



EFEITO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE DESLIGNIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS DA CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.) VIA PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO

TEREZA L. RODRIGUES^{1*}, PAULA C. PEDROSO², ANA C. P. CARVALHO²,
MARCILIO M. MORAIS², GABRIELA S. DA ROSA^{1,2}, ANDRÉ R. F. DE ALMEIDA^{1,2}

¹ Universidade Federal do Pampa, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

² Universidade Federal do Pampa, Graduação em Engenharia Química

*e-mail: terezalongarayrodrigues@gmail.com

RESUMO - O presente trabalho objetivou o estudo do efeito das condições experimentais no processo de deslignificação dos resíduos de casca de acácia-negra via solução alcalina. Para isto, realizou-se um planejamento experimental fatorial 2³ do tipo DCCR, avaliando a concentração de NaOH (2,64-9,36% (m/v)), temperatura (39,8-90,2°C) e tempo reacional (0,82-4,18 h), considerando o rendimento e teor de lignina como respostas. A caracterização dos materiais obtidos foi realizada através da análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Foi possível perceber que o rendimento foi influenciado significativamente por todos fatores analisados, sendo favorecido pelo emprego de soluções menos concentradas, baixa temperatura e maior tempo reacional. A respeito do teor de lignina, foi possível perceber que este foi influenciado pelos mesmos fatores, com exceção da concentração do álcali. A condição experimental que permitiu a obtenção de material com menor teor de lignina com um rendimento mais elevado foi a correspondente ao ponto central (6%; 65°C; 2,5 h). Os resultados obtidos através da análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura confirmaram que o processo empregado permitiu a redução no teor de lignina presente na casca de acácia-negra, bem como promoveu alterações na sua superfície.

INTRODUÇÃO

A acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) consiste em uma planta nativa do sudeste australiano, a qual, atualmente, pode ser encontrada em todos continentes (Lemmens; Wulijarni-Soetjpto, 1991; Caldeira *et al.*, 2011). De acordo com o Instituto Brasileiro de Árvores, a acácia-negra consiste na quarta espécie mais cultivada no país, em que o seu plantio tem como principais objetivos a produção de madeira e obtenção das cascas para extração de taninos (Caldeira *et al.*, 2011; Monteiro *et al.*, 2019). O procedimento adotado para extração de taninos em escala industrial é realizado através do emprego de um sistema de autoclaves interconectadas em condições de

elevada temperatura e pressão (Menezes, 2013; Silva, 2020).

Após a extração dos taninos, obtém-se um resíduo agroindustrial denominado casca de acácia esgotada, em que, de acordo com a Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda. (SETA), parte deste material é reutilizado dentro do próprio processo na geração de energia. A casca de acácia esgotada, assim como outros resíduos agroindustriais, é composta majoritariamente por holocelulose (42,5%), a qual consiste na soma de celulose e hemicelulose, e lignina (20,5%). Devido à sua composição e propriedades este material tem sido alvo de diversas pesquisas, as quais vão desde a produção de materiais adsorventes (Dallaccua *et al.*, 2020; Souza *et al.*, 2021;

Camargo, 2020) até nanocelulose (Taflick *et al.*, 2015).

Considerando o interesse na obtenção de uma parcela rica em celulose, é importante o emprego de pré-tratamentos que promovam o fracionamento dos componentes lignocelulósicos (Ogeda; Petri, 2010; Moon *et al.*, 2011; Taflick, 2017). Existem vários métodos para pré-tratamento de biomassas, tais como *organosolv* (Ferreira Júnior, 2011; Rodrigues Filho *et al.*, 2000), *acetosolv* (Hernández-Hernández *et al.*, 2016; Wanrolsi *et al.*, 2011), explosão a vapor (Kaushik; Singh, 2011), alcalino (Melo, 2020; Wang *et al.*, 2020; Majid *et al.*, 2017; Campos *et al.*, 2019; Menezes *et al.*, 2013; Sukri *et al.*, 2013), entre outros.

O pré-tratamento alcalino é um procedimento eficiente na remoção de lignina e hemicelulose, o qual pode ser empregado com diferentes reagentes, tais como: sulfito, hidróxido de sódio, hidróxido de amônio e lima. No entanto, o uso de NaOH no pré-tratamento de biomassas se destaca devido à sua eficiência no processo de deslignificação e versatilidade no que se refere às condições experimentais (Rezania *et al.*, 2020). Esta técnica consiste em um procedimento acessível que promove a clivagem das ligações éter e éster presentes na estrutura da lignina e hemicelulose, levando à sua remoção (Modenbach; Nokes, 2013; Alexander *et al.*, 2019).

Desta forma, o presente trabalho propôs o estudo do efeito da concentração de NaOH, temperatura e tempo de reação da deslignificação no rendimento do processo e no teor de lignina dos materiais obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A casca de acácia-negra esgotada foi cedida pela Sociedade Extratora de Taninos de Acácia Ltda. (SETA), localizada no município de Estância Velha/RS. Na primeira etapa do trabalho, o material foi moído em um moinho de facas, e selecionou-se a fração composta por partículas com dimensão inferior a 1 mm através do emprego de um jogo de peneiras (marca Bertel). Realizou-se a remoção de extrativos presentes na biomassa através de extração sequencial em *soxhlet*. Para isto, considerou-se uma proporção, de massa de

biomassa e volume de solvente utilizado, correspondente a 1:16 (g:mL). Os solventes empregados no procedimento foram hexano, etanol e água, onde cada solvente foi mantido em contato com a amostra durante 2 h, totalizando 6 h de extração. Desta forma, obteve-se o material denominado casca de acácia sem extrativos (CacSE).

