

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUACAO EM ENGENHARIA QUÍMICA

OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DO PROCESSO DE
EXTRAÇÃO DO TANINO DE ACÁCIA NEGRA

WELINGTON RAFAEL DA SILVA

PORTO ALEGRE

2020

WELINGTON RAFAEL DA SILVA

**OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DO PROCESSO DE
EXTRAÇÃO DO TANINO DE ACÁCIA NEGRA**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao programa de pós-graduação como
requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Porto Alegre

2020

WELINGTON RAFAEL DA SILVA

**OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DO PROCESSO DE
EXTRAÇÃO DO TANINO DE ACÁCIA NEGRA**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao programa de pós-graduação como
requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química

Aprovado em: _____

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Édson Cordeiro do Valle – DEQUI/UFRGS

Prof. Dr. Márcio Schwaab – PPGEQ/UFRGS

Dr. Renato Konrath – Seta S.A. Extrativa Tanino de Acácia

AGRADECIMENTOS

À minha namorada Milene pelo apoio e paciência.

Aos meus pais Edi e Pedro, por me mostrarem o caminho do estudo, honestidade e trabalho.

Aos meus orientadores, Nilson e Pedro, por toda a paciência, dedicação e ensinamentos.

À empresa na qual o trabalho foi desenvolvido, pela utilização de laboratórios e equipamentos.

À UFRGS, aos professores, funcionários e aos meus colegas do PPGEQ.

A todos os meus amigos e familiares que, de alguma forma, contribuíram para tornar esse momento possível.

*Transportai um punhado de terra todos os dias e
fareis uma montanha.*

Confúcio

RESUMO

Em um processo industrial de extração, os parâmetros utilizados no controle da etapa de produção podem determinar a viabilidade técnica e até mesmo econômica do mesmo. Além disso, processos mais eficientes podem causar menor impacto ambiental pela redução do uso de matérias primas e da geração de resíduos. Nesse trabalho se estudou o rendimento do processo de extração de tanino da casca da Acácia Negra em um extrator contínuo, através da relação entre a massa de extrato seco obtido e a massa de casca utilizada, além disso se estudou a variação do teor de tanantes e da cor do extrato pela manipulação de alguns parâmetros, como a temperatura do solvente, razão líquido/sólido (L/S), tamanho das partículas de casca e adição de etanol como cossolvente. Os intervalos estudados foram de 10 a 30 para a razão L/S, de 5,0 a 40,0 mm para o tamanho de partícula, de 50 a 90 °C para a temperatura de extração e de 0 a 30% (m/m) de etanol no solvente. A razão L/S apresentou a maior influência sobre o rendimento do processo e sobre o teor de tanantes extraídos, seguido pela adição de etanol como cossolvente e a temperatura de extração. Tanto a elevação da temperatura quanto o acréscimo da razão L/S aumentaram o rendimento e o teor de tanantes do extrato. O tamanho de partícula utilizado, por outro lado, mostrou um comportamento parabólico para o rendimento, assim como a adição de etanol apresentou comportamento semelhante para o teor de tanantes. Para a resposta rendimento, o ponto ótimo, obtido matematicamente pelo modelo empírico gerado, foi razão L/S de 30, casca de acácia com tamanho de partícula de 38,94 mm, e solvente a 90 °C com 30% (m/m) de etanol como cossolvente. Em relação ao teor de tanantes, o ponto ótimo teórico foi razão L/S de 30, casca de acácia com tamanho de partícula de 40,0 mm, e solvente a 90 °C com 19,7% (m/m) de etanol como cossolvente. Para obtenção da menor coloração do extrato, o ponto ótimo de extração encontrado foi razão L/S de 30, casca de acácia com tamanho de partícula de 5,0 mm, e solvente a 50 °C com 0% de etanol, ou seja, sem cossolvente.

Palavras-chave: Tanino, extração, planejamento Box-Behnken, otimização, acácia.

ABSTRACT

In the extraction industrial process, the parameters used in the control of production steps may determine the technical and even economic viability of the operation. Furthermore, more efficient process may cause less environmental impact by reducing the raw material use and the waste generation. In this work the Tannin extraction process from Acacia Negra bark has been studied by solvent temperature, liquid to solid ratio (L/S), bark particle size and ethanol addition influence in the process yield, tannins content and extract color obtained. The ranges studied were 10 to 30 for L/S ratio, 5,0 to 40,0 mm for bark particle size, 50 to 90°C for solvent temperature and 0 to 30% for ethanol addition in the solvent. The L/S ratio has presented the largest influence on the process yield and on the tannins content of the extract, followed by the ethanol addition and the solvent temperature. Both the temperature rise and the increase of L/S ratio have increased the yield and the tannin content of the extract. The particle size used, on the other hand, showed a parabolic behavior for the yield as well as the ethanol addition showed a similar behavior for the tannin content. The point that presented the best yield result was 30 as L/S ratio, 38,9 mm as bark size and using solvent at 90°C temperature with 30% ethanol. In relation to the tannin content, the optimum point was L / S ratio of 30, bark size of 40,0 mm, and solvent at 90 ° C with 19.70% of ethanol. To obtain the lowest extract color, the optimum extraction point was L / S ratio of 30, bark size of 5,0 mm, and solvent at 50 ° C with 0% ethanol.

Keywords: Tannin, extraction, Box-Behnken design, optimization, acacia.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Proantocianidina e seus possíveis radicais.....	14
Figura 2 - Zonas favoráveis para acacicultura.....	18
Figura 3 – Processo de extração contracorrente por autoclaves	24
Figura 4 – Representação esquemática de um difusor	27
Figura 5 - Vaso de extração líquido - sólido	32
Figura 6 - Sistema de extração líquido - sólido completo.....	33
Figura 7 - Ilustração do picador de facas utilizado neste estudo.....	35
Figura 8 - Ilustração do desfibrador utilizado neste estudo	36
Figura 9 - Desenho esquemático do sistema de extração	38
Figura 10 - Resumo do planejamento no Minitab.....	39
Figura 11 - Efeitos significativos – teor de tanantes totais	45
Figura 12 - Superfície de resposta: teor de tanantes x adição e etanol x temperatura	47
Figura 13 - Superfície de resposta – (A) teor total de tanantes x adição de etanol x relação L/S – (B) teor de tanantes x temperatura x relação L/S.....	48
Figura 14 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados	50
Figura 15 - Superfície de Resposta Rendimento x Razão (L/S).....	52
Figura 16 - Superfície de resposta rendimento x adição de etanol x tamanho de partícula de casca de Acácia Negra.....	54
Figura 17 - Superfície de Reposta Rendimeto: (A) adição de etanol x temperatura; (B) temperatura x razão L/S	55
Figura 18 - Comparação entre rendimentos previstos pelo modelo	56
Figura 19 - Efeitos dos parâmetros para a cor do extrato	58
Figura 20 - Superfície de resposta cor do extrato x adição de etanol x temperatura	59
Figura 21 - MEV da casca antes da extração.....	60
Figura 22 - MEV da casca de acácia após o processo de extração.....	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Estrutura da dissertação.....	11
1.2. Objetivos	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.2. Taninos Vegetais	13
2.3. Acácia Negra.....	17
2.4. Processo de extração do Tanino.....	20
2.5. Extração por Autoclave.....	22
2.6. Extração por difusor.....	25
2.7. Otimização do processo de extração.....	28
2.8. Escolha do solvente	31
2.8.1. Propriedades coligativas	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. Extração líquido – sólido	32
3.2. Preparação da Matéria Prima.....	34
3.3. Razão Líquido/Sólido	37
3.4. Temperatura de Extração.....	37
3.5. Planejamento de Experimentos.....	39
3.6. Rendimento.....	41
3.7. Análise de cor do extrato	41
3.8. Determinação do teor de tanantes	42
3.9. Microscopia eletrônica de varredura.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1. Teor de tanantes.....	44
4.2. Rendimento.....	49
4.3. Coloração do extrato.....	58
4.4. Microscopia eletrônica de varredura das amostras.....	60
4.5. Validação dos modelos	62
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda mundial por produtos renováveis é uma realidade e tende aumentar ainda mais nos próximos anos, pois este é um dos princípios da sustentabilidade para a grande maioria dos setores produtivos industriais, como as indústrias química, alimentícia, cosmética e farmacêutica (LEMOS, 2019).

O tanino, que é um produto natural de fonte renovável, também vem tendo aumento de demanda para novas aplicações, como no uso para tratamento de águas e de efluentes e como aditivo na produção de rações para animais mono e poli gástricos, embora a utilização como agente curtente venha tendo redução (AUAD, 2018).

No tratamento de água e de efluentes a etapa de coagulação/floculação envolve o uso de agentes químicos, sendo o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e o cloreto férrico (FeCl_3) os mais utilizados. Estudos recentes associam algumas doenças, como o mal de Alzheimer, ao residual de alumínio presente na água tratada. Uma alternativa que surge para contornar este problema é o uso de coagulantes naturais, tais como os taninos vegetais que apresentam características biodegradáveis e não tóxicas (COSTA, 2008).

Também no curtimento de peles bovinas muitas indústrias utilizam taninos vegetais como agentes curtentes invés do sulfato básico de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$) que é um sal largamente utilizado mas altamente tóxico (FOELKEL, 2008).

A produção de tanino em escala industrial é realizada pela operação de extração com solvente, na qual o produto é obtido de diversas fontes naturais como cascas, folhas, raízes e sementes de algumas plantas. A eficiência de extração para esta operação é geralmente baixa, tendo em vista que há muitas variáveis de difícil controle, como teor de tanantes na matéria-prima, condições de colheita e transporte, armazenamento e processamento da matéria prima (SOUZA, 2013).

O processo de produção de tanino a partir da casca de acácia, tradicionalmente é realizado por extração em sistema de autoclaves verticais pressurizadas, usando água como solvente, em processo batelada. Porém a necessidade de aumento da produção e automatização do processo tem levado as empresas a investir em novas tecnologias visando o aumento da capacidade produtiva, aumento do rendimento e melhoria da qualidade do produto.

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com uma unidade industrial de produção de tanino da casca da acácia negra, que utiliza um extrator contínuo do tipo difusor, sendo esta unidade industrial a primeira empresa do ramo a usar este tipo de equipamento, visando aumentar a eficiência e obter melhor qualidade do produto final.

O presente estudo visou avaliar a influência de parâmetros que influenciam diretamente no rendimento do processo de extração e na qualidade do tanino produzido.

Para isto foram realizados experimentos de bancada no Laboratório de Processamento de Resíduos – LPR, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS, onde a mesma casca utilizada na empresa também foi utilizada para realização dos testes de bancada.

1.1. Estrutura da dissertação

A presente dissertação de mestrado divide-se em cinco capítulos, apresentando a seguinte estrutura:

No capítulo 1, o tema que será desenvolvido e a proposta da dissertação são introduzidos. O capítulo 2 é dedicado à revisão da bibliografia relacionada à extração de tanino da acácia negra descrevendo as etapas envolvidas no processo e os produtos formados. Além disso, mostra a evolução das tecnologias existentes, relatando os principais trabalhos publicados recentemente relacionados à extração de tanino.

A metodologia experimental empregada na preparação e na caracterização das amostras estudadas é apresentada no capítulo 3, informando os reagentes e os equipamentos utilizados. Os procedimentos e a parte analítica relacionados aos testes de extração de tanino também são descritos neste capítulo.

Os principais resultados da parte experimental são apresentados e discutidos no quarto capítulo. O capítulo mostra os resultados dos ensaios de extração de tanino obtidos com base nos dados de caracterização e nas informações disponíveis na literatura.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões obtidas neste estudo com base nos resultados observados. Também são propostas sugestões de trabalhos futuros na área. Após o capítulo 5 são apresentadas as referências bibliográficas citadas no trabalho.

1.2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a influência de alguns parâmetros no processo de extração de tanino da acácia negra, visando obter o melhor rendimento possível, considerando a razão entre a massa de extrato obtido, em base seca, e a massa de casca utilizada, além do maior teor de tanantes no extrato.

Para alcançar o objetivo principal, definiram-se alguns objetivos secundários para o processo de extração de tanino a partir da acácia negra, como:

- Montar um sistema de bancada de extração líquido - sólido;
- Determinar a melhor temperatura do solvente;
- Avaliar a razão líquido/sólido;
- Determinar o tamanho mais adequado das partículas do sólido;
- Avaliar a adição de cossolvente na eficiência do processo de extração;
- Elaborar um modelo matemático empírico para cada resposta estudada
- Utilizar os modelos para simulações e otimizações do processo de extração.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo visa fazer uma revisão dos trabalhos publicados nos últimos anos e dar fundamentação teórica para os assuntos abordados ao longo do trabalho. Inicialmente traz uma visão geral sobre os taninos e a Acácia Negra, seguido pelos métodos de extração mais utilizados industrialmente para esse composto.

