



**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**

KÁTIA CRISTINA BARBOSA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA CASCA DE MANDIOCA PARA
APLICAÇÕES EM PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS**

**SUMÉ - PB
2020**

KÁTIA CRISTINA BARBOSA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA CASCA DE MANDIOCA PARA
APLICAÇÕES EM PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS**

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 Bacharelado em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Rafael Pereira Nunes

**SUMÉ - PB
2020**

S586A Silva, Kátia Cristina Barbosa da.
Germinação *in vitro*, desenvolvimento inicial e micropropagação de *Cereus jamacaru* em meios de cultura simplificados. / Kátia Cristina Barbosa da Silva. - Sumé - PB: [s.n], 2019.

51 f.

Orientador: Prof. 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. Processos Biotecnológicos. 3. Fontes alternativas de energia. 4. Biocombustível - mandioca. 5. Casca de mandioca. I. Nunes, Bruno Rafael Pereira. II. Título.

CDU: 620.95 (043.1)

Elaboração da Ficha Catalográfica:

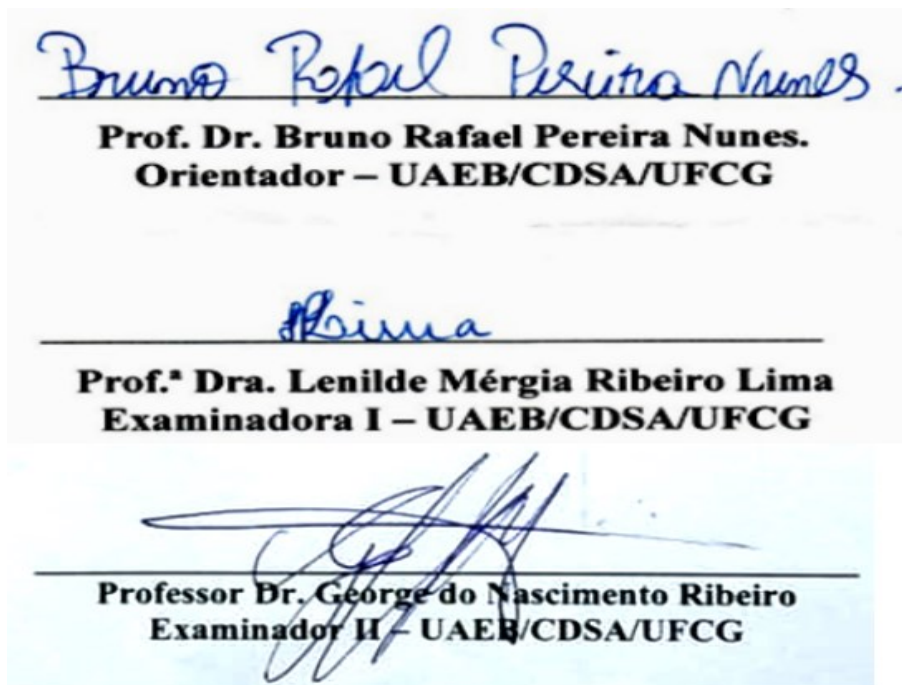
Johnny Rodrigues Barbosa
Bibliotecário-Documentalista
CRB-15/626

KÁTIA CRISTINA BARBOSA DA SILVA

**AValiação DO POTENCIAL DA CASCA DE MANDIOCA PARA
APLICAÇÕES EM PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS**

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 Bacharelado em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

BANCA EXAMINADORA:



Trabalho aprovado em: 13 de janeiro de 2020.

SUMÉ - PB

Dedicatória

*A DEUS, que me guiou,
Me protegeu e me guardou.*

*A minha mãe,
Pelo exemplo que é e sempre será.
E, que, a meus filhos, pretendo ser.*

*A cada um dos meus amigos
Que enfrentaram junto comigo*

*Cada curva desta estrada
Compartilhou cada passada*

Foi família, foi irmãos

Todos estes estarão

Num local bem alojado

Que o melhor de está formado

Foi ter vocês no coração

AGRADECIMENTOS

O principal agradecimento consagro a Deus, pela minha vida e pela paz nos momentos em que me encontrei incapaz de prosseguir. Por tudo de bom que Ele me proporcionou e vem proporcionado, fazendo com que tudo se realizasse da melhor forma possível, colocando pessoas tão especiais ao meu lado, sem as quais certamente não teria dado conta.

À minha família, representada nas figuras da minha mãe Nilda, pelo amor que me gerou e me acompanha desde sempre, a dos meus filhos Maria Izadora e João Guilherme, pelo amor com que, sem perceber, me completa e me sustenta, a cada dia.

À minha irmã Laryssa e minha sobrinha Alyce, a qual existe um amor incondicional.

À minha Tia Socorro, que é para mim como uma segunda Mãe, assim como meus primos, Carlos e Felipe considerados como meus irmãos, desde sempre caminhamos juntos.

Ao meu Prof. e orientador, Dr. Bruno Rafael, o qual merece toda admiração. Por ser professor e amigo, pelos ensinamentos em sala de aula, pela amizade, a paciência de sempre, a atenção, o cuidado, os conselhos e incentivos, a calma nos momentos mais turbulentos. Como também pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa, confiança em mim depositada, orientação, dedicação, empenho e respeito.

À Arianne Barros, pelo seu suporte, orientação, por sua paciência e ensinamentos.

A todos os docentes que acompanharam minha graduação e me ajudaram a crescer como profissional e ser humano, em especial aos que entenderam todas as vezes que precisei estar ausente, e principalmente aos professores que compreenderam todas as saídas antecipadas de cada aula, para minha bendita caminhada de 17 km para zona rural, “pegue e vá”, “você não vai colega” rsrs, por fim a todos!

Agradeço aos Laboratórios da Unidade Acadêmica de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos (UAEB), juntamente aos Laboratório de Solos (LASOL), Laboratório Química Experimental e Laboratório de Microbiologia do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (CDSA), que gentilmente cederam equipamentos e auxiliaram-me para a realização desse trabalho.

Aos técnicos Norma e Denilson pelo auxílio durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e parceiros de laboratório Davi e Luana, pela ajuda durante os experimentos, pela nossa união dentro e fora, pela companhia, conversas, que sempre serei grata por toda ajuda que me foi oferecida, sem vocês esse trabalho seria muito mais árduo.

Aos amigos que a UFCG me presenteou, vivemos momentos e situações boas e ruins que serão lembrados para sempre, particularmente a Walber, Junior, Levi, Brendo, Eliélson, Camila, Marcos, Andreza, Suenia, Luzia, Gaby, Nubiana e a minha turma de 2014.1.

Em especial às minhas amigas Virginia, Brenda, Rafa, Graça, Aline, Clarice e Marthynna, obrigada por tudo. Pela paciência, em ouvir meus inacabáveis desabafos, por partilhar todos os momentos, pelas palavras de apoio, conselhos, e por sempre acreditar em mim mesmo quando nem eu mais acreditava. É tudo recíproco!

À minha amiga e comadre Marta Raiana, pelo verdadeiro laço de irmandade, desde o ensino fundamental está presente em minha vida.

À banca examinadora pelas sugestões valiosas para o desenvolvimento deste trabalho. E agradeço a todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela concretização da minha monografia.

Enfim, a todos que torceram por mim, que de maneira direta ou indiretamente colaboraram de alguma forma para a conclusão dessa etapa.

Aqui fica minha sincera gratidão!

Aprendi que o tempo cura... Que a mágoa passa... Que a decepção não mata... Que hoje é o reflexo de ontem... Que os verdadeiros amigos permanecem... Que os falsos, graças a Deus vão embora. E que a dor fortalece. Aprendi que sonhar, não é fantasiar. Que a beleza não está no que vemos, e sim no que sentimos. E, que viver é simplesmente sensacional!

“Que não se tenha pressa, mas que não se perca tempo”

Clarice Lispector

RESUMO

Com o desenvolvimento urbano-industrial e o aumento da população, houve um crescimento significativo na demanda das matrizes energéticas. Com isso, a geração de resíduos aumentou gradativamente, associado ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo e aos materiais que são gerados ao longo da cadeia de produção agroindustrial. Neste sentido, a busca por fontes alternativas e renováveis, capazes de minimizar os impactos ambientais e diversificar a matriz energética, tem aumentado. Com isso, a biomassa lignocelulósica vem ganhando destaque por ser uma fonte renovável e abundante. Atualmente, tem-se estudado diversos tipos de pré-tratamentos para reduzir a recalcitrância da biomassa lignocelulósica com intuito de aumentar sua digestibilidade química/enzimática, para que esta possa ser utilizada na produção de etanol e/ou outros bioprodutos de valor agregado. O presente trabalho teve por objetivo a avaliação da aplicabilidade da biomassa proveniente do processamento de raízes de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) (casca), como potencial matéria-prima na geração de produtos químicos e/ou biocombustíveis, por meio de sua caracterização. Além disso, realizar uma etapa de pré-tratamento, para disponibilização de parte dos açúcares presentes na fração holocelulósica e redução da recalcitrância do material. Inicialmente, foram determinados os teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina e holocelulose (celulose + hemicelulose), além da quantidade de açúcares redutores pelo método do DNS (Ácido 3,5-Dinitrosalicílico). Posteriormente, foram realizados ensaio de pré-tratamento hidrotérmico, catalisado pela argila bentonita ativada com ácido sulfúrico. Os testes foram conduzidos em autoclave a 120 °C, com e sem catalisador. Os experimentos seguiram as condições estabelecidas em um planejamento fatorial 2² 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. A partir dos resultados, referentes à caracterização, destaca-se o resultado obtido para a holocelulose, sendo possível verificar um teor superior a 70%, sendo este considerado significativo, habilitando a biomassa como potencial matéria-prima para diversos bioprocessos, visando à obtenção de produtos com alto valor agregado. Foram observados baixos teores de umidade, lignina, cinzas e extrativos, sendo os resultados, respectivamente, 2,32%, 7,91%, 4,02% e 6,16%. Em relação à etapa de pré-tratamento, os melhores resultados foram obtidos para um tempo de 180 minutos e massa de argila de 5,0 g, sendo observados 59,33 mg.mL⁻¹ de AR, indicando que a bentonita acidificada apresenta atividade catalítica. Entretanto, a análise estatística evidenciou que, para um nível de confiança de 95%, nenhum dos fatores apresenta efeito significativo sobre a quantidade de AR gerado. Assim, verificou-se que o material estudado pode ser aplicado em bioprocessos que permitirão a obtenção de produtos químicos e de biocombustíveis com alto valor agregado, mostrando a riqueza presente em resíduos que na maioria das vezes são descartados de forma inadequada.

Palavras-chaves: Biomassa lignocelulósica. Resíduos. Bioprocessos. Pré-tratamento.

