



**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**

ÁDELLA BEATRIZ BRITO PEREIRA

**PRÉ-TRATAMENTO DO SABUGO DE MILHO APLICANDO SAL
ALCALINO E ARGILA BENTONITA ACIDIFICADA**

**SUMÉ - PB
2022**

ÁDELLA BEATRIZ BRITO PEREIRA

**PRÉ-TRATAMENTO DO SABUGO DE MILHO APLICANDO SAL
ALCALINO E ARGILA BENTONITA ACIDIFICADA**

Monografia apresentada ao Curso 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 Bacharela em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

Orientador: Professor Dr. Bruno Rafael Pereira Nunes.

**SUMÉ - PB
2022**



P436p Pereira, Ádella Beatriz Brito.
Pré-tratamento de sabugo de milho aplicando sal alcalino e argila bentonita acidificada. / Ádella Beatriz Brito Pereira. - 2022.

39 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 bentonita acidificada. 3. Sais alcalinos. 4. Sabugo de milho - pré-tratamento. 5. Açúcares redutores. 6. Energia renovável. 7. Lignina. I. Nunes, Bruno Rafael Pereira. II. Título.

CDU: 60 (043.1)

Elaboração da Ficha Catalográfica:

Johnny Rodrigues Barbosa
Bibliotecário-Documentalista
CRB-15/626

ÁDELLA BEATRIZ BRITO PEREIRA

**PRÉ-TRATAMENTO DO SABUGO DE MILHO APLICANDO SAL
ALCALINO E ARGILA BENTONITA ACIDIFICADA**

Monografia apresentada ao Curso 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 Bacharela em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

BANCA EXAMINADORA:

**Professor Dr. Bruno Rafael Pereira Nunes.
Orientador - UAEB/CDSA/UFCG**

**Professora Dra. Morgana Fabíola Cunha Silva Canuto.
Examinadora Externa - UATEC/CDSA/UFCG**

**Professora Dra. Lenilde Mergia ribeiro Lima.
Examinadora Interna - UAEB/CDSA/UFCG**

Trabalho aprovado em: 30 de agosto de 2022.

SUMÉ - PB

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, por me permitir viver essa experiência extremamente significativa na minha vida, por me promover sabedoria e força em momentos difíceis e não permitir que eu desistisse dos meus sonhos.

À minha mãe, que foi meu pilar durante toda minha vida, quem me deu tudo que tenho hoje, responsável por grande parte da pessoa que me tornei e a quem eu dedico todas as minhas conquistas e méritos. Aos meus avós, em especial minha avó Socorro, minha segunda mãe, e meu avô Severino (*In Memoriam*).

Às minhas primas, Aksa Millena e Petra Ianne, por estarem sempre ao meu lado quando mais busquei conforto. Em especial à Aksa Millena, por ser um dos meus principais apoios e ser uma pessoa de tão grande importância na minha vida. Todos os meus familiares, tias, irmãos, primos e meu pai. Agradecer aos irmãos que a vida me deu, Jerfesson, por nunca me deixar desistir e ser a calma na minha vida, e Marina, por ser um anjo que Deus me enviou. Obrigada!

Aos meus grandes amigos que foram importantíssimos e indispensáveis nesta minha jornada, Lucielly, Yasmine, Laís, Anuska, Júlio, Davi, Andreza, Diogo, Yalle, Danniely, e Vinícius, e a todos os que me apoiaram de forma direta e indireta também.

Ao meu orientador Prof. Dr. Bruno Rafael Pereira Nunes, por todo o apoio, conselhos, orientações e aprendizados durante todo o período acadêmico, como professor e orientador. Às oportunidades oferecidas e toda paciência comigo, me fazendo crescer intelectualmente como aluna e profissional. Um grande exemplo como pessoa e professor.

Agradeço à professora Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima, por seu apoio e orientação ao longo do meu estágio curricular, e por ser uma professora acolhedora e incrível desde o começo da graduação, auxiliando na adaptação e introdução ao curso.

Agradeço aos meus colegas que me auxiliaram no laboratório e atividades acadêmicas no geral, Edson, José, Isadora, Marina, Davi, Júlio, Otto e, especialmente, à Ana Maria, que foi muito importante durante meu estágio, uma ótima companheira.

A cada funcionário do CDSA, porteiros, faxineiros, técnicos, seguranças, bibliotecários, peões, secretários, monitores, professores substitutos e a todos que ajudam a manter o câmpus em funcionamento. Em especial, à querida Novinha, que sempre foi uma grande amiga dos alunos, disposta a tudo para nos ajudar.

Enfim, a todos que me ajudaram até aqui, um imenso obrigado!

RESUMO

As principais fontes de energia renovável no Brasil são as biomassas, sendo a lignocelulose o principal componente da biomassa vegetal, formada basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. O sabugo de milho pode ser considerado uma matéria prima potencial para a produção de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado, devido a sua composição. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade de sais alcalinos em conjunto com a argila bentonita no processo de pré-tratamento do sabugo de milho. Os testes de pré-tratamento foram conduzidos em Erlenmeyers de 250 mL, com controle de temperatura realizado em autoclave a 120 °C, sendo os catalisadores o carbonato de sódio e a argila bentonita acidificada. Aplicou-se o planejamento fatorial 2² com três repetições no ponto central para avaliar a influência da massa dos catalisadores sobre a quantidade de açúcares redutores (AR) presentes no meio reacional e de lignina no sabugo, após o pré-tratamento. Em seguida, os testes foram realizados em escala ampliada, aplicando-se os catalisadores para as condições do planejamento que geraram os melhores resultados em relação a quantidade de AR produzida. Foram realizadas análises dos teores de AR e de lignina nos produtos líquido e sólido do pré-tratamento, respectivamente, sendo os mesmos procedimentos aplicados ao sabugo *in natura*. A utilização do sal em conjunto com a argila não proporcionou uma obtenção de açúcares redutores eficiente, provavelmente pela não atuação na solubilização dos constituintes celulose e hemicelulose. No controle 2, sem a presença de catalisadores, gerou-se um aumento de açúcares, mostrando que as amostras na presença apenas de água, em conjunto com as condições operacionais, sofreram a solubilização de parte da holocelulose. Os teores de lignina, incluindo nos pontos centrais, sofreram uma redução, o que indica a eficiência da mistura de catalisadores na degradação deste componente. Assim, o processo de pré-tratamento, aplicando os catalisadores em conjunto, se mostrou ineficiente para obtenção de AR e eficiente para a degradação de lignina, o que pode ser vantajoso para a posterior aplicação do produto sólido em processos de hidrólise enzimática, visando a degradação da celulose.

Palavras-chaves: biodegradação; Lignina; atividade catalítica.

PEREIRA, Ádella Beatriz Brito. **Pre-Treatment of Corn Cob Applying Alkaline Salt and Acidified Bentonite Clay**. 2022. 39f. 2022. 47f. (Course Completion Work - Monograph), Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos, Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, Universidade Federal de Campina Grande, Sumé – Paraíba – Brasil, 2022.

ABSTRACT

The main sources of renewable energy in Brazil are biomass, which is lignocellulosic or the main component of plant biomass, basically formed by cellulose, hemicellulose and lignin. Corn on the cob can be considered a potential raw material for the production of biofuels and chemical products with high added value, due to its composition. Therefore, the objective of this work was to evaluate the applicability of alkaline salts together with bentonite clay in the pre-treatment process of corn cob. The pre-treatment tests were carried out in 250 mL Erlenmeyers, with temperature control carried out in an autoclave at 120 °C, the catalysts being sodium carbonate and acidified bentonite clay. A 2² factorial design was applied with three replications at the central point to evaluate the influence of the catalyst mass on the amount of reducing sugars (RA) present in the reaction medium and lignin in the cob after pretreatment. Then, the tests were performed on a larger scale, applying the catalysts to the planning conditions that generated the best results in relation to the amount of AR generated. The use of salt together with clay did not provide an efficient obtaining reducing sugars, probably due to the lack of action in the solubilization of the constituents cellulose and hemicellulose. In control 2, without the presence of catalysts, an increase in sugars was generated, showing that the samples in the presence of only water, together with the operational conditions, suffered the solubilization of part of the holocellulose. The lignin contents, including in the central points, were reduced, which indicates the efficiency of the catalyst mixture in the degradation of this component. Thus, the pre-treatment process, applying the catalysts together, proved to be inefficient for obtaining AR and efficient for the degradation of lignin, which can be advantageous for the subsequent application of the solid product in enzymatic hydrolysis processes, aiming at the cellulose degradation.

Keywords: biodegradation; lignin; catalytic activity.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	9
2.1	ENERGIA RENOVÁVEL.....	9
2.2	BIOMASSA.....	10
2.2.1	Biomassa Lignocelulósica.....	11
2.3	SABUGO DE MILHO.....	13
2.4	PRÉ-TRATAMENTO.....	14
2.4.1	Pré-tratamento alcalino.....	16
2.4.2	Utilização de Catalisadores Sólidos.....	17
2.5	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	18
3	OBJETIVOS.....	20
3.1	OBJETIVO GERAL.....	20
3.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODO.....	21
4.1	RECEPÇÃO E PROCESSAMENTO DA ARGILA BENTONITA.....	21
4.2	RECEPÇÃO E PROCESSAMENTO DA BIOMASSA.....	21
4.3	ATIVAÇÃO ÁCIDA DA ARGILA.....	21
4.4	PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA.....	22
4.5	CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA.....	23
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO.....	25
4.7	AMPLIAÇÃO DE ESCALA.....	25
4.8	TRATAMENTO DOS RESULTADOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SABUGO DE MILHO.....	27
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO.....	27
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO SÓLIDO.....	29
5.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	31
6	CONCLUSÃO.....	34
	REFERÊNCIAS.....	35

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, duas das principais preocupações a nível global centram-se na substituição do uso dos combustíveis fósseis e no desenvolvimento de uma economia circular que permita um desenvolvimento mais sustentável (PINTO, 2021). As fontes de energias renováveis são a opção mais indicada para substituição dos combustíveis fósseis, pois provocam um menor impacto ambiental e reduzem o uso de produtos derivados do petróleo (BORGES; SILVA; ALVES; TORRES, 2016).