2.2. Taninos Vegetais

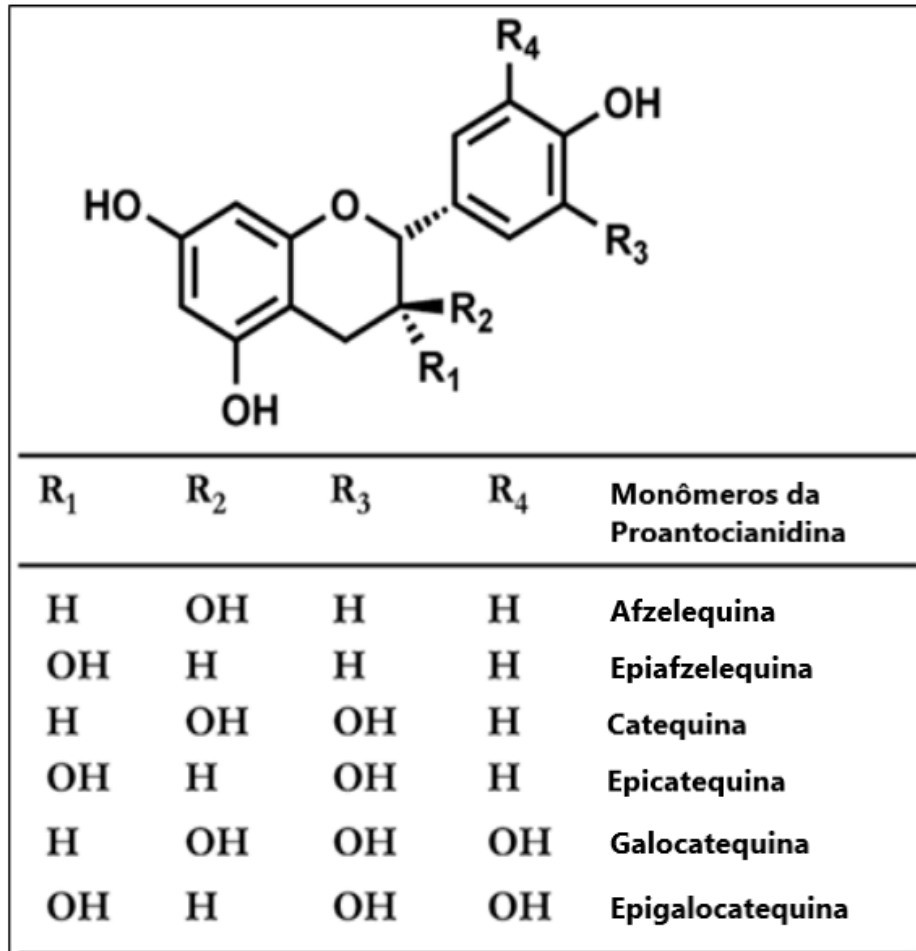
Os taninos são compostos polifenólicos hidrossolúveis, com massa molar variando de 300 a 2000 Daltons, capazes de precipitar proteínas (SOUZA, 2013). Um único mol de taninos pode se ligar a doze mols de proteína, o que os tornam importantes curtentes (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005). São moléculas obtidas de diversas partes de plantas, como casca, folhas, raízes e sementes e podem ser obtidas comercialmente a partir da extração de espécies como Acácia, Castanheiro, Quebracho e Mirabolano (AUAD, 2018).

Nas plantações que são destinadas à produção destes compostos, a ocorrência natural de taninos, confere propriedades antifúngicas, protegendo estas espécies contra insetos e outras pragas (SCHENDEL, 2019). Esses compostos são formados por unidades de flavan-3-ol e, por possuírem grupos hidroxilas, possuem afinidade com solventes polares. Dessa forma, os taninos apresentam alta solubilidade em água, álcool e acetona e são insolúveis em éter puro, clorofórmio e benzeno (MARCHINI, 2015).

Podem ser classificados em condensados e hidrolisáveis, sendo o primeiro grupo uma mistura de fenóis simples e o segundo aqueles que podem ser hidrolisados por bases e ácidos fracos, produzindo carboidratos e ácidos fenólicos (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018). Os taninos com interesse comercial, principalmente para o curtimento de peles, são os condensados e podem ser encontrados em diversas fontes, como cereais, leguminosas e pseudocereais. Esta classe de taninos pode conter de duas a cinquenta unidades flavanóides, resistentes à hidrólise mas solúveis em solventes orgânicos aquosos (NOZELLA,

2001) A Figura 1 mostra a representação de uma unidade de proantocianidina, molécula base da formação dos taninos condensados.

Figura 1 - Proantocianidina e seus possíveis radicais



Fonte: Adaptado de SCHENDEL, 2019

Conforme mostrado na Figura 1, ao inserirem-se diferentes combinações nos radicais nomeados como R₁, R₂, R₃ e R₄, obtêm-se os diferentes monômeros que constituem a estrutura dos taninos condensados.

Além da utilização como curtente natural, o tanino vegetal possui várias outras aplicações, dentre elas está a aplicação como coagulante para tratamento de água e efluentes, na produção de adesivo natural para indústria de derivados de madeira, na fabricação de espumas, agente fungicida em madeira e como estabilizante na produção de vinhos (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018).

Em relação à aplicação como coagulante natural, uma importante característica do tanino é a capacidade de adsorver e precipitar metais dissolvidos. Além disso, segundo Costa (2008), os sais de alumínio – largamente utilizados como coagulantes no mundo inteiro – podem ser prejudiciais aos organismos vivos, inclusive ao ser humano. Diversos estudos divulgam a toxicidade dos sais de alumínio usados para o tratamento de efluentes e água, dependendo da dosagem, o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ pode causar falência dos rins ao tentar filtrar o metal do sangue que, por sua vez, chega ao cérebro e pode causar doenças de demência e coordenação motora, tais como mal de Alzheimer, mal de Parkinson e Síndrome de *Down* (BERTOTTO apud SILVA, 1999). Por esse ponto de vista, os coagulantes naturais oferecem uma alternativa segura à saúde.

Existem várias vantagens relatadas na literatura sobre a utilização de coagulantes orgânicos, dentre as quais estão a ampla faixa de pH de aplicação, a baixa alteração do pH da água tratada, aproximadamente 0,2 unidades de pH na maioria dos casos (LOPES, 2019) e a possibilidade de utilização em conjunto a outros coagulantes, inclusive inorgânicos. Hameed et al. (2020), que estudaram a utilização de tanino como pré-tratamento no processo de nitrificação por biofilme de efluente doméstico em uma universidade na Malásia, observaram uma melhora de 70% na remoção de amônia e uma redução de 33% no tempo de retenção requerido para o sistema, quando comparado ao mesmo processo sem o pré-tratamento.

Justina et al. (2018), realizaram um estudo comparativo entre policloreto de alumínio (PAC) e tanino vegetal como coagulantes para efluente característico da indústria de laticínios e concluíram que o coagulante orgânico pode ser uma alternativa viável para o tratamento desse segmento, mostrando-se eficaz em uma faixa de pH mais ampla (5 a 10), gerando um floco mecanicamente mais estável e um lodo com menor teor de cinzas. Os autores observaram que o lodo gerado pelo tratamento à base de tanino vegetal pode apresentar uma gama de aplicações mais ampla, como conversão térmica ou até mesmo aplicação na agricultura, desde que observadas as legislações aplicáveis. Esses estudos apontam para um lodo com maior valor agregado quando o tratamento é conduzido com coagulantes orgânicos.

Lopes et al. (2019), compararam a eficiência de remoção de cor de coagulante a base de tanino vegetal e do sulfato férrico para dois tipos de efluentes típicos da indústria de corantes. Nesse trabalho, os autores salientaram a importância da propriedade de atuação em uma ampla faixa de pH, característica dos coagulantes a base de tanino, pois em condições alcalinas – típicas dos efluentes testados – o tanino foi capaz de remover praticamente toda a cor do efluente, enquanto o sal de ferro removeu entre 17 e 30% da coloração para a mesma dosagem. Na prática, isso pode significar uma etapa a menos no processo industrial e uma economia de insumos, já que a acidificação do efluente não se torna necessária ao utilizar o coagulante orgânico.

Outro grande mercado para taninos, baseado em estudos recentes, seria sua aplicação como aditivo na produção de ração para agropecuária, onde as pesquisas realizadas por Lima et al. (2019) mostraram uma diminuição da geração de gás metano em criação de ovelhas quando se utiliza uma dieta combinando tanino e óleo de soja. Perna Júnior (2018) percebeu a administração de até 1,5% de tanino (em massa seca) como uma opção segura de aditivo alimentar para bovinos, com potencial de mitigação de CH₄ ruminal.

As propriedades antimicrobianas, antiparasitárias e antioxidantes conferem aos taninos características que são importantes para seu uso na produção de rações, medicamentos e alimentos. Existem diversos estudos para utilização de taninos condensados no combate de parasitas em ruminantes e aumento de produtividade, pois o uso destes compostos propicia redução da degradação de proteínas, e com isto ocorre um aumento da absorção destas pelo intestino delgado dos animais (HUANG et al., 2018).

Estudos anteriores já demonstravam uma correlação entre a administração de quantidades moderadas de taninos condensados e a prevenção do timpanismo causado pela retenção de gases no rúmen, além do aumento da disponibilidade de proteínas no intestino delgado de ruminantes (NOZELLA, 2001).

Também existem estudos envolvendo a utilização de taninos em outras áreas, como na fabricação de embalagens, em conjunto com polímeros naturais como a

nanocelulose, na síntese de resinas fenólicas em substituição aos derivados de petróleo. Barbosa Júnior (2007), verificou que o tanino pode ser utilizado como macromonômero em substituição parcial ao fenol, obtendo ainda melhora no desempenho mecânico dos compósitos fabricados a partir dessa matriz mista.

As diversas aplicações encontradas para o extrato de tanino, com destaque para o curtimento de peles e o tratamento de águas e efluentes, tornou a cultura da acácia negra uma das grandes atividades florestais no sul do Brasil, sendo essa destinada para produção de madeira e, principalmente, da casca de Acácia Negra, uma vez que o tanino se encontra em maior concentração na casca da árvore (SILVA, 2015; RENNER, 2014; MENEZES, 2013).

A indústria do tanino apresenta grande importância econômica para o Brasil e, principalmente, para o estado do Rio Grande do Sul que é o maior produtor nacional. No ano de 2017 os taninos representaram 4,65% de todo o valor em exportações de base florestal do estado, totalizando mais de 46 milhões de dólares, ou 28.627 toneladas (AGEFLOR, 2017).

2.3. Acácia Negra

A Acácia Negra (*Acacia mearnsii*) é uma espécie de leguminosa de origem Australiana, caracterizada pela folhagem verde-escura e que atinge uma altura média de 10 a 30 metros, capaz de crescer em qualquer terreno suficientemente profundo (SCHNEIDER, 2003). Está inserida na segunda maior subfamília das leguminosas, a *mimosoidae*, com cerca de 3.270 espécies e 82 gêneros (GIESBRECHT, 2017).

Embora seja uma espécie que apresentou boa adaptação ao ser cultivada no solo do sul do Brasil, existem algumas condições desfavoráveis ao seu crescimento, como altitudes e temperaturas elevadas, longos períodos de geada, solos com alagamento permanente ou frequente e solos muito ácidos e de baixa fertilidade (BARBOSA JÚNIOR, 2007). A Figura 2 mostra as zonas favoráveis, não favoráveis e intermediárias para a acacicultura no sul do Brasil.

As acácias são consideradas arbustos de rápido crescimento, e possuem a capacidade de fixar nitrogênio, podendo chegar a 225 kg de nitrogênio fixado por hectare (GIESBRECHT, 2017; MÜLLER, 2006). Por esse motivo essa é uma prática muito utilizada, por pequenos e médios proprietários de terra, para recuperação do solo depois de uso intenso pela agricultura convencional. Além disto, pode melhorar a biologia do solo em um período relativamente curto, proporcionam uma fonte de renda pela venda da madeira para a indústria de carvão e celulose e a casca para a indústria do tanino (FOELKEL, 2008).

O fácil manejo e as características ecológicas, produzem benefícios para os produtores pois a acácia possui grande interesse comercial, devido à grande quantidade de tanino em sua casca. Segundo Schneider (2003), o menor percentual de tanino encontrado foi de 9,4% em relação ao peso de casca verde das árvores. Entretanto, segundo dados de controle interno da empresa onde o trabalho foi realizado, em média a casca pode chegar a um teor de 21,0%.

Apesar do tanino representar o principal interesse econômico no cultivo da Acácia Negra, segundo Giesbrecht (2017), desde meados da década de 90 a indústria processadora de cavacos e madeira dessa espécie tem ganhado espaço no mercado europeu e asiático, com destaque para o Japão, que utiliza este material na produção de painéis e polpa celulósica.

Desde o início da série histórica, em 2010, a Acácia se mantém como a quarta espécie mais cultivada para fins comerciais no Brasil, sendo superada apenas pelos gêneros *Eucalyptus*, *Pinus* e Seringueira (IBÁ, 2017). Devido a esse grande volume de produção e pela característica de cultivo por pequenos e médios proprietários, estima-se que mais de 35 mil famílias têm sua principal fonte de renda oriunda de produtos ligados à acacicultura, tornando esta atividade importantíssima sob o ponto de vista social e econômico para o estado do Rio Grande do Sul (GIESBRECHT, 2017).