ABSTRACT

With the urban-industrial development and the increase of the population, there was a significant growth in the demand for energy sources. As a result, the generation of waste gradually increased, associated with waste in the use of inputs, losses between production and consumption and the materials that are generated along the agro-industrial production chain. In this sense, the search for alternative and renewable sources, capable of minimizing environmental impacts and diversifying the energy matrix, has increased. As a result, lignocellulosic biomass is gaining prominence for being a renewable and abundant source. Currently, several types of pre-treatments have been studied to reduce the recalcitrance of lignocellulosic biomass in order to increase its chemical / enzymatic digestibility, so that it can be used in the production of ethanol and / or other value-added bioproducts. The present study aimed to assess the applicability of biomass from the processing of cassava roots (*Manihot esculenta* Crantz) (bark), as a potential raw material in the generation of chemical and / or biofuels products, through its characterization. In addition, perform a pre-treatment step, to make part of the sugars present in the holocellulosic fraction available and reduce the recalcitrance of the material. Initially, moisture, ash, extractives, lignin and holocellulose (cellulose + hemicellulose) contents were determined, in addition to the amount of reducing sugars by the DNS method (3,5-Dinitrosalicylic acid). Subsequently, a hydrothermal pretreatment test was carried out, catalyzed by bentonite clay activated with sulfuric acid. The tests were conducted in an autoclave at 120 ° C, with and without catalyst. The experiments followed the conditions established in a 2² factorial design with three repetitions at the central point, to assess the influence of reaction time and catalyst mass on the amount of reducing sugars (AR) present in the reaction medium. From the results, referring to the characterization, the result obtained for holocellulose stands out, being possible to verify a content above 70%, which is considered significant, enabling biomass as a potential raw material for several bioprocesses, aiming to obtain products with high added value. Low levels of moisture, lignin, ash and extracts were observed, with the results being, respectively, 2.32%, 7.91%, 4.02% and 6.16%. In connection with the pre-treatment stage, the best results were obtained for a 180-minute time and a 5.0 g clay mass, with 59.33 mg.mL⁻¹ of AR being observed, indicating that acidified bentonite has activity catalytic. However, the statistical analysis showed that, for a 95% confidence level, none of the factors has a significant effect on the amount of RA generated. Thus, it was found that the studied material can be applied in bioprocesses that will allow obtaining chemicals and biofuels with high added value, showing the richness present in residues that most of the time are disposed of inappropriately.

Keywords: Lignocellulosic biomass. Waste. Bioprocesses. Pre-treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura de parede celular vegetal e corte de seção transversal de microfibrila.....	17
Figura 2	Roteiro de desconstrução da biomassa lignocelulósica.....	18
Figura 3	Estrutura química da celulose, apresentando a unidade repetitiva de celobiose entre colchetes e as extremidades redutoras e não redutoras da cadeia.....	19
Figura 4	Representação de unidades de polissacarídeos presentes na hemicelulose..	21
Figura 5	Fórmula estrutural das unidades precursoras da lignina.....	22
Figura 6	Imagem da raiz da mandioca.....	23
Figura 7	Alteração estrutural do material lignocelulósico com o pré-tratamento.....	25
Figura 8	Processamento da casca da mandioca: lavadas e cortadas (a), após a secagem (b), farinha obtida posteriormente no moinho de facas (c).....	30
Figura 9	Conjunto utilizado para determinação do teor de extrativos.....	33
Figura 10	Almofariz e pistilo utilizados na solubilização das partículas.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Matriz de planejamento fatorial com níveis codificados e reais das variáveis.....	37
Tabela 2	Composição química da argila.....	40
Tabela 3	Teores de açúcares redutores obtidos no produto líquido da reação de pré-tratamento da biomassa com a argila bentonita tratada como catalisador....	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

μm	Micrometro
μL	Microlitro
A	Alfa
β-1,4	1,4-beta-glucosidase
AL₂O₃	Óxido De Alumínio
AR	Açúcares Redutores
CaO	Óxido De Cálcio
CDSA	Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido
CO₂	Gás carbônico
DNS	Ácido - 3,5-Dinitrosalicílico
Fe₂O₃	Óxido de Ferro
H₂SO₄	Nomenclatura Ácido Sulfúrico
K₂O	Óxido De Potássio
L	Litro
LASOL	Laboratório de Solos
MA	Massa da amostra
MAU	Massa da Amostra Úmida
MF	Massa do Papel de Filtro Limpo e Seco
MFL	Massa do Papel de Filtro somada à Massa de Lignina
MgO	Óxido de Magnésio
min	Minutos
mL	Mililitro
mol/L	Concentração molar por Litro
mg.mL⁻¹	Miligramas por mililitro
MR	Massa do Recipiente
MRAC	Conjunto Recipiente/Amostra Calcinação
MRAS	Massa do Conjunto Recipiente/Amostra Seca
MRAU	Massa do Conjunto Recipiente/Amostra Úmida
MRE	Massa do Conjunto Recipiente/Extrativos
MRRS	Conjunto Recipiente/Resíduo de Solvente
Mt	Megatonelada
SST	Sólidos Solúveis Totais
SiO₂	Dióxido De Silício
TC%	Teor de Cinzas Totais
TE%	Teor de extrativos
TiO₂	Dióxido De Titânio
TLI%	Teor de Lignina Insolúvel
TU%	Teor de Umidade
v/v	Volume/volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO FERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1	BIOMASSA.....	16
3.1.1	Estrutura e composição da biomassa lignocelulósica.....	17
3.1.2	Celulose.....	19
3.1.3	Hemicelulose.....	20
3.1.4	Lignina.....	21
3.1.5	Extrativos e Cinzas.....	22
3.2	MANDIOCA.....	23
3.3	PRÉ TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.....	33
3.4	USO DE CATALISADORES.....	26
3.4.1	Argila Bentonita.....	28
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	30
4.1	PROCESSAMENTO DA BIOMASSA.....	30
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	31
4.2.1	Determinação do Teor Umidade.....	31
4.2.2	Determinação do Teor de Cinzas.....	31
4.2.3	Determinação do Teor de Extrativos.....	32
4.2.4	Determinação do Teor de Lignina.....	33
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E CRISTALOGRAFICA DA ARGILA.....	35
4.4	ATIVAÇÃO ÁCIDA DA ARGILA.....	35
4.5	PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA.....	36
4.6	TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES (AR).....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS BIOMASSA.....	38
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA.....	40
5.3	QUANTIFICAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES APÓS O PRÉ- TRATAMENTO.....	41
6	CONCLUSÃO.....	45
	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento urbano-industrial e o aumento da população, houve um crescimento significativo na demanda das matrizes energéticas disponíveis e pela geração de novos produtos, para o desenvolvimento e bem-estar dos seres humanos (ÖZKALE, 2017). Conseqüentemente, esse crescimento é acompanhado, em igual medida, pela preocupação ambiental decorrente da utilização de fontes não renováveis, evidenciada pelo grande número de acordos internacionais que abrangem o tema, envolvendo especialmente, potências do primeiro mundo e países emergentes, que buscam cada vez mais a implementação de fontes renováveis.

As fontes renováveis são aquelas em que os recursos utilizados são naturais e capazes de se regenerar. Dentre as energias alternativas renováveis, encontram-se a energia eólica, hidráulica, do mar, solar, geotérmica e a energia obtida a partir da biomassa (NASCIMENTO; ALVES, 2016).

As indústrias de processamento de matérias-primas geram uma grande quantidade de resíduos. A maioria desses resíduos, provenientes da agroindústria, tem alto valor nutricional e energético, podendo ser aplicados para geração de energia, e também como base para a síntese de uma ampla gama de produtos químicos. O Brasil gera uma quantidade significativa deste tipo de resíduo, destacando-se, dentre as várias fontes disponíveis, a biomassa lignocelulósica, consistindo principalmente em resíduos sólidos, como cascas, caroços e bagaço, advindos do processamento de várias culturas. Este tipo de material, que frequentemente é descartado sem nenhum tratamento, apresenta baixo custo e possibilidade de utilização em processos que podem gerar produtos de alto valor comercial com baixo custo de produção (CRUZ, 2011).

Nesse contexto, uma biomassa que merece ênfase é a proveniente da mandioca, por ser uma planta tuberosa, nativa do Brasil e que em seu processamento gera uma grande quantidade de resíduos. É uma cultura que recebe diferentes nomes populares de acordo com a região, como aipim e macaxeira, sendo vista como um dos principais alimentos cultivados nos países subdesenvolvidos, utilizada tanto para alimentação humana quanto para animal. No entanto, nenhum esforço tem sido realizado para controle ou gerenciamento dos resíduos resultantes do processamento deste tubérculo. A utilização econômica dos resíduos da casca do tubérculo de mandioca pode não apenas fornecer uma solução para o problema ambiental, mas também criar riqueza e melhorar as economias locais (HORSFALL JR; ABIA; SPIFF, 2006).

Para viabilizar o uso dessas matérias-primas, são necessários alguns processos de transformação. No que diz respeito à biomassa lignocelulósica, especificamente, a primeira etapa de transformação envolve procedimentos denominados pré-tratamentos, uma etapa imprescindível, tendo como objetivo provocar uma desconstrução parcial na estrutura química de ligações naturais da biomassa lignocelulósica (SOKHANSANJ, 2005), ou seja, a ruptura do complexo lignina-celulose-hemicelulose, além do aumento da porosidade e da área superficial do material, bem como o ataque a estrutura cristalina da fração celulose (NUNES, 2015). Diferentes processos com essa finalidade têm sido desenvolvidos, podendo ser classificados em químicos, físico-químicos, físicos e biológicos, além de algumas combinações entre eles. Nos últimos anos foram testados catalisadores heterogêneos, por apresentarem características interessantes como a possibilidade de reutilização e a redução na emissão de efluentes.

Dentre os materiais que podem atuar como catalisadores heterogêneos neste tipo de reação, encontram-se as argilas. Os argilominerais esmectíticos possuem propriedades tais como elevada capacidade de troca de cátions resultantes de alterações isomórficas, juntamente as suas características estruturais de facilidade de intercalação de um sem número de compostos orgânicos e inorgânicos o que pode proporcionar o alcance de produtos sob medida para muitas finalidades industriais (SILVA, 2008).

Devido à disponibilidade de grande quantidade de resíduos gerados no processamento da mandioca, justifica-se o desenvolvimento deste trabalho sob o ponto de vista da obtenção de produtos químicos com valor de mercado, por rotas que agridam menos o meio ambiente e com custos mais acessíveis. Além disso, há possibilidade de aplicar a argila bentonita, com reservas no cariri paraibano, como catalisador na etapa de pré-tratamento para obtenção destes produtos, sendo esta uma das etapas mais importantes do processo e que pode ser aperfeiçoada pela aplicação de catalisadores que gerem menos poluentes e possam ser reutilizados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi a avaliação da aplicabilidade da biomassa proveniente do processamento da mandioca como potencial matéria-prima na geração de produtos químicos e biocombustíveis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar a caracterização da biomassa, determinando os teores de lignina, umidade, extrativos e cinzas e estimar a quantidade de holocelulose.

Determinar a quantidade de açúcares redutores presentes na biomassa.

Realizar o pré-tratamento do resíduo aplicando a argila bentonita como catalisador e avaliar a quantidade de açúcares redutores gerados.

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.

Propor possíveis aplicações para o material utilizado neste estudo, visando a geração de produtos de valor agregado.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A geração de resíduos está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo e aos materiais que são gerados ao longo da cadeia de produção agroindustrial. A grande produção neste setor gera uma quantidade considerável de matéria todos os dias, que inicialmente não apresenta valor econômico evidente (SEMPREBOM, PEREIRA, 2018).

O acúmulo desse material é prejudicial ao meio ambiente e resulta na perda de materiais potencialmente valiosos. Existe uma tendência mundial para o desenvolvimento científico e tecnológico na geração de produtos “ambientalmente corretos”, dentre os quais destacam-se os advindos do reaproveitamento de biomassa. De maneira geral, os resíduos agroindustriais apresentam grande potencial para aplicação em bioprocessos, o que pode proporcionar uma redução de custos para a indústria, além de atender ao apelo a sustentabilidade, assegurada pelo aproveitamento de materiais que seriam descartados (SEMPREBOM, PEREIRA, 2018).

3.1 BIOMASSA

A biomassa pode ser definida de diferentes maneiras de acordo com o campo em que é aplicada. Na ecologia, a biomassa é definida como “Extensão da matéria viva existente em um dado ambiente, encontrada na forma de um ou mais tipos de organismos”. Do ponto de vista energético, a definição de biomassa pode ser dada como “Qualquer tipo de matéria orgânica proveniente de fontes vegetais ou animais ou, ainda, dos seus processos naturais ou artificiais de transformação” (BOYLE, 1996).