As principais fontes de energia renovável no Brasil são as biomassas, correspondendo a aproximadamente 24% da oferta interna de energia do país. (MORAES *et al.*, 2017). São recursos renováveis, com menor custo de aquisição, quando comparado a materiais primários. Além disso, não emitem dióxido de enxofre ou de carbono, não contribuindo para o efeito estufa, além de poderem gerar o reaproveitamento de resíduos, reduzindo os problemas relacionados a esses materiais (MACIEL, 2018).

A lignocelulose é o principal componente da biomassa vegetal, formada majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. A transformação da biomassa lignocelulósica é realizada por processos termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos (BARROS, COSTA, SILVA, SILVA, 2018). Atualmente, uma variedade de substratos lignocelulósicos possuem potencial para serem usados na produção de biocombustíveis e dos mais variados produtos e fontes de energia, dentre esses palha de milho, resíduos de espiga de milho, entre outros (SEWSYNKER-SUKAI; KANA, 2017).

O milho pertence à família Poaceae, gênero *Zea*, e sua única espécie é conhecida como *Zea mays*. É um grão com alto poder nutritivo que é amplamente utilizado na preparação de ração animal e outros alimentos humanos. (FREIER, 2021). Os resíduos do milho que são o caule, folhas, sabugo e palha são totalmente descartados na lavoura (SANTOS *et al.*, 2017). Estima-se que a cada 1 tonelada do grão de milho produzida, são geradas 2,3 toneladas de resíduos (COSTA FILHO, 2021). Com isso, o sabugo de milho pode ser considerado uma matéria prima potencial para a produção de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado (CUNHA, 2020).

A biodegradação da biomassa lignocelulósica (etapa de hidrólise) é limitada por vários fatores, como a cristalinidade da celulose, a área de superfície disponível e o conteúdo de lignina. Portanto, existe a necessidade de uma etapa de pré-tratamento (LEE; PARK, 2020). Visando superar essa dificuldade e aumentar a digestibilidade enzimática, os pré-tratamentos químicos são definidos pelo uso de compostos orgânicos ou inorgânicos. São as

estratégias mais difundidas devido à praticidade de aplicação e aos melhores resultados de digestão enzimática, os quais podem ser subdivididos em: catalisadores sólidos, ácidos, alcalinos, oxidativo, líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos (COSTA FILHO, 2021).

Reagentes alcalinos atuam promovendo uma intensa deslignificação da biomassa através do inchaço das estruturas fibrosas onde a água ocupa os espaços quebrando as ligações de hidrogênio entre hemicelulose e a lignina-carboidratos, removendo todos os grupos acetil e reduzindo o quantitativo de lignina para 10% quando efetivo (SILVA JUNIOR, 2018).

Os catalisadores sólidos se caracterizam pelo fato de que ao final da reação se encontram em fase separada dos reagentes e dos produtos. Eles também podem ser categorizados em catalisadores heterogêneos ácidos e básicos (GUARNIERI, 2021). Para obter uma boa relação custo-benefício, é de vital importância o uso de materiais naturais, como minerais argilosos (KAR, 2018). O interesse no uso de argilas é justificado pelo seu baixo custo e por sua utilização não agredir o meio ambiente. Além disso, é um material amplamente explorado e suas reservas são encontradas em algumas regiões do território nacional. No estado da Paraíba são encontradas reservas de argila bentonita (NEVES, 2019).

Antes da sua aplicação, devem ser realizados testes, sendo possível verificar, em alguns casos, uma baixa capacidade para reações catalíticas em meios polares ou apolares. Com isso, algumas propriedades destes materiais podem ser melhoradas por intermédio de modificações na estrutura. A ativação ácida da argila bentonita com ácidos inorgânicos, resulta na substituição dos cátions trocáveis com íons hidrogênio (H^+) do ácido. Este tratamento pode gerar o aumento da área de superfície específica da argila e da capacidade de adsorção (ELFADLY et al., 2017).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ENERGIA RENOVÁVEL

Entre 1960 e 2008 as emissões de gás carbônico (CO₂) triplicaram, resultado direto de um aumento de 210% no consumo de energia e 370% na geração de eletricidade. As variações nas emissões de cada país podem ser explicadas pelo mix de fontes de energia utilizadas por cada um, como o percentual de uso de combustíveis fósseis ou de fontes de energia renovável. Ressalta-se que a produção de energia desempenha um papel fundamental no crescimento econômico dos países, uma vez que atingir um crescimento econômico forte e sustentado sempre foi um dos principais objetivos dos governos ao redor do mundo, tendo em vista que permite reduzir a pobreza e melhorar a vida das pessoas de maneira geral (CERETTA; SARI; CERETTA, 2020).

O Brasil conta com um histórico de destaque no desenvolvimento de energias renováveis e com potencial ainda para avanços. A disponibilidade de recursos naturais como rios, insolação o ano todo e ventos em algumas regiões, bem como a extensão e diversidade de sua agricultura são elementos que favorecem a oferta de energia renovável, à semelhança da produção de etanol para combustível, bem como do potencial hidrelétrico. Em virtude disso, a estrutura energética brasileira é privilegiada, de modo que, em 2014, a participação dos renováveis na matriz foi de 39,4%. Desses 39,4% de energia proveniente de fontes renováveis, 15,7% são obtidas a partir da biomassa da cana, 11,5% de hidrelétricas, 8,1% de lenha e carvão vegetal e 4,1% da lixívia e outras fontes renováveis (PAIXÃO, MIRANDA, 2018).

Deste modo, têm sido propostas várias medidas e/ou estratégias para a utilização de fontes de energia renováveis (FER), tanto a nível regional, nacional e mesmo internacional. São descritas as metas indicativas para a percentagem de energia renovável no setor da mobilidade, que eram de 5,75% em 2010 e passaram a 10% em 2020. Além disso, a produção de biocombustíveis para a promoção de uma mobilidade sustentável, de maneira a reduzir as emissões de CO₂ para a atmosfera, também é indicada, tendo como objetivo a promoção de veículos de transporte rodoviário não poluentes e que sejam energeticamente eficientes, de maneira a criar sustentabilidade ambiental real para a produção de energia através da biomassa. (SANTOS, 2017).

Entre todas as fontes de energia renováveis, a biomassa destaca-se como um potencial alternativo para aumentar a independência energética dos combustíveis fósseis e minimizar a poluição do meio ambiente (PEREIRA, 2020).

2.2 BIOMASSA

Com as diversas vantagens que a biomassa apresenta no viés econômico, ambiental e social, observa-se a necessidade de verificar a potencialidade energética que o país apresenta em relação à produção desta fonte. A energia obtida a partir de biomassa se mostra uma excelente opção de geração complementar no Brasil, em acréscimo à base predominantemente hidrelétrica. Segundo a ANEEL (2016), o país possui um total de 523 usinas de produção energética em operação, cuja fonte de geração é a biomassa, que totalizam 14.019.781 kW de potência registrada (outorgada), representando 8,86% do total de potência prevista entre todas as fontes utilizadas na matriz nacional, que correspondem a 158.305.429 Kw (LOPES, MARTINS, MIRANDA, 2019).

A grande oferta de biomassa, juntamente com a diversidade de rotas tecnológicas e produtos obtidos, servem para mostrar que esta pode ser tratada como combustível para geração de energia, sistemas de aquecimento e limpeza e por tanto deve se atribuir um custo de obtenção da matéria-prima ou ainda, como matéria-prima para a produção de bioprodutos de química fina e farmacêutica, com alto valor agregado e por tanto podendo pagar preços mais elevados à biomassa (ALIOTEE, 2020). A biomassa lignocelulósica é composta basicamente por 40% a 60% de celulose, 20% a 40% de hemicelulose e 15% a 25% de lignina (SANTOS *et al.*, 2020). A celulose nativa se reúne para formar microfibrilas que consistem em 36 cadeias paralelas de glucana, aproximadamente 8.000 a 15.000 moléculas de glicose por cadeia (PEREIRA, 2019), o que faz dela o componente que gera grandes quantidades de açúcares fermentáveis.

A biomassa é categorizada como qualquer matéria orgânica, derivada de produtos agrícolas, animais e setores industriais que encontraram potencial de serem renováveis. Pode ser obtida de plantas, animais e microrganismos (PEREIRA, 2020). A matéria-prima oriunda dessa fonte de energia existente na Terra é de 2 trilhões de toneladas, o que significa cerca de 400 toneladas per capita, correspondendo, em termos energéticos, a mais ou menos 3.000 EJ por ano, sendo aproximadamente oito vezes o consumo mundial de energia primária, que é da ordem de 400 EJ por ano. Há diferentes tipos de tecnologias para conversão de energia através da biomassa, sendo adaptadas conforme a natureza física e composição química de cada matéria-prima, e conforme emprego específico da energia produzida (PEREIRA, 2019).

Segundo o Centro Nacional de Referência em Biomassa (CENBIO), é possível classificar a obtenção da energia da biomassa em duas categorias principais: tradicional, em que é obtida por meio de combustão direta de madeira, lenha, resíduos agrícolas, resíduos de animais e urbanos, para cocção, secagem e produção de carvão; ou moderna, em que é obtida

por meio de tecnologias avançadas de conversão, como na geração de eletricidade ou na produção de biocombustíveis (BARROS *et al.*, 2018) e outros produtos. Quando utilizada para fins energéticos, a biomassa é classificada em três categorias: biomassa energética florestal; biomassa energética agrícola; biomassa resíduos urbanos (MORAES *et al.*, 2017).

Em geral, a conversão da biomassa pode ser feita por meio da combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação, compressão, corte/quebra etc.), de processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação e transesterificação) ou de processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação) (SILVA *et al.*, 2021).

2.2.1 Biomassa Lignocelulósica

O material lignocelulósico é composto principalmente por estrutura aromática denominada lignina e polímeros de carboidratos, homopolissacarídeo denominado celulose, e heteropolissacarídeos denominados hemicelulose. A celulose é um polímero linear de unidades de β -D-glicopirranose, unidas por ligação glicosídica B-1-4, e grau de polimerização variável. A hemicelulose é um complexo heteropolissacarídeo que consiste em cadeias ramificadas de açúcares, hexoses como B-D-glicose, B-D-manose e a-D-galactose, e pentoses como B-D-xilose e ligações a-L-arabinose por tipos glicosídicas de diferentes tipos. A lignina tem uma estruturação por unidades de p-propilfenol, com componentes metoxila no anel de ligação, que estabelece ligações cruzadas (SANTIAGO, RODRIGUES, 2017).

