

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE DESLIGNIFICAÇÃO DO RESÍDUO DE CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*ACACIA MEARNsii* DE WILD.)

RODRIGUES, T. L.²; PEDROSO, P. C.¹; MORAIS, M. M.¹; ROSA, G. S.²;

ALMEIDA, A. R. F.²

¹ Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa

² Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pampa

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a otimização das condições experimentais do tratamento alcalino dos resíduos de casca de acácia-negra através de um planejamento experimental fatorial 2³ do tipo DCCR, tendo como fatores a concentração de NaOH (2,64-9,36 %), a temperatura (39,8-90,2 °C) e o tempo (0,82-4,18 h) e como resposta o teor de lignina insolúvel. Através deste estudo foi possível perceber que os fatores com maior influência na resposta consistem na concentração da solução de NaOH e temperatura de reação. O modelo estatístico gerado foi capaz de descrever aproximadamente 78,94% dos dados experimentais, além de indicar as condições otimizadas do procedimento de deslignificação, as quais compreendem o emprego de solução de NaOH com concentração correspondente a 4,32%, a 90,2 °C durante 4,18 h.

Palavras-chave: planejamento experimental; resíduo lignocelulósico; NaOH.

INTRODUÇÃO

A acacicultura consiste em uma atividade responsável pela produção de acácia-negra (*Acácia mearnsii* De Wild.), onde o seu cultivo tem como principais objetivos a produção de madeira e casca. As cascas de acácia-negra são conhecidas por serem uma fonte abundante de taninos com elevada qualidade e, desta forma, as mesmas são empregadas como fonte de matéria-prima para a extração destes compostos em escala industrial (CALDEIRA *et al.*, 2011).

O processo de extração dos taninos é responsável pela geração de um resíduo denominado casca de acácia-negra esgotada, a qual é considerada um resíduo lignocelulósicos devido à sua composição e apresenta uma série de propriedades que justifica o desenvolvimento de pesquisas acerca do seu reaproveitamento. A literatura reporta o emprego da casca de acácia-negra esgotada em um amplo espectro, como por exemplo a geração de energia (LINHARES *et al.*, 2017), biogás (LEHKONEN, 2016), materiais adsorventes (DALLACCUA *et al.*, 2020) e nanocelulose (TAFLICK, 2017).

A depender da aplicação é de suma importância a utilização de pré-tratamentos a fim de purificar o material lignocelulósico através do fracionamento dos seus constituintes, em que a literatura reporta uma série de metodologias com essa finalidade, tais como *organosolv*, alcalino, explosão a vapor, entre outros (CERQUEIRA *et al.*, 2007; TAFLICK, 2017). Segundo Modenbach e Nokes (2014), o pré-tratamento alcalino é considerado mais efetivo em materiais herbáceos como gramíneas e resíduos agrícolas responsáveis pela remoção, completa ou parcial, de hemicelulose e lignina (KOMURA, 2015). De acordo com Modenbach e Nokes (2014), a solubilização da lignina e hemicelulose, presentes na estrutura lignocelulósica, estão diretamente relacionadas com a combinação de condições reacionais como o tempo, temperatura e concentração de NaOH. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo o estudo das condições experimentais empregadas na deslignificação do resíduo de casca de acácia-negra via tratamento alcalino com NaOH.

MATERIAL E MÉTODOS

A casca de acácia-negra utilizada para o desenvolvimento do presente trabalho foi doada pela Empresa SETA (Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda.), a qual está localizada no município de Estância Velha, na Região da Serra Gaúcha. O material foi moído em moinho de facas, seguido de peneiramento em jogo de peneiras (marca Bertel) onde selecionou-se a fração composta por partículas com diâmetro inferior a 1 mm. No prosseguimento, realizou-se a remoção dos extrativos contidos na biomassa através da extração sequencial, em *soxhlet*, durante 6 h, utilizando hexano, etanol e água como solventes. Como término dessas etapas, o material foi seco em estufa a 80 °C por 18 h, conforme metodologia proposta por Taflick (2017). Na sequência, efetuou-se uma otimização das condições experimentais do pré-tratamento via método alcalino, em que se utilizou um delineamento do composto central rotacional (DCCR) do tipo 2³, com total de 16 experimentos. O estudo envolveu a avaliação do efeito de três parâmetros: concentração de NaOH, temperatura e tempo reacional, considerando o teor de lignina como resposta. Os níveis das variáveis independentes estudadas estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1 – Níveis das variáveis independentes estudadas