2.4. Processo de extração do Tanino

A produção do tanino em escala comercial ocorre por meio do processo de extração líquido - sólido, onde um ou mais componentes da fase sólida é separada por meio de um solvente apropriado (FOUST et al., 2012), e o material solúvel migra da mistura que contém sólidos inertes para o solvente líquido (CREMASCO, 2002).

Apesar de não haver registros de uso industrial, diversas metodologias já foram aplicadas com a finalidade de aumentar a produção ou a seletividade, dentre elas destacam-se a extração por fluido supercrítico, extração assistida por ultrassom e a extração assistida por micro-ondas (HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019).

Na extração, a transferência de massa por difusão se apresenta como o fenômeno dominante do processo, assim sendo, conforme a Lei de Fick, a velocidade de extração está diretamente relacionada com a concentração de tanino na casca, a concentração de extrato no solvente e outros parâmetros associados à resistência difusiva.

A força motriz do processo de transferência ocorre por uma diferença de potencial (diferença de concentração) e tende ao equilíbrio físico e/ou químico.

Nos processos de transferência de massa, a força motriz do transporte é a diferença de concentração que se estabelece entre as fases líquido - sólido. O movimento molecular segue a Lei de Fick (Equação 1) e é a base sobre a qual apoiam-se os processos de extração (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

Nesses processos, tanto a massa quanto a geometria do material em questão afetam a velocidade e a direção do transporte (SISSOM; PITTS, 1979). Na extração líquido-sólido, o sólido deve possuir uma dimensão pequena o bastante para aumentar a área superficial e para que o líquido entre em contato com todas as partículas (FOUST et al., 2012).

$$J_A = -\rho \cdot D_{AB} \cdot \nabla w_A \quad (1)$$

Em que:

J_A = fluxo de massa molecular da espécie A em relação à velocidade mássica média da mistura;

ρ = densidade da mistura;

D_{AB} = difusividade mássica do componente A em B;

w_A = fração mássica do componente A na mistura.

A Equação de Fick da forma apresentada na Equação 1 leva em consideração apenas dois componentes (A e B) que, no caso da maior parte dos processos de extração pode ser compreendida como o solvente e o soluto ou o composto de interesse.

Outras variáveis influenciam diretamente no fluxo mássico molecular e, conseqüentemente, na extração. Entre elas, pode-se destacar a temperatura do solvente e o volume da matriz do extrato de interesse. Essas variáveis, por vezes ocultas, na Equação de Fick, fazem parte do coeficiente de difusividade mássica (D_{AB}).

Para líquidos, entretanto, pouco se conhece sobre a previsão da difusividade, sendo que existe, segundo Sissom e Pitts (1979), a equação semi-empírica mostrada na Equação 2 que fornece uma aproximação para o coeficiente de difusão, em soluções diluídas de solutos que não se dissociam.

$$D_{AB} = \frac{4,0 \cdot 10^{-7} \cdot T}{\mu \cdot (V_A^{\frac{1}{3}} - \Phi_B)} \quad (2)$$

Em que:

T = temperatura da solução (°R);

μ = viscosidade dinâmica da solução (lbm/ft.h);

V_A = volume molecular do soluto (ft³/lbmol);

Φ_B = constante empírica (2,0 para água e 2,46 para etanol).

A Equação 2 mostra que a difusividade é diretamente proporcional à temperatura em líquidos e inversamente proporcional à raiz cúbica do volume molecular do soluto. Isso sugere que, em geral, maiores temperaturas tendem a aumentar a difusividade dos líquidos e quanto maior o tamanho das moléculas do soluto, menor a mobilidade deste no meio.

Na maioria dos processos de extração, incluindo a extração de tanino da casca da Acácia Negra, a difusão de massa do componente a ser extraído ocorre a partir de uma matriz sólida para um solvente, na qual a transferência do soluto ocorre em uma interface sólida/líquido (FAUST et al., 2012). Nesses casos, existem alguns modelos que se baseiam na matriz sólida como canais cilíndricos ou agregados de partículas esferoidais, para explicar o mecanismo de difusão nesta fase (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

Apesar das aproximações da fase sólida como cilindros ou esferas, propostas pelos modelos, segundo Faust et al. (2012), não se pode estabelecer com exatidão o comprimento do trajeto de transferência ou o tempo de contato, entretanto essas aproximações são úteis para se estudar o fenômeno de transporte em termos de resistência oferecida pela parede do sólido.

2.5. Extração por Autoclave

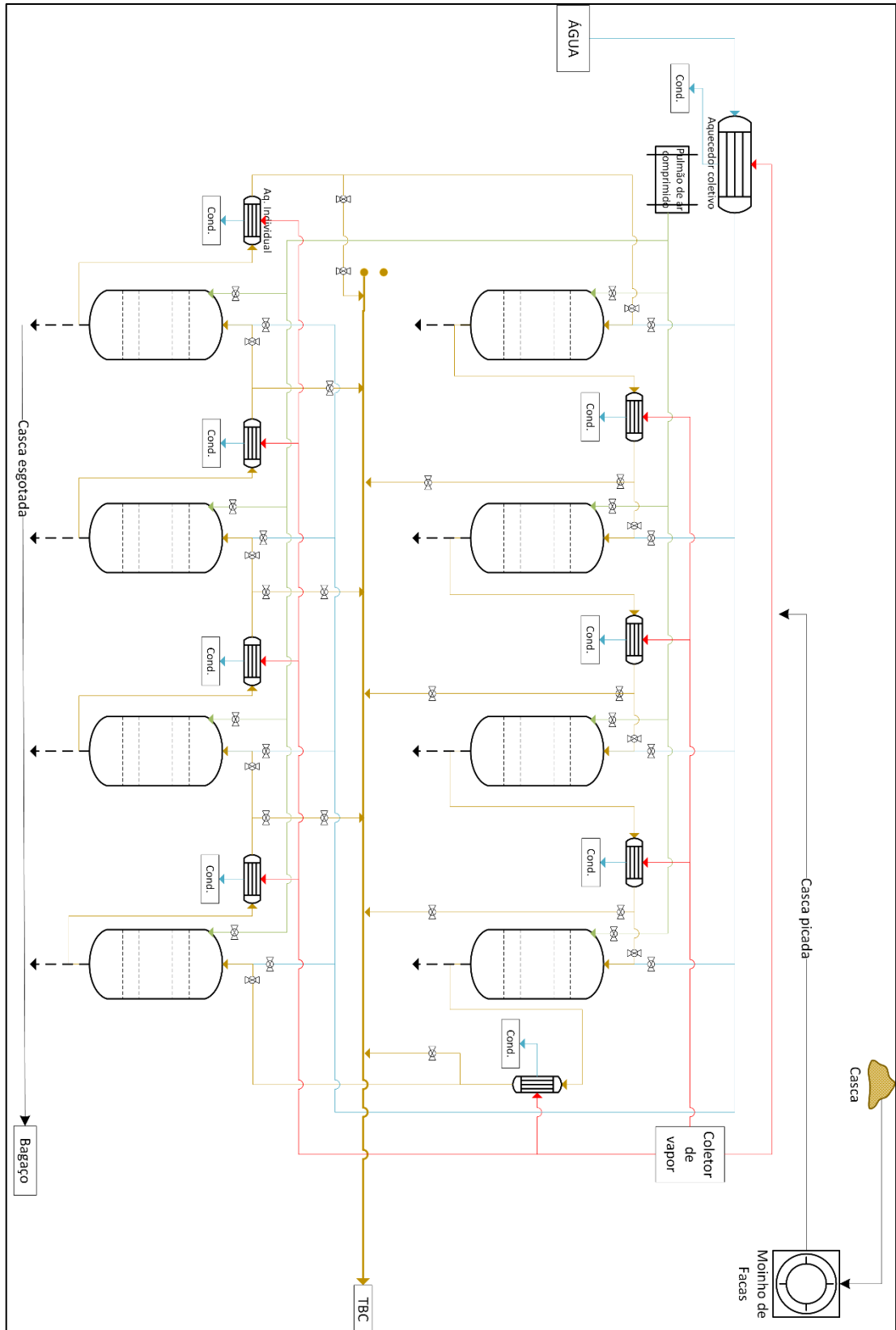
A técnica mais difundida para a extração de taninos é a hidrosolubilização em vasos verticais pressurizados, que consiste numa difusão líquido-sólido (água-casca) dentro dos vasos, denominados de autoclaves (MENEZES, 2013). Nas autoclaves, a temperatura de operação se situa entre 100 °C e 110 °C, para evitar a degradação por oxidação dos taninos.

Além do controle da temperatura, nesse processo as autoclaves que contêm a casca ficam submetidas a pressões entre 1,0 e 2,0 kgf/cm² por um tempo igual ou superior a 8 horas. O tempo de extração é determinado experimentalmente e depende do tamanho das partículas da casca obtidas nos equipamentos de moagem, etapa que antecede a extração.

O aumento da temperatura de ebulição do solvente causado pelo incremento da pressão de trabalho contribui para a quebra das ligações dos componentes fenólicos da matriz, facilitando assim a extração do composto (OREOPOULOU; TSIMOGIANNIS; OREOPOULOU, 2019).

O resultado do processo de extração é a obtenção do extrato de tanino de baixa concentração (TBC), contendo aproximadamente 10% de sólidos em massa, e o restante do material processado constitui um descarte da casca após extração (casca esgotada) que segue para a próxima etapa do processo. A Figura 3, mostra de forma simplificada, o funcionamento do processo de extração do tanino, em autoclaves.

Figura 3 – Processo de extração contracorrente por autoclaves



Fonte: O autor (2020)

No processo em contracorrente ilustrado pela Figura 3 todas as autoclaves da série são interligadas e a casca entra no processo, inicialmente, em contato com o extrato mais concentrado do sistema. Da mesma forma, a casca com maior tempo de permanência no sistema, e menor concentração, entra em contato com a água limpa, visando manter o maior diferencial de concentração do soluto entre a matriz e o solvente, em cada estágio, e com isto aumentar o rendimento da extração do soluto.

A água avança no sistema, passando pelos vasos e entrando em contato com a casca em diferentes tempos de processo, à medida que isso ocorre, a concentração de soluto no solvente vai aumentando enquanto a concentração de soluto na casca vai diminuindo.

O número de autoclaves em uma série pode variar de acordo com a produção desejada, uma vez que cada autoclave tem capacidade de processar uma determinada quantidade de casca por batelada.

2.6. Extração por difusor

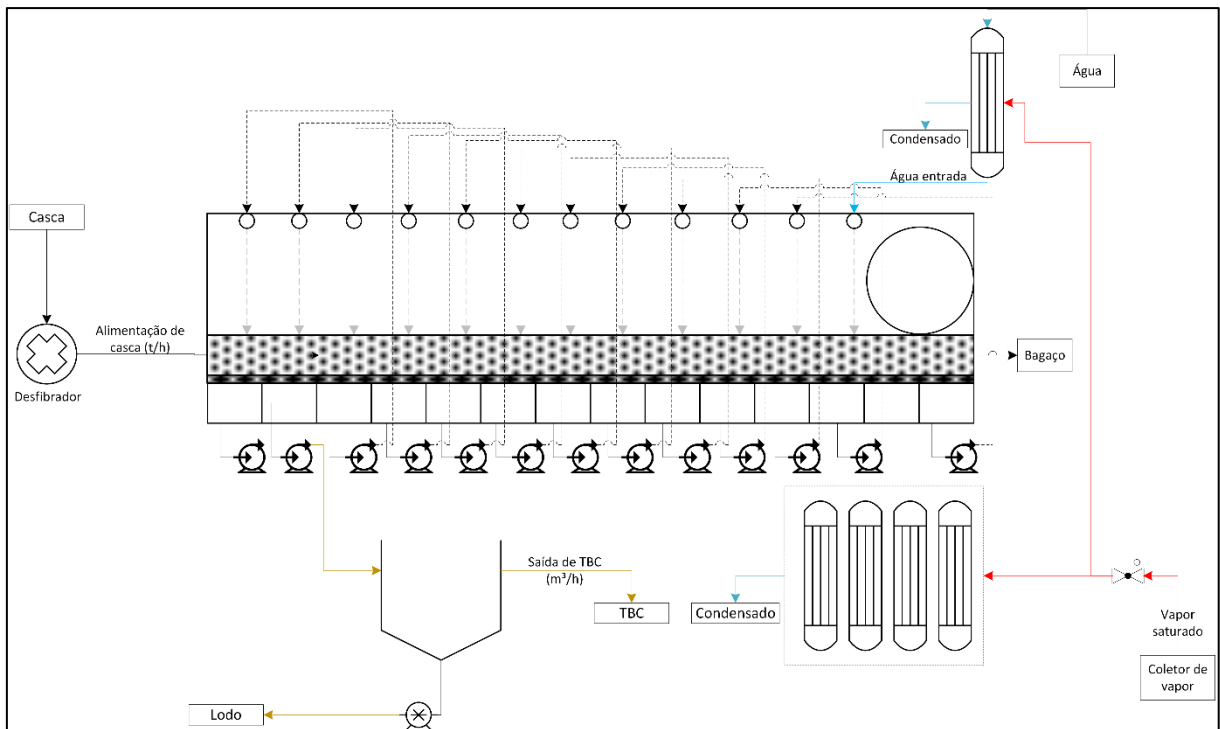
A extração por difusão surgiu na Europa em 1865 para ser usada na produção de açúcar de beterraba. Inicialmente este novo processo, por apresentar maior custo, recebeu muito apoio na forma de subsídios fiscais e políticos, pois visava a estabelecer uma nova fonte de produção de açúcar para concorrer com o açúcar da cana, que era a única fonte do produto na época (PIACENTE, 2010).