Realizou-se, ainda, um estudo a respeito do efeito das condições experimentais no processo de deslignificação, em que se utilizou um delineamento composto central rotacional (DCCR) do tipo 2³, com três repetições no ponto central, totalizando 17 experimentos. Os fatores avaliados foram concentração da solução de NaOH (*C* 2,64-9,36% (m/v)), temperatura (*T* 39,8-90,2°C) e tempo reacional (*t* 0,82-4,18 h), conforme indicado na Tabela 1. Como metodologia adotada na deslignificação a biomassa (CacSE) foi mantida em contato com uma solução de NaOH, na proporção de 3:100 (g:mL), durante períodos e em temperaturas indicados pelo planejamento experimental. Ao final do período reacional, realizou-se uma filtração a vácuo, neutralização da fração sólida retida com H₂SO₄ e secagem da mesma em estufa a 50°C durante 18 h, promovendo a obtenção da casca de acácia deslignificada (CacDes). O rendimento do processo foi determinado através da Equação 1,

$$\eta (\%) = \frac{m_{CacDe} \cdot 100}{m_{CacSE}} \quad (1)$$

onde m_{CacDe} e m_{CacSE} correspondem, respectivamente, à massa de material deslignificado e sem extrativos. O teor de lignina *klason* (LK) foi determinado via metodologia descrita pela norma técnica TAPPI T222 om-98 (Equação 2),

$$LK (\%) = \frac{(m_{LK} \cdot 100)}{m_{am}} - C_z \quad (2)$$

onde LK, m_{LK} , m_{am} e C_z , correspondem ao teor de lignina *klason*, massa de lignina *klason*, massa de amostra e teor de cinzas determinado por meio da norma técnica TAPPI 211 om-02. Os dados experimentais obtidos através do planejamento experimental foram avaliados pelo *software Statistica* em que foram gerados

os diagramas de Pareto considerando um nível de significância correspondente a 95%.

Ao selecionar a condição otimizada, realizou-se uma etapa denominada branqueamento, tendo como objetivo a remoção da lignina remanescente. Neste sentido, a CAcDes foi posta em contato com uma solução tampão acetato (27 g de NaOH e 75 mL de ácido acético glacial diluídos em 1L de água destilada) e clorito de sódio aquoso (1,7% m/m) na proporção de 1:100 (m/v), a 80°C por 4 h. Realizou-se uma filtração a vácuo, onde a fração sólida foi neutralizada. Como etapa de finalização, a fração sólida foi seca em estufa a 50°C por aproximadamente 18 h, conforme metodologia indicada por Flauzilino Neto (2012), obtendo-se assim a casca de acácia branqueada (CAcBr).

As amostras de casca de acácia sem extrativos (CAcSE), casca de acácia deslignificada (CAcDes) e casca de acácia

branqueada (CAcBr) foram caracterizadas através da análise termogravimétrica, realizada em um equipamento modelo TGA-50 (Shimadzu), conforme condições indicadas por Rodrigues (2021), e microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada em um microscópio modelo JSM-6060 (JEOL).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A casca de acácia sem extrativos (CAcSE) foi caracterizada de acordo com o seu teor de lignina, o qual foi correspondente a $39,64 \pm 0,34\%$, estando de acordo com o obtido por Rodrigues *et al.* (2021) ao realizar um estudo a respeito da mesma biomassa. A Tabela 1 apresenta a matriz do planejamento experimental bem como as respostas obtidas em cada experimento.

Tabela 1. Matriz do planejamento experimental com as respectivas respostas

	<i>C</i> (m/v %)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	η (%)	<i>LK</i> (%)
EXP1	4 (-1)	50 (-1)	1,5 (-1)	70,68	55,36±0,96
EXP2	4 (-1)	50 (-1)	3,5 (1)	66,07	49,68±1,43
EXP3	4 (-1)	80 (1)	1,5 (-1)	55,40	56,85±2,86
EXP4	4 (-1)	80 (1)	3,5 (1)	94,28	11,51±3,50
EXP5	8 (1)	50 (-1)	1,5 (-1)	56,99	24,50±1,41
EXP6	8 (1)	50 (-1)	3,5 (1)	83,48	18,47±5,13
EXP7	8 (1)	80 (1)	1,5 (-1)	54,02	44,85±1,21
EXP8	8 (1)	80 (1)	3,5 (1)	55,16	55,25±7,16
EXP9	2,64 (-1,68)	65 (0)	2,5 (0)	62,80	30,16±6,91
EXP10	9,36 (1,68)	65 (0)	2,5 (0)	36,29	47,25±5,24
EXP11	6 (0)	39,8 (-1,68)	2,5 (0)	71,43	27,95±2,43
EXP12	6 (0)	90,2 (1,68)	2,5 (0)	46,78	27,38±7,24
EXP13	6 (0)	65 (0)	0,82 (-1,68)	50,85	17,25±4,37
EXP14	6 (0)	65 (0)	4,18 (1,68)	43,33	6,05±2,16
EXP15	6 (0)	65 (0)	2,5 (0)	62,45	3,18±1,74
EXP16	6 (0)	65 (0)	2,5 (0)	64,69	3,79±0,94
EXP17	6 (0)	65 (0)	2,5 (0)	62,59	3,80±1,05

Através da Tabela 1 é possível perceber que há teores de lignina superior ao observado na amostra sem tratamento, o mesmo foi observado por Chan *et al.* (2012) e Shimizu *et al.* (2018). Uma possível explicação para o aumento no teor de *LK*, observado em alguns casos do planejamento experimental, consiste no fato do pré-tratamento alcalino ser capaz de promover a remoção não só da lignina, mas

também da hemicelulose em determinadas condições experimentais (Egüés *et al.*, 2012; Farhat *et al.*, 2017; Vincent *et al.*, 2021). Farhat *et al.* (2017) realizaram um estudo a respeito da extração da hemicelulose de *Panicum virgatum* L., ocasião esta em que empregaram condições experimentais semelhantes às utilizadas nos casos em que ocorreu um aumento no teor de *LK* no presente trabalho. Desta forma, supõe-se

que as condições aplicadas nos eventos em que foi relatado um aumento no teor de *LK* promoveram uma maior degradação de hemicelulose do que de *LK*.