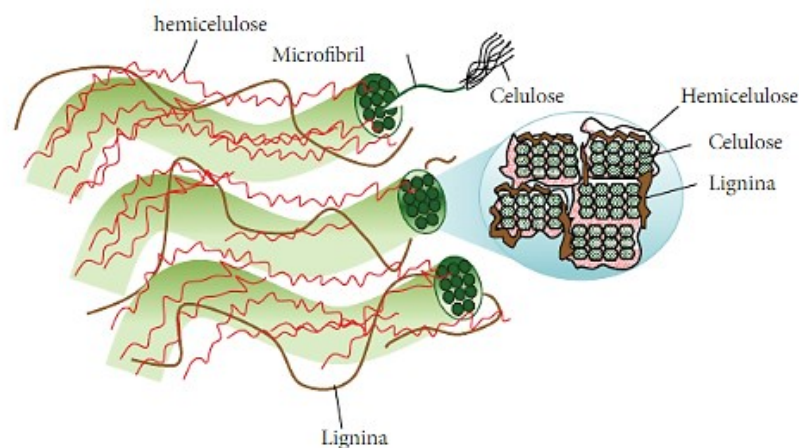
O princípio da formação da biomassa vegetal, advém da energia solar, sendo alcançada por meio do processo chamado fotossíntese, que é desempenhado pelas plantas, ativando a cadeia biológica. Através da clorocarbonização, as plantas que contêm clorofila transformam o dióxido de carbono (CO_2) e a água, a partir de produtos de baixo valor energético, em materiais orgânicos com alto teor energético que, por sua vez, servem de alimento para outros seres vivos. A biomassa através destes processos físico-químicos armazena energia solar sob a forma de carbono, de curta duração. Posteriormente, a energia armazenada no processo fotossintético pode ser transformada em calor, eletricidade ou combustível a partir de plantas, que liberam novamente o dióxido de carbono armazenado (GALINKLIN, 2009; FERNANDES, 2011).

Considerando apenas a matéria orgânica de origem vegetal, ou seja, biomassa vegetal, é possível classificá-la em natural, alimentícia, residual, e de cultivos energéticos. Dentre as biomassas residuais, destacam-se as de composição lignocelulósica (resíduos lignocelulósicos). A biomassa lignocelulósica constitui a maior fonte de carboidratos naturais do mundo, podendo ser aplicada como matéria prima em bioprocessos, visando a obtenção de uma grande variedade de produtos, destacando-se produtos químicos, que podem ser utilizados pelas indústrias farmacêutica e química, e na geração de energia e de biocombustíveis (NUNES, 2015).

3.1.1. Estrutura e composição da biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta por polímeros altamente complexos, englobando polissacarídeos, monômeros de açúcares e lignina. Esse complexo, apresenta uma morfologia interna que promove maior robustez e estabilidade hidrolítica às células vegetais, além de promover maior resistência contra ofensores (LEE, HAMID; ZAIN, 2014). Sua estrutura é organizada em lamela média, parede celular e membrana plasmática, tipicamente formada por uma rede de microfibrilas de celulose entrelaçadas por fios de hemicelulose e pectina. Os espaços vazios entre a membrana plasmática e a lamela média são preenchidos por lignina, que funciona como ligante dos componentes da parede celular (STICKLEN, 2008).

Figura 1 - Estrutura de parede celular vegetal e corte de seção transversal de microfibrila.



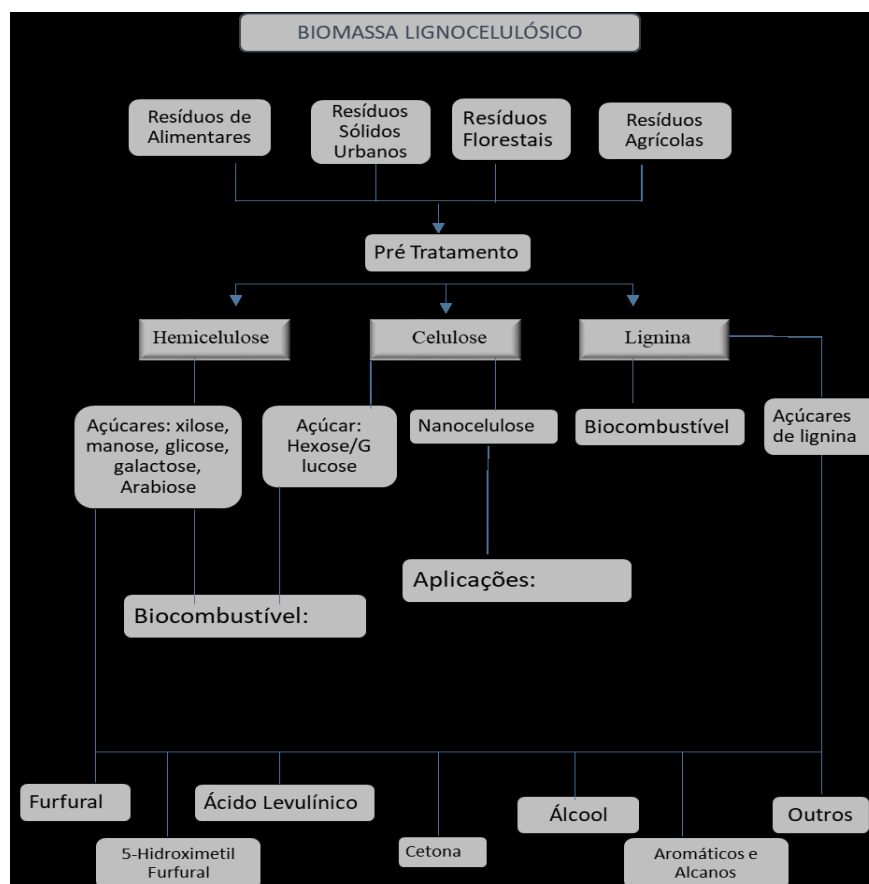
Fonte: Adaptado de (LEE, HAMID; ZAIN, 2014)

De maneira geral, os materiais lignocelulósicos são heterogêneos, duros e fibrosos, com uma parede celular resistente e recalcitrante. São compostos principalmente por lignina (10% a

30%), hemicelulose (15% a 35%) e celulose (30% a 50%), conforme apresentado na Figura 1, sendo a concentração de cada um desses elementos variável de acordo com o tipo de matéria-prima em questão, idade e estágio vegetativo. Além destes componentes são encontrados diferentes compostos inorgânicos (cinzas), pectinas, proteínas, carboidratos solúveis, terpenos e alcaloides. Conseqüentemente, essas frações poliméricas são unidas por ligações covalentes variando de acordo com fatores ambientais ou com as características vegetais (DEMÍRBAS, 2005; FRUNZO E PIROZZI, 2015).

A composição das macromoléculas estruturais torna a matéria-prima muito versátil em termos de aplicações, à medida que seja possível isolar, total ou parcialmente, cada uma dessas frações. Como pode ser observado na Figura 2, a completa desconstrução da biomassa lignocelulósica permite a geração de diversos coprodutos que podem ser reaproveitados para otimização financeira dos processos (SONG, 2014).

Figura 2 - Roteiro de desconstrução da biomassa lignocelulósica.



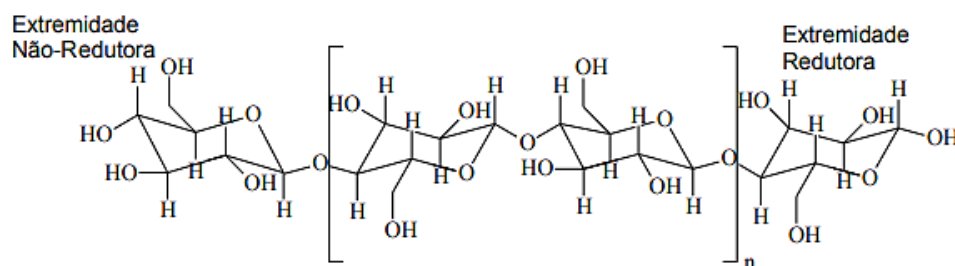
Fonte: Adaptado de (LEE, HAMID e ZAIN, 2014).

3.1.2 Celulose

A celulose é a base estrutural das células das plantas, refere-se a um homopolissacarídeo natural de forma variável, e é o polímero orgânico mais abundante no planeta, respondendo isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, sendo a maior fonte deste elemento base dos componentes orgânicos (RIBEIRO, *et al.* 2017). Com fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, disposta em uma cadeia linear e longa, onde n é o grau de polimerização que pode ser calculado pela razão entre a massa molar da celulose e a massa molar de uma unidade de glicose, (CHRISTOFOLETTI, 2010; SUN, 2016).

A sua estrutura pode ser classificada em três níveis organizacionais. O primeiro é definido pela sequência de resíduos, unidos por ligações covalentes. O segundo nível apresenta a conformação molecular, ou seja, a disposição espacial das unidades repetitivas, e caracteriza-se pelas extensões das ligações e respectivos ângulos e pelas ligações de hidrogênio intramoleculares. O terceiro nível define a associação das moléculas formando agregados com uma determinada estrutura cristalina (Figura 3) (DRIEMEIER, 2017).

Figura 3 - Estrutura química da celulose, apresentando a unidade repetitiva de celobiose entre colchetes e as extremidades redutoras e não redutoras da cadeia.



Fonte: Machado; Márcio (2016).

As regiões cristalinas e amorfas são sustentadas por ligações de hidrogênio e forças de *Van der Waals*, porém na parte amorfa há torções que alteram o arranjo ordenado da celulose. Tais estruturas estão interligadas por ligação β -1,4 entre moléculas de glicose, apresentando fibras compactas e resistentes à degradação. A rigidez estrutural e sustentabilidade das paredes celulares das plantas são asseguradas por interações entre os polissacarídeos de celulose, reforçados dentro de uma matriz de hemiceluloses e pectinas. Esse suporte estrutural é uma função importante da celulose que só é possível devido à sua extrema insolubilidade em água em condições normais (BANERJEE, 2016).

A partir dessa fração 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. Também é possível realizar a sua despolimerização que gera a glicose, aplicada na obtenção de etanol de segunda geração, ácidos orgânicos e solventes orgânicos (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Além disso, este constituinte vem sendo bastante utilizado na geração de outros produtos químicos como o ácido levulínico, tensoativos, adesivos, corantes, solventes e produtos farmacêuticos (KUMAR; SINGH; SINGH, 2008).

3.1.3 Hemicelulose

Hemicelulose ou polioses são polissacarídeos de cadeia linear e ramificada, de caráter amorfo e de peso molecular relativamente baixo. A cadeia principal da fração hemicelulósica pode consistir de unidades de um único açúcar (homopolímero) ou de dois ou mais açúcares (heteropolímero).

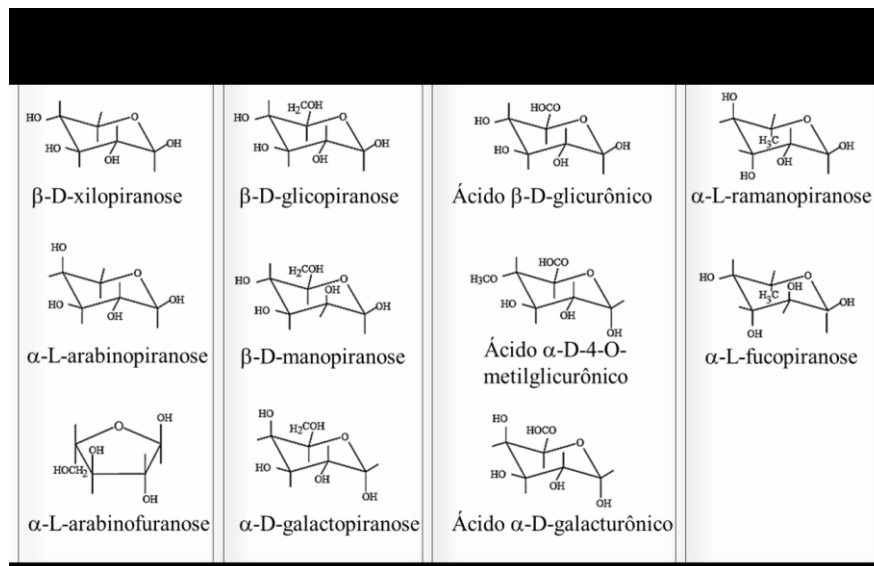
As polioses apresentam semelhança estrutural significativa com a celulose e com a lignina, permitindo interações entre elas, promovendo flexibilidade para a formação de um agregado altamente estável. Quando comparado à celulose, a hemicelulose proporciona maior acessibilidade aos ácidos utilizados no processo de hidrólise ácida e a reatividade pode ser atribuída ao caráter amorfo de sua estrutura (SANTOS, 2012). Devido a sua natureza não cristalina, as hemiceluloses são mais susceptíveis à despolimerização do que a celulose, podendo ser facilmente decompostas em monômeros, um aspecto de seu comportamento que é explorado por muitas estratégias de desconstrução, os quais podem ser direcionados a processos de bioconversão para a produção de etanol e outros produtos de valor agregado (ASHTER, 2017; BRANDT, 2013).