Nas indústrias de cana de açúcar, esta tecnologia foi empregada pela primeira vez entre 1886 e 1889, em um estudo coordenado por um professor do Instituto de Tecnologia de Lousiana (PACIENTE, 2010). Verificou-se na época que, apesar de ser mais eficiente na extração da sacarose da cana, apresentou alguns problemas em relação a secagem do bagaço e à concentração do caldo, retardando como isto sua utilização (GIMENEZ, 2013; PIACENTE, 2010).

Apesar de ser conhecido pelo nome de extração por difusão, trata-se de um processo de extração misto onde ocorre a lixiviação e osmose. Para que a extração ocorra, é necessário que as células vegetais estejam expostas para o contato com o solvente. Esta condição é alcançada através do preparo da casca, que é realizado em moinhos, antes da etapa de extração. As células rompidas pela moagem ficam expostas ao solvente e seu conteúdo é removido por lixiviação, enquanto as células que permaneceram fechadas são extraídas por difusão (PIACENTE, 2010; MOLINET, 1982). A lixiviação é a etapa mais rápida pois dissolve o composto de interesse facilmente por estar disponível, enquanto o mecanismo de difusão ocorre nos pontos onde o composto não está totalmente disponível, necessitando assim um determinado tempo para ocorrer a extração (GERALDO et al., 2016).

No extrator do tipo difusor, as cascas desfibradas e secas entram no equipamento por uma das extremidades e são transportadas por taliscas sobre uma tela perfurada ao longo do equipamento até a outra extremidade onde o solvente puro é inserido. O solvente passa várias vezes através do leito de cascas, em contracorrente, pela recirculação do mesmo que é recolhido em coletores localizados na parte inferior do equipamento. Ao final do processo, em uma das extremidades é recolhida a fase líquida que constitui o extrato diluído e na outra têm-se o material sólido esgotado (bagaço) com baixa concentração de sólidos extraíveis (GIMENEZ, 2013; PIACENTE, 2010). A Figura 4 mostra uma representação simplificada de um difusor usado no processamento de tanino da casca de Acácia Negra.

Figura 4 – Representação esquemática de um difusor



Fonte: O autor (2020)

Os difusores para casca de Acácia Negra, representados na Figura 4, assim como os difusores de cana, normalmente contêm aquecedores próximos à entrada da matéria prima vegetal, para manter o caldo aquecido e aumentar a eficiência de extração. Além disso, após o último contato entre o material sólido e o caldo, este passa por sistema de remoção de sólidos antes de seguir para a próxima etapa do processo, evitando que partículas pequenas de matéria prima sejam arrastadas pelo extrato.

Segundo Molinet (1982), a eficiência de extração em equipamentos do tipo de difusor pode ser superior a 97%, o que geralmente não se consegue nos processos clássicos envolvendo a maceração da cana. Entretanto, devido às temperaturas utilizadas no difusor (acima de 85 °C), torna-se inevitável a extração de gomas e ceras dissolvidas no caldo.

Apesar de apresentar um menor custo com energia elétrica e manutenção, o caldo obtido por difusor que usa água como solvente, quando comparado ao extraído por moendas, requer maior custo com energia para evaporação, por apresentar uma concentração mais baixa (PIACENTE, 2010; MOLINET, 1982).

Analogamente, na indústria do tanino de acácia, o material vegetal é constituído de casca da árvore e o solvente de água quente. O extrato obtido é o tanino de baixa concentração (TBC) e o bagaço é denominado de casca esgotada (RENNER, 2014). Atualmente, a casca esgotada é posteriormente seca e utilizada como biomassa para geração de energia térmica, entretanto, existem estudos de novas aplicações para a mesma, como o de Barbosa Júnior (2007), que notou um acréscimo na resistência ao impacto de termorrígidos quando utilizada a fibra da casca de Acácia como carga.

Apesar de ser uma tecnologia recentemente empregada na produção de tanino, a tecnologia de extração por difusor apresentou potencial e se mostrou promissora para utilização na extração de tanino de cascas de acácia, embora ainda sejam necessários muitos estudos e ajustes no equipamento, para atingir o desempenho que se obtém com o processamento da cana de açúcar.

2.7. Otimização do processo de extração

A otimização dos parâmetros do processo de extração é de fundamental importância para a obtenção de maiores rendimentos e, conseqüentemente, menores custos de produção (REZAZI; ABDELMALEK; HANINI, 2017). Além disso, processos mais eficientes se caracterizam por uma produção mais limpa, diminuindo o impacto ambiental, uma vez que utilizam menos matéria prima, reduzem custos de produção pela redução de consumo de energia e insumos.

Na extração de tanino de cascas da acácia negra, os recursos naturais envolvidos são principalmente, a casca de acácia e água. Portanto, uma extração mais eficiente pode contribuir com a redução do consumo de matérias-primas, reduzindo a retirada de árvores do meio ambiente e/ou usando menor quantidade de água. Além disso, os parâmetros de processo podem ser otimizados visando um menor consumo de energia e insumos posteriores.

A otimização dos parâmetros, no entanto, deve levar em consideração o melhor resultado considerando rendimento, qualidade do produto e tempo de extração, para tornar o processo viável em escala industrial. Veggi (2009), destaca alguns parâmetros importantes na avaliação econômica do processo, são eles:

- preparar adequadamente a matéria prima, para propiciar o máximo contato possível entre as células vegetais e o solvente, visando aumentar a quantidade a ser extraída do composto de interesse;
- escolher o solvente adequado e a temperatura de trabalho, para obter o ponto ideal entre maior rendimento do processo e menor degradação do composto de interesse no extrato, ou perda do solvente;
- determinar a umidade inicial da matriz vegetal, uma vez que a água do material pode competir com o solvente na transferência de massa.

A escolha do solvente é muito importante para o rendimento do processo de extração, pois este deve possuir a capacidade de dissolver o composto de interesse e influenciar a permeabilidade da célula vegetal por uma alteração química ou biofísica (OREOPOULOU; TSIMOGIANNIS; OREOPOULOU, 2019).

Na produção de taninos o solvente utilizado é a água aquecida a uma temperatura aproximada de 100 °C. Este limite de temperatura, segundo Pansera et al. (2004), visa evitar o escurecimento do produto final devido ao hidrocraqueamento de alguns compostos orgânicos. Portanto a obtenção de produtos mais claros de tanino, implica usar temperaturas de extração mais baixas, e com isto se obtém um produto de menor coloração. Além disso, segundo Chen (1991), temperaturas de extração mais baixas podem favorecer o teor de fenóis no extrato.

O escurecimento do produto obtido em altas temperaturas representa um problema pois, segundo Renner (2014), os taninos com coloração clara representaram mais de 90% do total de tanino comercializado nos anos de 2012 e 2013. Para atingir a coloração exigida pelo mercado, o produto da extração é submetido a uma reação de alvejamento com metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) (RENNER, 2014).

No mercado de taninos para curtimento de peles, a coloração é controlada pela intensidade de vermelho e amarelo na escala de cor Lovibond em uma solução 0,6% (m/v) do extrato de tanino vegetal (RENNER, 2014). Conforme explicado por Renner (2014) e citado por Silva (2015), além dos produtos com coloração mais baixa possuírem uma maior demanda no mercado nacional e internacional, a posterior adição de metabissulfito de sódio, para redução de cor do extrato, varia em função da coloração inicial obtida da extração, ou seja, ao obter-se um extrato mais claro, obtém-se também uma economia de insumos na etapa posterior do processo, durante a reação de alvejamento.

Assim como a coloração, outro aspecto relevante para o processo de extração do tanino é o teor de tanantes obtido no extrato, pois está diretamente relacionado com a qualidade do produto, uma vez que se trata do princípio ativo para a maior parte de suas aplicações e, por isso, é um parâmetro de análise para todos os produtos gerados pela indústria do tanino. Para a maior parte dos produtos oferecidos comercialmente o teor de tanantes em base seca situa-se entre 71 e 80% (m/m). Segundo Renner (2014), o produto mais claro da linha de taninos para curtimento de peles, apresenta um mínimo de 71% de tanantes, de acordo com a metodologia NBR 11131, ABNT (2008e).

Dentre os fatores que influenciam no rendimento e qualidade dos produtos orgânicos obtidos por extração, destacam-se: método de extração, temperatura, pressão, tempo, razão líquido/sólido, características do solvente e tamanho da partícula do material vegetal. Pansera et al. (2004) observaram que solventes de maior polaridade aumentam a extração de polifenóis e taninos condensáveis, encontrando o melhor resultado com uma mistura 1/1 de etanol e água.

Os mesmos autores também verificaram que os parâmetros tempo, temperatura e razão líquido/sólido afetam significativamente a extração de taninos condensados. Os valores ótimos obtidos foram com o tempo de extração de 100 min, razão líquido/sólido de 30/1 e temperatura de 100 °C. Entretanto, o tempo não apresentou efeito sobre a extração de polifenóis e apenas a razão líquido/sólido mostrou influenciar o teor de sólidos totais do extrato.

Um estudo mais recente, conduzido por Priyanka (2018), avaliou o efeito da pressão, temperatura, tamanho de partícula, razão líquido/sólido e característica do solvente para a extração de óleo de açafrão por fluido supercrítico. Todos os parâmetros apresentaram efeitos significativos sobre o rendimento obtido. No mesmo ano, Benito-Román et al. (2018) estudaram os efeitos dos mesmos três primeiros parâmetros na extração de óleo de quinoa por fluido supercrítico, demonstrando efeito significativo para todos eles em relação ao rendimento obtido.

2.8. Escolha do solvente

Industrialmente se utiliza apenas água para a extração do tanino, por se tratar de um solvente atóxico, de fácil recuperação e, sobretudo, de baixo custo. O principal objetivo da utilização de um cossolvente foi beneficiar-se de algumas propriedades que apenas a água pura não é capaz de conferir.

O etanol foi escolhido como cossolvente por se tratar de um produto proveniente de fonte renovável, de baixo custo, possível de recuperação e, sobretudo, fortemente polar.

2.8.1. Propriedades coligativas

As propriedades coligativas de uma solução são determinadas pela fração molar de cada componente da mistura, ou seja, não dependem da natureza do soluto ou de seu peso molecular (GAFFNEY; MARLEY, 2018; KAMIDE, 1989). Isso significa que propriedades físicas como ponto de ebulição e de congelamento são influenciadas pela proporção de cada componente em uma mistura.

Existem algumas propriedades da água que são afetadas pela adição de solutos, como por exemplo: pressão de vapor, pressão osmótica, ponto de ebulição e ponto de congelamento (GAFFNEY; MARLEY, 2018; STEWART, 2009). A adição de um componente no solvente pode ser interessante por aproveitar uma dessas propriedades da mistura no processo de extração de taninos.

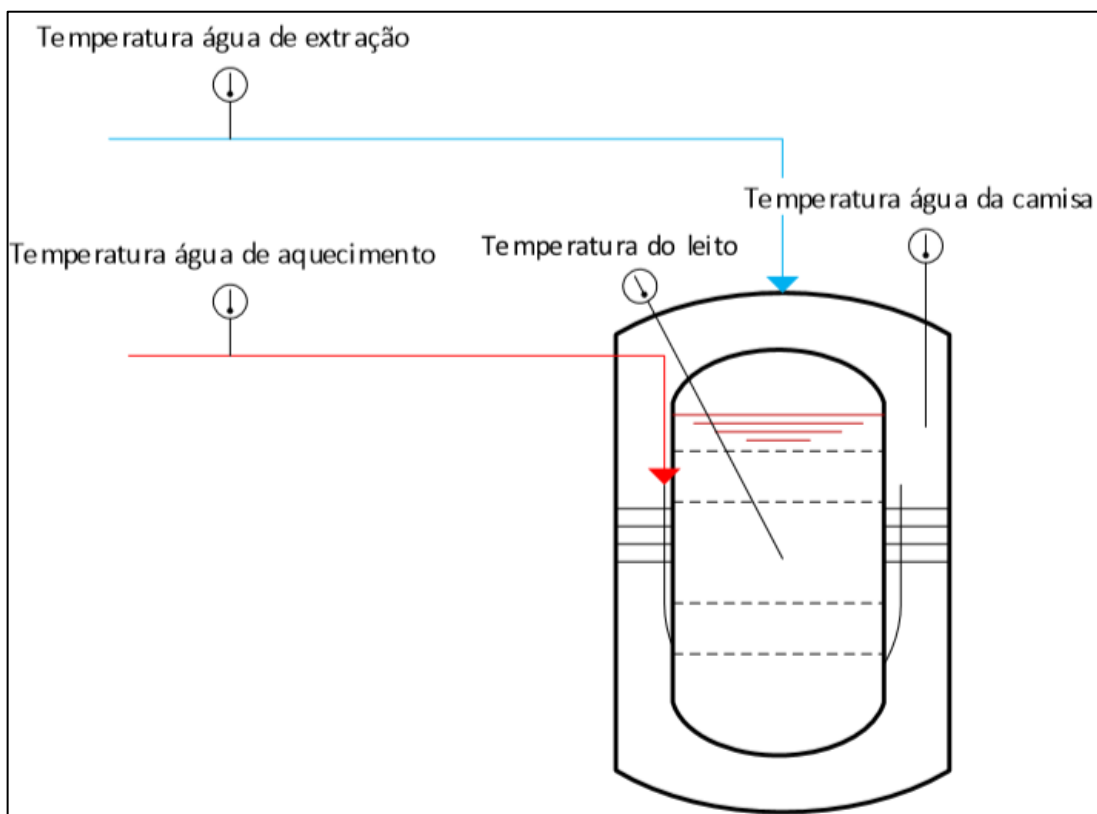
3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados neste trabalho experimental de pesquisa e suas caracterizações, bem como os métodos utilizados para tal finalidade.