A Figura 1 apresenta o diagrama de Pareto considerando um nível de confiança de 95%. É possível perceber que a concentração consiste no parâmetro com maior influência no rendimento da reação, em que ao empregar soluções com menor concentração obtêm-se rendimentos mais elevados.

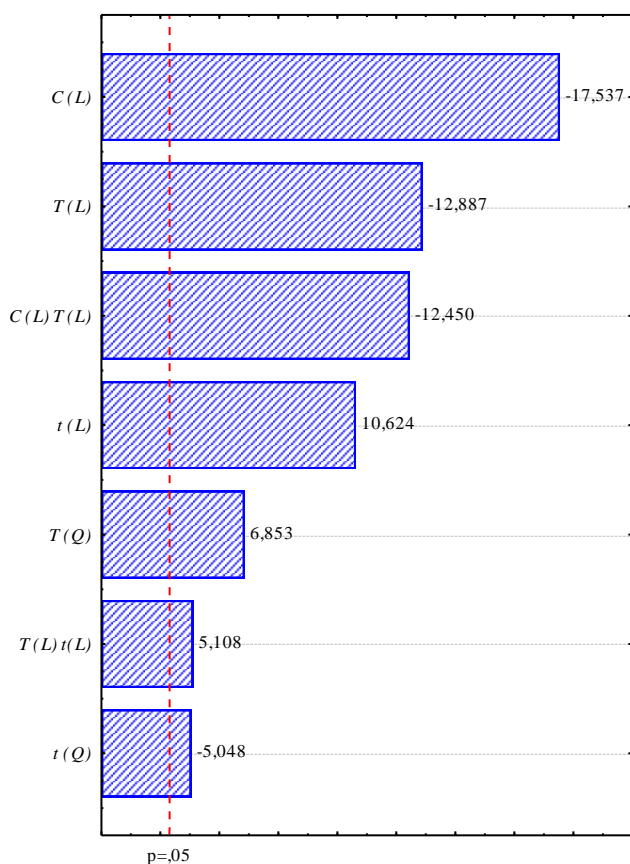


Figura 1: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados em relação ao rendimento

Tal resultado pode ser relacionado ao fato de que ao utilizar soluções altamente concentradas, ocorre a degradação dos compostos lignocelulósicos através de um mecanismo que acarreta na clivagem das ligações éter e éster presentes na lignina e hemicelulose, promovendo não só a sua degradação, mas também da celulose, e conseqüente redução no rendimento da reação, visto que o mesmo é determinado em função da massa (Alexander *et al.*, 2019; Campos, 2019; Modenbach; Nokes, 2013). Observa-se, também, que a temperatura apresenta influência

significativa no rendimento, em que o emprego de temperaturas mais baixas favorece a obtenção de material deslignificado com rendimento elevado, tal comportamento também foi observado por Ciftci *et al.* (2017). Analisando o efeito da interação entre concentração e temperatura, é possível perceber que o efeito é negativo, o que sugere que ao empregar soluções concentradas o rendimento é favorecido a baixas temperaturas, e ao utilizar baixas concentrações obtêm-se rendimentos mais elevados a altas temperaturas.

Esta afirmação pode ser ilustrada ao comparar os rendimentos obtidos pelos EXP4 (4%, 80°C, 3,5 h) e EXP6 (8%, 50°C, 3,5 h), os quais envolvem o emprego das condições descritas anteriormente e promoveram a obtenção dos maiores rendimentos em comparação aos outros ensaios. Observa-se ainda, que este comportamento é favorecido pelo emprego um tempo reacional maior, conforme é possível observar ao comparar os rendimentos apresentados pelos EXP4 (4%, 80°C, 3,5 h) e EXP6 (8%, 50°C, 3,5 h) com os EXP5 (8%, 50°C, 1,5 h) e EXP3 (4%, 80°C, 1,5 h). Um comportamento similar pode ser observado ao analisar a interação entre temperatura e tempo. É possível perceber que este fator apresenta efeito positivo, indicando que o rendimento é favorecido ao aumentar ou diminuir os dois fatores simultaneamente, especialmente em baixas concentração, conforme observado ao comparar os rendimentos dos EXP3 (4%, 80°C, 1,5 h) e EXP4 (4%, 80°C, 3,5 h). Ao aumentar a concentração ocorre uma inversão neste comportamento, o que pode ser ilustrado pela comparação entre EXP6 (8%, 50°C, 3,5 h) e EXP5 (8%, 50°C, 1,5 h).

Observa-se, ainda, que o processo é favorecido pelo emprego de alto tempo e temperatura, ou pequeno tempo e temperatura, o que vai contra o indicado anteriormente pelos seus fatores lineares. Este resultado pode ser justificado pelo fato de que, de acordo com Dávila (2019), o efeito do tempo pode afetar o efeito da temperatura a depender da concentração empregada, o que pode ser avaliado por meio dos EXP9 (2,64%, 65°C, 2,5 h) e EXP10 (9,36%, 65°C, 2,5 h). Conforme apresentado anteriormente, os experimentos que permitiram a obtenção dos maiores

rendimentos foram os EXP4 (4%, 80°C) e EXP6 (8%, 50°C), os quais foram obtidos com 3,5 h de reação, indo de encontro com o que foi apresentado no diagrama de Pareto.