Variáveis independentes	-1,68	-1	0	1	1,68
NaOH (m/v)	2,64	4	5	8	9,36
Temperatura (°C)	39,8	50	65	80	90,2
Tempo (h)	0,82	1,5	2,5	3,5	4,18

Fonte: Autores (2022)

Como metodologia adotada, inicialmente a biomassa foi mantida em contato com uma solução de NaOH durante um período e sob temperatura indicados pelo planejamento experimental. Ao final do período reacional realizou-se uma filtração a vácuo, neutralização com H₂SO₄ e secagem em estufa a 50 °C durante 18 h. A fim de realizar a determinação do teor de lignina do material utilizou-se os procedimentos descritos nas normas TAPPI T222 om-98

(TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 2006) e TAPPI T211 om-22 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 2007). Os dados experimentais foram analisados estatisticamente aplicando-se a análise de variância (ANOVA) utilizando o *Software Statistica* considerando o nível de significância de 95%. As condições experimentais foram otimizadas através da ferramenta de desejabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como caracterização da biomassa em relação ao seu teor de lignina obteve-se um valor correspondente a $33,49 \pm 7,11\%$, estando de acordo com o observado por Rodrigues *et al.* (2021) que determinaram um teor de lignina correspondente a 37,09% em seu estudo a respeito do resíduo da casca de acácia-negra. A Tabela 2 apresenta a matriz de planejamento utilizada bem como as respostas obtidas através de cada experimento realizado, através da qual é possível perceber que o teor de lignina após a aplicação do pré-tratamento variou entre 3,18 e 56,85%. Percebe-se que, em alguns casos, ocorreu um aumento no teor de lignina em comparação ao teor da biomassa anterior ao pré-tratamento. Esse resultado também foi observado por Chan *et al.* (2012).

Tabela 2. Matriz de planejamento com dados de entrada e respostas

	Concentração (C)	Temperatura (T)	Tempo (t)	Teor de lignina (%)
EXP1	-1	-1	-1	55,36±0,96
EXP2	-1	-1	1	49,68±1,43
EXP3	-1	1	-1	56,85±2,86
EXP4	-1	1	1	11,51±3,50
EXP5	1	-1	-1	24,50±1,41
EXP6	1	-1	1	18,47±5,13
EXP7	1	1	-1	44,85±1,21
EXP8	1	1	1	55,25±7,16
EXP9	-1,68	0	0	30,16±6,91
EXP10	1,68	0	0	47,25±5,24
EXP11	0	-1,68	0	27,95±2,43
EXP12	0	1,68	0	27,38±7,24
EXP13	0	0	-1,68	17,25±4,37
EXP14	0	0	1,68	6,05±2,16
EXP15	0	0	0	3,18±1,74
EXP16	0	0	0	3,79±0,94

A Figura 1 apresenta o diagrama de Pareto considerando um nível de confiança de 95%. Observa-se que a concentração da solução de NaOH utilizada apresentou o maior efeito, em que o emprego de soluções menos concentradas promove uma redução no teor de lignina. Tal resultado pode ser relacionado ao fato de que as moléculas de NaOH promovem a quebra das ligações entre lignina e hemicelulose, sendo o fator predominante na redução do teor de lignina (MODENBACH e NOKES, 2014). O mesmo pode ser observado em relação à temperatura,

onde menores temperaturas favorecem o processo de deslignificação da biomassa de estudo. A respeito do tempo de reação, observa-se que o emprego de maior período também influencia estatisticamente a resposta, de forma a aumentar a eficiência do processo.