De acordo com Verardi (2016), as hemiceluloses geralmente são classificadas de acordo com os principais resíduos de açúcar em sua estrutura, como xilanas, mananas e glucanas. No que se refere à composição química, são macromoléculas heterogêneas constituídas de pentoses, metil pentoses, hexoses e ácidos carboxílicos (Figura 4), os quais podem ser direcionados a processos de bioconversão para a produção de etanol e outros produtos de valor agregado.

A partir da hemicelulose, é possível obter ácido levulínico, um precursor de solventes, lubrificantes, entre outros produtos químicos (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Na

fabricação de papel, antes da extração da hemicelulose presente na madeira, é possível realizar um processo de auto hidrólise, onde o hidrolisado resultante é composto de monômeros e oligômeros de açúcares, ácidos orgânicos e derivados da degradação destes açúcares, como furfural e hidroximetilfurfural, os quais podem gerar diversos produtos e apresentam inúmeras aplicações (CHIRAT, 2016).

Figura 4 - Representação de unidades de polissacarídeos presentes na hemicelulose.



Fonte: Adaptado de MARABEZI, 2009.

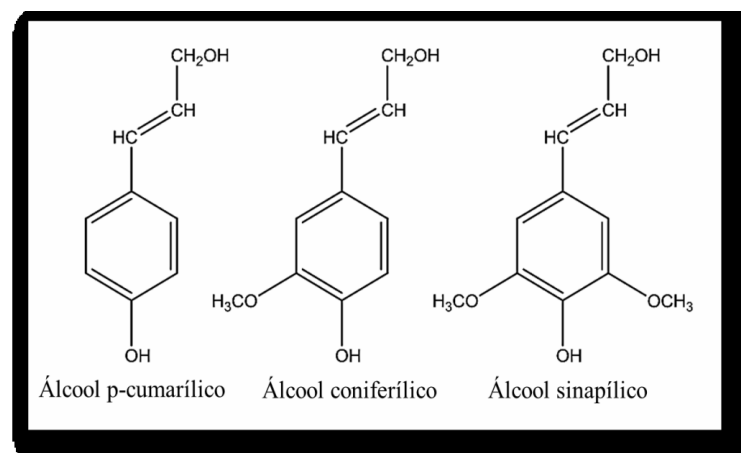
3.1.4 Lignina

A lignina é uma macromolécula fenólica de estrutura tridimensional heterogênea, de natureza aromática e muito complexa, sintetizada principalmente no tecido esclerenquimático e no xilema, que está presente na parede celular das plantas. Sua formação está, portanto, relacionada à resistência mecânica dos vegetais, à impermeabilização das células condutoras de água, nutrientes e metabólitos, e à resistência a patogenias e ataques de insetos. Fornece rigidez à parede das células, auxiliando no transporte de líquidos, nutrientes e metabólitos, além de ser uma barreira contra o ataque de microrganismos (ASHTER, 2017).

A síntese da lignina na biomassa ocorre a partir da conversão de L-fenilalanina a monolignóis primários, álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, os quais irão gerar as unidades hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), conforme apresentado na Figura 5, e estes formam a estrutura da lignina (AMARASEKARA, 2014).

A lignina não é muito aproveitada em processos de conversão da celulose porque bloqueia o acesso a este constituinte. No entanto, pode ser utilizada na produção de aditivos de cimento, antioxidantes, nano tubos de carbono, resinas, aditivos de combustíveis, lubrificantes, emulsificantes, floculantes, dispersantes, tintas, corantes e graxas (GUERRIERO, 2016). Além disso, é possível obter gomas vegetais para a produção de espessantes, adesivos, emulsificantes, estabilizantes e outros produtos químicos, como precursores de polímeros (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

Figura 5 - Fórmula estrutural das unidades precursoras da lignina.



Fonte: Adaptado de GURGEL, 2010.

3.1.5 Extrativos e Cinzas

As demais substâncias presentes no material lignocelulósico se referem a diferentes compostos químicos de baixa massa molar, divididos em material orgânico e inorgânico. Extrativos e cinzas compreendem uma variedade de substâncias químicas que não fazem parte da parede celular, porém estão presentes na biomassa lignocelulósica e são responsáveis por determinadas características das plantas como cor, cheiro, sabor, resistência natural ao apodrecimento e propriedades abrasivas (GOMES, 2019). As frações extraíveis (compostos solúveis em solventes neutros) são representadas por terpenos, resinas e fenóis, podendo incluir carboidratos de baixo peso molecular, alcaloides e lignina solúvel (SANTUCCI, 2018).

3.2 MANDIOCA

O cultivo da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é conhecido no mundo há cerca de 9 mil anos, sendo ela, considerada uma das culturas mais antigas do continente sul-americano, popular entre os povos pré-colombianos e assimilada pelos colonizadores portugueses, que a difundiram na África (COÊLHO, 2018).

Sua origem botânica é controversa. Uma das hipóteses mais aceita sobre a origem e a domesticação da mandioca é que a espécie teria sido utilizada por populações do sudoeste da Amazônia, sem eventos de hibridação interespecífica, como sugerem outras hipóteses, assim, é possível inferir que a espécie apresenta o Brasil como provável centro de origem e de diversidade, sendo os indígenas os responsáveis pela distribuição no continente americano e os portugueses e espanhóis em outros continentes, especialmente África e Ásia (ALVES, 2014).

A mandioca pertence à classe das dicotiledôneas, ordem *Euphorbiales*, família *Euphorbiaceae*, gênero *Manihot* e espécie *Manihot esculenta* subsp *esculenta*. É uma cultura rústica, sendo seu cultivo predominante em climas tropicais e subtropicais, e a raiz (Figura 6), a parte utilizada para consumo. Existem uma extensa variedades de mandioca, e essas espécies podem ser classificadas de acordo com a toxicidade da raiz, podendo ser considerada “brava”, que contém concentração alta de ácido cianídrico, sendo amarga e imprópria para o consumo de mesa, o que exige o processamento para transformá-la em seus derivados (farinha ou fécula) e a “mansa”, própria ao consumo humano, com pouco processamento (COÊLHO, 2018).

Figura 6 - Imagem da raiz da mandioca.



Fonte: Acervo do autor, 2019

Por ser uma grande fonte de carboidratos e betacaroteno à baixo custo, a plantação apresenta importância social expressiva em países subdesenvolvidos. O sistema produtivo da cadeia de mandioca vem se apresentando de modo diversificado no Brasil, devido a fatores culturais e econômicos, contudo, pode-se categorizar: unidade doméstica, unidade familiar (pequenas indústrias) e unidade industrial, como exemplo, a de produção da fécula e seus derivados. No Norte e Nordeste, é amplamente empregada na alimentação humana e animal. Predominam sistemas de baixa tecnologia no plantio, em solos não irrigados, habitualmente em consórcio com outras culturas de ciclo curto, como feijão e milho, em contraste com a região Centro-Sul, onde ela tem um caráter mais industrial (COELHO, 2018).

De acordo com a atualização de maio de 2019 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE, a estimativa de produção brasileira de raiz de mandioca para o ano corrente é de 19,8 milhões de toneladas, ou seja, decréscimo de 1,6% em relação ao mês anterior, cultivadas numa área de 1,5 milhão de hectares (CONAB, 2019).

A mandioca, mesmo não sendo o cultivo mais energético por unidade de área plantada, destaca-se, justamente, por ser uma planta de muitos usos, desde a alimentação humana e animal ao uso industrial. Tem se destacado no cenário econômico através da industrialização pela obtenção de diversos produtos, contudo, surge a preocupação com a geração e o descarte dos resíduos, que podem causar sérios problemas ambientais. Mesmo nas pequenas unidades fabris, conhecidas como casas de farinhas e polvilheiras, há uma geração de resíduos sólidos (casca, entrecasca e bagaço) e líquidos (manipueira e água vegetal) significativos (FIORDA, 2013).

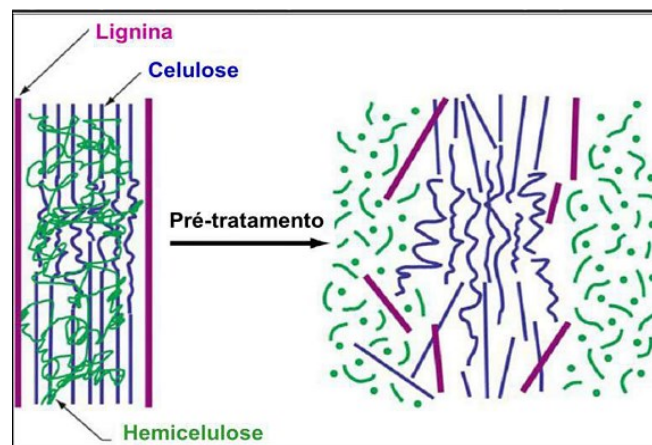
De acordo com Santos, (2009), a casca de mandioca é o resíduo sólido obtido no decorrer do início da fabricação da farinha, e pode ser dividida em casca, entrecasca e pontas de mandioca, apresentado elevado teor de umidade (85%). Quando desidratada apresenta 58,1% de amido, 3,4% de proteína bruta e 28,6% de fibra em detergente neutro. Os valores da composição química da raiz não são homogêneos e padronizados, em consequência de diferentes fatores, como níveis tecnológicos da indústria, qualidade da mão de obra, metodologia de análise, assim como das variedades de mandioca, modo de cultivo e climatologia. Dependendo da variedade de mandioca, podem conter quantidades elevadas de glicosídeos cianogênicos, além de um conteúdo de proteína mais elevado do que outras partes do tubérculo (DINI, 2014).

3.3 PRÉ TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

A relação entre os fatores estruturais reflete a complexidade da recalcitrância da biomassa lignocelulósica, barreiras essas que impedem a conversão imediata a bioprodutos de valor agregado. Sendo assim, a utilização dos diferentes componentes passíveis de serem obtidos a partir de biomassa lignocelulósica, requer a separação seletiva deles (ABUD, 2016). Isto implica na ruptura do complexo celulose-hemicelulose-lignina e na remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamento (Figura 7).

Vários métodos de pré-tratamentos têm sido propostos e desenvolvidos. A escolha do tratamento mais adequado a um processo depende do tipo de biomassa empregada e da composição dela.

Figura 7 - Alteração estrutural do material lignocelulósico com o pré-tratamento.



Fonte: Adaptado de Cardoso (2012).

Cada pré-tratamento tem suas vantagens e desvantagens, visando sempre a melhora da digestibilidade dos materiais lignocelulósicos, aumento da acessibilidade à celulose e a recuperação da hemicelulose e lignina para a produção de produtos de alto valor (SUN, 2016). O Quadro 1, exemplifica alguns dos principais tipos de pré-tratamentos empregados para o processamento de materiais lignocelulósicos.

Quadro 1 - Principais pré-tratamentos utilizados nos materiais lignocelulósicos.