Observa-se ainda, que, a respeito da concentração e da temperatura, o emprego de soluções menos concentradas e temperaturas mais elevadas promoveu um rendimento mais elevado. No entanto, é importante ressaltar que o aumento no rendimento pode ser relacionado à presença de compostos amorfos como a lignina e a hemicelulose (Campos, 2019). Menezes *et al.* (2013) relatou um rendimento correspondente a 18,15% ao empregar o pré-tratamento alcalino em resíduos de café. A diferença observada ao comparar com o presente trabalho pode ser atribuída ao fato de que o rendimento está diretamente relacionado com as características da biomassa avaliada, bem como ao fenômeno de recalcitrância, o qual consiste na resistência da estrutura vegetal ao pré-tratamento empregado (Wang *et al.*, 2020; Menezes *et al.*, 2013).

A Figura 2 apresenta o diagrama de Pareto considerando o teor de lignina como resposta, através do qual observa-se que a concentração consiste em um fator não significativo para a resposta em questão.

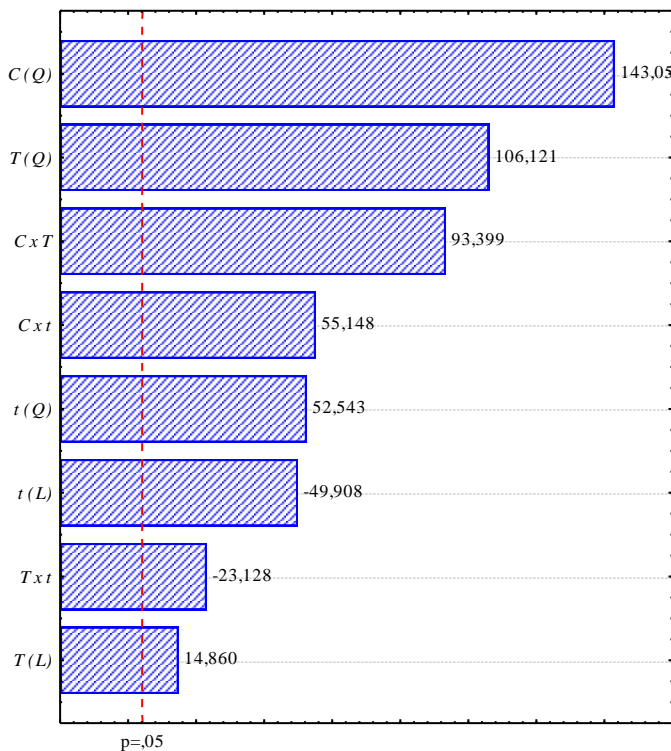


Figura 2: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados em relação ao teor de lignina

Observa-se que a concentração não consiste em um fator significativo para o teor de lignina, sendo um comportamento diferente do observado em outros trabalhos que avaliaram o tratamento alcalino em diferentes biomassas (Wang *et al.*, 2020; Majid *et al.*, 2017; Campos *et al.*, 2019). Desta forma é possível propor duas hipóteses para tal resultado. A primeira sugere que, possivelmente, a faixa de concentração avaliada no presente estudo não apresenta influência no teor de lignina. Outra hipótese pressupõe que, para a faixa de valores estudados para temperatura e tempo, a concentração não apresenta efeito na resposta, visto que, de acordo com Dávila (2019), há uma interligação entre o comportamento dos efeitos de acordo com as faixas adotadas.

Ainda de acordo com a Figura 2, é possível perceber que ao empregar temperaturas mais brandas, ocorre um favorecimento do processo de deslignificação, o que também foi observado por Uzunlu *et al.* (2014), Morales *et al.*, (2018) e Sukri *et al.* (2014). Tal afirmação pode ser confirmada ao comparar os resultados obtidos através dos EXP6 (8%, 50°C, 3,5 h) e EXP8 (8%, 80°C, 3,5 h), em que se obteve 18,47 e 55,25% de lignina, respectivamente. Conforme apresentado no diagrama de Pareto, o emprego de longos tempos reacionais promove maior redução do teor de lignina *klason*, conforme também observado por Cheng *et al.* (2010). No entanto, tal resultado é válido apenas dentro de uma faixa, visto que, de acordo com a Figura 3, até 2,5 h de reação ocorre um decaimento no teor de lignina e, a partir deste valor o comportamento se altera.

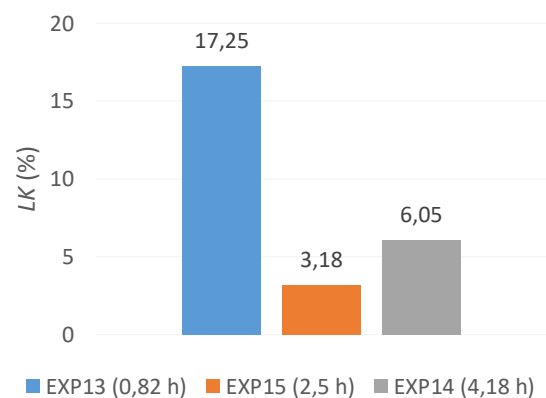


Figura 3: Efeito do tempo reacional

Considerando o interesse em obter um material com baixo teor de lignina e com rendimento satisfatório, selecionou-se a condição experimental correspondente a 6% (m/v), 65°C e 2,5 h, explorada pelos EXP15, EXP16 e EXP17. Tais condições assemelham-se às obtidas por Dewi *et al.* (2021) e Sukri *et al.* (2014), que obtiveram os valores de 5 e 5,25% (m/v) de concentração, e Wang *et al.* (2020) ao utilizar uma temperatura de 76,21°C, e Wang *et al.* (2020) e Melo (2020) ao empregarem um período reacional correspondente a 2 h.