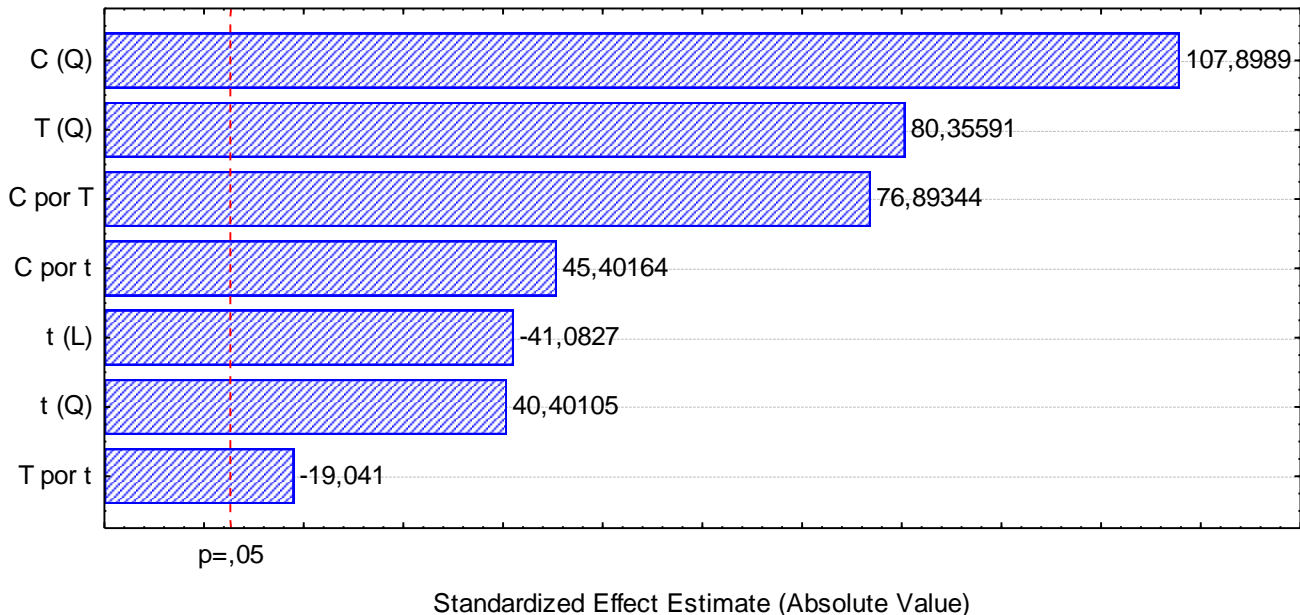


Figura 1. Diagrama de Pareto

Foi gerada uma equação do modelo estatístico, a qual é ilustrada pela Equação 1, onde C , T e t correspondem, respectivamente, à concentração, temperatura e tempo. É possível perceber que a expressão é composta por termos lineares e quadráticos, corroborando com o observado através do diagrama de Pareto.

$$Lig (\%) = 30,58.C^2 + 22,77.T^2 - 9,59.t + 11,45.t^2 + 23,45.C.T + 13,85.C.t - 5,81.T.t \quad (1)$$

A fim de verificar se os modelos estatísticos gerados foram preditivos e significativos, foram realizados a análise de variância (ANOVA) e F-teste de Fisher (Tabela 3). Desta forma, foi possível perceber que o modelo estatístico se mostrou estatisticamente significativo ($R^2=0,7894$) e preditivo, visto que o valor do $F_{\text{calculado}}$ ($F_{\text{calculado}} = 4,157$) foi maior do que o F_{tabelado} ($F_{\text{tabelado}} = 3,500$), indicando que o modelo estatístico gerado pode representar os dados experimentais em escala de bancada.