TIPO DE PRÉ-TRATAMENTO	MECANISMO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
FÍSICO			
Moagem Irradiação Extrusão		Redução da cristalinidade e do grau de polimerização da celulose; Aumento da área superficial.	Elevado gasto energético; Não promove remoção de lignina
QUÍMICO			
Hidrólise Ácida	Solubilização da hemicelulose após imersão em meio ácido. Parcial modificação da Lignina	Alto rendimento de Celulose	Reagentes altamente corrosivos, requisitando equipamentos de maior custo
Hidrólise Básica	Dissolução da hemicelulose e lignina através do rompimento da parede celular vegetal, após imersão em meio básico	Elevada remoção de hemicelulose e lignina	Formação de inibidores na celulose
Oxidação úmida	Promoção de reações oxidativas e hidrolíticas com utilização de água e oxigênio	Baixa formação de inibidores; Solubilização da Lignina	Elevado custo operacional e reagentes
Organossolv	Utilização de solventes orgânicos que solubilizam a lignina e hemicelulose	Elevada solubilização de hemicelulose e lignina	Dificuldades de recuperação dos ácidos, bases e solventes;
FÍSICO-QUÍMICO			
Explosão a vapor	Aplicação de vapor a alta pressão para rompimento da parede celular, seguida de rápida descompressão	Baixo custo operacional.	Baixa degradação da hemicelulose e ruptura incompleta da lignina
Hidrotérmico	Imersão do material em água sob elevada pressão e temperatura	Ausência de reagentes Químicos	Degradação incompleta da hemicelulose
BIOLÓGICO			
Enzimático (Fungos e bactérias)	Enzimático Aplicação de agentes enzimáticos específicos para a biodegradação da lignina e hemicelulose	Baixo consumo energético; Seletividade na degradação da lignina e hemicelulose; Pré-tratamento brando, sem formação de inibidores de fermentação	Processo lento e de baixa conversão Os fungos e bactérias consomem um pouco do carboidrato disponível, reduzindo assim o rendimento dos açúcares.

Fonte: Mood, (2013); Shafiei; Kumar; Karimi (2015).

3.4 USO DE CATALISADORES

Uma alternativa a aplicação destes métodos é o desenvolvimento de novos catalisadores para a conversão direta e seletiva da biomassa. Embora as aplicações de diversos processos catalíticos apresentem-se adiantadas, faz-se necessário o aprofundamento em estudos dirigidos para o melhoramento da eficiência dos catalisadores já existentes, a fim de otimizar a

estabilidade destes. Além do mais, sempre se faz indispensável a busca pelo desenvolvimento de novos materiais que agreguem baixo custo e preservação ambiental a boa atividade catalítica (CHEN, 2018; SUGAI, 2018; VESSALLY, 2017).

Os catalisadores podem ser classificados em dois grupos, quanto à natureza físico-química como homogêneos (ácidos, básicos), ou seja, quando estão na mesma fase dos reagentes e produtos, tais espécies estão presentes como solutos num líquido reacional, ou heterogêneos (zeólitas, lipases, argilas, óxidos, sílica, alumina ou suportes orgânicos com resina, celulose e quitosana), quando os reagentes ou produtos e o catalisador estão em fases distintas (CHEN, 2018).

Catalisadores homogêneos são geralmente complexos ou compostos, moleculares ou iônicos, solúveis, possuem sítios catalíticos mais facilmente acessíveis e, assim, exibem frequentemente boa atividade catalítica. Além disso, suas estruturas e grupos funcionais podem ser facilmente alterados para resultar em quimio-, régio-, enantiosseletiva no entanto, apesar das suas muitas vantagens e de serem amplamente utilizados na indústria, os catalisadores homogêneos tem algumas desvantagens, principalmente a dificuldade em separar os produtos finais da reação, do catalisador (POLSHETTIWAR; ASEFA, 2013)

Os catalisadores heterogêneos geralmente estão na fase sólida e podem ser sintéticos ou naturais. Atualmente podem-se citar dois tipos de catalisadores que são mais aplicados, os catalisadores mássicos, os quais são constituídos por uma única fase sólida, como por exemplo os metais óxidos (GULDHE, 2017; ROSCHAT, 2018), e os catalisadores que se caracterizam pela construção em duas fases, o suporte e a fase ativa.

Diversos tipos de catalisadores ácidos heterogêneos têm sido estudados, entre eles estão os óxidos metálicos, as argilas, os materiais porosos, as resinas poliméricas e alguns complexos metálicos. Esses tipos de catalisadores proporcionam vantagens como a alta seletividade e agilidade, boa estabilidade, capacidade de ser facilmente separado do produto reacional, podem ser reutilizados, causam baixo nível de desgaste dos equipamentos industriais, proporcionam menor geração de efluentes, além de o produto obtido não necessitar de neutralização.

Os usos de argilas têm sido reportados em trabalhos científicos. Nos estudos realizados por Nunes (2015), o emprego da argila vermiculita como catalisador nos processos de hidrólise do bagaço de cana pré-tratado, aplicando temperatura de 200 °C, foram alcançados rendimentos de 38,02% em glicose, para o tempo de 1 hora, e de 80,26% em xilose, para o tempo de 2 horas de reação. Com o aumento do tempo de reação até 3 horas os rendimentos diminuíram, sendo

essa redução atribuída ao início da formação de produtos da degradação dos açúcares, principalmente da xilose.

3.4.1 Argila Bentonita

O conceito clássico de argila é um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água adquire plasticidade. Quimicamente, são materiais constituídos essencialmente por silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio, e ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles além de, matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita e outros minerais residuais cristalinos e amorfos. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μm (OLIVEIRA, 2018).

Segundo a literatura, o termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de taylorite, sugerindo em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada (OLIVEIRA, 2018).

Bentonita pode ser definida como uma rocha formada essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, e possui estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio, comuns entre as folhas, cuja fórmula geral é $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (CUTRIM, 2015). Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade.

As reservas mundiais de bentonita deixaram de ser estimadas desde 2011 pois por serem enormes, muitos países não prestam informações confiáveis sobre elas. As reservas lavráveis de bentonita do Brasil superam os 31 Milhões de toneladas estando localizadas nos estados da Paraíba, Paraná, São Paulo e Bahia. Mas, as reservas geológicas brasileiras em 2011 ultrapassaram os 110 Mt, sendo que somente no Estado da Paraíba há 14,8 Mt (CORTES, 2018). As principais jazidas de bentonita em operação estão localizadas no município de Boa

Vista – PB. As bentonitas dessa região são cálcicas e seu uso industrial exige que sejam ativadas com carbonato de sódio (barrilha), para serem transformadas em sódicas.

O interesse no uso da argila bentonita vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridam o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço, também algumas pesquisas já estudaram a possibilidade de modificação química das argilas, o que pode permitir o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural. (MIYASHIRO, 2015).

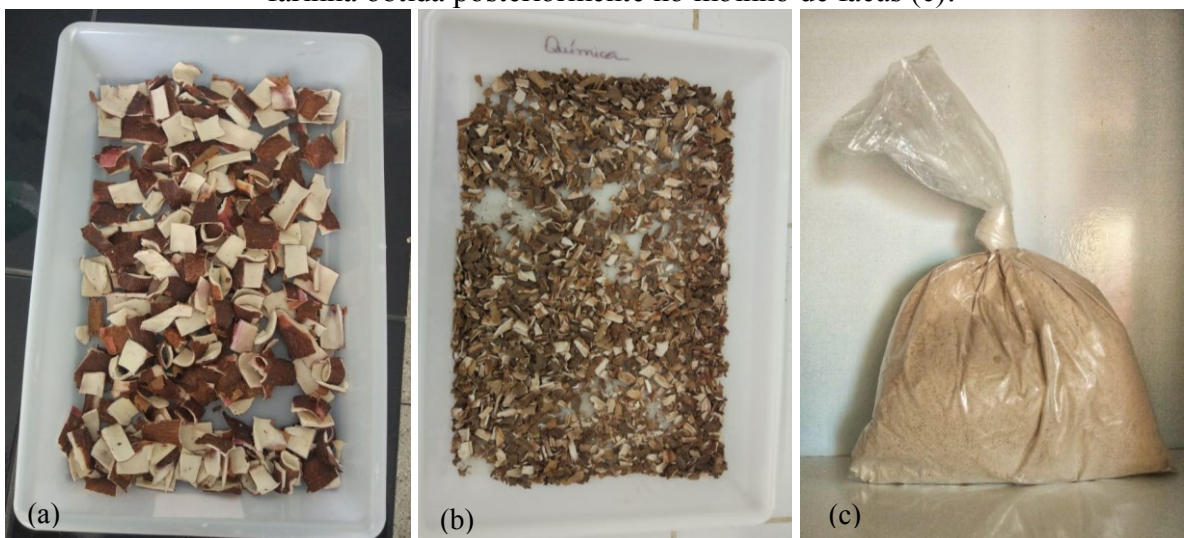
4 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas metodológicas foram realizadas nos laboratórios da Unidade Acadêmica de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos (UAEB), em parcerias com os Laboratório de Solos (LASOL) e Laboratório de Microbiologia e Laboratório Química Experimental do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (CDSA), na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Sumé-PB.

4.1 PROCESSAMENTO DA BIOMASSA

As raízes de mandioca foram cedidas por comerciantes locais. Após a coleta, foram devidamente lavadas em água corrente até a remoção dos resíduos sólidos. Posteriormente foi feita a separação do resíduo (casca) manualmente. Em seguida, cortadas para redução de seu tamanho, e submetida à secagem em estufa (Microprocessada de cultura e bactério, modelo Q316M5 SEL. AUT. 110/220), sob temperatura constante de 60°C, num período de 36 horas, para que ocorresse a remoção total de líquido dos materiais. Logo após o processo de secagem, o material foi cominuído em moinho de facas (Willey macro – Tn650/1 com peneira), visando a obtenção de uma granulometria adequada para aplicação da biomassa a etapas posteriores de conversão (Figura 8).

Figura 8 - Processamento da casca da mandioca: lavadas e cortadas (a), após a secagem (b), farinha obtida posteriormente no moinho de facas (c).



Fonte: Acervo do autor (2019).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Foram determinados os teores de umidade, cinzas, extrativos, holocelulose (celulose + hemicelulose) e lignina, de acordo com os procedimentos para análise lignocelulósica utilizados por Moraes; Rosa; Marconcini, (2010).

4.2.1 Determinação do Teor Umidade

Nesta metodologia 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 7,0 e 9,0 g de material vegetal. Com isso, o conjunto material-recipiente foi levado à estufa onde permaneceu a 105 °C, por 24 horas. Posteriormente à permanência na estufa, o conjunto foi retirado e posto em um dessecador, para resfriar a temperatura ambiente por 30 minutos. Concluído esse tempo, o conjunto foi pesado, sua massa foi registrada, e o mesmo retornou ao dessecador, 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 1:

$$TU(\%) = \frac{(MRAU - MRAS)}{MAU} \times 100\% \quad (1)$$

4.2.2 Determinação do Teor de Cinzas

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 utilizado 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⁻¹, 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 2:

$$TC(\%) = \frac{(MRAC - MR)}{MA} \times 100 \quad (2)$$

4.2.3 Determinação do Teor de Extrativos

Inicialmente, pesou-se um papel filtro previamente seco em estufa a 105 °C por 24 horas e resfriado à temperatura ambiente em dessecador, de um dia para o outro, 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 250 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 (Figura 9).

Figura 9 - Conjunto utilizado para determinação do teor de extrativos.



Fonte: Acervo do autor (2019).