O material produzido na condição escolhida como mais adequada foi caracterizado. As Figuras 4 e 5 ilustram as curvas, bem como as derivadas, termogravimétricas, as quais indicaram que todas amostras apresentam teor de umidade inferior a 10%, devido à perda de massa observada abaixo de 100°C (Tzvetkov *et al.*, 2016; Rovani *et al.*, 2016). Observa-se que o pré-tratamento alcalino acarretou na redução do teor de lignina, evidenciado pela redução na perda de massa observada acima de 400°C, região característica pela decomposição deste composto (Reffas *et al.*, 2010; Tzvetkov *et al.*, 2016).

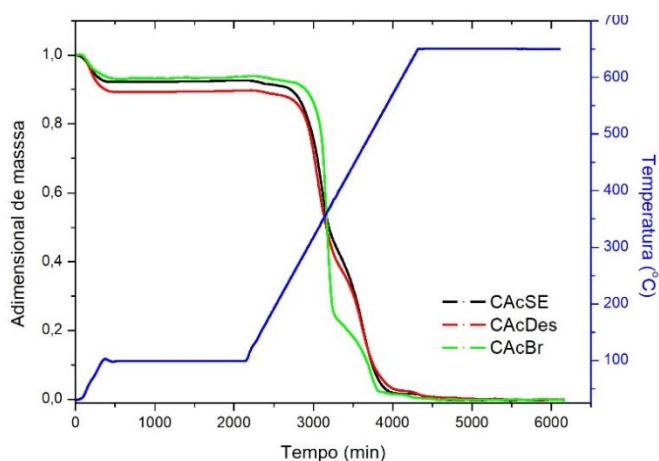


Figura 4: Análise termogravimétrica

A respeito da amostra branqueada (CAcBr), observa-se, apenas, uma perda de massa expressiva próximo a 350°C, também observada por Alvarez-Barreto *et al.* (2021), a qual apresenta aspecto fino e alongado, podendo ser atribuída à degradação da celulose presente no material tratado. Tal resultado sugere que o pré-tratamento empregado

removeu lignina e hemicelulose eficientemente (Pontes, 2017; Taflick, 2017).

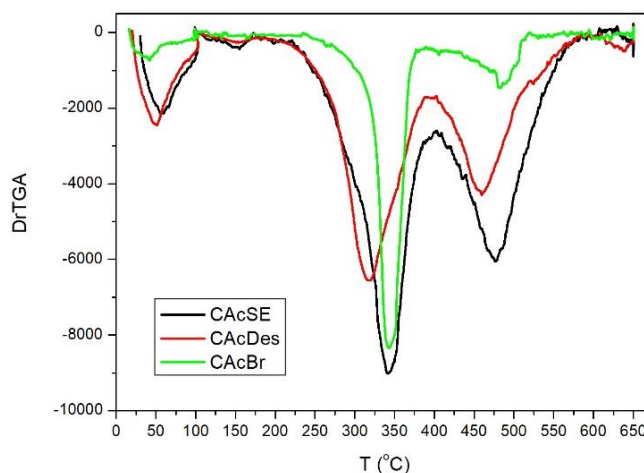


Figura 5: DrTGA

As Figuras 6, 7 e 8 apresentam as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura, as quais indicam que inicialmente a biomassa apresentava uma superfície lisa, compacta e intacta quando comparada ao material tratado (Figura 6), conforme também observado por Alexander *et al.* (2019) e Moodley e Kana (2017). É possível perceber depósitos irregulares de impurezas em sua superfície, as quais podem ser atribuídas à presença de lignina e hemicelulose na amostra (Borsoi *et al.*, 2019), corroborando com o apresentado pela análise termogravimétrica.

Após o emprego do pré-tratamento (Figura 7), ocorreu a formação de vários poros, podendo ser associados à dissociação de lignina, hemicelulose e ceras através do enfraquecimento do complexo lignocelulósico durante o tratamento alcalino (Borsoi *et al.*, 2019; Ashgar *et al.*, 2015; Moodley; Kana, 2017; Mafa *et al.*, 2020). A formação de poros também foi observada por Iberahim *et al.* (2019), ao utilizar soluções de NaOH na mesma concentração, e temperatura reacional, empregadas no presente trabalho, em que os autores sugerem que estas estruturas foram formadas na superfície da fibra quando a lignina foi solubilizada e então removida pelo pré-tratamento alcalino. Ainda de acordo com os mesmos autores, o emprego de soluções alcalinas com concentrações nesta faixa promove uma ruptura mais eficiente na estrutura da fibra, acarretando na geração de uma elevada quantidade de poros.