Tabela 3. Resultado da análise de variância (ANOVA)

Fator	SQ ⁽¹⁾	GL ⁽²⁾	QM ⁽³⁾	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
Regressão	4365,54	7	623,649		
Resíduos	1200,050	8	150,006		
F_{ajuste}	1199,864	7	171,409	4,157	3,500
Erro puro	0,186	1	0,186		
Total	5565,590	15			

⁽¹⁾SQ: Soma dos quadrados; ⁽²⁾GL: Graus de liberdade; ⁽³⁾QM: Quadrado médio

Foram, ainda, geradas as curvas de superfície, as quais são ilustradas pelas Figuras 3 a 5.

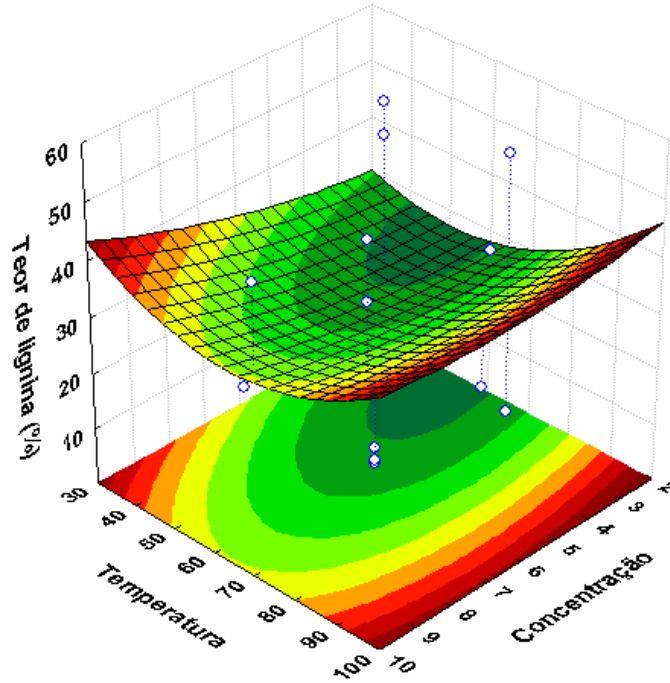


Figura 3. Previsão do teor de lignina em função da temperatura e concentração

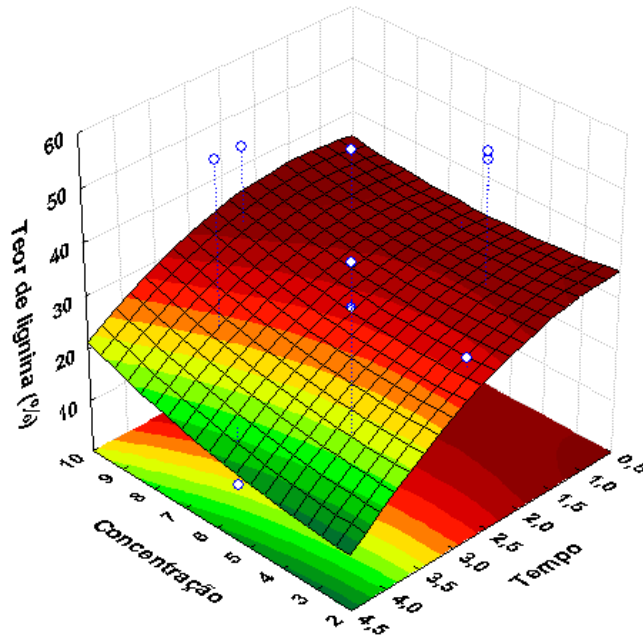


Figura 4. Previsão do teor de lignina em função da concentração e tempo

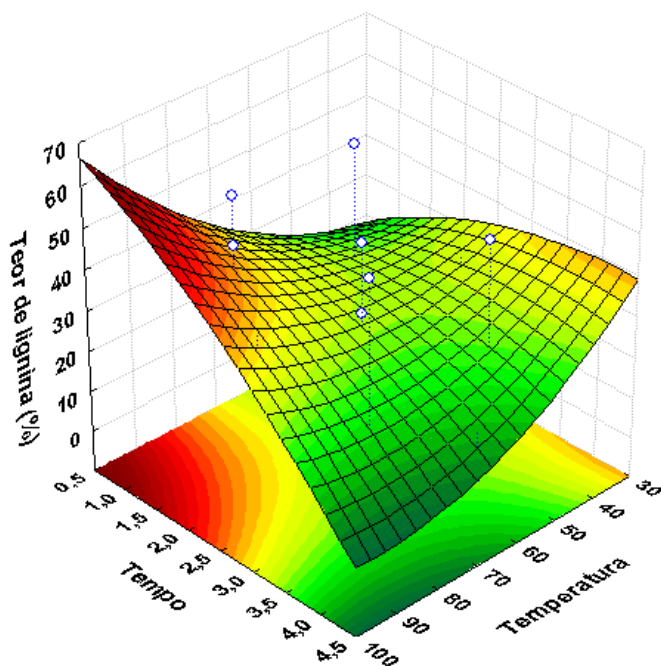


Figura 5. Tempo versus temperatura

O modelo estatístico gerado pelo *software* realizou a otimização das condições otimizadas, as quais podem ser conferidas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições otimizadas

Fator	Valor
Concentração (%)	4,32
Temperatura (°C)	90,23
Tempo (h)	4,18

Conforme observado nas Figuras 3, 4 e 5, a concentração da solução de NaOH consiste no fator com maior influência no teor de lignina após a deslignificação. A condição otimizada obtida no presente trabalho foi de 4,32% (m/v) sendo este valor semelhante ao observado por Dewi *et al.* (2021) e Sukri *et al.* (2014), que obtiveram os valores de 5% e 5,25%, respectivamente. A otimização da concentração de NaOH permite a produção de fibras celulósicas com alta resistência mecânica devido ao fato de que a concentração de NaOH afeta diretamente a estrutura destas fibras através de um mecanismo que envolve a quebra das ligações químicas entre a lignina e hemicelulose presentes na estrutura lignocelulósica, acarretando uma solubilização dos constituintes lignocelulósicos (RAMBABU *et al.*, 2016; MODENBACH e NOKES, 2014). Modenbach e Nokes (2014) ainda afirmaram que o emprego de soluções altamente concentradas (>6%) podem acarretar em alterações estruturais e morfológicas na celulose, afetando o seu grau de polimerização e cristalinidade, bem como a degradação da hemicelulose solubilizada e a geração de produto inibitório através da decomposição da lignina.