3.1. Extração líquido – sólido

Cada extrator usado nos experimentos foi montado de maneira a permitir a passagem contínua de solvente pela casca durante a execução do experimento, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Vaso de extração líquido - sólido



Fonte: O autor (2020)

A Figura 5 apresenta o esquema de montagem de um único vaso, no qual a água aquecida à temperatura do experimento entra através de um distribuidor que garante a uniforme distribuição da mesma sobre o leito de casca de acácia negra, este

apoiado sobre uma peneira inferior, que permite a passagem do extrato e retém os sólidos provenientes da casca.

O sistema montado, apresentado na Figura 5, simula um estágio de extração líquido - sólido de um difusor convencional, dotado de sistema de distribuição superior do solvente e recipiente inferior de coleta do extrato.

Para a execução dos experimentos montou-se um sistema dotado de três vasos, interligados por serpentinas, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Sistema de extração líquido - sólido completo



Fonte: O autor (2019)

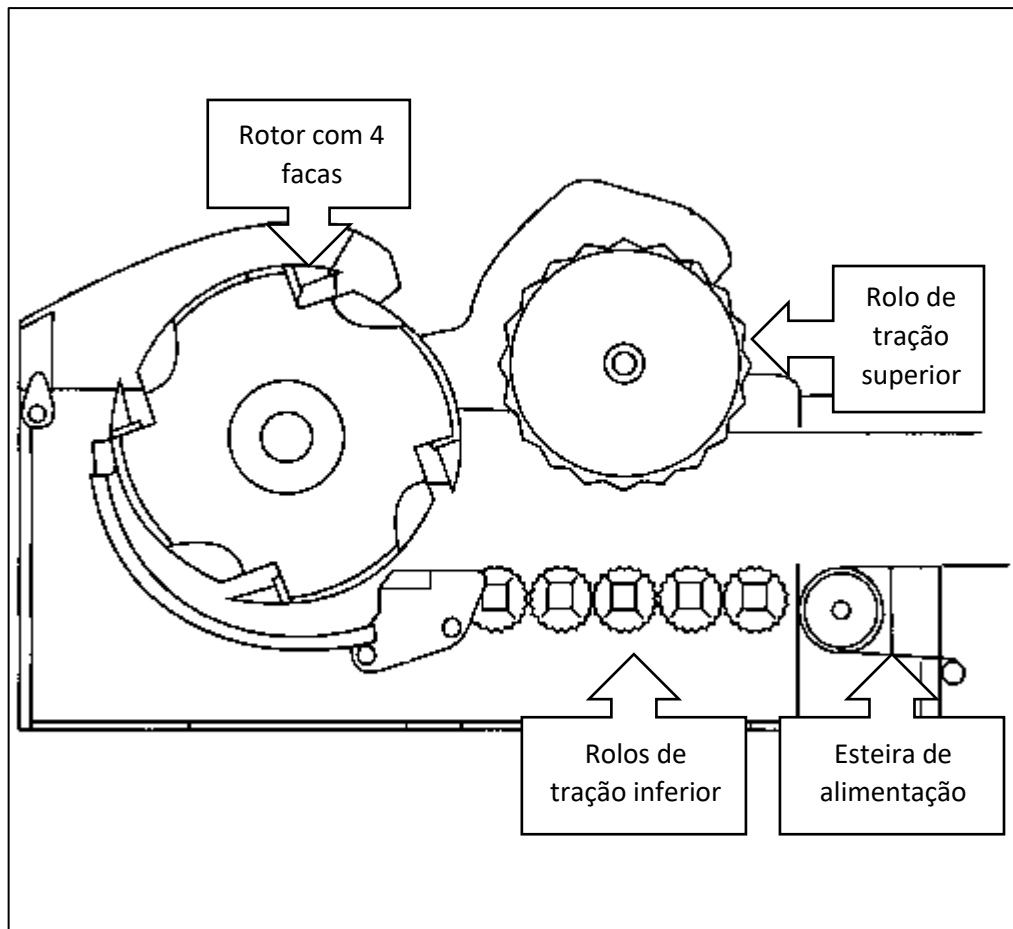
A Figura 6 mostra o conjunto de extratores utilizados durante a execução dos experimentos no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS. O equipamento foi todo construído em inox 304, os distribuidores de polipropileno, e as serpentinas em cobre, sem contato com o líquido de extração, garantindo a não contaminação do extrato.

3.2. Preparação da Matéria Prima

As cascas de Acácia Negra, matéria prima utilizada para o presente estudo, foram fornecidas pela empresa na qual o trabalho foi realizado e são provenientes da região de Santa Maria do Herval, no Rio Grande do Sul. Este material foi coletado de um mesmo lote recebido pela empresa, acondicionado em embalagens apropriadas e conservadas em temperatura abaixo de 0 °C para manutenção das propriedades, durante a realização dos experimentos.

Para obtenção dos três tamanhos de partícula usados nos experimentos, utilizou-se um picador de facas modelo DPC 400/600 fabricado pela empresa Demuth. A obtenção de tamanhos variados da casca é baseada na variação da relação entre a velocidade da esteira de alimentação do picador e dos rolos que tracionam a casca para o rotor de facas, sendo possível obter diferentes distribuições de tamanho de partículas. A Figura 7 ilustra o funcionamento do picador utilizado industrialmente.

Figura 7 - Ilustração do picador de facas utilizado neste estudo



Fonte: O autor (2020)

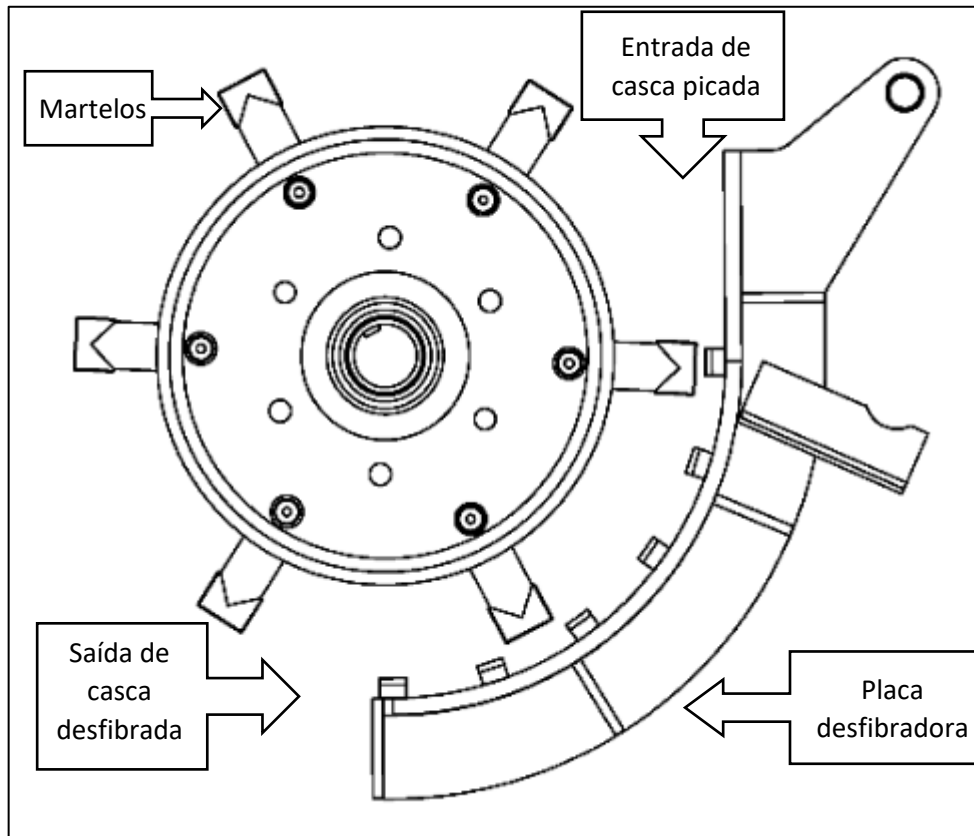
A partir da variação adequada da relação de velocidade dos itens ilustrados na Figura 7, obteve-se a distribuição de tamanho de partícula da casca de acácia. Usou-se como nível inferior uma média de 5,0 mm, uma distribuição central média de 22,5 mm e uma distribuição como nível alto média de 40,0 mm.

Para a determinação da distribuição do tamanho de partícula, utilizou-se um conjunto de peneiras fabricado pela empresa Bertel. Adotando-se o procedimento utilizado na empresa onde o trabalho foi realizado, segundo a Instrução de Trabalho, a qual recomenda que para a classificação do tamanho de cascas de acácia deve-se utilizar 2.000 g de casca na peneira e um tempo de operação de 10 minutos.

Após o corte e determinação do tamanho médio da partícula, as fibras da casca foram abertas com a utilização de um moinho de martelos, modelo DVE 1200 – 60, fabricado pela empresa Apremoc, no processo denominado “desfibramento”. A Figura

8 apresenta uma ilustração do equipamento utilizado para desfibrar a casca após o corte no moinho.

Figura 8 - Ilustração do desfibrador utilizado neste estudo



Fonte: O autor (2020)

Após passar pelo desfibrador ilustrado na Figura 8, a casca desfibrada possui comprimento praticamente igual ao obtido nos picadores, tendo em vista que no desfibramento o moinho de martelo provoca o cisalhamento dos cavacos de casca, no sentido perpendicular à orientação das fibras, abrindo a estrutura, mas mantendo o comprimento praticamente igual ao da casca previamente cortada pelos picadores.

3.3. Razão Líquido/Sólido

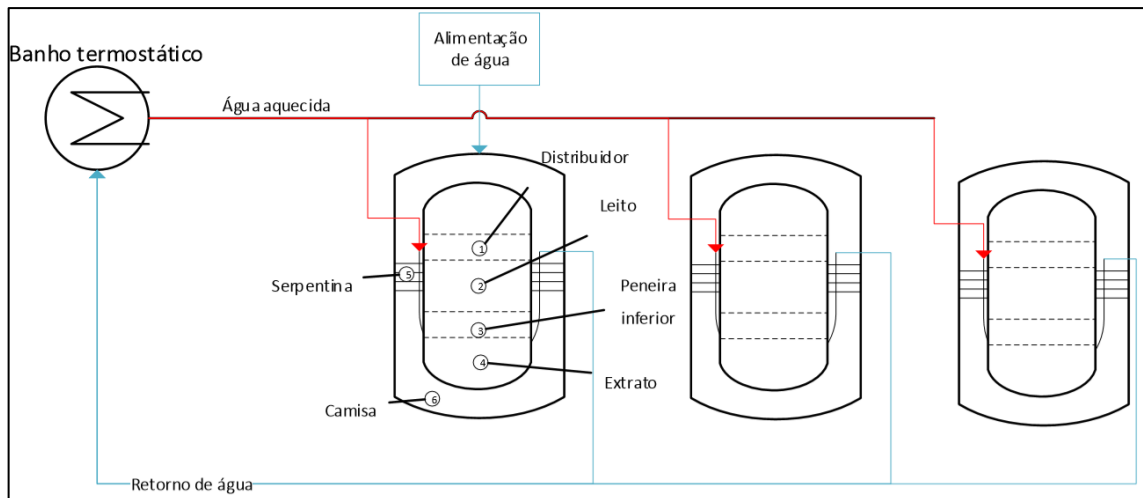
A razão de líquido e sólido utilizada nos experimentos foi determinada pela relação entre a massa de solvente e a massa de casca de acácia utilizada durante a extração. Inicialmente a água foi aquecida até a temperatura de teste, em quantidade suficiente e definida previamente para cada experimento. Em todos os experimentos foi utilizada uma massa constante de 100 ± 1 g de casca, uma vez que o sistema de extração utilizado no laboratório foi construído para essa capacidade.

3.4. Temperatura de Extração

A temperatura de extração utilizada nos experimentos foi considerada como a temperatura da água de entrada, previamente aquecida por um sistema de resistência elétrica, controlada por um termopar e um controlador de temperatura.

Em função da baixa temperatura em que se encontrava conservada, a casca foi previamente aquecida por micro-ondas até a temperatura desejada no leito e foi monitorada durante a extração. Para manutenção da temperatura desejada durante o tempo de extração, montou-se um sistema com três vasos de extração, aquecidos com serpentinas externas, inseridas em camisa de aquecimento, conforme a Figura 9.

