

AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DA CASCA DE ACÁCIA-NEGRA E CAROÇO DE AZEITONA VIA POLPAÇÃO ACETOSOLV E BRANQUEAMENTO

Tereza Longaray Rodrigues¹, Paula da Cruz Pedroso², Marcilio Machado Morais³, Gabriela Silveira da Rosa³, André Ricardo Felkl de Almeida³

1*- Pós-Graduada em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA. E-mail: terezalongarayrodrigues@gmail.com; 2- Graduada em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA; 3- Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA. E-mail: andrealmeida@unipampa.edu.br

148

EVALUATION OF THE PRE-TREATMENT OF BLACK ACACIA BARK AND OLIVE STONES BY ACETOSOLV PULP AND BLEACHING

Resumo: As atividades de produção de azeite de oliva e extração de taninos da casca de acácia-negra consistem em processos responsáveis pela geração de resíduos lignocelulósicos ricos em celulose, hemicelulose e lignina. A literatura reporta o emprego deste tipo de materiais como precursores na obtenção de frações ricas em celulose. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo a avaliação do emprego de pré-tratamentos para remoção de lignina a fim de promover a extração de celulose proveniente do caroço de azeitona e casca de acácia. O emprego da polpação *acetosolv*, seguida de branqueamento com peróxido de hidrogênio, permitiu a redução no teor de lignina em mais de 90% em ambos os materiais. O rendimento global dos pré-tratamentos foi correspondente a aproximadamente 19,90 e 30,23% para o caroço de azeitona e casca de acácia, respectivamente. Tal resultado sugere a necessidade de estudos complementares a respeito da metodologia mais adequada a ser aplicada a fim de aumentar o seu rendimento global. A análise termogravimétrica indicou a presença de compostos lignocelulósicos, bem como os efeitos positivos promovidos pela aplicação dos pré-tratamentos.

Palavras-chave: Resíduos lignocelulósicos; *Acetosolv*; Branqueamento.

Abstract: *The activities of producing olive oil and extracting tannins from black acacia bark consist of processes responsible for the generation of lignocellulosic residues rich in cellulose, hemicellulose, and lignin. Literature reports the use of this type of materials as precursors in obtaining cellulose-rich fractions. Thus, this work aims to evaluate the use of pre-treatments in order to promote the extraction of cellulose from olive stones and black acacia bark. The use of acetosolv pulping, followed by bleaching with hydrogen peroxide, allowed a reduction in the lignin content of more than 90% in both materials. The global yield of the pre-treatments corresponded to approximately 19.90 and 30.23% for the olive stones and black acacia bark, respectively, this result suggests the need for further studies regarding the most appropriate methodology to be applied. Thermogravimetric analysis indicated the presence of lignocellulosic compounds, as well as the positive effects promoted by the application of pre-treatments.*

Keyword: *Lignocellulosic wastes; Acetosolv; Bleaching.*

INTRODUÇÃO

As questões ambientais têm elevado o interesse por resíduos agroindustriais os quais têm se tornado uma fonte de grande importância para geração de novos produtos, sendo esta uma alternativa em relação ao descarte inadequado em corpos hídricos e solos que pode acarretar em problemas para saúde pública (ROSA, et al. 2011).

O setor agrícola é responsável pela geração de elevadas quantidades de resíduos lignocelulósicos sem aplicação nem valor comercial conhecidos e, desse modo, uma atenção especial tem sido voltada a estes materiais com o intuito de promover uma valorização dos mesmos (PONTES, 2017). Atualmente, diversas pesquisas têm sido realizadas a respeito da valorização destes resíduos, sendo que algumas alternativas conhecidas consistem no desenvolvimento de nanocristais de celulose (PONTES, 2017), produção de energia (MAYER, 2009; CAMPOS, 2016), produção de polpas celulósicas (BIANCH, 1995), obtenção de acetato de celulose (PINTO et al., 2012), extração de compostos lignocelulósicos como lignina e celulose (SILVA et al., 2009), entre outras aplicações. Em tais pesquisas é importante ressaltar a importância da forma de processamento (SILVA et al., 2009).