A respeito do tempo de reação, observou-se que o aumento no tempo de reação favorece o processo de remoção de lignina presente na biomassa. Esse resultado também foi observado por outros autores (MELO, 2020; McINTOSH e VANCOV, 2011; QIAN *et al.*, 2019). A condição otimizada encontrada no presente estudo foi semelhante à obtida por Bano e Irfan (2019) que obteve sua condição otimizada com 4 h de reação. Em relação à temperatura de reação, a condição com melhor eficiência de remoção de lignina foi próxima aos valores encontrados por Uzunlu *et al.* (2014), Morales *et al.* (2018) e Sukri *et al.* (2014), que obtiveram os valores de 90 e 100°C, respectivamente. Ainda, foi possível perceber que, o modelo estatístico gerado prevê uma redução em aproximadamente 63,811% no teor de lignina ao empregar as condições otimizadas.

Os resultados apresentados no presente trabalho sugerem que a condição otimizada obtida permite a obtenção de um material sem alterações estruturais significativas na celulose, visto que, uma vez sob condições de baixa temperatura (<100°C) e concentração (~4%) as ligações glicosídicas presentes em sua estrutura são estáveis (KNILL e KENEDT, 2003; MODENBACH e NOKES, 2014).

CONCLUSÕES

Ao fim do presente estudo foi possível concluir que os fatores com maior influência na remoção de lignina consistem na concentração de NaOH e a temperatura. Observou-se, ainda, que as condições experimentais que promovem a maior remoção de lignina envolvem o emprego de solução de NaOH com concentração de 4,32 %, a 90,2°C durante 4,18 h. A análise estatística indica que o modelo estatístico gerado é capaz de descrever 78,94% dos dados experimentais.