Biomassa lignocelulósica é mais apropriada para a transformação dos chamados biocombustíveis de segunda geração, os quais podem ser obtidos por dois processos: o hidrolítico e o termoquímico. No primeiro caso, ocorre a liberação de monossacarídeos livres a partir de polissacarídeos lignocelulósicos, enquanto no processo termoquímico, os polissacarídeos e a lignina são degradados mais intensamente (FERNANDES *et al.*, 2021)

Além da aplicação na geração de biocombustíveis, as frações da biomassa lignocelulósica obtidas após o fracionamento podem ser utilizadas para outras diversas aplicações: por exemplo, as porções celulósicas e hemicelulósicas da biomassa podem ser hidrolisadas a vários açúcares e então fermentadas. Os principais açúcares e derivados presentes nas hemiceluloses são xilose, arabinose, glicose, galactose, manose, ácido glicurônico, além de grupos acetila. As ligninas, por sua vez, podem ser degradadas a frações de massas molares menores, sendo utilizadas em vários processos químicos, como na fabricação de espumas de poliuretanos, resinas fenólicas e epóxi, na produção de fenol e etileno, e podem ser convertidas em fibras de carbono (ROMÃO, 2021).

A lignina é um biopolímero amorfo, formada por uma estrutura complexa com redes tridimensionais, conferindo às plantas maior resistência mecânica e possui natureza hidrofóbica. É muito resistente à degradação química e enzimática, e por isso, devido à estrutura da rede da fibra lignocelulósica, representa um problema durante a obtenção de etanol de segunda geração, pois impede a quebra dos açúcares por processos hidrolíticos. Sendo assim, precisa ser removida da fibra antes do processo de obtenção do biocombustível em questão (QUINELATO, 2016)

Ela não possui estrutura cristalina e por este motivo é caracterizado como um polímero amorfo apresentando uma estrutura principal derivada da polimerização de três monômeros que se diferenciam pela substituição no anel aromático, são eles: (1) álcool p-coumarílico, (2) álcool coniferílico e (3) álcool sinapílico (CARDOSO, 2020).

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 (NEVES, 2019).

A lignina está geralmente associada à celulose e às hemiceluloses por meio de ligações éter e carbono-carbono. Além disso, o pleno entendimento de suas estruturas e comportamento é fundamental para o sucesso da produção de etanol, já que a remoção/alteração da lignina é essencial para a realização da hidrólise enzimática na produção de biocombustíveis a partir de materiais lignocelulósicos. Tal remoção gera a oportunidade de utilizar a lignina em aplicações específicas, como produção de quelantes, de adesivos para madeira, vanilina e ácido gálico (CARDOSO, 2020).

A utilização de materiais lignocelulósicos com menores quantidades de lignina em sua composição pode ser um aspecto que facilite os processos de conversão das frações celulose e hemicelulose. O sabugo de milho é uma dessas fontes com baixo teor de lignina, sendo possível encontrá-lo em abundância e com baixo custo de aquisição.

2.3 SABUGO DE MILHO

A cultura do milho é uma das mais importantes dentro do cenário da produção agropecuária no mundo, haja vista algumas utilizações deste cereal que justificam tal importância, como: a) principal fonte de energia dentro do processo de nutrição animal, sendo o cereal mais largamente consumido pelos setores de aves e suínos; b) pode ser utilizado na alimentação humana como flocos, farinha e óleo, além de fazer parte de vários processos da indústria alimentícia e de bebidas; e c) é uma importante matriz energética na produção de biocombustíveis como o etanol (ORELLANA, 2019). O milho é cultivado principalmente nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul. O Brasil produz cerca de 92 milhões de toneladas de milho por ano (FAUSTINO *et al.*, 2019).

O milho apresenta características interessantes, por exemplo, suas raízes, tipo escoras, favorecem a fixação do caule da planta para uma melhor absorção de sais minerais, o endosperma do grão, é uma importante fonte de carboidratos e proteínas. Todavia, o período vegetativo e a floração do milho podem variar conforme fatores climáticos (SILVA *et al.*, 2021).

O milho é a cultura padrão para a ensilagem, pela tradição de cultivo, e principalmente pela alta produtividade e bom valor nutritivo. Atualmente, está disponível no mercado uma grande diversidade de híbridos de milho, que diferem quanto à finalidade de uso e condições de cultivo (KLEIN *et al.*, 2018).

A cultura do milho deixa como subprodutos no campo os caules, as folhas (palhada) e, na indústria, os sabugos (ORELLANA, 2019). O sabugo é usado como abrasivo e polidor em produtos de limpeza, produção de furfural e fabricação de tijolos e cerâmicas. Já no setor alimentício, o sabugo de milho é utilizado para enriquecer ração animal, serve como aditivos em óleos vegetais e pode ser empregado em diversos processos, como por exemplo, na fabricação de sorvete (LUCIARI, 2019).

A literatura reporta que em cada 100 kg de espiga de milho, aproximadamente 18 kg corresponde ao sabugo. As características de resistência à abrasão e resistência de alteração de temperatura e pH da superfície granular apresentadas pelo sabugo faz com que sua empregabilidade como suportes inertes tenha boas condições em aplicações industriais (LUCIARI, 2019). Sua densidade de energia está entre 4960 e 5210 MJ / kg, que é aproximadamente duas vezes mais alta do que a da palha de milho (2550 MJ / kg). No momento, o sabugo de milho é usado principalmente como ração, combustível, material de produção de

furfural, matéria prima para carvão ativado e materiais de construção, tendo um baixo valor de mercado (PEREIRA, 2019).

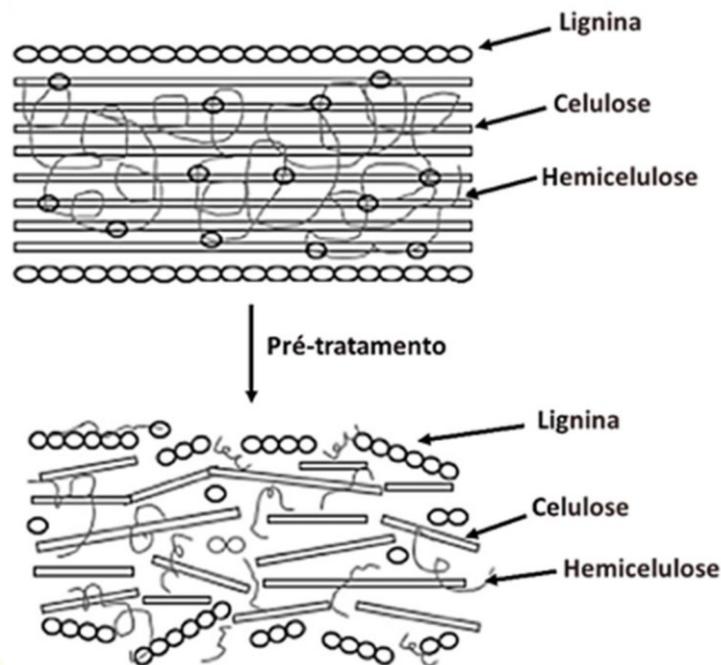
Ele tem sido investigado como forte candidato para a produção de etanol devido aos altos teores de holocelulose (71-77%), reduzidos teores de lignina, podendo ser utilizado também na obtenção de outros produtos como xilo-oligossacarídeos, enzimas, antioxidantes, açúcares fermentescíveis, xilitol, adsorventes e ácido láctico (COSTA FILHO, 2021).

2.4 PRÉ-TRATAMENTO

Apesar das diversas possibilidades de aplicação e das vantagens mencionadas, o processamento da biomassa lignocelulósica apresenta vários desafios como resultado de sua natureza complexa e recalcitrante (SEWSYNKER-SUKAI; KANA, 2017). A biodegradação da biomassa lignocelulósica é limitada por vários fatores, como a cristalinidade da celulose, a área de superfície disponível e o conteúdo de lignina. Portanto, existe a necessidade de uma etapa de pré-tratamento (LEE; PARK, 2020).

A primeira etapa do processamento da biomassa é o pré-tratamento, e visa diminuir sua recalcitrância, aumentando a acessibilidade a estrutura da celulose e dos monômeros de glicose que a compõem, para posterior fermentação, como pode ser observado na Figura 1. O pré-tratamento pode ser realizado como fracionamento, quando a celulose é separada da hemicelulose e posteriormente ambas podem ser fermentadas (SANTIAGO, RODRIGUES, 2017).

Figura 1 - Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento



Fonte: QUINATELO, 2016.

O açúcar recuperado, tanto da celulose insolúvel quanto o da hemicelulose solúvel, e a formação de inibidores por degradação de açúcares são os parâmetros usados para avaliar o pré-tratamento. A eficiência dos processos de pré-tratamentos melhora a recuperação das frações influenciadas pelas variáveis como: tipo de tratamento, temperatura, relação sólido: líquido e granulometria da biomassa. Exemplos de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica são: pré-tratamento alcalino e pré-tratamento ácido (SANTIAGO, RODRIGUES, 2017).

A hidrólise de celulose gera glicose e celobiose (um dímero de glicose), contudo, a hidrólise de ligninas e hemicelulose gera açúcares e subprodutos (difenóis, cetonas, etc.), que muitas vezes inibem a fermentação microbiana. Nesse sentido, apesar do grande potencial da biomassa de lignocelulose para a produção de biocombustível, em especial de etanol, observa-se a necessidade de ampliar as tecnologias para o setor, em especial na melhoria da qualidade da lignocelulose, dos pré-tratamentos químicos e biológicos, e da conversão microbiana da lignocelulose e seus subprodutos (SILVA *et al.*, 2020).

Os métodos de pré-tratamento podem ser classificados em quatro categorias: físico (moagem e trituração, radiação, temperaturas elevadas), químico (básico, ácido diluído, agentes oxidantes e redutores e solventes orgânicos), biológico (bolor branco) ou combinados (auto hidrólise via vapor, hidrotermólise e oxidação via úmida). Os métodos físicos atuam

diminuindo o grau de polimerização e aumentando a área superficial e tamanho dos poros da partícula lignocelulósica. Os métodos químicos promovem a extração da lignina da biomassa lignocelulósica, diminuem o grau de polimerização e cristalinidade da celulose e aumentam a porosidade da partícula lignocelulósica. Métodos biológicos promovem a extração da lignina e reduzem o grau de polimerização da celulose e hemicelulose. Os métodos combinados atuam de acordo com as classes aplicadas. Os métodos químicos costumam ser os mais eficientes. (DOS SANTOS, 2019).