A produção de azeite de oliva e a extração de taninos provenientes da acácia-negra consistem em atividades geradoras de grande quantidade de resíduos. Na produção de azeite de oliva cerca de 79% do seu resíduo consiste em bagaço, o qual é composto por aproximadamente 11-24% de caroço. (BÖHMER, 2018). Já a acácia-negra cultivada no Rio Grande do Sul gera um resíduo fibroso proveniente da extração do tanino, sendo que a extração deste composto localizado na casca do tronco de árvore acaba por gerar altas taxas de resíduos sólidos (LINHARES et al., 2016). Neste contexto, vem sendo estudadas alternativas interessantes para o aproveitamento dos referidos resíduos (de oliva e acácia) como aplicação do bagaço da acácia em

adsorventes (LÜTKE, 2016), obtenção de farinha através do bagaço da azeitona (JULIO, 2015), extração de compostos fenólicos do bagaço de azeite (BÖHMER, 2018) e a obtenção de nanocompósitos da casca da acácia negra, ou seja, a obtenção de nanocristais de celulose que podem gerar grande valor e torná-lo economicamente viável (TAFLICK, 2017).

Cabe ressaltar que os materiais de estudo do presente trabalho são compostos majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, em que o processo de obtenção da celulose pode ser realizado através da aplicação de pré-tratamentos responsáveis pela remoção, completa ou parcial, de hemicelulose e lignina (KOMURA, 2015). Assim, o presente trabalho apresenta um estudo a respeito da obtenção de celulose proveniente do caroço de azeitona e da casca de acácia a fim de avaliar o pré-tratamento dos materiais de estudo via polpação *acetoso/v* e branqueamento, bem como propor uma alternativa quanto ao beneficiamento dos mesmos.

METODOLOGIA

Utilizou-se como matéria-prima o bagaço de azeitona proveniente da extração de azeite de oliva e a casca de acácia-negra proveniente da extração de tanino. O bagaço de azeitona foi doado pela empresa de azeites Batalha, localizada no município de Pinheiro Machado, na Região da Campanha Gaúcha. O material foi mantido congelado a -20°C até ser utilizado. O caroço de azeitona foi separado do bagaço conforme metodologia proposta por Rodrigues (2021). A casca de acácia-negra foi cedida pela empresa Seta S.A., localizada no município de Estância Velha/RS.

Desta forma, ambos materiais foram moídos, sendo o caroço de azeitona em moinho analítico, e a casca de acácia-negra em moinho de facas. Na sequência, realizou-se uma padronização na granulometria dos mesmos através do emprego de um jogo de peneiras (marca Bertel), em que se selecionou a fração com diâmetro inferior a 0,375 mm.

Os extrativos de ambos os materiais foram removidos via extração com extrator *soxhlet*, utilizando-se como solventes éter de petróleo, etanol e água destilada, sendo que o tempo de extração com cada um deles foi de 3 h. Após a remoção dos extrativos, as amostras foram encaminhadas para secagem em estufa, com circulação forçada de ar, a 50°C durante 18 h.

A deslignificação dos materiais sem extrativos foi realizada de acordo com o procedimento de polpação *acetoso/lv* seguido de branqueamento, conforme indicado por Nascimento (2014). Os materiais deslignificados foram caracterizados com relação ao teor de lignina, seguindo os procedimentos descritos na norma TAPPI 222 om-02, e via análise termogravimétrica, considerando os parâmetros utilizados por Rodrigues (2021).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os rendimentos das etapas do pré-tratamento aplicado para as duas biomassas, bem como o seu rendimento global. Foi possível perceber que o rendimento global para a amostra de caroço de azeitona e casca de acácia foi de, respectivamente, 19,90% e 30,23%.