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 105 °C por 24 horas. Posteriormente, este foi colocado em dessecador por uma hora para que se atingisse a temperatura ambiente, e em seguida, 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), foi possível o cálculo da determinação do teor de extrativos (TE%) em percentagem, de acordo com a Equação 3:

$$TE(\%) = \frac{(MRE - MRRS)}{MA} \times 100 \quad (3)$$

4.2.4 Determinação do Teor de Lignina

Na determinação de lignina utilizou-se em torno 1,0 g de amostra moída, na sua forma sem extrativos. O material foi colocado em um almofariz, Figura 10, onde foram adicionados 17,0 mL de ácido sulfúrico 72% (v/v), resfriado em refrigerador a 15 °C, antes do uso. Após a adição do ácido, o material foi triturado por 15 minutos cuidadosamente com o pistilo e

almofariz. Findado este procedimento, deixou-se o material em descanso por 24 horas, para o início da próxima etapa. Este procedimento foi realizado em triplicata. Decorridas as 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. 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. Acabado o tempo de refluxo, desligou-se o aquecimento e esperaram-se alguns minutos até o balão atingir a temperatura ambiente.

Figura 10 - Almofariz e pistilo utilizados na solubilização das partículas.



Fonte: Acervo do autor (2019).

Para o processo de filtração, papéis de filtro foram colocados em uma estufa a 105 °C, por 24 horas. Após isso, foram removidos com pinças e guardados em um dessecador, até o momento da utilização, quando se mediu 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 105 °C onde permaneceu por 24 horas. Após a secagem, o conjunto papel lignina foi resfriado em dessecador por 30 minutos, e mediu-se a massa do papel 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 4:

$$TLI(\%) = \left[\frac{(MFL-MF)}{MA} \times 100\% \right] - TC(\%) \quad (4)$$

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.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E CRISTALOGRÁFICA DA ARGILA

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 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 UCFG – PB, para onde foram enviadas as amostras e as solicitações para realização das análises.

A análise química semiquantitativa da amostra de bentonita foi realizada por meio 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° (2θ) e velocidade de 2,0°. min⁻¹.

4.4 ATIVAÇÃO ÁCIDA DA ARGILA

Trabalhando com sabugo de milho, Neves (2019) verificou que a argila bentonita *in natura* não apresenta atividade catalítica, na reação de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica. Assim sendo, a ativação ácida foi realizada, partindo-se de uma amostra da argila, moída e peneirada, com granulometria de 200 *mesh*. A metodologia utilizada baseou-se

nos procedimentos utilizados por Alves (2009), na ativação ácida da vermiculita. Adicionaram-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 (H₂SO₄) a 3 mol.L⁻¹. Após o tempo de processamento, o conteúdo foi filtrado a vácuo, e a argila acidificada foi lavada exaustivamente com água destilada, sendo utilizados aproximadamente 5L, e seca em estufa por 24 h a 105 °C.

4.5 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

Após 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 no meio com os resultados obtidos nas condições do planejamento fatorial. Com isso, nos testes sem catalisador, houve variação apenas dos 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 de planejamento fatorial para verificar a influência das variáveis de entrada (tempo da reação e massa de argila) sobre a composição do material. 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 2. Foram fixados os valores das variáveis temperatura, em 120 °C, volume de solução, em 300 mL, e massa de biomassa, em 10 g.

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

Ensaio	Tempo de Reação (A)		Massa de Catalisador (B)	
	Nível codificado	Nível Real	Nível codificado	Nível Real
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

4.6 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 dinitro salicílico a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, concomitantemente com a oxidação do grupo aldeído do açúcar a grupo carboxílico. Após aquecimento, a solução tornou-se avermelhada, sendo lida, no espectrofotômetro a 540 nm, conforme procedimento da Embrapa CNPAT.

As amostras a serem analisadas foram constituídas de um volume 100µL de material para um volume de 400 µL de água destilada. Em seguida, adicionaram-se 500µL 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, resfriaram-se os tubos em banho de gelo por 5 minutos. Adicionaram-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⁻¹) nas amostras, aplicou-se a Equação (5):

$$AR = * - \frac{(\text{absorbância} \times \text{fator do DNS} \times \text{fator de diluição})}{\text{volume da amostra}} \quad (5)$$

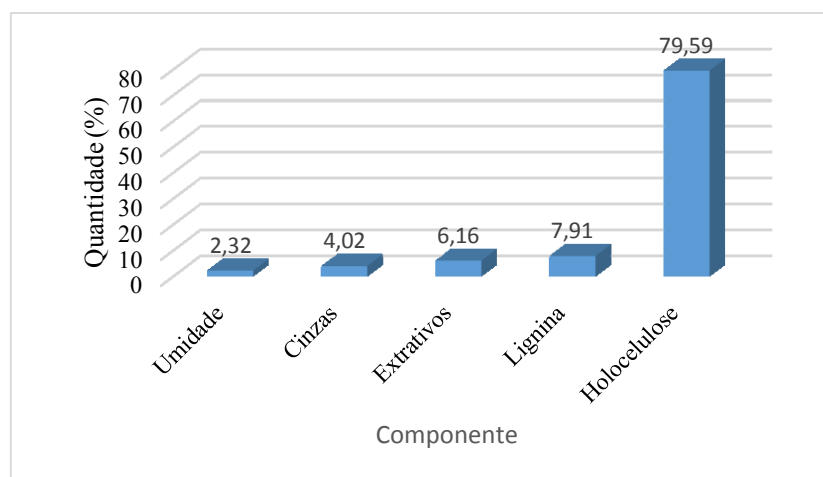
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos em três tópicos, sendo o primeiro relativo à determinação da composição da biomassa, o segundo à caracterização química e cristalográfica da argila bentonita e o terceiro à quantificação de açúcares redutores, antes e após a etapa de pré-tratamento.

5.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS BIOMASSA

Os resultados obtidos após a etapa de caracterização, encontram-se dispostos no Gráfico 1, sendo apresentados os valores médios encontrados para cada constituinte.

Gráfico 1 - Composição Lignocelulósica da casca e entrecasca da mandioca



Fonte: Dados da Pesquisa (2019)

Analisando os resultados, é possível verificar que o teor de umidade presente na casca da mandioca foi de 2,32%. Este valor foi inferior aos encontrados por Oliveira (2018) e Coutinho (2007), que observaram 14,6% e 9,78%, respectivamente. Este baixo teor de umidade foi observado devido ao processamento prévio da biomassa, que incluiu as etapas de moagem e secagem, uma vez que a segunda etapa promove a redução da quantidade de água presente na amostra. Contudo, este resultado encontra-se de acordo com a legislação brasileira que determina um valor máximo de 14% para produtos que sejam ricos em amido e que possam ser aplicados para fins alimentícios (BRASIL, 1978). Em produtos com valores acima de 15% de umidade, há a possibilidade do desenvolvimento de microrganismos, principalmente fungos, o que acarreta a perda do material, antes de sua utilização (FERNANDES, 2008).

Além disso, essas etapas de processamento podem ser vantajosas para algumas aplicações, como processos de queima que tem por finalidade a geração de energia e/ou gás, pois o poder calorífico de matérias-primas lignocelulósicas geralmente segue comportamentos inversamente proporcionais ao teor de água presente nos mesmos (SILVA, 2019).

Ao avaliar o teor de cinzas, observa-se uma quantidade de 4,02%. Este resultado, apresenta-se de acordo com os reportados nas referências consultadas. Alves (2014), avaliando o mesmo material, encontrou teor de 5,7%. Nos estudos de Carvalho (2005), caracterizando a casca e entrecasca da mandioca, os teores encontrados foram iguais a 3% e 4%, respectivamente. Segundo Hoover (2001), as proteínas e cinzas aparecem em pequena quantidade em amidos de tubérculos e não chegam a alterar suas propriedades funcionais. Além disso, visando o aproveitamento dessa biomassa em processos biotecnológicos, o baixo teor de cinzas pode ser uma vantagem, uma vez que altos teores deste componente poderiam causar problemas de corrosão em equipamentos durante o processamento (YANG, 2015).

O teor de extrativos presente na amostra foi de 6,16%, sendo este valor semelhante ao encontrado por Leite (2016), que realizou a caracterização dos subprodutos do processamento de mandioca, e observou uma quantidade de 5,5 g/100 g de amostra seca. Devido ao baixo teor deste constituinte, seu aproveitamento pode ser inviável, uma vez que os processos de isolamento podem se tornar dispendiosos.

Em relação à lignina, a casca da mandioca apresentou 7,91%. Comparando-se com resultados obtidos em estudos relacionados aos resíduos do processamento da mandioca, Moshi *et al.* (2015) observaram teores de 16 % de lignina total, enquanto Adekunle; Orsat; Raghavan, (2016), 11%. Neves (2019) realizou a caracterização do sabugo de milho e verificou uma porcentagem de lignina de aproximadamente 25%. O resultado obtido no presente trabalho pode ser considerado baixo, quando comparado com outros trabalhos e em relação a outras fontes de biomassa. Baixos teores deste componente facilitam a aplicação de processos de conversão da fração holocelulósica, uma vez que a fração lignina age como barreira natural ao ataque de microrganismos.

A quantidade de holocelulose, que corresponde às frações celulose e hemicelulose, presentes na biomassa foi bastante significativa, sendo observado 79,59%. Cabral (2016) afirma que a casca é uma camada fina de coloração marrom clara ou escura e apresenta alto teor de celulose. Conseqüentemente, essa matéria-prima apresenta potencial para aplicações em processos de hidrólise, seja ácida ou enzimática, visando a obtenção dos mais variados produtos com alto valor agregado, sejam químicos ou para fins farmacêuticos. Além disso, a geração dos

açúcares provenientes da biomassa lignocelulósica podem ser aplicados para suprir a demanda por energia limpa, uma vez que através da sacarificação da celulose em glicose, obtém-se o principal substrato para produção biológica de etanol (SILVA, 2019).

As variações encontradas nos parâmetros analisados, podem ter sido decorrentes da complexa composição química do resíduo, que sofre influência de fatores como espécie, manejo, plantio, processamento, período de colheita, as condições do clima e do solo, a realização de pré-tratamentos físicos entre outros. Contudo, observa-se que é possível aplicar diferentes etapas de processamento, visando a ruptura do complexo celulose-hemicelulose-lignina, isolando os componentes principais, e com isso obter os uma ampla variedade de bioprodutos com potencial de agregar valor a esses resíduos, gerando renda para os produtores locais.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA

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 2 - Composição química da argila.

Constituintes	Quantidade (%)
SiO₂	61,63
Al₂O₃	23,19
Fe₂O₃	7,98
MgO	3,99
CaO	1,32
TiO₂	1,17
K₂O	0,43
Outros	0,28

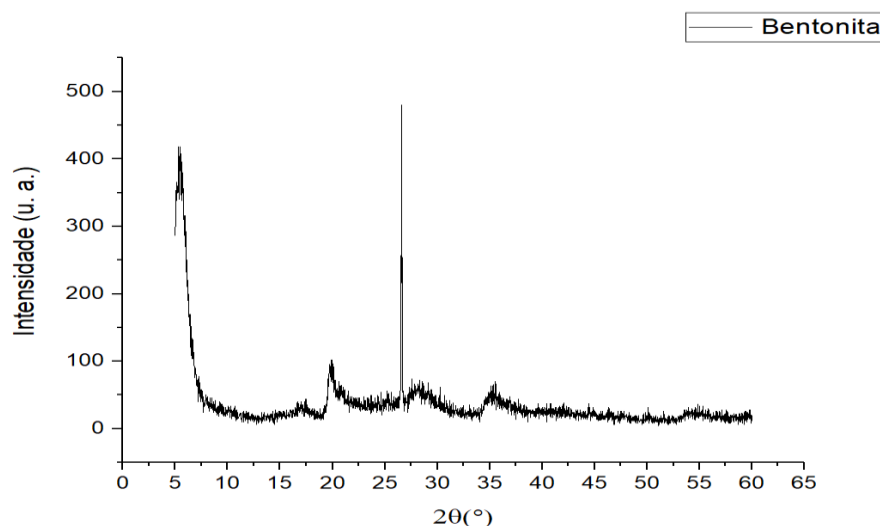
Fonte: Dados da pesquisa.