2.4.1 Pré-tratamento alcalino

A aplicação de um pré-tratamento alcalino permite condições reacionais menos severas para a biomassa. Uma característica importante deste método é o fato de ocorrer uma menor degradação dos açúcares da biomassa quando comparado a outras tecnologias de pré-tratamento, e conseqüentemente formam-se menos inibidores como HMF, furfural e compostos fenólicos (MORAES, 2018). A modificação química ocorre por meio da utilização de álcalis, que são compostos alcalinos empregados como catalisadores

Os álcalis aumentam a área superficial específica da biomassa ao causar inchaço (*swelling*) após as reações de saponificação, favorecendo o acesso dos microrganismos digestores, além de ser capaz de desnaturar e solubilizar as proteínas. O pré-tratamento alcalino é o mais comumente empregado nos estudos com biomassa algal, provavelmente por ser um método bastante usual no pré-tratamento de lodo ativado residual e resíduos sólidos orgânicos urbanos. É comum observar que ao estudar o pré-tratamento alcalino, os autores avaliam concentrações de álcalis variando de 0 a 20 g/L (OLIVEIRA, BASSIN, CAMMAROTA, 2021).

Recentemente, sais alcalinos, como bases fracas, incluindo o sulfato de sódio (Na_2S), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3), entre outros, vem sendo testados como substitutos viáveis para pré-tratamentos caros baseados em reagentes alcalinos, como o hidróxido de sódio (NaOH) (PEREIRA, 2019).

Os mecanismos de reação química quando se aplicam os sais alcalinos são semelhantes aos métodos baseados em bases fortes, como o hidróxido de sódio. As bases fracas podem causar o inchaço das fibras da biomassa e aumentar a porosidade, o que facilita a difusão de enzimas hidrolíticas, aumentando assim a recuperação de açúcares. Além disso, causam dissolução e ruptura de estruturas de lignina e hemicelulose, desesterificação de ligações éster intermoleculares, rearranjo e modificação de fragmentos de lignina e da cristalinidade da celulose. (QING et al., 2016; SEWSYNKER-SUKAI, SUINYUY e KANA, 2018; HUANG et

al., 2018; SEWSYNKER-SUKAI e KANA, 2017). Resulta desse processo uma fração sólida que pode ser submetida a um processo subsequente de hidrólise, e outra fração contendo um licor negro, rico em lignina e hemicelulose solubilizadas (MORAES, 2018).

2.4.2 Utilização de Catalisadores Sólidos

Uma alternativa que também vem sendo estudada para a conversão direta e seletiva da biomassa é a aplicação de catalisadores sólidos. Estes, podem superar a maioria das desvantagens dos catalisadores homogêneos. Os catalisadores são substâncias, que são usadas para favorecer que determinada reação ocorra ao serem adicionadas ao meio reacional. Eles atuam mudando a forma que os reagentes interagem, reduzindo a energia de ativação e de modo consequente eleva a constante de velocidade do processo. Um benefício do uso dos catalisadores é que, comumente pequenas quantidades deles são eficientes para o favorecimento de uma reação. (SOUZA, 2021).

Os catalisadores sólidos apresentam vantagens, como, fácil separação do sistema ao fim da reação, via filtração, por exemplo; proporcionam uma conversão significativa, o que facilita o uso de reatores de operação contínua; diminuem a corrosão dos reatores; são ambientalmente mais amigáveis, pois evitam o descarte de lodos ácidos para o meio ambiente e reduzem o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos (VARÃO, 2017). Além disso, favorecem a separação dos produtos, podendo ser recuperados e reutilizados, uma vez que são materiais difíceis de provocar desgaste, sendo de fácil manuseio (SOUZA, 2021).

Os catalisadores sólidos geralmente precisam ser tolerantes à água e ter 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 intra-moleculares 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, ZHAO e HU, 2018).

Com isso, a utilização destes catalisadores em uma etapa de pré-tratamento, visando a solubilização da fração hemicelulose e, conseqüentemente, a exposição da fração celulose, pode ser uma alternativa viável.

Argilas são materiais naturais, terrosos, considerados como finos grãos que contém partículas com diâmetro inferior a 2,0 μm e, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. Tais materiais são constituídos essencialmente por argilominerais e por matéria orgânica, sais solúveis, minerais como calcita, pirita, gipsita, quartzo, entre outras impurezas

(LACERDA, 2020). A bentonita é constituída por vários argilominerais, sendo o de maior ocorrência é a montmorilonita, em concentrações que variam de 60 a 95% em sua composição (LACERDA,2020).

As argilas *in natura* ou funcionalizadas podem ser utilizadas como catalisadores heterogêneos em diversas reações orgânicas. Seu uso na reação para conversão de biomassa apresenta algumas vantagens como o baixo custo, simplicidade nos métodos de síntese, possibilidade de reciclagem e redução de etapas de purificação dos produtos obtidos (COSTA; LIMA,2020).

A argila bentonita apresenta alta capacidade de troca catiônica e possui estrutura cristalina composta por uma camada octaédrica de alumina entre duas tetraédricas de sílica. O espaço entre as camadas dessa estrutura é ocupado por cátions trocáveis. A ativação ácida da argila bentonita por ácidos inorgânicos resulta na substituição destes cátions trocáveis por íons hidrogênio do ácido. O tratamento leva à remoção de alumínio da estrutura e ao aumento da área superficial específica da argila. Assim, a ativação ácida pode gerar fortes sítios ácidos de Bronsted nos espaços entre as camadas (GAO et al., 2016; ELFALDLY et al., 2017), favorecendo a utilização desse material como catalisador.

2.5 PLANEJAMENTO FATORIAL

Na estatística experimental, o planejamento de experimentos estatísticos refere-se ao processo de realizar um experimento, de tal forma que, os dados obtidos possam ser analisados por meio de métodos estatísticos, e levem a conclusões válidas. As respostas obtidas a partir dos ensaios em um planejamento experimental são as variáveis de saída do sistema, na qual, há interesse, e que serão, ou não, afetadas por modificações provocadas nos fatores (GALVÃO, 2017).

Isso é indicado para fases iniciais de uma investigação experimental, quando há necessidade de identificar qual variável a ser controlada tem maior influência sobre a variável de resposta escolhida. Estas variáveis de resposta estão relacionadas aos fatores de controle que uma vez alterados provocam efeitos diversos nas variáveis dependentes. Um planejamento fatorial do tipo 2^k apresenta dois níveis e diversos fatores, representados pelo número 2 e pela letra “k”, respectivamente (RIBEIRO *et al.*, 2020).

Esta metodologia adotada para se conhecer os efeitos das variáveis é baseada em princípios estatísticos e possui como objetivo maior extrair de um determinado sistema ao qual

se deseja estudar, a maior quantidade de informação útil com a realização mínima de experimentos (GALVÃO, 2017).

As repetições no ponto central têm a finalidade de fornecer uma medida do erro puro e estimar a variância da resposta prevista. O parâmetro α é chamado de rotabilidade, que é importante para o modelo de segunda ordem fornecer previsões através da região de interesse (CAVALCANTI, 2018).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a aplicabilidade de sais alcalinos em conjunto com a argila bentonita acidificada no processo de pré-tratamento do sabugo de milho.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Analisar os produtos líquido e sólido da etapa de pré-tratamento, visando identificar se houve atividade dos catalisadores;
- Verificar as melhores condições para o pré-tratamento e a influência das variáveis massa dos catalisadores sobre as quantidades de açúcares redutores e lignina, observadas após a reação.

4 MATERIAIS 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 RECEPÇÃO E PROCESSAMENTO DA ARGILA BENTONITA

Uma amostra da argila bruta foi coletada no município de Boa Vista – PB e cedida pela empresa Bentonit União Nordeste. Após a recepção, a amostra passou por cominuição em moinho de alta rotação e submetida a peneiramento em malha 200 mesh. Esta etapa de processamento foi desenvolvida 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.

4.2 RECEPÇÃO E PROCESSAMENTO DA BIOMASSA

O sabugo de milho foi coletado no estado de Pernambuco, no distrito de Poço Fundo, em Santa Cruz do Capibaribe. Após o recebimento, foi submetido à secagem ao sol, processado em forrageira para redução de seu tamanho, cominuído em um moinho de facas (Willey macro – TN650/1 com peneira), peneirado e posteriormente submetido à secagem em estufa, a 60°C, por um período de 24 horas, até massa constante para que ocorresse a remoção total de líquido dos materiais.

4.3 ATIVAÇÃO ÁCIDA DA ARGILA

A ativação ácida da argila foi realizada partindo-se de uma amostra de bentonita processada. Adicionou-se 10 mL de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 3 mol/L, por grama da argila, e em seguida a mistura foi mantida sob agitação a 95 °C durante 3 horas. Após o tempo de processamento, foi realizada filtração a vácuo, e a argila acidificada foi submetida à secagem em estufa por 24 h a 60 °C.

4.4 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

Os testes de pré-tratamento foram conduzidos em batelada, sendo utilizados como reatores, Erlenmeyers de 250 mL. As condições de operação e o controle da temperatura foram alcançados utilizando autoclave, sendo aplicado o planejamento fatorial para verificar a influência das variáveis de entrada massa de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e de argila bentonita acidificada, sobre a quantidade de lignina, no produto sólido, e a quantidade de açúcares redutores, no produto líquido. Os catalisadores foram adicionados ao meio reacional em conjunto. Foram fixados os valores das variáveis tempo, em 120 minutos, temperatura, em 120 °C, volume de água destilada no meio reacional, em 75 mL, e a massa de biomassa em 7,5 g. Na Tabela 1 é apresentada a matriz de planejamento fatorial completo. Os critérios utilizados para a escolha desses valores foram baseados em estudos anteriores relacionados ao mesmo objetivo de pré-tratamento.