Tabela 1: Relação entre rendimento e matéria-prima

Material	$\eta_{\text{deslignificação}} (\%)$	$\eta_{\text{branqueamento}} (\%)$	$\eta_{\text{global}} (\%)$
Caroço de azeitona	29,71	66,98	19,90
Casca de acácia	70,78	42,71	30,23

Fonte: Autores (2021)

A literatura reporta um rendimento global na faixa entre 43,3 a 90,7, ao realizar a deslignificação via *acetoso/lv* seguida de branqueamento com peróxido de hidrogênio em outras biomassas como eucalipto, caroço de manga e *Miscaranthus sinensis* e, desse modo, os valores obtidos no presente trabalho estão abaixo da faixa indicada (PONTES, 2017; LIGERO *et al.*, 2007; VAZQUEZ *et al.*, 1996). Tal discrepância pode ser associada ao fato de que a eficiência do processo está diretamente relacionada ao método aplicado e ao material

precursor, indicando que possivelmente a metodologia empregada não se adaptou adequadamente às biomassas utilizadas (RODRIGUES, 2021).

Durante a etapa de deslignificação ocorre a remoção de lignina e hemicelulose através da quebra das suas ligações (SOUZA, 2018). De acordo com a literatura, esta etapa apresenta rendimento entre 11,2 e 90,7%, a depender da biomassa e de outros fatores reacionais, tais como quantidade de solvente, catalisador, temperatura e tempo de cozimento (LIGERO *et al.*, 2005; VAZQUEZ *et al.*, 1996; BENAR, 1992; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2016; SOUZA, 2018; NASCIMENTO, 2014). Observa-se que o rendimento desta etapa, em ambos os materiais utilizados no presente trabalho, apresentou valores dentro da faixa indicada. O rendimento da etapa de branqueamento foi semelhante ao encontrado por Nascimento (2014), que foi de aproximadamente 60%. No presente trabalho, o valor elevado de rendimento desta etapa tanto no caso do caroço de azeitona, quanto na casca de acácia, associado ao baixo rendimento da deslignificação sugere que a primeira etapa pode não ter sido eficiente a ponto de promover a remoção de toda hemicelulose e lignina, especialmente se tratando do caroço de azeitona. Desta forma, boa parte destes compostos foi removida na etapa de branqueamento, sugerindo a necessidade de um estudo mais aprofundado a respeito das condições experimentais da etapa de deslignificação, visto que estas estão diretamente relacionadas ao rendimento do processo, conforme observado por LIGERO *et al.* (2005), VAZQUEZ *et al.* (1996) e HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.* (2016).

Considerando então que, os resíduos lignocelulósicos são compostos majoritariamente por lignina, hemicelulose e celulose, e o presente trabalho propõe o seu emprego como material precursor na obtenção de polpas celulósicas, utilizou-se como parâmetro de avaliação o teor de lignina. A lignina é um dos polímeros naturais mais abundantes, sendo amorfa com estrutura tridimensional, formada por unidades de fenilpropano. A lignina pode ser empregada na produção de óleos, ácido acético, vanilina, resinas fenol-

formaldeído e gás de síntese, após ser retirada da matriz celular (RODRIGUES, 2020)

Na Tabela 2 estão apresentados os teores de lignina inicial e final do Caroço de Azeitona e Casca da Acácia. O teor de lignina inicial do caroço de azeitona foi de aproximadamente 46,92%, sendo semelhante ao valor obtido por Soares (2019). A aplicação da polpação *acetoso/v* permitiu a redução do teor desses compostos em cerca de 91,16% sendo este um valor semelhante ao obtido por Souza (2018), Rodriguez et al., (2020) e Pontes (2017) onde os valores encontrados pelos mesmos foram de 35,6%, 86,74% e 99,03% ao realizarem a polpação *acetoso/v* dos materiais Fibras de dendê, Bagaço cana-de-açúcar e Caroço de Manga, respectivamente. Esses resultados confirmam que a polpação *acetoso/v* e o branqueamento foram eficientes para o propósito de diminuir, principalmente a quantidade de lignina e, conseqüentemente, a região amorfa. Compreende-se que, a diferença entre os valores encontrados na literatura e os apresentados acima é referente a cultivo, safra e condições de cultivo (NOGUEIRA, 2012).

Tabela 2: Teor de lignina em relação à matéria-prima

Material	Lignina _{inicial} (%)	Lignina _{final} (%)
Caroço de azeitona	46,92±0,03	4,15±0,08
Casca de acácia	37,09±0,93	1,67±1,23

Fonte: Autores (2021)

Em relação à Casca de Acácia-Negra, observou-se que o teor inicial de lignina foi de aproximadamente 37,09%. De acordo com Taflick (2017) as plantas lenhosas típicas são constituídas de 20-28% de lignina e, sendo assim, pode-se dizer que esses valores são devido à diferença na natureza dos materiais precursores.