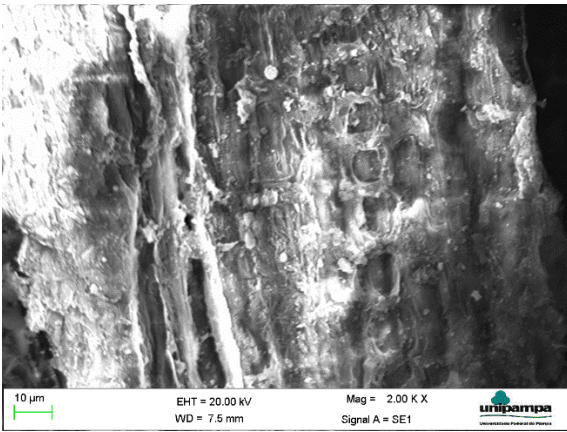


Figura 6: Micrografia da CAcSE

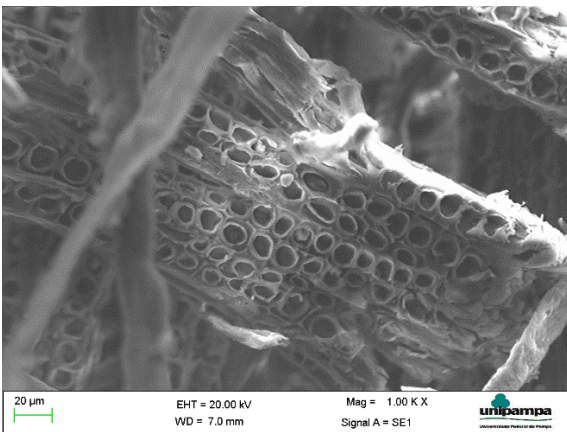


Figura 7: Micrografia da CAcDe

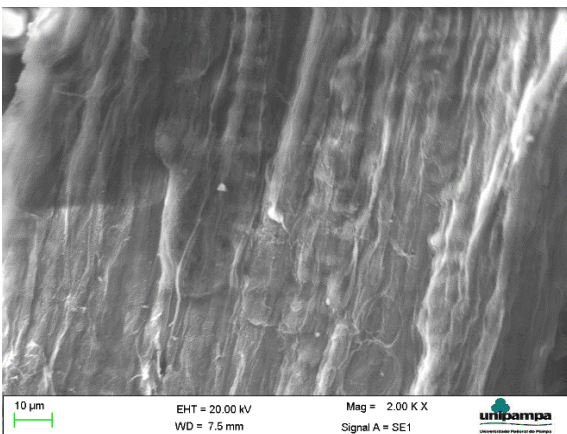


Figura 8: Micrografia da CAcBr

De acordo com Alexander *et al.* (2019), o pré-tratamento com alcalino promove o inchaço e aumento da porosidade da superfície da biomassa, com aumento na desorganização da estrutura (Guilherme *et al.*, 2015), o que pode ser observado nas micrografias apresentadas. Observa-se, ainda, a presença de pequenas impurezas na forma de esferas na superfície do material, as quais podem ser associadas à presença de lignina remanescente no material deslignificado, visto que, conforme

apresentado anteriormente, a melhor condição deste processo permite uma redução em cerca de 90% no teor de lignina *klason*.

É possível perceber que o branqueamento fez com que a superfície do material obtivesse um aspecto mais uniforme, tal alteração na morfologia pode ser associada à eficiência do processo na remoção de impurezas, tais como a lignina e a hemicelulose remanescentes da etapa de deslignificação, devido à ação oxidante do clorito de sódio (Ilyas *et al.*, 2017; Rabetafika *et al.*, 2014). Tais observações vão de encontro com o apresentado pela análise termogravimétrica, indicando que os processos empregados promoveram a obtenção de fibras ricas em celulose e livres de impurezas, tais como extrativos, lignina e hemicelulose.

CONCLUSÃO

Foi possível concluir que os fatores que promovem a obtenção dos melhores resultados são o emprego de temperaturas brandas durante tempos reacionais mais longos, em que a concentração consiste em um fator significativo apenas em relação ao rendimento, o qual é favorecido pelo uso de solução pouco concentradas. Observou-se, ainda, que os melhores resultados foram obtidos ao empregar as condições experimentais obtidas com concentração de 6% (m/v), 65°C e 2,5 h. Tais condições permitiram a remoção de cerca de 90% da lignina, bem como promoveram alterações morfológicas na superfície do material, confirmando a eficiência do processo empregado.

NOMENCLATURA

Notação	Símbolo	Unidade
Concentração	C	%
Massa de casca de acácia deslignificada	m_{CAcDe}	g
Massa de casca de acácia sem extrativos	m_{CAcSE}	g
Temperatura	T	°C
Tempo	t	h