Tabela 1 - Matriz de planejamento fatorial 2^2 com níveis codificados e reais das variáveis independentes

Experimento	Massa de sal	Massa de catalisador
1	- 1 (1,0 g)	- 1 (0,5 g)
2	+ 1 (4,0 g)	- 1 (0,5 g)
3	- 1 (1,0 g)	+ 1 (2,5 g)
4	+ 1 (4,0 g)	+ 1 (2,5 g)
5	0 (2,5 g)	0 (1,5 g)
6	0 (2,5 g)	0 (1,5 g)
7	0 (2,5 g)	0 (1,5 g)

Fonte: Autoria próprio, 2022.

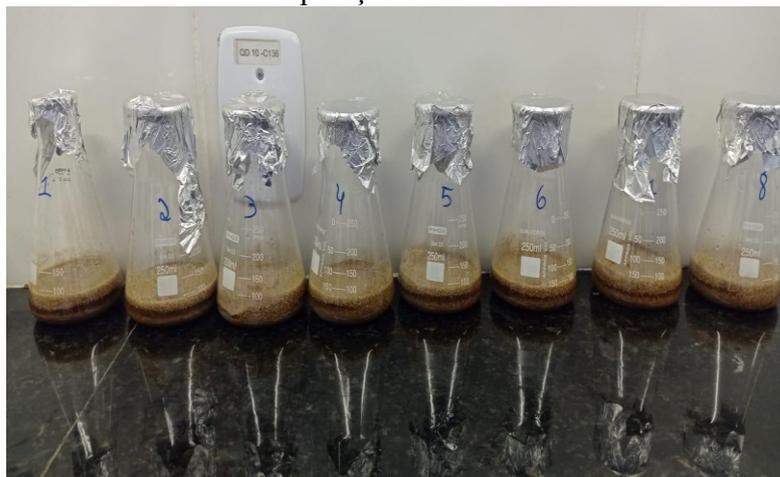
Algumas amostras foram utilizadas como controle, sendo mantidas as condições fixadas no planejamento fatorial, conforme apresentado na Tabela 2. Os resultados obtidos nesta etapa foram utilizados para comparação com os obtidos nas condições estabelecidas para reação na presença dos catalisadores.

Tabela 2 - Condições aplicadas nas amostras utilizadas como controle.

Amostra	Condições
<i>In natura</i> (IN)	Sabugo + água + 120min
Controle 2 (C2)	Sabugo + água + 120 °C + 120min

Fonte: Autoria próprio, 2022.

Fotografia 1 - Erlenmeyers utilizados no processo de pré-tratamento da biomassa antes da exposição a 120 °C.



Fonte: Dados da pesquisa.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Foi realizada a determinação da composição do sabugo de milho *in natura*, sendo quantificados os teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina e holocelulose (celulose + hemicelulose), com base nos procedimentos utilizados por Moraes *et al.* (2010).

Devido à quantidade de sabugo disponível, para as amostras submetidas ao pré-tratamento, foi realizada apenas a determinação do teor de lignina, adaptando a metodologia utilizada por Lopes (2015).

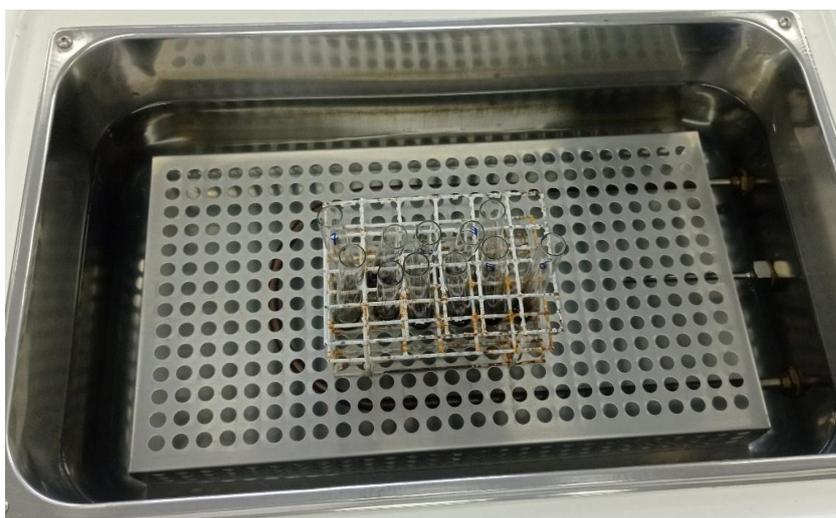
Para isso, foram reservados aproximadamente 0,3 g da amostra, anotando o valor exato e colocando em um tubo de ensaio. Houve a adição de 3,00 mL de ácido sulfúrico a 72% em cada tubo de ensaio, colocando o tubo em um banho térmico regulado a 30 °C e incubando a amostra por 60 minutos sob agitação vigorosa com bastão de vidro a cada 5 a 10 minutos, sem remover a amostra do banho. Após a realização da hidrólise ácida concentrada, os tubos foram removidos do banho térmico e o ácido foi diluído a uma concentração de 4% pela adição de 84,00 mL de água destilada, transferindo o conteúdo para um frasco Erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, foram selados os frascos Erlenmeyer com folhas de alumínio e autoclavadas a 121 °C por 1h, para completa hidrólise dos oligômeros restantes.

Na sequência, houve o tempo de espera para os frascos esfriarem lentamente para retirada da folha de alumínio. A mistura reacional de cada frasco Erlenmeyer de 125mL, que continha o resíduo sólido (lignina insolúvel e cinzas), passou por filtração em filtro de papel

previamente seco em estufa a 105 °C. Todo o sólido do Erlenmeyer de 125 mL foi coletado pela lavagem com água destilada, como mostram as Fotografias 2 e 3. Os sólidos coletados foram direcionados para a determinação de lignina insolúvel, por meio da Equação (1):

$$\text{Lignina}(\%) = \frac{(\text{massa do filtro+amostra}) - \text{massa do filtro}}{\text{massa da amostra inicial}} \quad (1)$$

Fotografia 2 - Amostras para análise de lignina a banho-maria com água em temperatura de 30°C.



Fonte: Dados da pesquisa.

Fotografia 3 - Amostras em estufa para posterior análise de lignina.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO

O teor de açúcares redutores foi avaliado no produto líquido do pré-tratamento pelo método do DNS (ácido 3,5-dinitro salicílico), utilizando espectrofotômetro a 540 nm.

Foram separados tubos de ensaio, identificados de acordo com as condições aplicadas no planejamento, por branco, C1, C2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e escala ampliada. Em seguida, foram adicionados 0,5 mL de cada amostra aos tubos identificados, sendo o branco composto com 0,5 mL de água destilada. Uma quantidade de água foi reservada e submetida ao aquecimento até a ebulição. Enquanto ocorria o aquecimento da água, foram adicionados 0,5 mL de DNS em cada tubo que continha as amostras, para em seguida homogeneizar bem a mistura com o auxílio de um agitador. Após a agitação, os tubos foram levados para banho-maria com água em ebulição, pelo tempo de 12 minutos.

Posterior ao tempo de 12 minutos, ocorreu a adição de 10 mL de água destilada aos tubos de ensaio e novamente realizou-se a homogeneização da mistura com auxílio de um agitador. Por fim, realizou-se a leitura da intensidade da cor em espectrofotômetro a 540 nm, contra a amostra de calibração, chamada de “branco”. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.7 AMPLIAÇÃO DE ESCALA

Objetivando a aplicação deste método de pré-tratamento em escala ampliada, foi realizado um ensaio aplicando as condições do planejamento fatorial que proporcionaram os melhores resultados em relação à quantidade de açúcares redutores gerados. Foram repetidas as melhores condições em escala ampliada em 4 vezes. Pesou-se 30g de sabugo (4 x 7,5 g), 16 g de sal (4 x 4,0 g) e 10 g de argila (4x 2,5 g), colocados em um Erlenmeyer de 500 mL, adicionando 400 mL de água destilada vedado com papel alumínio e, em seguida, o Erlenmeyer foi colocado na autoclave por 2 horas a 120 °C. Após o resfriamento do conteúdo, realizou-se a filtração a vácuo, parte sólida e líquidas foram reservadas para a caracterização, conforme metodologias citadas anteriormente.

4.8 TRATAMENTO DOS RESULTADOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com os resultados obtidos após a realização dos experimentos do planejamento fatorial foi realizada a análise de variância e o cálculo dos efeitos principais e da interação entre os fatores, utilizando o software Statistica®.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SABUGO DE MILHO

O sabugo de milho utilizado durante os testes catalíticos foi caracterizado antes dos ensaios de pré-tratamento e os resultados relativos à quantidade de holocelulose (celulose + hemicelulose), lignina, extrativos, cinzas e umidade, encontram-se apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química do sabugo de milho em porcentagem (%).

Holocelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas	Umidade
60,40 ± 5,10	25,19±5,79	4,27 ± 0,15	2,54±0,70	7,60 ± 0,16

Fonte: Autoria próprio, 2022.

Observando os resultados obtidos após a determinação da composição lignocelulósica do sabugo de milho *in natura*, verificam-se porcentagens dos componentes principais condizentes com os encontrados na literatura. Jackson *et al.* (2019) realizaram a caracterização do sabugo de milho e observaram teores de 66% de holocelulose, 16,7% de lignina e 1,49% de cinzas. Em estudos realizados por Baptista *et al.* (2018), foram apresentadas quantidades de mesma ordem, sendo 63,88% de holocelulose, 22,92% de lignina e 6,05% de extrativos. Vale ressaltar que variações nestas quantidades podem ser observadas devido a espécie 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 (NEVES, 2019).

Devido ao alto teor de holocelulose, e por apresentar baixo teor de lignina, quando comparado a outros resíduos lignocelulósicos, o sabugo de milho apresenta potencial para ser empregado como matéria-prima em processos de obtenção de biocombustíveis e de outros produtos com valor agregado, como bioetanol, ácidos orgânicos, xilitol, furfural, hidroximetilfurfural (HMF), entre outros (BAPTISTA, *et al.*, 2018; CHIRAT, 2017, LI *et al.*, 2018).