As Figuras de 1 e 2 ilustram as curvas termogravimétricas, bem como suas respectivas derivadas, das amostras de caroço de azeitona sem extrativos (CAzSE), caroço de azeitona branqueado (CAzBr), casca de acácia sem extrativos (CAcSE) e casca de acácia branqueada (CAcBr). É possível perceber

que ocorreu uma perda de massa, nas quatro amostras, pouco abaixo de 100°C, podendo ser associada à perda de umidade (MELLO *et al.*, 2008; RODRIGUES, 2021; ROVANI *et al.*, 2016). O teor de umidade das amostras CAzSE e CAcSE foram semelhantes aos obtidos por Rodrigues (2021) e Taflick (2017), respectivamente.

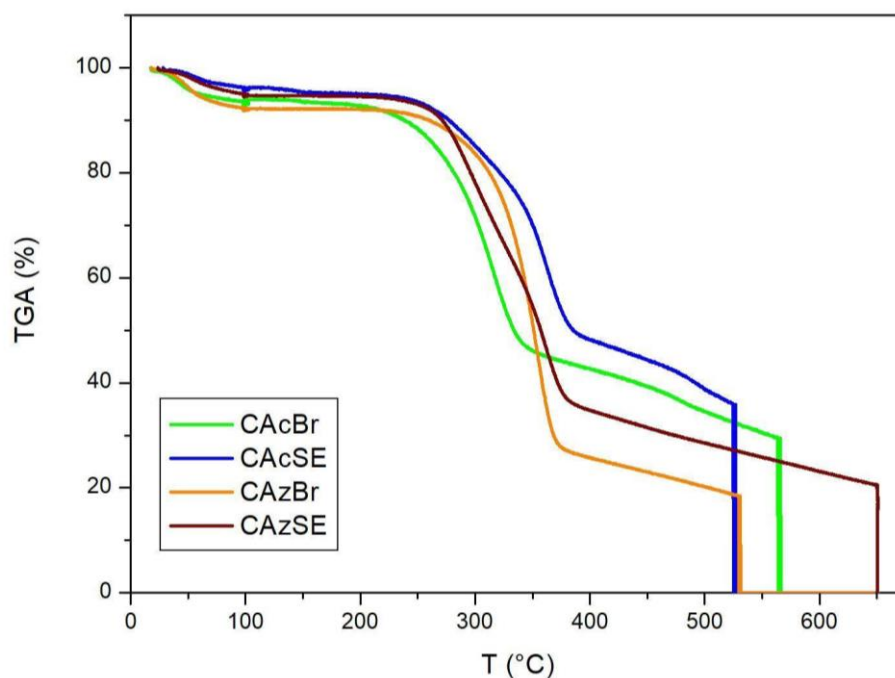


Figura 1. Análise termogravimétrica

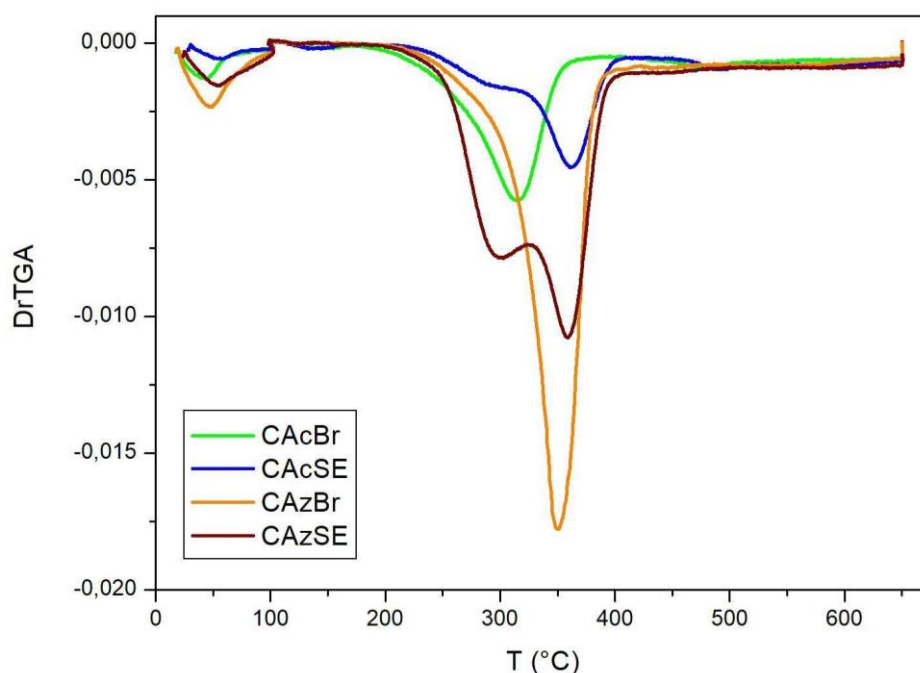


Figura 2: DrTGA

A degradação das amostras ocorreu em uma ampla faixa de temperatura, a qual foi de 150 a 500°C, conforme também observado por Taflick (2017). Observou-se uma perda de massa próxima a 60% entre 200 e 400°C para as quatro amostras, a qual pode ser atribuída à presença de compostos lignocelulósicos, tais como celulose, hemicelulose e lignina (RODRIGUES, 2021).

De acordo com Kim *et al.* (2006), a degradação da hemicelulose, lignina e celulose ocorre nas faixas de 180-350°C, 250-500°C e 275-350°C, respectivamente. Desta forma, é possível atribuir o pico localizado em cerca de 290°C, com baixa intensidade e semelhante a um “ombro”, à despolimerização da hemicelulose (PONTES, 2017; TAFLICK, 2017). Percebe-se que este aparece apenas nas amostras CAzSE e CAcSE, indicando que os pré-tratamentos empregados permitiram a sua remoção, correspondendo ao objetivo inicial. Em relação ao pico próximo a 350°C, o mesmo pode ser associado à presença de celulose e lignina, visto que, segundo Cunha (2020), considerando a amplitude da faixa de temperatura de degradação é possível que tenha

ocorrido uma sobreposição dos seus respectivos picos durante a análise de TGA.