Figura 9 - Desenho esquemático do sistema de extração



Fonte: O autor (2019)

No sistema de extração montado no Laboratório de Processamento de Resíduos – LPR (Figura 6) a temperatura é controlada pela água quente que passa no interior da serpentina submersa na água que se encontra na camisa formada entre os dois vasos.

A extração de tanino ocorreu no vaso interno, onde o leito de casca de acácia foi disposto sobre uma superfície perfurada sendo o solvente adicionado pela parte superior do leito, em um distribuidor que garante uma distribuição uniforme do mesmo através das cascas. A água de aquecimento permaneceu circulando pela serpentina e foi aquecida em um banho termostático, modelo Q214M2, fabricado pela empresa Quimis.

3.5. Planejamento de Experimentos

Visando a obtenção de dados suficientes para a modelagem da superfície de resposta, se utilizou o planejamento tipo Box-Behnken com 3 repetições no ponto central, que permite modelar superfície de resposta de ordem 2 com apenas 3 níveis. Todos os testes foram realizados em duplicata, levando assim a um total de 54 experimentos.

Para o tratamento matemático e estatístico dos dados, utilizou-se o software Minitab versão 2018. A Figura 10 mostra um resumo do planejamento, fornecido pelo próprio software.

Figura 10 - Resumo do planejamento no Minitab

Resumo do experimento			
Fatores:	4	Réplicas:	2
Ensaio base:	27	Total de ensaios:	54
Blocos Base:	1	Total de blocos:	1

Fonte: O autor (2019)

Os quatro fatores mostrados na Figura 10 são: razão líquido/sólido (L/S), tamanho de partícula, temperatura de extração e adição de etanol, como cossolvente. As variáveis de resposta dos experimentos são: rendimento (definido como a razão entre a massa de sólidos extraídos em base seca e a massa de casca utilizada), intensidade de cor vermelha, intensidade de cor amarela e teor de tanantes. A Tabela 1 mostra o planejamento de experimentos completo.

Tabela 1 - Planejamento completo de experimentos

Ensaio	Razão L/S	Tam (mm)	T (°C)	Etanol (%)
1	10	22,5	70	0
2	20	5,0	90	15
3	20	40,0	90	15
4	10	40,0	70	15
5	30	22,5	70	0
6	20	22,5	70	15
7	10	22,5	70	30
8	20	22,5	70	15
9	20	22,5	90	30
10	20	5,0	70	30
11	20	22,5	50	30
12	20	5,0	90	15
13	10	22,5	90	15
14	30	40,0	70	15
15	20	5,0	70	30
16	30	22,5	70	0
17	20	22,5	90	0
18	20	5,0	70	0
19	20	40,0	90	15
20	20	22,5	70	15
21	20	40,0	70	0
22	20	40,0	50	15
23	30	22,5	70	30
24	10	22,5	90	15
25	10	22,5	70	0
26	20	5,0	50	15
27	20	40,0	70	0

Fonte: O autor (2019)

3.6. Rendimento

Para o cálculo do rendimento, foi determinada a massa de extrato obtida em cada experimento e determinada a concentração do mesmo, com o auxílio de um densímetro digital, modelo DMA 35N, fabricado pela empresa Anton Paar. Com os dados obtidos, o rendimento foi calculado pela Equação 3.

$$Rend = \frac{M_e \cdot C_e}{M_c} \quad (3)$$

Em que:

$Rend$ = rendimento (%);

M_e = massa de extrato obtido (g);

C_e = concentração do extrato (% massa de sólidos no extrato);

M_c = massa de casca utilizada (100 g).

Através da Equação (3) pode-se determinar o rendimento da extração independentemente da razão L/S utilizada, uma vez que a equação leva em consideração a concentração e o volume do extrato.

Considerando que toda a massa de casca de acácia utilizada nos experimentos foi retirada do mesmo carregamento, pode se assumir que o teor de sólidos e de tanantes presentes na matéria prima é constante e igual em todos os experimentos, sendo possível assim desconsiderar essa variável no cálculo do rendimento, bem como a umidade da casca.

3.7. Análise de cor do extrato

Para análise da cor do extrato foi utilizado um colorímetro, modelo PFXi 950, fabricado pela empresa Lovibond. A escala utilizada foi a LOVIBOND RY e o caminho óptico de 10 mm, sendo a escala de cores Lovibond baseada em modelos de padrão de cor calibrados. Foi adotada a mesma metodologia descrita pelo procedimento interno da empresa na qual o trabalho foi desenvolvido, que consiste em diluir a

solução de tanino até 0,6%, sendo a solução resultante lida diretamente no equipamento.

3.8. Determinação do teor de tanantes

Para análise do teor de tanantes, utilizou-se o método conhecido como Folin Fenol Ciocalteu, amplamente utilizado para determinação de taninos (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005) e que quantifica o teor do composto através da comparação da leitura da amostra reagida com o Fenol Folin e uma curva determinada por um padrão de ácido tânico em diversas concentrações.

Inicialmente pesou-se o equivalente a 3 g em base seca de amostra do extrato e diluiu-se a mesma em 1000 mL de água destilada. Desta solução, dilui-se 10 mL em 100 mL de água destilada e, da solução resultante, utilizou-se 50 mL que foram reagidos com 1 mL de Fenol Folin e 10 mL de carbonato de sódio e tartarato de sódio. Após 30 min, realizou-se a leitura da amostra em um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 700 nm. A quantidade de tanantes na amostra foi então determinada através da Equação 4.

$$Tanantes = \frac{Abs.f.500}{ma} \quad (4)$$

Em que:

Abs = absorvância lida no espectrofotômetro;

f = fator de inclinação (α) da curva obtida com o ácido tânico;

ma = massa de amostra utilizada.

3.9. Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em amostras de cascas de acácia antes e após a extração de tanino, para avaliar a morfologia das amostras antes e após o processo de extração. Para isso, utilizaram-se amostras obtidas no ponto ótimo de operação para a resposta rendimento e se repetiu o experimento. Os resultados obtidos nessa condição foram utilizados também para validação do modelo matemático. O equipamento utilizado foi o modelo JEOL JSM-6060 operando com voltagem de aceleração de 10 kV sob vácuo. Para aquisição das micrografias foi utilizado um aumento de 2000 vezes. O equipamento pertence ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos experimentos executados no Laboratório de Processamento de Resíduos – LPR do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

4.1. Teor de tanantes

A partir do modelo gerado por regressão multivariável no planejamento experimental, apresentado pela Equação 5, foi possível observar e prever o comportamento da extração de tanino da casca de acácia, tendo como resposta o teor de tanantes totais.

$$\text{Tanantes} = -1,232 + 0,04026.R + 0,02061.T + 0,0733.E - 0,000870.T.E$$

(5)

Em que:

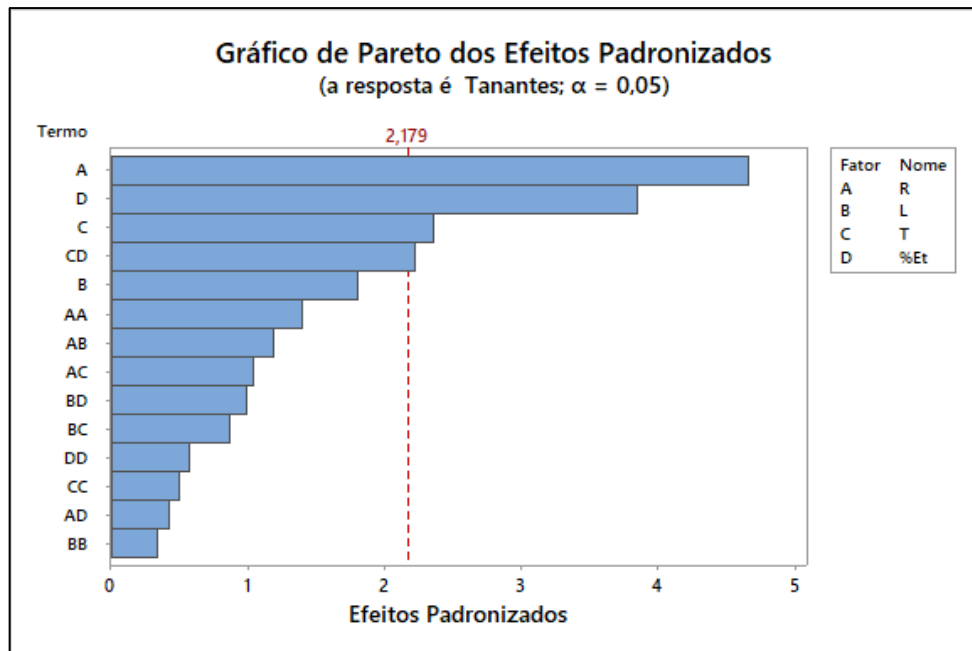
R = razão líquido/sólido (kg/kg);

T = temperatura de extração (°C);

E = teor de etanol adicionado no processo (%).

O modelo mostrado na Equação 5 possui coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,746 e leva em consideração apenas os termos significativos, apresentados no gráfico de Pareto, mostrado na Figura 11. Este diagrama mostra os efeitos na forma padronizada, de maneira que o comprimento das barras representa o valor do teste *t* de *student* calculado para cada fator. A linha pontilhada mostra o valor de *t* tabelado, sendo assim, todos os fatores cujas as barras ultrapassam esta linha, podem ser considerados significativos.

Figura 11 - Efeitos significativos – teor de tanantes totais



Fonte: O autor (2019)

A Figura 11 mostra que, de todos os efeitos de primeira ordem (lineares), o tamanho de partícula foi o único que não apresentou efeito significativo sobre a resposta teor de tanantes, por isso não aparece entre os termos significativos para o modelo. Embora Vázquez *et al.* (2001) tenham encontrado correlação significativa entre o teor de polifenóis da casca de *Pinus pinaster* e o tamanho da partícula, segundo os autores, a dificuldade de difusão do solvente foi imposta por maiores tamanhos de casca. Para a faixa granulométrica estudada neste trabalho não se percebeu uma influência significativa desse parâmetro para o teor de tanantes extraído da casca de acácia negra.

A Tabela 2 mostra a análise de variância para os efeitos de cada variável significativa e para o modelo mostrado pela Equação 5.

Tabela 2 - Modelo ANOVA e fatores principais

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	2,0843	0,52108	16,13	0,000
R	1	1,5521	1,55214	48,05	0,000
T	1	0,2113	0,2113	6,54	0,018
E	1	0,4655	0,46551	14,41	0,001
T * E	1	0,1874	0,18743	5,8	0,025
Erro	22	0,7107	0,0323		
Falta de ajuste	13	0,4584	0,03526	1,26	0,372
Erro puro	9	0,2523	0,02803	*	*
Total	26	2,795			

Fonte: O autor (2020)

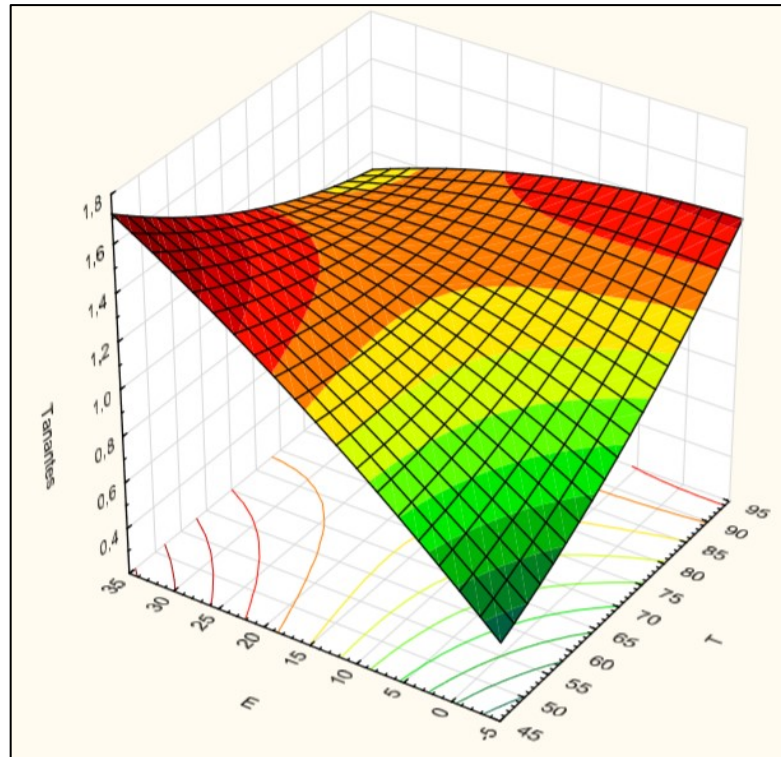
De acordo com a Tabela 2, os efeitos lineares dos fatores razão L/S (R), temperatura (T) e teor de etanol adicionado (E) foram significativos a um nível de confiança de 95%, assim como o efeito cruzado obtido pela relação entre a temperatura e o teor de etanol adicionado (T*E).

Observando o sinal dos parâmetros de cada efeito, através da Equação 5, é possível inferir sobre a participação dos mesmos na resposta estudada. Todos os efeitos de primeira ordem apresentaram sinal positivo, dessa forma, o aumento do valor dessas variáveis contribui para o acréscimo do teor total de tanantes.