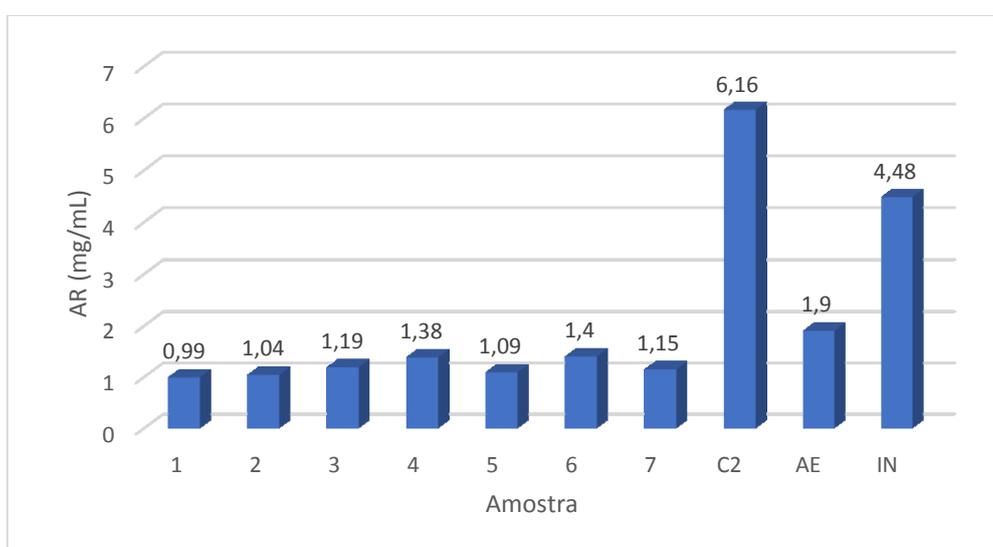
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO

Após as etapas de processamento da biomassa e ativação ácida da argila, foram realizados os testes de pré-tratamento. Para esta etapa, realizou-se a avaliação da possibilidade da argila ativada em conjunto com o sal apresentarem atividade catalítica. Para identificar a

quantidade de açúcares no meio reacional, provenientes da solubilização da fração holocelulose, utilizou-se o método da determinação de açúcares redutores (AR) por DNS (ácido 3,5-dinitro salicílico), um método preciso e específico, que se baseia na redução do ácido 3,5 dinitro salicílico a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, utilizado por Silva (2020) e Neves (2019).

No Gráfico 1 estão contidos os teores de açúcares redutores observados para o sabugo antes e após a etapa de pré-tratamento. A numeração de 1 a 7, refere-se aos ensaios do planejamento fatorial. O controle C2, refere-se a amostra que foi submetida ao pré-tratamento na ausência dos catalisadores. O material caracterizado após a ampliação de escala está indicado pelas letras AE e o material *in natura*, pelas letras IN.

Gráfico 1 - Teores de AR das amostras obtidos após a realização dos experimentos.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Ao avaliar o Gráfico 1 é possível observar que o sabugo *in natura*, apresentou teor de AR de $4,48 \text{ mg.mL}^{-1}$, sendo observado que após a utilização dos catalisadores essa quantidade variou entre $0,99$ e $1,4 \text{ mg.mL}^{-1}$, o que representa redução de até 78%. Com isso, verifica-se que a utilização dos catalisadores pode não ter sido eficiente no ataque às frações celulose e hemicelulose. Entretanto, essa redução no teor de AR pode ter ocorrido pela degradação deles, devido as condições operacionais e a possível atividade catalítica do sal em conjunto com a argila ativada, para essa reação. Hamersk (2009) indicou que este comportamento, de degradação dos açúcares, é esperado para condições de meio alcalino que favorecem a degradação dos monossacarídeos, gerando produtos que podem ser divididos em dois grupos, de acordo com o número de átomos de carbono. A maior parte dos monossacarídeos é

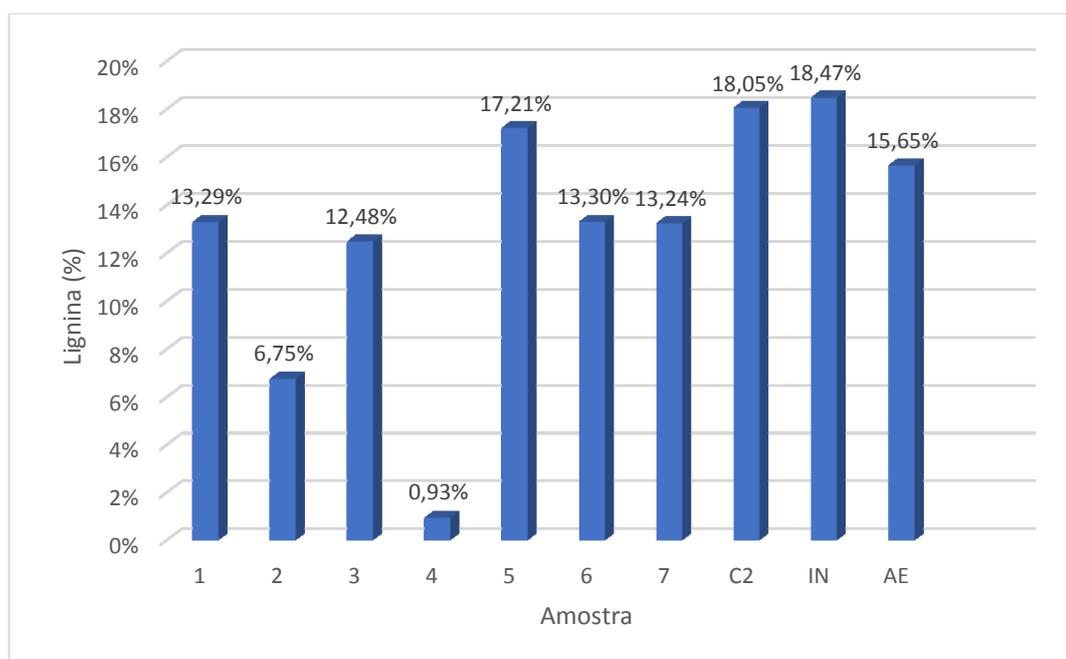
convertida em ácidos carboxílicos com no máximo seis carbonos (ácido láctico, acético, fórmico, oxálico).

Observa-se, também, que no controle 2, em que não havia a presença de catalisadores, gerou-se um aumento da quantidade de açúcares, indicando que o sal em conjunto com a argila, podem ter auxiliado na degradação dos açúcares presentes nas amostras submetidas ao pré-tratamento. O aumento do teor de açúcares na ausência dos catalisadores ocorre pelo tempo de reação e temperatura aplicados, mostrando que essas condições permitem promover a acessibilidade a parte da hemicelulose, havendo uma indicação do favorecimento da solubilização dos constituintes do sabugo, gerando maiores quantidades de açúcares no produto líquido. Porém, é importante destacar que, 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, segundo os estudos de Neves (2019). O mesmo comportamento visto nos experimentos do planejamento observa-se na ampliação de escala, ou seja, o processo reativo ocorreu da mesma forma, em uma escala maior, nas condições do ponto central.

A quantidade de AR no líquido remanescente está relacionada com a eficiência do pré-tratamento, pois quanto maior a quantidade liberada maior é a quantidade de hemicelulose e celulose que foram solubilizadas (SILVA, 2020). Porém, como não houve grande solubilização da holocelulose, tornou-se importante quantificar a lignina, uma vez que a utilização de sais alcalinos tem como um dos objetivos a remoção deste constituinte.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO SÓLIDO

No Gráfico 2 estão contidos os teores de lignina observados para o sabugo antes e após a etapa de pré-tratamento. A numeração de 1 a 7, refere-se aos ensaios do planejamento fatorial. O controle C2, refere-se a amostra que foi submetida ao pré-tratamento na ausência dos catalisadores. O material caracterizado após a ampliação de escala está indicado pelas letras AE e o material *in natura*, pelas letras IN.

Gráfico 2 - Teores de lignina das amostras obtidos após a realização dos experimentos.

Fonte: Dados da pesquisa.

Em relação ao teor de lignina, observa-se que para todos os ensaios do planejamento fatorial, incluindo os pontos centrais, houve a redução no teor deste componente. Para os ensaios com maior quantidade de sal, foram observadas as maiores quantidades removidas. Esse comportamento pode estar associado a ação dos catalisadores na solubilização deste constituinte. Segundo Silva (2020), baixos teores de lignina facilitam a aplicação de processos de conversão da fração holocelulósica, uma vez que a fração lignina age como barreira natural ao ataque de microrganismos

Para o controle 2, observa-se que nas mesmas condições de reação e sem a presença dos catalisadores, não houve alteração na quantidade deste constituinte, quando comparado ao material *in natura*, o que indica a atividade catalítica do sal em conjunto com a argila, para a reação de remoção de lignina.

Para o ensaio em escala ampliada, foram aplicadas as condições do ponto central, pois foram observadas as maiores quantidades de açúcares presentes no meio, nessa condição. A escolha foi realizada antes da realização da quantificação dos teores de lignina. Ao analisar os resultados, verifica-se a redução no teor de lignina, mas como foi usada a condição do ponto central, o resultado foi menor que o observado nos ensaios realizados com maior quantidade de sal, contudo condizente com as quantidades aplicadas nos ensaios 5, 6, e 7 do planejamento fatorial, realizados em escala menor. Os estudos de Cardoso (2020), aplicando o sal o carbonato de sódio ($\text{Na}_2 \text{CO}_3$) no tratamento da biomassa Y, trouxeram resultados positivos na remoção

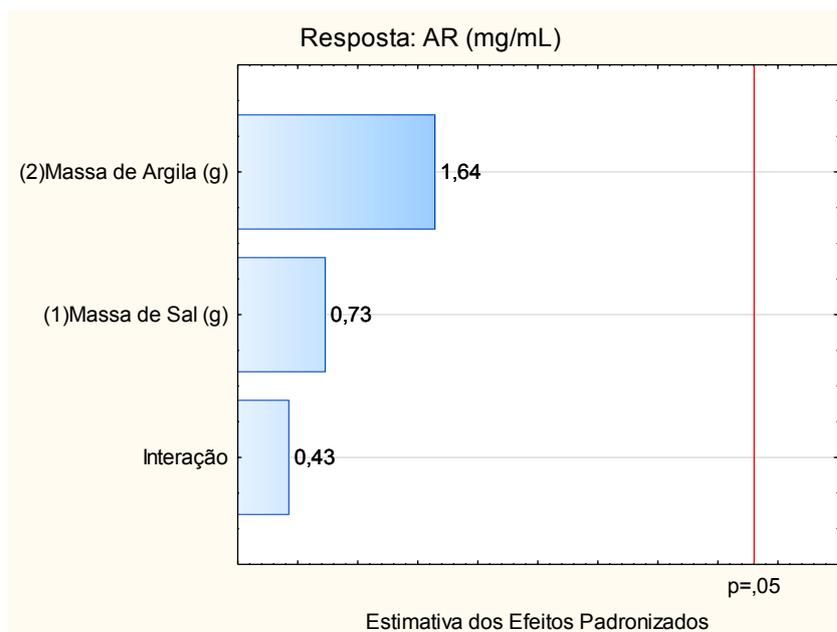
da lignina em meio alcalino, em que foi apontado que massa de lignina variou de 0,09 g a 2,95 g, um rendimento de 3 a 98 % de extração de lignina, constatando também que o tempo, a temperatura e a quantidade de solvente não variaram mostrando menores influências na recuperação, enquanto a concentração do sal alcalino utilizado foi o principal fator na recuperação de lignina.