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, R. A.; INNASIMUTHU, G. M.; RAJARAM, S. K.; JEGANATHAN, P. M.; SOMASUNDARAR, S. C. (2019), Process optimization of microwave-assisted alkali pretreatment for enhanced delignification of *Prosopis juliflora* biomass, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 39, p. 1-11.
- ALVAREZ-BARRETO, J. F.; LARREA, F.; PINOS, M. C.; BENALCÁZAR, J.; OÑA, D.; ANDINO, C.; VITERI, D. A.; LEON, M.; ALMEIDA-STREITWIESER, D. (2021), Chemical pretreatments on residual cocoa pod shell biomass for bioethanol production, *BioNatura*, vol. 6, n. 1, p. 1-11.
- ASHGAR, U.; NADEEM, M.; IRFAN, M.; SYED, Q.; NELOFER, R.; IRAM, M. (2015), Effect of NaOH on delignification of *Saccharum spontaneum*, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 35, n. 1, p. 284-288.
- BORSOI, C.; MENIN, C.; LAVORATTI, A.; ZATTERA, A. J. (2019), Effects of alkaline treatment and kinetic analysis of agroindustrial residues from grape stalks and yerba mate fibers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 193, p. 3275-3286.
- CALDEIRA, M. V. W.; SAIDELLES, F. L. F.; SCHUMACHER, M. V.; GODINHO, T. O. (2011), Biomassa de povoamento de *Acacia mearnsii* De Wild., Rio Grande do Sul, Brasil, *Scientia Forestalis*, vol. 39, n. 90, p. 133-141.
- CAMARGO, R. S. (2021), Desenvolvimento de material adsorvente a partir do resíduo da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.). PPCEM/Unipampa – Bagé – RS, 82 p. (dissertação de mestrado).
- CAMPOS, A. O.; SILVA, F. L.; MAGALHÃES, E. R. B.; MACEDO, G. R.; SANTOS, E. S. (2019), Evaluation of alkaline pretreatment on the enzymatic hydrolysis of carbauba straw residue, *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, vol. 8, p. 527-537.
- CHAN, C. H.; CHIA, C. H.; ZAKARIA, S.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. (2012), Production and characterization of cellulose and nanocrystalline cellulose from kenaf core wood, *BioResources*, vol. 8, n. 1, p. 785-795.
- CIFTCI, D.; FLORES, R. A.; SALDAÑA, M. D. A. (2017), Cellulose fiber isolation and characterization from sweet blue lupin hull and canola straw, *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, p. 2773-2781.
- DALLACCUA, N.; CAMARGO, R. S.; ALMEIDA, A. R. F. (2020), Caracterização do resíduo da casca de acácia-negra moída e impregnada com NaOH utilizada em processos adsorptivos, *Anais do XII SIEPE 2020 - Salão de Ensino, Pesquisa e Extensão da Unipampa, Santana do Livramento – RS*.
- DÁVILA, I.; REMÓN, J.; GULLÓN, P.; LABIDI, J.; BUDARIN, V. (2019), Production and characterization of lignin and cellulose fractions obtained from pretreated vine shoots by microwave assisted alkali treatment, *Bioresource Technology*, v. 289, p. 121726-121738.
- DEWI, I. A.; IHWAH, A.; SETYAWAN, H. Y.; KURNIASARI, A. A. N.; ULFAH, A. (2021), Optimization of NaOH concentration and cooking time in delignification of mature coconut (*Cocos nucifera* L.) coir, *International Conference of Green Agro-industry and Bioeconomy*, v. 733, p. 1-9.
- EGÜÉS, I.; SANCHEZ, C.; MONDRAGON, I.; LABIDI, J. (2012), Effect of alkaline and autohydrolysis processes on the purity of obtained hemicelluloses from corn stalks, *Bioresource Technology*, v. 103, p. 239-248.
- FARHAT, W.; VENDITTI, R.; QUICK, A.; TAHA, M.; MIGNARD, N.; BECQUART, F.; AYOUB, A. (2017), Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coating and adhesives, *Industrial Crops & Products*, v. 107, p. 370-377.
- FERREIRA JÚNIOR, M. F.; MUNDIM, E. A. R.; RODRIGUES FILHO, G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MARCOLIN,

- M.; ZENI, M. (2011), SEM study of the morphology of asymmetric cellulose acetate membranes produced from recycled agro-industrial residues: sugarcane bagasse and mango seeds, *Polymers Bull*, v. 66, p. 377-389.
- FLAUZILINO NETO, W.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. (2012), Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls, *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 480-488.
- GUILHERME, A. A.; DANTAS, P. V. F.; SANTOS, E. S.; FERNANDES, F. A. N.; MACEDO, G. R. (2015), Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 32, n. 1, p. 23-33.
- HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M.; CHANONA-PÉREZ, J. J.; VEJA, A.; LIGERO, P.; MENDOZA-PÉREZ, J. A.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; TERRÉS, E.; FARRERA-REBOLLO, R. R. (2016), Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study, *Industrial Crops and Products*, v. 86, p. 163-172.
- IBERAHIM, N. I., JAHIM, J. M.; HARUN, S.; NOR, M. T. M.; HASSAN, O. (2013), Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of oil palm mesocarp fiber, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 4, n. 4, p. 101-106.
- ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R.; ZAINUDIM, E. S. (2017), Effect of delignification on the physical, thermal, chemical, and structural properties of sugar palm fibre, *BioResources*, v. 12, n. 4, p. 8734-8754.
- KAUSHIK, A.; SINGH, M. (2011), Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization, *Carbohydrate Research*, v. 346, p. 76-85.
- LEMMENS, R. H. M. J.; WULIJARNI-SOETJIPTO, N. (1991), *Plant Resources of South-East Asia*, New York.
- MAFA, M. S.; MALGAS, S.; BHATTACHARYA, A.; RASHAMUSE, K.; PLETSCHKE, B. I. (2020), The effects of alkaline pretreatment on agricultural biomasses (Corn cob and sweet sorghum bagasse) and their hydrolysis by a termite-derived enzyme cocktail, *Agronomy*, v. 10, p. 1-13.
- MAJID, A. M. B. A.; MESNI, M. S. B.; RAFFE, A. H. B. M.; MOHAMED, A. H. B.; AHMAD, N. M. B.; GHAZALI, S. A. I. B. S. M. (2017), Optimization condition of isolation cellulose nanofibrils using NaOH alkaline pretreatment, *International Journal of Agriculture, Forestry and Plantation*, v. 5, p. 1-7.
- MENEZES, E. G. T.; CARMO, J. R.; ALVES, G. L. F.; MENEZES, A. G. T.; GUIMARÃES, I. C. G.; QUEIROZ, F.; PIMENTA, C. J. (2013), Optimization of alkaline pretreatment of coffee pulp for production of bioethanol, *American Institute of Chemical Engineers*, v. x, p. 451-463.
- MODENBACK, A. A.; NOKES, S. E. (2014), Effects of Sodium Hydroxide pretreatment on structural components of biomass, *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, v. 57, p. 1187-1198.
- MONTEIRO, J. M.; ALMEIDA, C. F. C. B. R.; ALBUQUERQUE, U. P.; LUCENA, R. F. P.; FLORENTINO, A. T. N.; OLIVEIRA, R. L. C. (2006), Use and traditional management of *Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan in the semi-arid region of northeastern Brazil, *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, v. 2, p. 1-7.
- MOODLEY, P.; KANA, E. B. G. (2017), Microwave-assisted inorganic salt pretreatment of sugarcane leaf waste: Effect on physiochemical structure and enzymatic saccharification, *Bioresource Technology*, v. 235, p. 35-42.
- MOON, R. J.; MANTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. (2011), Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chemical Society*, v. 40, p. 3941-3994.