O único efeito de segunda ordem significativo, por outro lado, apresentou coeficiente negativo, sendo assim, o acréscimo no valor da interação entre essas variáveis acarreta em uma diminuição do valor de tanantes totais.

O gráfico de superfície de resposta para o teor de tanantes totais em relação à temperatura e ao percentual de etanol está mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Superfície de resposta: teor de tanantes x adição e etanol x temperatura



Fonte: O autor (2019)

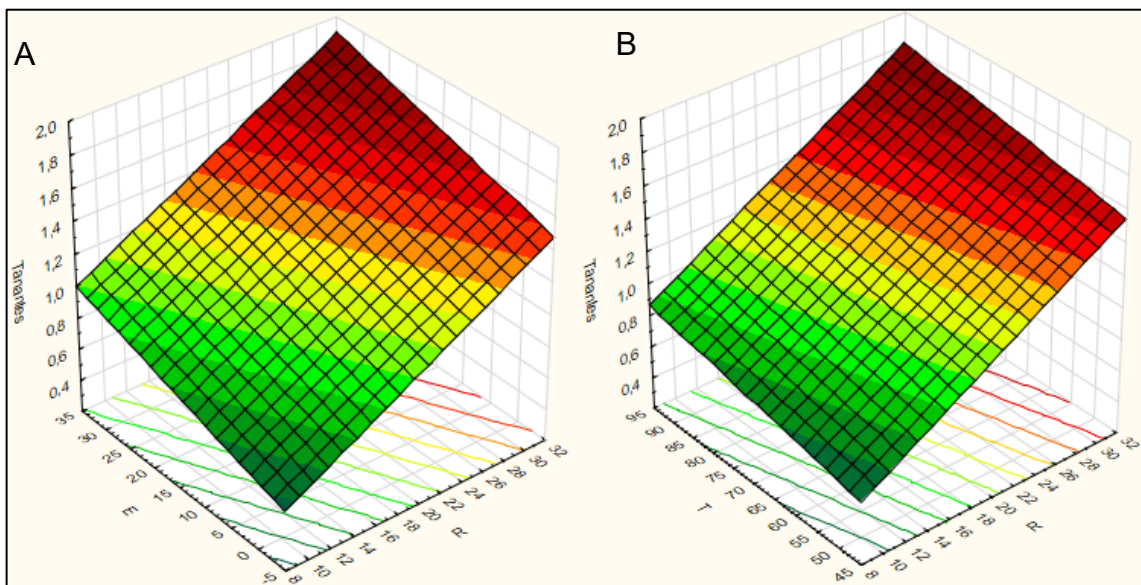
Conforme mostrado pela Figura 12, o aumento da adição de etanol no solvente contribuiu para um maior teor de tanantes extraído, exceto quando observado o efeito de maiores temperaturas. Segundo Souza (2013), diversos estudos mostram um aumento na quantidade de polifenóis extraídos com o aumento da polaridade do solvente e, devido ao grupo hidroxila do álcool, a mistura etanol e água torna-se mais polar do que a água pura usada como solvente. Naima et al. (2015) também observaram o melhor resultado de extração de polifenóis a 60 °C quando foi utilizado etanol como solvente, assim como Coutinho (2013).

O efeito da adição de etanol na mistura solvente mostrou-se totalmente oposto quando observado em temperaturas acima de 80°C. Provavelmente devido às propriedades coligativas da mistura etanol + água, que tem um ponto de ebulição mais próximo ao ponto de ebulição do etanol puro quanto maior for a proporção deste na mistura. Assim, ao se aumentar a adição de etanol no solvente, reduz-se o ponto de ebulição do mesmo.

Acredita-se que, como o ponto de ebulição do etanol puro é menor que 80 °C, o acréscimo da participação deste na mistura diminuiu o ponto de ebulição ocasionando uma maior evaporação do solvente em temperaturas acima de 80 °C. A evaporação do solvente contribui para uma menor eficiência de extração e, dessa forma, também para um menor teor de tanantes no extrato (HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019).

Além dos efeitos relacionados à interação entre temperatura e adição de etanol, os gráficos de superfície de resposta para o teor de tanantes totais em relação à razão L/S são mostrados na Figura 13.

Figura 13 - Superfície de resposta – (A) teor total de tanantes x adição de etanol x relação L/S – (B) teor de tanantes x temperatura x relação L/S



Fonte: O autor (2019)

Como pode ser visto nas Figuras 12 e 13, para a faixa de parâmetros estudada, o aumento da temperatura ocasionou um acréscimo no teor de tanantes extraído. Isso provavelmente se deve ao aumento do coeficiente de difusão e à maior solubilidade do extrato no solvente. Além disso, quanto mais intenso o calor transportado pelo solvente, maior a probabilidade de quebra da parede das células vegetais, resultando em um maior teor de fenóis no extrato (ARINA; HARISUN, 2019).

Apesar do efeito positivo observado com o aumento da temperatura, segundo Arina e Harisun (2019), a exposição prolongada de alguns compostos fenólicos à altas temperaturas pode ocasionar a degradação dos mesmos. Os autores observaram uma redução no teor de ácido tânico em extrações com temperaturas acima de 100 °C.

O acréscimo da razão L/S mostrou um aumento no teor de tanantes extraídos, tanto quando relacionado com a temperatura quanto relacionado com a adição de etanol. Souza (2013), observou o mesmo comportamento ao estudar os efeitos destes parâmetros sobre a extração de taninos da casca do Cajueiro. O aumento da razão L/S resultou numa maior extração tanto do teor de polifenóis totais quanto no teor de taninos condensados.

Em relação ao teor de tanantes, a melhor condição encontrada para a extração foi razão L/S de 30, casca com tamanho de partícula de 40,0 mm, e solvente a 90 °C com 19,7% (m/m) de etanol na mistura etanol-água.

4.2. Rendimento

A Equação 6 apresenta o modelo de predição para a resposta rendimento, incluindo todos os fatores estudados.

$$\begin{aligned} Rend = & -0,345 + 0,0468 R + 0,0080 L + 0,0005 T + 0,0205 E - 0,001396 R^2 - \\ & 0,000195 L^2 - 0,000002 T^2 - 0,000272 E^2 + 0,000467 R.L \\ & + 0,000554 R.T - 0,000059 R.E - 0,000168 L.T + 0,000280 L.E - - 0,000112 T.E \end{aligned} \quad (6)$$

Em que:

$Rend =$ (%)

$R =$ razão líquido/sólido (kg/kg);

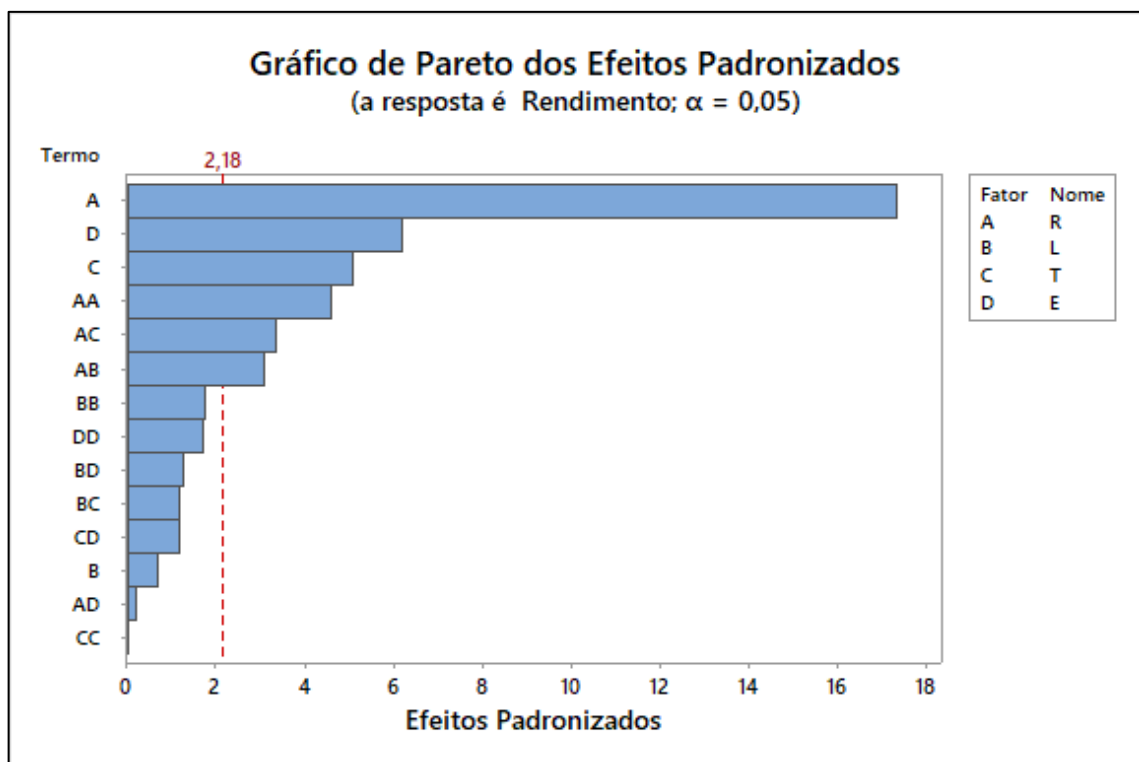
$T =$ temperatura de extração (°C);

$E =$ teor de etanol adicionado no processo (%)

$L =$ tamanho da partícula de casca (mm).

O modelo mostrado pela Equação 6 apresentou um R^2 de 0,983, no entanto, leva em consideração termos estatisticamente irrelevantes, conforme mostrado na Figura 14 pelo diagrama de Pareto do efeito dos parâmetros estudados. Isso implica em um modelo com termos que podem ser desprezados, com conseqüente simplificação do mesmo. A Figura 14 mostra o diagrama de Pareto dos efeitos padronizados, tendo como resposta o rendimento expresso em % com grau de confiança de 95%.

Figura 14 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados



Fonte: O autor (2019)

Após remoção individual dos parâmetros não significativos, o modelo do rendimento passou a ser composto apenas pelos parâmetros que apresentaram relevância estatística. Conforme pode ser observado na Figura 14, o fator razão líquido/sólido (L/S) apresentou o efeito mais significativo, seguido dos termos de primeira ordem do teor de etanol adicionado e da temperatura. O termo quadrado da razão (L/S), assim como a interação de segunda ordem entre a mesma e o tamanho de partícula e a razão (L/S) e a temperatura se mostraram estatisticamente significativos para a resposta rendimento, uma vez que os valores do teste t dos mesmos ultrapassaram o valor de t tabelado.

A Equação 7 mostra o modelo obtido, como coeficientes não codificados, para a resposta rendimento apenas com os fatores significativos.

$$Rend = 1,0158 + 0,4017.R + 0,1114.T + 0,1505.E - 0,1355.R^2 + 0,0846.R.L + 0,1292.R.T \quad (7)$$

Em que:

$Rend = (\%)$

$R =$ razão líquido/sólido (kg/kg);

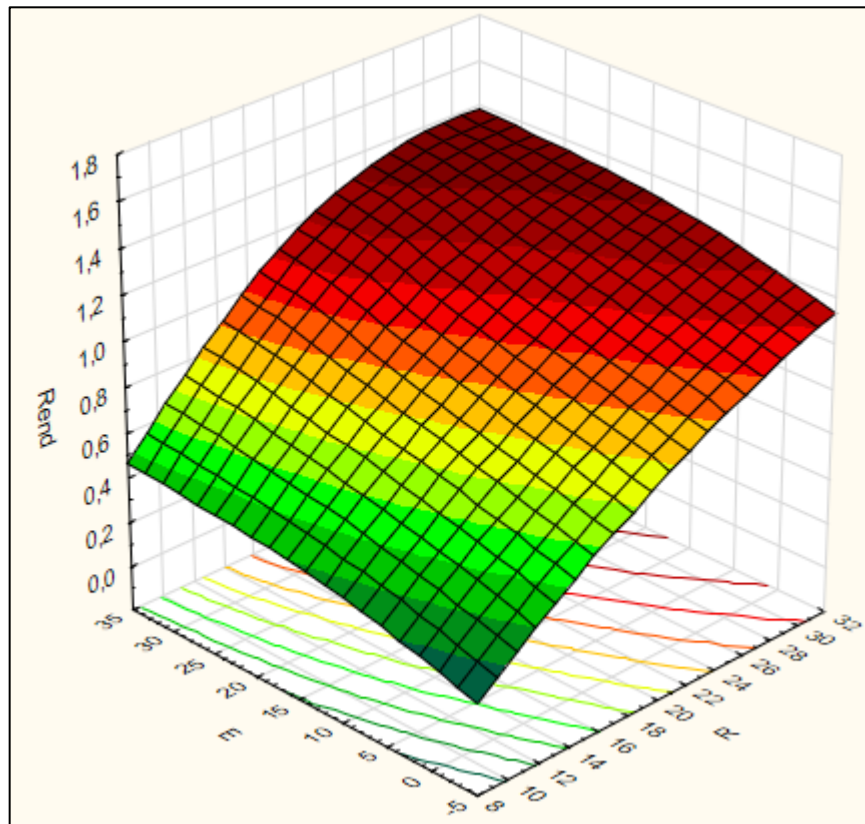
$T =$ temperatura de extração ($^{\circ}C$);

$E =$ teor de etanol adicionado no processo (%)

$L =$ tamanho da partícula de casca (mm).