Em seu trabalho, Silva (2019) destaca que o alto teor de açúcares redutores gerados em uma etapa de pré-tratamento favorece a aplicação da fração líquida em processos fermentativos, podendo gerar 44 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.

5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Por meio da análise estatística dos resultados, considerando-se um nível de confiança de 95%, foi possível confirmar quais fatores exerceram influência sobre as respostas, ou seja, quais foram estatisticamente significativos. Para facilitar a compreensão desta influência, identificando quais fatores são mais importantes, foram construídos os diagramas de Pareto para as duas culturas aplicadas e parâmetros avaliados. Segundo Silva Júnior *et al.*, (2020), o gráfico de Pareto expõe visualmente a influência entre a variável dependente e a variável independente a partir de sua significância e regressão. A relevância do efeito é representada por meio de barras dispostas horizontalmente e sua significância estatística é representada por uma linha perpendicular às barras quando o nível de confiança é de 95% ($p = 0,05$).

No Gráfico 3 encontra-se o diagrama de Pareto obtido a partir dos resultados obtidos na utilização do planejamento fatorial avaliando a influência das variáveis independentes sobre o teor de açúcares redutores.

Gráfico 3 - Pareto de Efeitos Padronizados para a quantidade de AR.

Fonte: Dados da pesquisa.

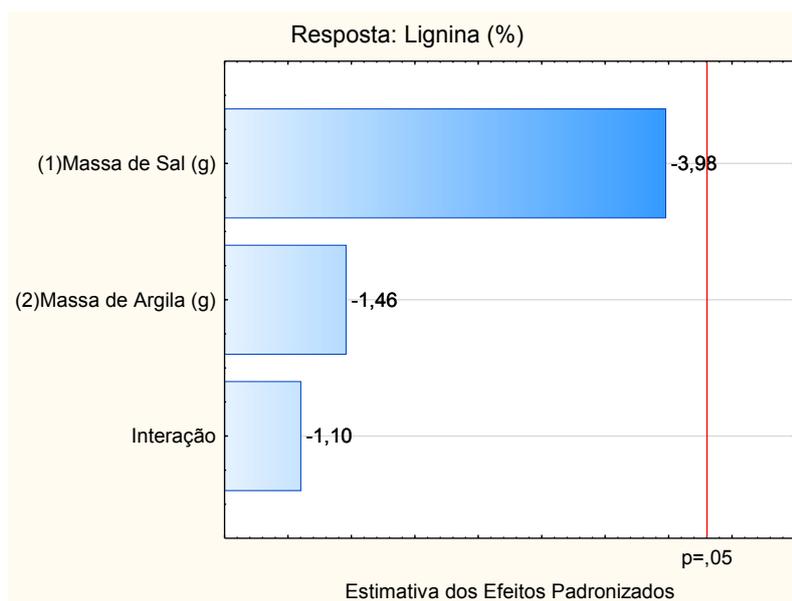
Avaliando o Gráfico 3, verifica-se que não há a influência de nenhum dos fatores e nem da interação entre esses sobre a quantidade de AR gerada. Para todas as variáveis, mesmo não havendo a significância estatística, os efeitos foram positivos, ou seja, quanto maiores as quantidades de sal e de argila aplicadas, maior seria o teor de AR no meio reacional. Por não haver significância estatística do efeito dos fatores, há a indicação de que ao aplicar o pré-tratamento usando os catalisadores de forma conjunta, qualquer uma das quantidades testadas pode ser aplicada, pois os resultados serão praticamente iguais. Esse foi o comportamento verificado na Fotografia 1, em que foram apresentados os resultados referentes a essa variável. Com isso, caso seja necessário obter melhores resultados quanto a solubilização da fração hemicelulose e ataque a estrutura cristalina da celulose, pode-se realizar novos testes, aplicando quantidades diferentes de catalisador, maiores tempos de reação ou temperatura, além da possibilidade de realizar as reações com o sal e posteriormente com a argila, sendo o pré-tratamento conduzido de forma sequencial.

Nunes (2015), realizou o pré-tratamento químico do bagaço de cana de forma sequencial, sendo aplicados como catalisadores soluções de hidróxido de sódio a 4% e de ácido sulfúrico a 3%, respectivamente, para tempos de 1 hora e 120 °C. Os resultados foram a redução de 40% no teor de lignina e de 43% no teor de hemicelulose, com relação a porcentagem inicial desses componentes. Nessas condições foram conseguidas também 75,88% e 77,38% de solubilização de lignina e hemicelulose, respectivamente, com relação a massa do constituinte

presente no bagaço *in natura*. Com isso, é possível afirmar que a utilização do ácido sulfúrico e do hidróxido de sódio, de forma sequencial, auxiliaram na solubilização da hemicelulose e tiveram importante papel na deslignificação do bagaço de cana.

No Gráfico 4 encontra-se o diagrama de Pareto obtido a partir dos resultados obtidos na utilização do planejamento fatorial avaliando a influência das variáveis independentes sobre o teor de lignina.

Gráfico 4 - Pareto de Efeitos Padronizados para a quantidade de lignina.



Fonte: Dados da pesquisa.

Avaliando o Gráfico 4, verifica-se que não há a influência de nenhum dos fatores e nem da interação entre esses sobre a quantidade de lignina presente no sabugo pré-tratado. Para todas as variáveis, mesmo não havendo a significância estatística, os efeitos foram negativos, ou seja, quanto maiores as quantidades de sal e de argila aplicadas, menor seria o teor de lignina no sabugo, após a reação. Por não haver significância estatística do efeito dos fatores, há a indicação de que ao aplicar o pré-tratamento usando os catalisadores de forma conjunta, qualquer uma das quantidades testadas pode ser aplicada, pois os resultados serão praticamente iguais. Esse não foi o comportamento verificado no gráfico 2, onde foram apresentados os resultados referentes a essa variável. Foi observado que, se o objetivo for a remoção de lignina, os melhores resultados podem ser obtidos ao aplicar as maiores quantidades de sal e de argila.

6 CONCLUSÃO

Após o desenvolvimento de todas as etapas propostas, foi possível concluir que a o sal carbonato de sódio em conjunto com a argila bentonita acidificada não apresentaram atividade catalítica para a reação de obtenção de açúcares redutores, o que pode ter ocorrido devido a degradação dos mesmos pelas condições operacionais, além da não solubilização das frações celulose e hemicelulose.

Verificou-se que os teores de lignina, incluindo nos pontos centrais, sofreram redução, sendo que para os ensaios com maior quantidade de sal foram observadas as maiores remoções, o que indica a eficiência dos catalisadores para reação de solubilização deste componente, nas condições estudadas. Os resultados para escala ampliada foram condizentes com os realizados em escala menor.

Poe meio da análise estatística dos resultados, com um nível de confiança de 95%, foi possível confirmar que não há a influência de nenhum dos fatores, e nem da interação entre esses, sobre a quantidade de AR gerada. E que os efeitos foram positivos, ou seja, a quantidade de AR presente no meio foi diretamente proporcional as quantidades de argila e de sal aplicadas. Para o teor de lignina, constatou-se que para todas as variáveis os efeitos não foram significativos, sendo negativos, ou seja, quanto maiores as quantidades de sal e de argila aplicadas, menor seria o teor de lignina no sabugo, após a reação.

REFERÊNCIAS

- ALLOTTE, F. F. **Indicador de preço para valoração da biomassa a partir da geração de vapor no estado de São Paulo**. Doutorado, 2020.
- ARANTES, A. C. C.; BIANCHI, M. L. Heteropoliácidos: Utilização na Produção de Biodiesel e Bioetanol e Reaproveitamento de Glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 959-972, 2013.
- BARROS, J. D. A. *et al.* Perspectivas no uso de energia renovável: a biomassa e sua utilização em alguns países em desenvolvimento. **Conimas**. Brasil, p. 1-9. jan. 2018.
- BORGES, A. C. P.; SILVA, M. S.; ALVES, C. T.; TORRES, E. A. Renewable energy: a contextualization of the biomass as power supply, Fortaleza, v. 10, n. 02, p. 23-36, **REDE – Revista Eletrônica do PRODEMA**. Disponível em: <http://dx.doi.org>. Acesso: 20 de Junho de 2022.
- COSTA, J. M.; LIMA, L. R. P. A. Argila bentonítica funcionalizada com potássio: caracterização e uso como catalisador para reação de transesterificação do óleo de algodão. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 1-9, Editora Cubo. nov. 2021.
- CERETTA, P. S.; SARI, J. F.; CERETTA, F. C. C. Relação entre Emissões de CO₂, Crescimento Econômico e Energia Renovável. **Desenvolvimento em Questão**, Santa Maria, v. 18, n. 50, p. 268-286. Editora Unijui , 2 jan. 2020.
- CABRAL, M. M. S. *et al.* Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. **Engevista**, Brasil, v. 19, n. 1, p. 99-108, jan. 2017.
- CAVALCANTI, C. J. S. **Simulação e otimização da produção de etanol anidro combustível**. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.
- CARDOSO, F. O. **Fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar em xilana, lignina e açúcar fermentável via processo organosolv em meio alcalino**. Biociências. Câmpus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista. Microbiologia Aplicada. Rio Claro. 2020.
- COSTA FILHO, J. D. B. **Valorização de sabugo de milho: potencial para produção de etanol de segunda geração e uso de lignina residual da hidrólise enzimática como adsorvente de corante catiônico**. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.
- CUNHA, I. F. **Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho**. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia Química., Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.
- DA COSTA, J. M.; LIMA, L. R. P. A. Argila bentonítica funcionalizada com potássio: caracterização e uso como catalisar para reação de transesterificação do óleo de algodão. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 18, p. 0-0, 2021.
- DOS SANTOS, B. F. **Modelagem usando inteligência artificial para estudar o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro. PUC-Rio. 2019.
- ELFADLY, A. M. ZEID, I. F.; YEHIA, F. Z.; ABOUELELA, M. M.; RABIE, A. M. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay. **Fuel Processing Technology**, v. 163, p. 1-7, ago. 2017.