Ao analisar o resultado das amostras CAzBr e CAcBr percebe-se que há apenas a presença de um pico na faixa de 300 a 400°C. Esse resultado também foi observado por Pontes (2017) e Taflick (2017), em que tais autores relacionaram este comportamento à eficiência de remoção de hemicelulose e lignina pela pré-tratamento aplicado, corroborando com a redução no teor de lignina observada anteriormente. Ao comparar as curvas termogravimétricas das amostras com e sem tratamento, é possível perceber que no caso das amostras branqueadas ocorreu um deslocamento do pico, localizado nesta região, para a esquerda, fato pode estar associado a alterações na cristalinidade, tamanho dos cristais bem como à presença de outros compostos em sua superfície (DITZEL, 2016; TAFICK, 2017).

CONCLUSÃO

Ao fim do presente trabalho foi possível concluir que o emprego da polpação *acetoso/v* seguida de branqueamento apresentou um rendimento global inferior ao obtido pela literatura para outras biomassas, sendo este entre 20 e 30%. No entanto, apesar do seu rendimento inferior, observou-se uma redução elevada no teor de lignina de 91,15 e 95,50% para o caroço de azeitona e a casca de acácia, respectivamente. Os dados obtidos através da análise termogravimétrica indicaram que o tratamento aplicado promoveu a remoção de uma parcela majoritária de hemicelulose e lignina das biomassas, corroborando com o indicado pelos dados de teor de lignina, bem como com o rendimento global do processo.

AGRADECIMENTOS

À UNIPAMPA pela infraestrutura disponibilizada e pela bolsa PDA de iniciação científica, e à CAPES pelo aporte financeiro na concessão da bolsa de Mestrado.

157

REFERÊNCIAS

BENAR, Priscila. **Polpação acetosolv de bagaço de cana e madeira de eucalipto**. 1992. 79 f. Dissertação, Mestrado em Química, Instituto de Química, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1992.