Ao analisar os resultados, presentes na Tabela 3, percebeu-se que a amostra apresentou elevados teores de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), sendo estes os principais componentes dos

minerais de argilas. Para o teor de ferro (Fe_2O_3) 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 (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 2, que demonstra que a bentonita é constituída por argilomineral esmectítico, quartzo e argilomineral caulínítico, sendo esta característica observada também em estudos realizados por Brito, (2016) e Duarte-Neto, Menezes e Neves, (2014).

Gráfico 2 - Difratograma de raio X da amostra estudada.

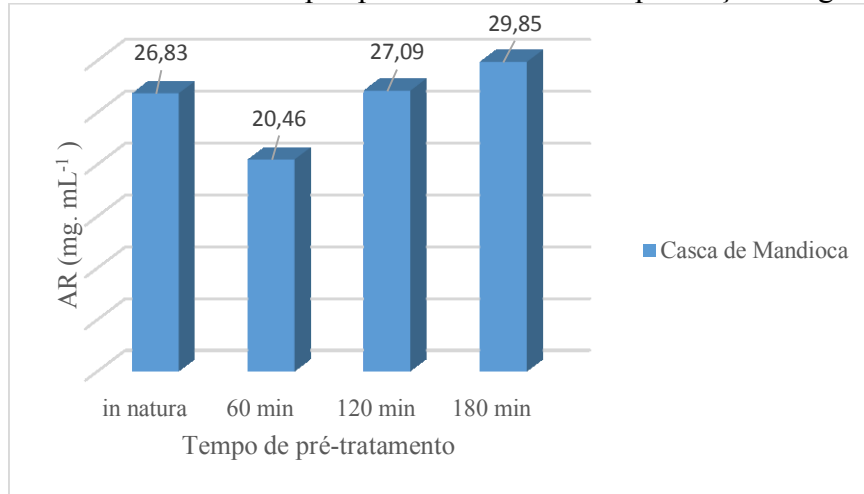


Fonte: Dados da pesquisa.

5.3 QUANTIFICAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES APÓS O PRÉ-TRATAMENTO

No Gráfico 2, estão contidos os teores de açúcares redutores, observados para a casca da mandioca nas condições de tempo, volume reacional e massa de biomassa estabelecidos no planejamento fatorial aplicado ao pré-tratamento, sem a presença da argila, para os tempos de 60, 120 e 180 min, respectivamente. Os resultados obtidos nesta etapa foram utilizados para uma posterior comparação com as quantidades de açúcares redutores gerados nas condições estabelecidas para reação na presença de argila.

Gráfico 3 - Teores de açúcares redutores determinados pelo método do DNS para casca de mandioca *in natura* e após pré-tratamento sem a presença da argila.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

Ao término desta etapa, foi possível observar, através dos resultados obtidos, que a concentração de açúcares redutores liberados no meio reacional apresentou pequena variação, sendo a maior concentração encontrada no ensaio realizado no tempo de 180 min, correspondendo a 29,85 (mg.mL⁻¹). Este leve aumento na concentração de açúcares, ocorre pois o pré-tratamento da biomassa elevando a temperatura, na presença apenas de água, no qual 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).

Contudo, o pequeno teor de açúcares redutores observados pode ser explicado pelo fato da temperatura utilizada no pré-tratamento ter sido de apenas 120 °C.

Após a acidificação da argila, as condições para realização dos experimentos foram as estabelecidas na Tabela 3.

Ao avaliar os resultados dispostos na Tabela 4, verifica-se que o produto líquido da reação de pré-tratamento apresentou quantidades de açúcares redutores superiores aos que foram obtidos nas condições aplicadas anteriormente, o que evidencia a ação catalítica da argila tratada com ácido. A quantidade de açúcares redutores (AR) no líquido remanescente está relacionada com a eficiência do pré-tratamento, pois quanto maior a quantidade de AR liberada mais pré tratada está a matéria prima.

Tabela 3 - Teores de açúcares redutores obtidos no produto líquido da reação de pré-tratamento da biomassa com a argila bentonita tratada como catalisador.

Ensaio	Tempo de Reação (A)	Massa de Catalisador (B)	Açúcares Redutores (mg.mL ⁻¹)
1	60 min	1,0 g	27,84
2	180 min	1,0 g	52,39
3	60 min	5,0 g	56,36
4	180 min	5,0 g	59,33
5	120 min	3,0 g	57,04
6	120 min	3,0 g	47,42
7	120 min	3,0 g	58,55

Fonte: Dados da pesquisa (2019)

A condição experimental com maior liberação de açúcares redutores foi a do ensaio 4, sendo gerados 59,33 (mg.mL⁻¹) de AR. Em estudo realizado por Neves (2019), aplicando a mesma argila como catalisador, na reação de pré-tratamento do sabugo de milho, foram alcançados 143,20 mg.mL⁻¹ de AR, sendo este resultado muito superior ao alcançado no presente trabalho. A caracterização do material permitiu quantificar os teores de umidade, cinzas, extrativos e lignina. Entretanto, a fração restante foi quantificada como holocelulose, considerando-se a casca da mandioca como um resíduo lignocelulósico. Contudo, durante a coleta e processamento, pequenas frações da entrecasca e da própria raiz podem ter sido coletadas juntamente com a casca. Com isso, a porcentagem de 79,59%, que foi quantificada, por diferença, como sendo a fração holocelulósica, pode conter grandes quantidades de amido, um polissacarídeo que pode ser convertido em açúcares por meio de um processo enzimático.

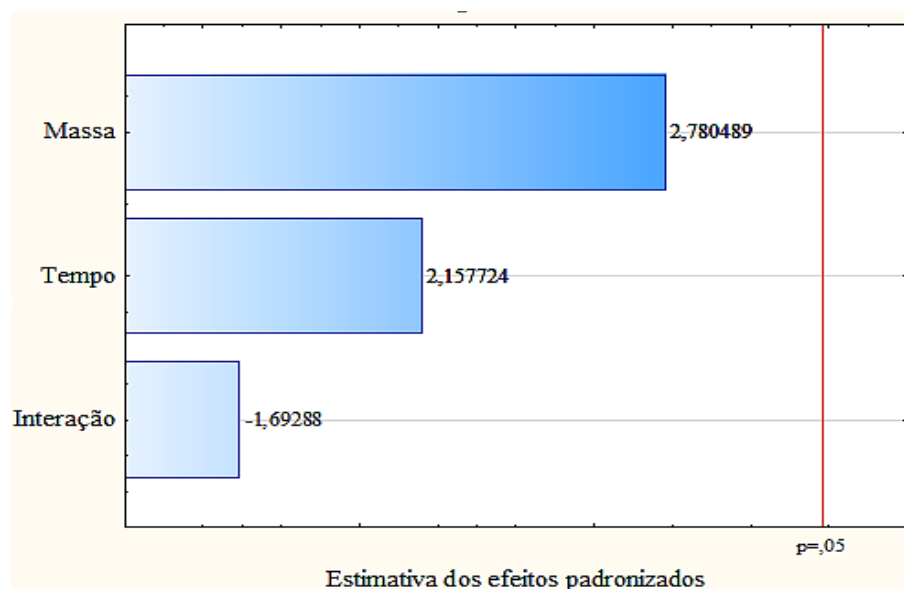
Em estudo realizado por Moshi (2015), resíduos das cascas de mandioca foram caracterizados, visando uma posterior fermentação, e apresentaram os seguintes percentuais por componente, 11% em celulose, 8,1% em proteína bruta, 40% em amido residual, 16% em lignina e ainda 40 ppm de cianeto de hidrogênio. Conseqüentemente, a caracterização deste material quanto ao teor de amido residual torna-se importante, pois elevadas quantidades deste polissacarídeo, permite a aplicação da casca da mandioca em processos de hidrólise, visando a liberação de grandes quantidades de açúcares no meio reacional e podem gerar resultados indesejados em etapas de pré-tratamento hidrotérmico.

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

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

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

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



Fonte: Dados da pesquisa.

Conforme pode ser observado no Gráfico 4, nenhum dos fatores apresentaram efeito estatisticamente significativos sobre a resposta, ou seja, independentemente do tempo de reação e da massa de argila utilizada, a quantidade de açúcares presentes no meio reacional pode ser considerada, com 95% de confiança, igual. Neste sentido, é possível realizar testes de confirmação e a otimização de processo, visando a obtenção dos melhores resultados, aplicando uma menor quantidade de catalisador, por um tempo menos prolongado.

6 CONCLUSÃO

A biomassa apresentada neste trabalho, apresentam um grande potencial para utilização, transformando-se em etanol de segunda geração, como também para síntese de novos produtos de valor agregado. A utilização da casca da mandioca para a fabricação desses produtos contribuiria principalmente melhorando a distribuição de renda para nas regiões de baixa densidade populacional, o que contribuiria para o desenvolvimento desta cultura em regiões de solos com pouca produtividade, mostrando a riqueza presente em resíduos que na maioria das vezes são descartados de forma inadequada.

Constatou-se que o pré-tratamento aplicando a argila ativada provocou alterações na estrutura da biomassa, uma vez que, aplicando este material como catalisador, foram alcançados valores de açúcares redutores superiores aos observados em sua ausência, comprovando a atividade catalítica da bentonita tratada com ácido nesta etapa e que a mesma não foi mais efetiva, provavelmente devido a presença de amido residual na casca de mandioca aplicada.

A análise estatística dos dados comprovaram que o tempo de reação e a massa de argila não provocam efeito sobre a quantidade de açúcares redutores gerado, entretanto, 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, observou-se o maior aumento dos níveis de açúcares redutores no meio.

REFERÊNCIAS

- ABUD, Yuri Komastu Damas. **Análise dos fatores recalcitrantes da biomassa lignocelulósica da cana-de-açúcar**. 2016. Dissertação (Mestre) - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. [S. l.], 2016. Disponível em: http://bom.org.br:8080/jspui/bitstream/2050011876/1026/1/2016_Abud.pdf. Acesso em: 22 nov. 2019.
- ADEKUNLE, ADEMOLA; ORSAT, VALERIE; RAGHAVAN, VIJAYA. Lignocellulosic bioethanol: A review and design conceptualization study of production from cassava peels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Canadá, 64, p. 518–530, 26 jul. 2016.
- ALVES, DARLINE ALBUQUERQUE DE HOLANDA. **Avaliação do Potencial Energético de Resíduos de Produção Agrícola Proveniente da Mandioca e do Milho**. 2014. Dissertação - Universidade Federal de Alagoas, Maceió - AL, 2014.
- ALVES, A. P. 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.
- ASHTER, S. A. **Technology and Applications of Polymers Derived from Biomass**, 2017.
- BRANDT, AGNIESZKA, GRÄSVIK JOHN; HALLETT JASON P.; WELTON, TOM. Deconstruction Of Lignocellulosic Biomass With Ionic Liquids. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/gc/c2gc36364>.
- BRASIL. Resolução 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. aprova as normas técnicas especiais, do Estado de São Paulo, revistas pelo CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas), para todo território brasileiro. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 1978.
- 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.
- BOYLE, GODFREY. **Renewable Energy: Power For A Sustainable Future**. Oxford University Press, 1996.
- CABRAL, ÁGATA SILVA. **Tratamentos ácidos de hidrólise e avaliação de parâmetros na produção de etanol celulósico utilizando resíduos de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*)**. 2016. Dissertação (Mestre) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto/SP, 2016.
- CARVALHO, J. O. M. **Subprodutos da mandioca - composição dos resíduos sólidos**. Porto Velho: Embrapa Rondônia, 2005. Disponível: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/24804/1/folder-mandioca.pdf>.

CARDOSO, WILTON; SANTOS, FERNANDO; MOTA, CECÍLIA; TARDIN, FLAVIO; RESENDE, SEBASTIÃO; QUEIROZ, JOSÉ. **Pré-tratamentos de biomassa para produção de etanol de segunda geração**. 64-78. 2012.