FAUSTINO, F. C. *et al.* Evaluation of the Pyrolytic Potential of Agro-Industrial Wastes from Rice and Corn. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 11, n. 6, p. 1882-1893,. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em: <http://dx.doi.org>. Acesso: 13 de Março de 2022.

FERNANDES, D. R. *et al.* Overview of the Use of Ionic Liquids for Fractionation and Transformation of Lignocellulosic Biomass. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 6, p. 1431-1456. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em: <http://dx.doi.org>, Acesso:14 de julho de 2022 .

FREIER, L.; BRAITENBAC, E. M.; OSTER, N. K., UHDE, L. T.; CONCEIÇÃO, G. M. Produção de biomassa de plantas de cobertura do solo de inverno em sucessão com cultivo de milho silagem sobre milho silagem. **Salão do Conhecimento**, Santa Rosa, v. 2, n. 1, p. 1-5, jan. 2021.

GUARNIERI, G. P. **Potenciais novos catalisadores para produção de biodiesel: lipases fúngicas de Thermomyces lanuginosus e Rhizomucor miehei imobilizadas sobre suportes nanozeolíticos trocados com cátions lantanídeos.** 2021. 75 f. Tese (Doutorado) - Curso de Biofísica Molecular, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2021.

GALVÃO, R. O. **Aplicação de um planejamento fatorial na recuperação da liga metálica (FeSiMn) de escória empregando-se a mesa oscilatória Wilfley.** 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mineral, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

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**, 274, 49–54, 2016.

HUANG, X., DING, Y., LIAO, X., PENG, B., HE, Y., & MA, C. Microbial lipid production from enzymatic hydrolysate of corn stover pretreated by combining with biological pretreatment and alkalic salt soaking. **Industrial Crops and Products**, 124, 487–494, 2018.

HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar.** Dissertação. Mestre em Tecnologia de Alimentos. Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p. 149. 2009.

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**, 256 (February), 466–477, 2018.

KAR, Y. Catalytic cracking of pyrolytic oil by using bentonite clay for green liquid hydrocarbon fuels production. **Biomass And Bioenergy**. Iskenderun, p. 473-479. out. 2018.

LACERDA, E. H. C. **Modificação de argila bentonita com pentóxido de nióbio para remediação de efluentes têxteis.** Tese de doutorado em Química. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 100 f. Ponta Grossa. 2020.

LOPES, K; MARTINS, E. M; MIRANDA, R. L. A Potencialidade Energética da Biomassa no Brasil. **Unesc**, São Paulo, v. 1, n. 5, p. 94-106, jan. 2019.

LOPES, M. M. **Avaliação do hidrolisado hemicelulósico de sabugo de milho suplementado com proteína de farelo de soja solubilizada para a obtenção de bioetanol.** Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2015.

LEE, J.; PARK, K. Y. Impact of hydrothermal pretreatment on anaerobic digestion efficiency for lignocellulosic biomass: influence of pretreatment temperature on the formation of biomass-degrading byproducts. **Chemosphere**, v. 256, p. 127116-127151, out. 2020.

- LUCHIARI, I. C. **Imobilização de amilase comercial em pó de sabugo de milho visando à hidrólise de amido**. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2019.
- MACIEL, L. L. L. **Biomassa: Uma fonte renovável para geração de energia elétrica no Brasil**. Brasil, p. 1-9. jan. 2018.
- MORAES, V. P. **Uma revisão da literatura sobre as diferentes tecnologias empregadas para o pré-tratamento da biomassa vegetal visando à produção de etanol de segunda geração**. Monografia. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena. São Paulo. 122 p. 2018.
- MORAES, S. L. *et al.* Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Tecnologia e Informação**, [s. l], v. 1, n. 4, p. 58-73, abr. 2017
- NOVAIS, C. G. *et al.* Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual de Química**, Brasil, v. 3, n. 9, p. 1184-1215, jan. 2017.
- NEVES, J. D. S. **Avaliação da aplicação da argila bentonita como catalisador no processo de pré-tratamento do sabugo de milho**. 56 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos, Universidade Federal de Campina Grande, Sumé, 2019.
- NUNES, B. R. P. **Avaliação do uso da argila vermiculita como catalisador no processo de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar**. 2015. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.
- ORELLANA, B. B. M. A. **Utilização de resíduos de biomassa do Distrito Federal para fins energéticos**. 2019. 203 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Florestais, Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília, Brasília, 2019.
- OLIVEIRA, M. C.; BASSIN, I. D.; CAMMAROTA, M. C. Análise comparativa de métodos de pré-tratamento químico e termoquímico de biomassa algal visando à solubilização e aumento do rendimento em metano. **Ibeas - Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais**, Gramado, v. 1, n. 1, p. 1-9, maio 2021.
- PAIXÃO, M. A. S; MIRANDA, S. H. G. Um comparativo entre a política de energia renovável no Brasil e na China. **Pesquisa e Debate**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 50-84, jan. 2018.
- PEREIRA, Á. B. B. **Avaliação do pré-tratamento do sabugo de milho usando sais alcalinos e argila bentonita**. Sumé-PB. Universidade Federal de Campina Grande. 20 p. , 2019.
- PEREIRA, Á. B. B. **Desenvolvimento do pré-tratamento sequencial do sabugo de milho aplicando sal alcalino e argila bentonita acidificada**. Sumé-PB: Universidade Federal de Campina Grande, 2020. 17 p.
- PINTO, V. M. B. **Aplicação de Biogás em Células de Combustível de Carbonato Fundido: revisão Bibliográfica**. 2021. 20 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Bioenergia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2021
- QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar do Noroeste do Estado de São Paulo**. Dissertação de Mestrado Universidade Estadual Paulista. Campus de São José do Rio Preto. São José do Rio Preto. 2016.
- QING, Q. ZHOU, L. GUO, Q. HUANG, M. HE, Y. WANG, L. ZHANG, Y. A combined sodium phosphate and sodium sulphide pretreatment for enhanced enzymatic digestibility and delignification of corn stover. **Bioresource Technology** 218, 209-216, 2016 QING,

- RIBEIRO, F. *et al* Análise da variação cromática em revestimentos cerâmicos usando planejamento fatorial. **Cerâmica Industrial**, [S.L.], v. 25, n., p. 1-11, 2020. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2020.008>.
- ROMÃO, L. T. G. **Fracionamento de biomassa lignocelulósica com o uso de solventes eutéticos naturais profundos NADES**. 2021. 40 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano –IF, Goiânia, 2021.
- SANTOS, L. S. C. *et al* (2020). Produção e caracterização física e química do bioetanol a partir de resíduos de biomassa da banana *Musa acuminata*, laranja *Citrus sinensis* e maracujá *Passiflora edulis f. flavicarpa*. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, 7(16), 525-535.
- SANTOS, G. H. F. *et al*. Biomassa como energia renovável no Brasil. **Uningá Review**, Paraná, v. 29, n. 2, p. 6-13, mar. 2017.
- SANTOS, M. C. V. **Metano como forma de energia renovável**. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Porto. 2017.
- SILVA, M. R. V. *et al*. Energia eólica, solar e de biomassa: uso, perspectiva e desafios. **Biodiversidade**. Brasil, p. 137-148. jan. 2020.
- SILVA JUNIOR, I. J. **Pré-tratamento alcalino e hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar**. 2018. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Tecnólogo em Produção Sucroalcooleira, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.
- SILVA, S. P. *et al*. A importância da biomassa na matriz energética brasileira. **Pensar Acadêmico**, Manhuaçu, v. 19, n. 2, p. 557-583, set. 2021.
- SILVA, D. *et al*. Características morfológicas, melhoramento genético e densidade de plantio das culturas do sorgo e do milho: uma revisão. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 1-9, 8 mar. 2021. Research, Society and Development. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.33448>.
- SILVA, K. C. B. **Avaliação do potencial da casca de mandioca para aplicações em processos biotecnológicos**. Bacharelado em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos. Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido. Universidade Federal de Campina Grande. p.53. Sumé. 2020.
- SANTANA, J. C. **Pré-tratamento de biomassa pelo método organosolv utilizando glicerol para obtenção de açúcares redutores**. Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Sergipe. 2020.
- SANTIAGO, B. L. S.; RODRIGUES, F. A. Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: uma revisão. **The Journal Of Engineering And Exact Science**, São Paulo, v. 3, n. 7, p. 1011-1022, jan. 2017.
- SOUZA, A. A. **Síntese e aplicação de catalisadores sólidos em reações de fotodegradação do corante índigo de carmina**. 2021. 41 f. Tese (Doutorado) - Curso de Licenciatura em Química, Instituto Federal de Goiás, Inhumas, 2021.
- KLEIN, J. L. *et al*. Desempenho produtivo de híbridos de milho para a produção de silagem da planta inteira. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, Brasil, v. 17, n. 1, p. 103-110, jan. 2018.
- SEWSYNER-SUKAI, Y.; KANA, E. B. G. Optimization of a novel sequential alkalic and metal salt pretreatment for enhanced delignification and enzymatic saccharification of corn cobs. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 785-792, nov. 2017..

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

VARÃO, L. H. R. **Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas com lignina sulfonada como catalisadores heterogêneos**. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis., Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2017.

VASCONCELOS, N. M.; PINTO, G. A. S.; DE ARAGAO, F. A. S. Determinação de açúcares redutores pelo ácido 3,5-dinitrosalicílico: histórico do desenvolvimento do método e estabelecimento de um protocolo para o laboratório de bioprocessos. **Embrapa Agroindústria Tropical-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2013.