BIANCHI, M. L. **Polpação palha de milho utilizando-se diferentes processos organosolv**. 1995. 93 f. Dissertação, Mestrado em Química - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

BÖHMER, B.W. **Potencial antimicrobiano e antitumoral de compostos fenólicos extraídos do bagaço oriundo da obtenção de azeite de oliva (*Olea europaea L.*)**. 2018. 77 f. Dissertação, Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

CAMPOS, G. S. **Avaliação do aproveitamento energético da casca de arroz**. 2016. 57 f. Projeto de conclusão de curso- Graduação em Engenharia Agroindustrial Agroquímica, Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2016.

CUNHA, I. F. **Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho**. 2020. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso -Bacharel em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

DITZEL, F. I. **Otimização do método de extração de celulose nanocristalina para valorização de resíduos lignocelulósicos**. Dissertação- Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M. et al. Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 86, p. 163-172, 2016.

JULIO. L. R. C. **Tratamento, caracterização química e estudo in vivo do bagaço de azeitona resultante da extração do azeite de oliva**. 2015. 145 f.

Tese, Doutorado em Ciência dos Alimentos - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

KIM, H. et al. Thermal properties of bio-flour-filler polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 451, p. 181-188, 2006.

158

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.

LIGERO, P.; VEGA, A.; BAO, M. Acetosolv delignification of *Miscanthus sinensis* bark: Influence of process variables. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 21, p. 235-240, 2005.

LIGERO, P. et al. Acetosolv delignification of depithed cardoon (*Cynara cardunculus*) stalks. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 25, p. 294-300, 2007.

LINHARES, F. A. MARCÍLIO, N. R., MELO, P. J. Scientia Cum Industria. **Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química**, v. 4, p. 74-79, 2016.

LÜTKE. S.F. **Produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) e sua aplicação como adsorvente**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

MAYER, F. D. **Aproveitamento da Casca de Arroz em uma Microcentral Termelétrica - Avaliação Dos Impactos Econômicos e Ambientais Para o Setor Arrozeiro do Rio Grande do Sul**. 2009. 147 f. Dissertação, Mestrado - Curso de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

MELLO, F. S. et al. Estudo do comportamento térmico da acácia negra por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). **Revista Tecnologia e Tendências**, [S. l.], v. 7, n. 1, 2008.

NASCIMENTO, D. M. **Comparação ambiental e tecnológica de nanoestruturas de celulose obtidas da fibra de coco**. 2014. 95 f. Dissertação Mestrado em Química – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

PINTO, B.; CALLONI, G.; SILVA, S. A. Obtenção de acetato de celulose a partir da casca de arroz. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 14, n. 21, p. 7-20, jun. 2013.

PONTES, S. M. A. **Otimização do processo de obtenção de nanocristais de celulose a partir do caroço de manga**. 2017. 56 f. Monografia, Graduação em Química Industrial, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2017.

RODRIGUES, J. S. et al., Isolamento e Caracterização de Lignina Acetosolve Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Revista Virtual Química**, v. 12, n. 4, 2020.

RODRIGUES, T. L. **Acetilação de compostos lignocelulósicos oriundos do reaproveitamento de resíduo da olivicultura**. 2021. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2021.

ROSA, M. F. et al. Valorização de resíduos da agroindústria. In: **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais –II SIGERA**, v. 1, 2011, Foz do Iguaçu. Palestras. 2011.

ROVANI, S. et al. Synthesis and characterization of activated carbon from agroindustrial waste – Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 2128-2137, Jun. 2016.

SILVA, R. et al. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química Nova, v. 32, p. 661-671, 2009.

SOUZA, N. F. et al. Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 94, p. 480-489, 2016.

SOUZA, N. F. **Aplicação conjunta de processos para melhoria técnica e ambiental da obtenção de nanoceluloses a partir das fibras de dendê**. 2018. 122 f. Tese, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

TAFELICK, T. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose obtidos da casca de acácia**. 2017. 115f. Tese, Doutorado– Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

VAZQUEZ, G. et al. Alkaline extraction of acetosolv Eucalyptus pulps as a pretreatment for peroxide bleaching. **Biomass for Energy and Environment**, [S. l.], p. 1487-1491, 1996.