CHIRAT, C. **Use Of Vegetal Biomass For Biofuels And Bioenergy. Competition With The Production Of Bioproducts And Materials**. Demain L'énergie – Séminaire Daniel-Dautreppe, Grenoble, France, 2016.

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.

COÊLHO, JACKSON DANTAS. Produção De Mandioca – Raiz, Farinha E Fécula. **Caderno Setorial ETEN**. ed. 44, 1 set. 2018. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/documents/80223/4049480/44_Mandioca.pdf/08b8f0c3-b88b-4d40-d5ec-4e2620bdcddde. Acesso em: 9 out. 2019.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento (2019) **Mandioca - Análise Mensal - Maio/2019**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-mandioca>.

COUTINHO, ANA PAULA CERINO **Produção e caracterização de maltodextrinas a partir de amidos de mandioca e batata-doce**. 2007. 137 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2007.

CRUZ, E. A. Produção de alfa-amilase por *Aspergillus Niger* em resíduos de cascas de mandioca. **Revista Unopar Científica Ciências Biológicas e de Saúde**, v.13, n. 4, p. 245-249, 2011.

CUTRIM, A. A.; MARTÍN-CORTÉS, G. R., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Bentonitas Da Paraíba**. Editora interciência. 2015. Rio de Janeiro. P. 200.

DEMÍRBAS, AYHAN. **Bioetanol a partir de materiais celulósicos: Um combustível renovável para motores a partir de biomassa, fontes de energia**. Energy Source 27: 4, 327-337. 2005.

DINI, C.; DOPORTO, M. C.; VIÑA, S. Z.; GARCIA, M. A. Cassava flour and starch as differentiated ingredients for gluten free products. **Nova Science Publishers**. p. 27, 2014.

DRIEMEIER, CARLOS. Nanostructure Of Lignocellulose And Its Importance For Biomass Conversion Into Chemicals And Biofuels. In: BUCKERIDGE, M. S.; DE SOUZA, A. P. **Advances Of Basic Science For Second Generation Bioethanol From Sugarcane**. New York: Springer, 2017. Cap. 3, p. 21-38.

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.

FERNANDES A. F. **Efeito da substituição parcial da farinha de trigo por farinha de casca de batata (*Solanum Tuberosum Lineu*)**. Cienc. Tecnol. Aliment. v.28 (Supl.), p. 56-65, 2008.

FERNANDES, D. M.; SUZUKI, A. B. P.; VIEIRA, A. C.; ARAÚJO, I.R.C.; CONSTANZI, R. N. Biomassa como fonte alternativa de energia. **Revista da madeira**. Ed. 129. Novembro 2011.

FIORDA, F. A., SOARES JUNIOR, M. S., SILVA, F.; SOUTO, L. R. F.; GROSSMANN, M. V. E. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária tropical**, Goiânia, v. 43, n. 4, p. 408-416, out/dez. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/pat/v43n4/05.pdf>.

FRUNZO, L.P.G. D'ANTONIO G.E.M.F.L., PIROZZI, F. **Thermal Pretreatment Of Olive Mill Wastewater For Efficient Methane Production: Control Of Aromatic Substances Degradation By Monitoring Cyclohexane Carboxylic Acid**. *Environ. Technol.* 2015. 36, 1785–1794.

GALINKLIN, M.; BLEY JUNIOR, C.; LIBÂNIO, J. C.; OLIVEIRA, M. M. **Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas socioeconômicas e ambientais**. Foz do Iguaçu/Brasília: Itaipu Binacional, Organização das nações Unidas para Agricultura e alimentação. Technopolitik Editora, 2009. 140p.

GOMES, MICHELLE GARCIA. **Produção de biogás a partir de bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento com ácido cítrico diluído**. 2019. Uberlândia. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/27087/1/Produ%C3%A7%C3%A3o%20Biog%C3%A1s%20Baga%C3%A7o%20.pdf>. Acesso em: 02 de nov. de 2019.

GUILLERMO Ruperto Martin Cortes, Fábio José Esper; Mauricio Carrara; Janice Maria Zacharias. **Bentonitas Do Brasil, Características e Usos**. 2018. Disponível em: http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/TRABALHO_EV104_MD1_SA98_ID32_13072018004212.pdf. Acesso em: 18 de out. de 2019.

GURGEL, LEANDRO VINÍCIUS ALVES. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GULDHE, ABHISHEK. Conversion Of Microalgal Lipids To Biodiesel Using Chromium-Aluminum Mixed Oxide As A Heterogeneous Solid Acid Catalyst. **Renewable energy**, v. 105, p. 175-182, 2017.

HOOVER, R. **Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a Review**. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 45, n. 3, p. 253- 267, jul. 2001.

HORSFALL JR, M.; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. Kinetic Studies On The Adsorption Of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. **Bioresource technology**, v. 97, n. 2, p. 283-291, 2006.

ISLAM, M. A., HADADI, N., ATAMAN, M., HATZIMANIKATIS, V., STEPHANOPOULOS, G. Exploring Biochemical Pathways For Mono-Ethylene Glycol (MEG) Synthesis From Synthesis Gas. **Metabolic Engineering**, v. 41, p. 173-181, 2017.

KUMAR, RAJ; SINGH, SOMPAL; SINGH, OM V. Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives. **Journal of industrial microbiology & biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 377-391, 2008.

LEE, HWEI & ABD HAMID, SHARIFAH BEE & ZAIN, S. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **TheScientificWorldJournal**. 2014. v. 2014, p. 1-20, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/266026683_Conversion_of_Lignocellulosic_Biomass_to_Nanocellulose_Structure_and_Chemical_Process. Acesso em: 06 de out. de 2019.

LEITE, ANNA LETICIA MORON PEREIRA. **Obtenção e caracterização de nanofibras de celulose a partir de subprodutos da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*)**. Dissertação (Mestre) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2016.

MACHADO, NÉLIO TEXEIRA; CORDEIRO, MÁRCIO ANDRANDE. **Estudo da hidrólise enzimática do caroço de açaí (*Euterpe oleraceae Mart*) para a produção de etanol**. 2016.

MARABEZI, KAREN. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009..

MIYASHIRO, C. S.; PARISOTTO, EI B.; TELEKEN, J. G. Utilização Da Argila Bentonita Como Material Adsorvente Para Diminuição Do Índice De Acidez Dos Óleos Residuais. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 4, p. 515-522, 2015. Disponível em: http://portaldeperiodicos.unisul.br/index.php/gestao_ambiental/article/view/3382.

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** v. 64 p. 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.

MOOD, S. H. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77-93, 2013.

NASCIMENTO, RAPHAEL SANTOS DO; ALVES, GEZIELE MUCIO. Fontes Alternativas E Renováveis De Energia No Brasil: Métodos E Benefícios Ambientais. *In*: XX Encontro Latino Americano De Iniciação Científica, XVI Encontro Latino Americano De Pós-Graduação e VI Encontro De Iniciação À Docência, 2016, Universidade do Vale do Paraíba. **Anais [...]**. São José dos Campos. 2016. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2016/anais/arquivos/0859_1146_01.pdf. Acesso em: 27 de março de 2019.

NEVES, JOSÉ DAVI DOS SANTOS. **Avaliação da aplicação da argila bentonita como catalisador no processo de pré-tratamento do sabugo de milho**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

NUNES, BRUNO RAFAEL PEREIRA. **Avaliação Do Uso Da Argila Vermiculita Como Catalisador No Processo De Hidrólise Do Bagaço De Cana-De-Açúcar**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

OLIVEIRA, LUCIANA FERREIRA DE. **Hidrólise Ácida Da Casca De Mandioca Para Obtenção De Açúcares Redutores**. 2018. 49 p. TCC - Trabalho de Conclusão de Curso (Graduando) - Universidade Federal de Alagoas - Campus Arapiraca, Arapiraca, 2018. Disponível em: <https://ud10.arapiraca.ufal.br/repositorio/publicacoes/2680>. Acesso em: 28 nov. 2019.

ÖZKALE, C. **Decision analysis application intended for selection of a power plant running on renewable energy sources**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, p. 1011–1021, 1 abr. 2017.

RIBEIRO, ELAINE ANGÉLICA MUNDIM. **Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de Fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada**. 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/18660/1/LignocelulosicosProcessosPurificacao.pdf>. Acesso: 30 de out. de 2019.

SANTOS, E.F.; CARVALHO, F.S.; SILVA, J. C. G. Agroindústria da mandioca: o caminho para sustentabilidade econômica dos beneficiários do bairro campinhos em Vitória da Conquista –BA. *In: Congresso Da Sociedade Brasileira De Economia, Administração E Sociologia Rural*, 47, 2009, Porto Alegre. Disponível em: <http://www.sober.org.br/palestra/13/948.pdf>. Acesso em: 11 de outubro de 2019

SANTOS, F. A. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SANTUCCI, BEATRIZ STANGHERLIN. **Estudo dos efeitos dos tratamentos físico-mecânicos na hidrólise da celulose do bagaço de cana-de-açúcar**. 2018. Tese (Doutorado em Química Orgânica e Biológica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. Acesso em: 2019-10-08

SEMPREBOM, THAIS RIBEIRO; PEREIRA, MARIANA. **Resíduos Agroindustriais: Meios De Cultura Sustentáveis**. 2018. Disponível em: <http://profissaobiotec.com.br/meios-de-cultura-sustentaveis-2/>. Acesso em: 5 abr. 2019.

SHAFIEI, M.; KUMAR, R.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic biomass. *In: KARIMI, K. Lignocellulose: based bioproducts*. Switzerland Springer International Publishing, 2015. ch. 3, p. 85-154.

SILVA, L. M. Q. Avaliação do potencial de cactáceas para aplicação em processos biotecnológicos. **Trabalho de Conclusão de Curso**, Universidade Federal de Campina Grande, Sumé –PB, 2019.

SONG, QIONG; WINTER, WILLIAM; BUJANOVIC, BILJANA e AMIDON, THOMAS. Nanofibrillated Cellulose (NFC): A High-Value Co-Product that Improves the Economics of Cellulosic Ethanol Production. *Energies*. 7. 607-618. 10.3390/en7020607. v. 7, n. 2, p. 607-618, 2014. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/7/2/607/htm>. Acesso em: 06 de out. de 2019.

SOKHANSANJ, S.; MANI, S.; BI, X.; ZAINI, P.; TABIL, L. G.; **Binder less pelletization of biomass**; ASAE annual International Meeting, Tampa Convention Centre, Tampa, Florida, July 17-20. 2005.

- STICKLEN, MARIAM B. Engenharia genética de plantas para produção de biocombustíveis: rumo ao etanol celulósico acessível. **Nature Reviews Genetics**. v. 9, n. 6, p. 433-443, 2008.
- SUGAI, T., HIGASHIBAYASHI, S., HANAYA, K. **Recent Examples Of The Use Of Biocatalysts With High Accessibility And Availability In Natural Product Synthesis**. *Tetrahedron*, v. 74, p. 3469-3487, 2018.
- SUN, SHAONI. SHAOLONG SUN, XUEFEI CAO, RUNCANG SUN. The Role Of Pretreatment In Improving The Enzymatic Hydrolysis Of Lignocellulosic Materials. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 49-58, 2016. ISSN 0960-8524 Disponível em: <https://sci-hub.tw/10.1016/j.biortech>. 2015. Acesso em: 3 abr. 2019.
- VERARDI, ALESSANDRA. Improving the enzymatic hydrolysis of *Saccharum officinarum* L. bagasse by optimizing mixing in a stirred tank reactor: Quantitative analysis of biomass conversion. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 15–22, 2016.
- VESSALLY, Esmail; Babazadehb, Mirzaagha; Hosseinianc, Akram; Arshadia, Sattar Ladan Nanocatalysts for chemical transformation of carbon dioxide. **Journal of CO2 Utilization**, v. 21, p. 491- 502, 2017.