Production: Autohydrolysis with DIC Technology. v. 11, p. 10625–10653, 2016.

SARTOR, L. R., & AZEVEDO, A. C. DE. **Pilarização de argilas e perspectivas de aplicação e de pesquisa agrônômica e ambiental. Ciência Rural**, 44(9), 1541–1548. doi:10.1590/0103-8478cr20131536, 2014.

SEWSYNKER-SUKAI, Y.; KANA, E. B. G. Industrial Crops & Products Microwave-assisted alkalic salt pretreatment of corn cob wastes: Process optimization for improved sugar recovery. **Industrial Crops & Products**, v. 125, n. May, p. 284–292, 2018.

SEWSYNKER-SUKAI, Y.; SUINYUY, T. N.; KANA, E. B. G. Development of a sequential alkalic salt and dilute acid pretreatment for enhanced sugar recovery from corn cobs. **Energy Conversion and Management**, v. 160, n. January, p. 22–30, 2018.

SHEN, S., WANG, C., HAN, Y., CAI, B., LI, H., **Influence of reaction conditions on heterogeneous hydrolysis of cellulose over phenolic residue-derived solid acid**, *Fuel*, 134, p.

573–578, 2014.

SHROTRI, A.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Air oxidation of activated carbon to synthesize a biomimetic catalyst for hydrolysis of cellulose. **ChemSusChem**, v. 9, n. 11, p. 1299–1303, 2016.

SILVA, A. S. A.; SILVA, F. L. H.; CARVALHO, M. W. N. C. & PEREIRA, K. R. O. Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO 3-MCM-41. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 683–688, 2012.

SILVA, V. F. N. **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2009.

SLUPSKA, M., & Bushong, D. Lessons from Commercialization of Cellulosic Ethanol - A POET Perspective. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 13(4), 857–859. doi:10.1002/bbb.2033 2019.

SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de Argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vols 1,2 e 3, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1992.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review. **Bioresour. Technol**, v. 83, p. 27695, 2002.

TONESSEN, D. A., BERTOLINO, L. C., LUZ, A. B., SILVA, F. T., TIMÓTEO, D. M. O.,.. Caracterização Mineralógica e Beneficiamento das Bentonitas da Região de Cubati e Pedra Lavrada-PB, **HOLOS**, Ano 28, Vol 1. 2012.

UNPINIT, T. et al. **Fuel Properties of Bio-Pellets Produced from Selected Materials under Various Compacting Pressure**. [s.l.] Elsevier B.V. v. 79, 2015.

USDA. United States Department of Agriculture. Grain: world markets and trade. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/grain-world-markets-and-trade>>. Acesso em: 30 set. 2019.

VAN EYLEN, D., VAN DONGEN, F., KABEL, M., & DE BONT, J. Bioresource Technology Corn fiber , cobs and stover : Enzyme-aided saccharification and co-fermentation after dilute acid pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 5995–6004, 2011.

WACHIRAPAKORN, C., PILACHAI, K., WANAPAT, M., PAKDEE, P., & CHERDTHONG, A.. Effect of ground corn cobs as a fiber source in total mixed ration on feed intake, milk yield and milk composition in tropical lactating crossbred Holstein cows. **Animal Nutrition Journal**, 2016.

XIN, T; MA, M; ZHANG, H; GU, J; WANG, S; LIU, M; ZHANG, Q. **Appl. Surf. Sci.** 288 (2014) 51.

YABUSHITA, M., TECHIKAWARA, K., KOBAYASHI, H., FUKUOKA, A., & KATZ, A. Zeolite-Templated Carbon Catalysts for Adsorption and Hydrolysis of Cellulose-Derived Long-Chain Glucans: Effect of Post-Synthetic Surface Functionalization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 12, p. 6844–6851, 2016.

YI, G.; ZHANG, Y. One-Pot Selective Conversion of Hemicellulose ( Xylan ) to Xylitol under Mild Conditions. p. 1–5, 2012.

ZOU, H., JIANG, Q., ZHU, R., CHEN, Y., SUN, T., LI, M., ... HE, Q. Enhanced hydrolysis of lignocellulose in corn cob by using food waste pretreatment to improve anaerobic digestion performance. v. 254, n. October 2019, 2020.

ZUO, S., & ZHOU, R. Influence of synthesis condition on pore structure of Al pillared clays and supported Pd catalysts for deep oxidation of benzene. **Microporous and Mesoporous Materials**, 113(1-3), 472–480. doi:10.1016/j.micromeso.2007.12.005 , 2008.