REFERÊNCIAS

- BANO, A.; IRFAN, M. Alkali pretreatment of cotton stalk for bioethanol. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 54, n. 1, p. 73-82, 2019.
- CALDEIRA, M. V. W. *et al.* Biomassa de povoamento de *Acacia mearnsii* De Wild., Rio Grande do Sul, Brasil. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 90, p. 133-141, 2011.
- CERQUEIRA, D. A. *et al.* Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 579-582, 2007.
- CHAN, C. H. *et al.* Production and Characterisation of Cellulose and Nano-Crystalline Cellulose from Kenaf Core Wood. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 785-794, 2013.
- DALLACCUA, N. *et al.* Caracterização do resíduo da casca de Acácia-negra moída e impregnada com NaOH utilizada em processos adsorptivos. *In*: SALÃO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UNIPAMPA, 12., 2020, Santana do Livramento. **Anais [...]** Santana do Livramento: Unipampa, 2020.

DEWI, I. A. *et al.* Optimization of NaOH concentration and cooking time in delignification of mature coconut (*Cocos nucifera* L.) coir. **International Conference on Green Agro-industry and Bioeconomy**, v. 733, p. 1-9, 2021.

IBERAHIM, N. I. *et al.* Sodium Hydroxide Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Oil Palm Mesocarp Fiber. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 4, n. 3, p. 101-106, 2013.

KNILL, C. J.; KENNEDY, J. F. Degradation of cellulose under alkaline conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 281-300, 2003.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de São Paulo, Guaratinguetá, 2015.

LEHKONEN, K. **Utilization of by-products of Acacia processing for biogas production**. 51 f. 2016. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Engenharia de Alimentos) – Universidade Håme de Ciências Aplicadas, Hämeenlinna, 2016.

LINHARES, F. A. *et al.* Processo de co-combustão de resíduo de casca de acácia-negra com carvão mineral em planta piloto de leito fluidizado borbulhante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 5., 2017, Criciúma. **Anais [...]** Criciúma: CBCM, 2017.

McINTOSH, S.; VANCOV, T. Optimisation of dilute alkaline pretreatment for enzymatic saccharification of wheat straw. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 3094-3103, 2011.

MELO, P. M. **Otimização do uso de pré-tratamento alcalino, ácido, líquido iônico e oxidativo para conversão de resíduos de coco em açúcares fermentescíveis**. 70 f. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2020.

MODENBACH, A. A.; NOKES, S. E. Effects of Sodium Hydroxide pretreatment on structural components of biomass. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 57, n. 4, p. 1187-1198, 2014.

MORALES, A. *et al.* Optimization of alkaline pretreatment for the co-production of biopolymer lignin and bioethanol from chestnut shells following a biorefinery approach. **Industrial Crops & Products**, v. 124, p. 582-592, 2018.

QIAN, M. *et al.* Optimization of delignification from Douglas fir sawdust by alkaline pretreatment with sodium hydroxide and its effect on structural and chemical properties of lignin and pyrolysis products. **Bioresource Technology Reports**, v. 8, p. 100541, 2019.

RAMBABU, N. *et al.* Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluations and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 746-754, 2016.

RODRIGUES, T. L. *et al.* Avaliação do pré-tratamento da casca de acácia-negra e caroço de azeitona via polpação acetosolv e branqueamento. **Revista da 17ª Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega Urcamp**, v. 17, n. 17, p. 148-159, 2021.

SUKRI, S. S. *et al.* Optimization of alkaline pretreatment conditions of oil palm fronds in improving the lignocelluloses contents for reducing sugar production. **Romanian Biotechnological Letters**, v. 19, n. 1, p. 9007- 9018, 2014.

TAFLICK, T. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose obtidos da casca de acácia**. 106 f. 2017. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI. TAPPI 222: Acid-insoluble lignin in wood and pulp; 2006.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI. TAPPI 211: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C; 2007.

UZUNLU, N.; HOSGÜN, E. Z.; BOZAN, B. Optimization of alkaline pretreatment for enzymatic saccharification of poppy stalks. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 2824-2835, 2014.