- MORALES, A.; GULLÓN, B. DÁVILA, I.; EIBES, G.; LABIDI, J.; GULLÓN, P. (2018), 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. 585-592.
- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. (2010), Hidrólise enzimática de biomassa, *Química Nova*, v. 33, p. 1549-1558.
- PONTES, S. M. A. (2017), Otimização do processo de obtenção de nanocristais de celulose a partir do caroço de manga. UFCE – Fortaleza – CE, 56 p. (trabalho de conclusão de curso).
- RABETAFIKA, H. N.; BCHIR, B.; BLECKER, C.; PAQUOT, M.; WATHELET, B. (2014), Comparative study of alkaline process of hemicelluloses from pear pomace, *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 254-264.
- REFFAS, A.; BERBARDET, V.; DAVID, B.; REINERT, L.; LEHOCINE, M. B.; DUBOIS, M.; BATISSE, N.; DUCLAUX, L. (2010), Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Bylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 779-788.
- REZANIA, S.; ORYANI, B.; CHO, J.; TALAIEKHOZANI, A.; SABBAGH, F.; HASHEMI, B.; RUPANI, P. F.; MOHAMMADI, A. A. (2020), Different pretreatment Technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview, *Energy*, v. 199, p. 117457-117469.
- RODRIGUES, T. L.; PEDROSO, P. C.; MORAIS, M. M.; ROSA, G. S.; ALMEIDA, A. R. F. (2021), 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, p. 148-159.
- RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, S. D.; MEIRELES, C. S.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; FERREIRA JÚNIOR, M. F.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; ZENI, M.; POLLETO, P. (2000), Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse, *Journal of Membrane Science*, v. 177, p. 225-231.
- ROVANI, S.; RODRIGUES, A. G.; MEDEIROS, L. F.; CATALUÑA, R.; LIMA, E. FERNANDES, A. N. (2016), Synthesis and characterization of activated carbon from agroindustrial waste – Preliminary study of 17β-estradiol removal from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 2128-2137.
- SHIMIZU, F. L.; MONTEIRO, P. Q.; GHIRALDI, P. H. C.; MELATI, R. B.; PAGNOCCA, F. C.; SOUZA, W.; SANT'ANNA, C.; BRIENZO, M. (2018), Acid, alkali and peroxide pretreatments increase the cellulose accessibility and glucose yield of banana pseudostem, *Industrial Crops & Products*, v. 115, p. 62-68.
- SILVA, W. R. (2020), Otimização de parâmetros do processo de extração do tanino de acácia negra, UFRGS – Porto Alegre – RS, 73 p. (dissertação de mestrado).
- SOUZA, N. B. A. (2021), Adsorção de fármacos a partir do resíduo da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) moído, tratado e transformado em carvão ativado, PCEM/Unipampa – Bagé -RS, 106 p. (dissertação de mestrado).
- SUKRI, S. S. M.; RAHMAN, R. A.; ILLIAS, R. M.; YAAKOB, H. (2014), Optimization of Alkaline Pretreatment Conditions of Oil Palm Fronds in Improving the Lignocelluloses Contents for Reducing Sugar Production, *Romanian Biotechnological Letters*, v. 19, p. 9006-9018.
- TAFELICK, T.; MAICH, E. G.; FERREIRA, L. D.; BICA, C. I. D.; RODRIGUES, S. R. S.; NACHTIGALL, S. M. B. (2015), Acacia bark residues as filler in polypropylene composites, *Polímeros*, v. 25, p. 289-295.
- 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.
- TZVETKOV, G.; MIHAYLOVA, S.; STOITCHKOVA, K.; TZVETKOV, P.; SPASSOV, T. (2016), Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications, *Powder Technology*, v. 299, p. 41-50.
- UZUNLU, N.; HOSGÜN, E. Z.; BOZAN, B. (2014), Optimization of alkaline pretreatment for enzymatic saccharification of poppy stalks, *BioResources*, v. 9, p. 2824-2835.
- VINCENT, P.; HAM-PICHAVANT, F.; MICHAUD, C.; MIGNANI, G.; MASTROIANNI, S.; CRAMAIL, H.; GRELIER, S. (2021), Extraction and Characterization of Hemicelluloses from a Softwood Acid Sulfite Pulp, *Polymers*, v. 13, p. 1-10.
- WANG, W. WANG, X.; Z. Y.; YU, Q.; TAN, X.; ZHUANG, X.; YUAN, Z. (2020), Effect of sodium hydroxide pretreatment on physicochemical changes and enzymatic hydrolysis of herbaceous and woody lignocelluloses, *Industrial Crops & Products*, v. 145, p. 112145-112153.
- WANROLSI, W. D.; MAZLAN, I.; LAW, K. N.; NASRULLAH, R. (2011), Influences of the operating variables of acetosolv pulping on pulp properties of oil palm frond fibres, *Maderas Ciencia y tecnologia*, v. 13, p. 193-202.