Na Figura 15 é apresentado o gráfico de superfície de resposta para o rendimento. Nele é mostrado o efeito observado entre a razão líquido/sólido (L/S) e o teor de etanol adicionado para a resposta rendimento, quantificado pelo teor de sólidos totais obtidos no extrato.

Figura 15 - Superfície de Resposta Rendimento x Razão (L/S)



Fonte: O autor (2019)

Conforme pode ser visto na Figura 15, o rendimento observado aumentou com o acréscimo da Razão (L/S), apresentando um valor ótimo para essa variável em 30,0 kg/kg com base nos valores testados.

Dessa forma, além de aumentar a extração de tanantes, uma maior razão líquido/sólido (L/S) favorece a extração de sólidos totais, aumentando assim, em termos absolutos, o rendimento do processo. Isso se deve, sobretudo, ao maior diferencial de concentração entre o solvente e a casca de acácia, uma vez que o próprio extrato obtido apresenta baixa concentração comparada àquele obtido com razões líquido/sólido (L/S) mais baixas. Entretanto, o produto entre o volume e a concentração se mostrou maior para a mesma comparação, gerando assim um maior rendimento.

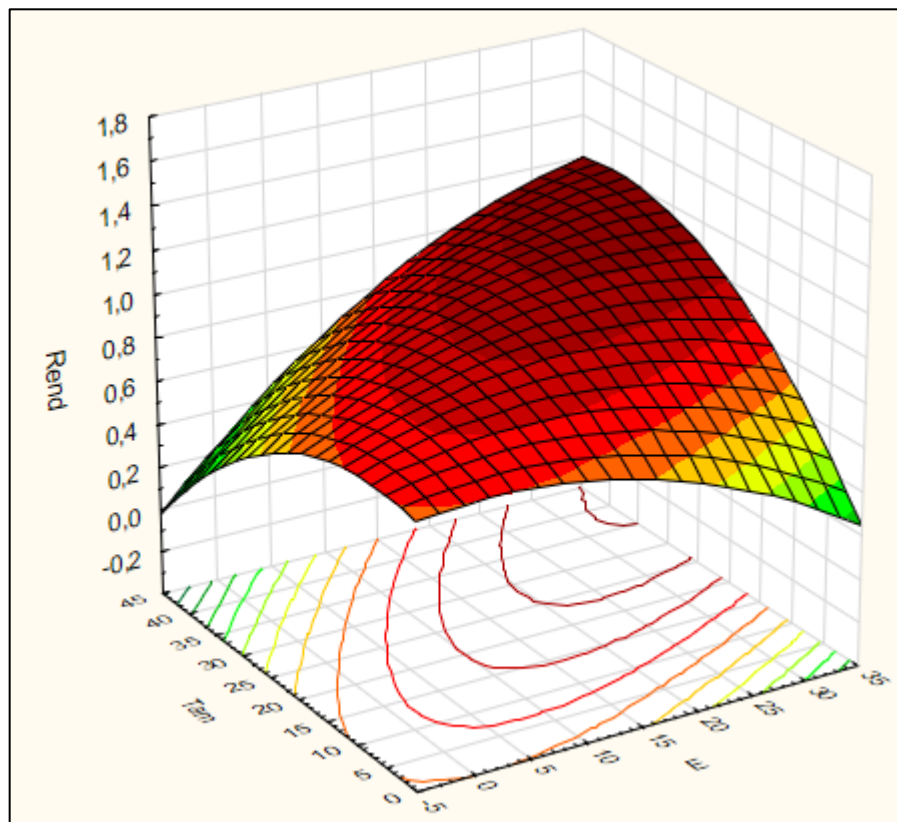
Quando se utiliza uma razão L/S baixa, provavelmente ocorre a saturação do solvente, impedindo que a extração continue ocorrendo. Muruganandam et al. (2017)

perceberam um aumento no rendimento na extração de componentes da folha de Bétel quando utilizaram alta razão L/S e atribuíram este fato ao aumento do gradiente de concentração entre o solvente e a matriz vegetal.

Um efeito, aparentemente, contrário foi observado por Souza (2013), ao quantificar o teor de sólidos totais na extração de taninos da casca do cajueiro. Ao aumentar a proporção de casca, o autor aumentou proporcionalmente o resíduo seco no extrato, composto de todos sólidos solúveis. O autor, no entanto, não levou em consideração o volume de extrato obtido, não calculando dessa forma o rendimento do processo, somente o teor de sólidos do extrato.

A adição de etanol no solvente aumentou o rendimento de extração, como pode ser observado na Figura 15. No entanto, o efeito dessa variável não fica tão evidente, devido a diferença de significância entre os dois efeitos avaliados no gráfico. Por esse motivo, a resposta do rendimento em relação à adição de etanol pode ser melhor avaliada na Figura 16.

Figura 16 - Superfície de resposta rendimento x adição de etanol x tamanho de partícula de casca de Acácia Negra



Fonte: O autor (2019)

Através da Figura 16, que associa a adição de etanol no solvente a uma variável com baixa significância, pode-se perceber que o rendimento é, de fato, afetado pela primeira variável.

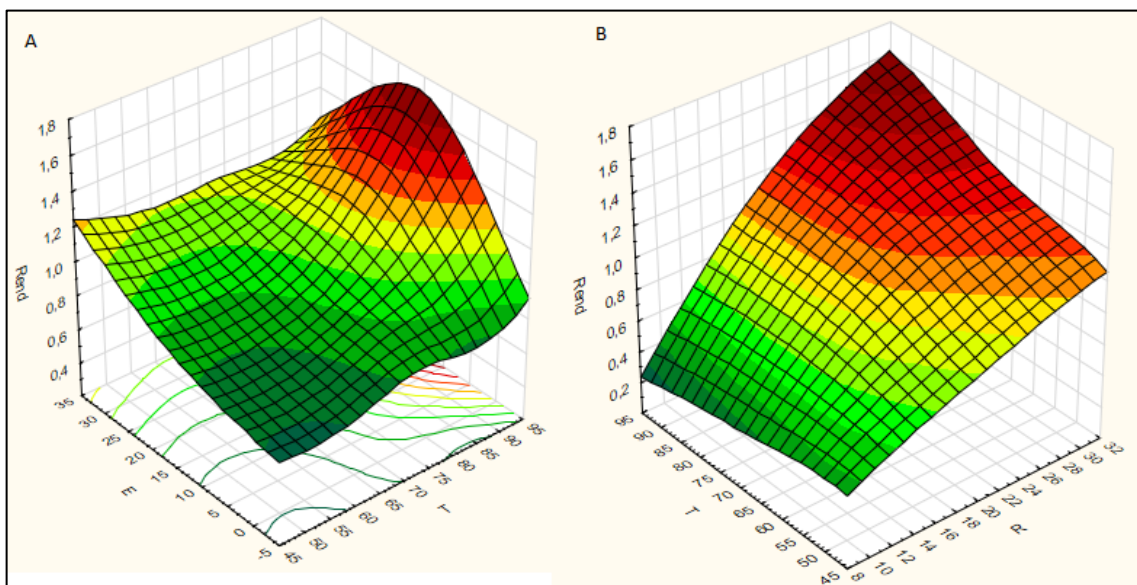
O aumento da adição de etanol no solvente afetou positivamente o rendimento. Isso se deve, provavelmente, ao aumento da polaridade do solvente, o que gera uma maior afinidade entre os compostos orgânicos e o mesmo. Ayyildiz et al. (2018) perceberam um aumento na extração de epigalocatequina galato do chá verde com a adição de etanol no solvente, obtendo maiores rendimentos mesmo em temperaturas mais baixas. Yamashita (2017) observou que a extração de compostos fenólicos totais da casca da manga foi significativamente influenciada pela proporção de etanol utilizada na mistura.

O acréscimo da temperatura influenciou positivamente o rendimento do processo. Atribuiu-se esse fato ao provável aumento do coeficiente de difusão do

sistema, aumentando a transferência de massa, a solubilidade do soluto e diminuindo a viscosidade do solvente. Souza (2013) percebeu o mesmo efeito no estudo da extração de taninos da casca do cajueiro. Hoyos-Martínez et al. (2019) elaboraram um trabalho sobre os principais tipos de extração aplicados ao tanino nos últimos vinte anos e encontraram a temperatura de extração como um dos principais fatores que influenciam o rendimento do processo.

Para os compostos fenólicos, no entanto, a exposição prologada à altas temperaturas pode causar a oxidação dos mesmos (SHIRMOHAMMADLI, 2018). Além disso, temperaturas muito elevadas podem causar evaporação do solvente e, por consequência, prejudicar a extração (HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019). Esse efeito foi percebido com o aumento da proporção de etanol no solvente em temperaturas mais elevadas, conforme mostrado na Figura 17 A. A Figura 17 B mostra a relação entre o rendimento e a faixa de temperatura de extração testada.

Figura 17 - Superfície de Reposta Rendimeto: (A) adição de etanol x temperatura; (B) temperatura x razão L/S



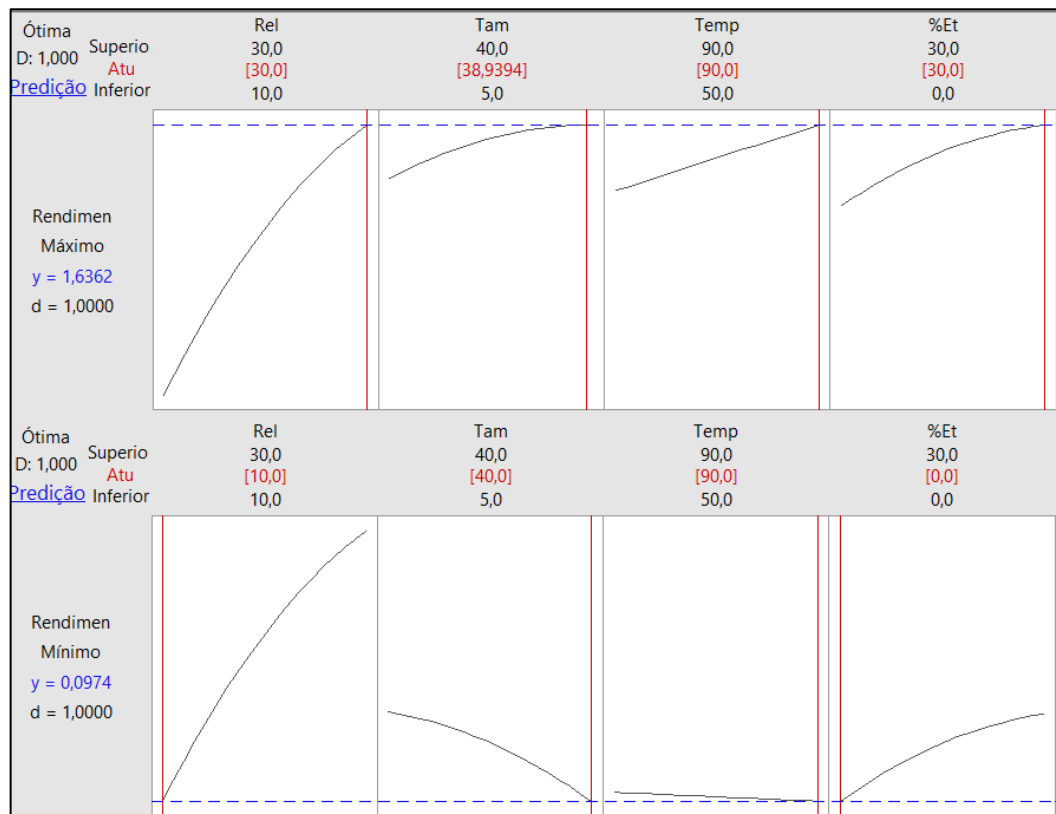
Fonte: O autor (2019)

Conforme pode ser visto na Figura 17 A, o aumento da temperatura, quando associado ao acréscimo da proporção de etanol na mistura solvente, apresenta um efeito negativo. O melhor resultado de rendimento encontrado para a associação desses dois parâmetros foi temperatura de 90 °C e 15% de etanol no solvente.

O tamanho de partícula, dentre os níveis testados, não apresentou influência significativa para o rendimento. O ponto ótimo de extração encontrado para a resposta rendimento, considerando todos os parâmetros estudados, foi com razão L/S de 30, tamanho de partícula de 40 mm, temperatura de extração de 90 °C com 30% de etanol no solvente.

Avaliou-se, ainda, a diferença obtida entre os picos de máximo e de mínimo rendimento de extração de sólidos previstos pelo modelo, conforme mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Comparação entre rendimentos previstos pelo modelo



Fonte: O autor (2019)

A Figura 18 apresenta o resultado do recurso de otimização de resposta, disponibilizado pelo software utilizado. Nessa figura, as linhas pontilhadas representam os pontos de máximo e mínimo, enquanto as linhas representam o comportamento de cada parâmetro em relação à resposta estudada.

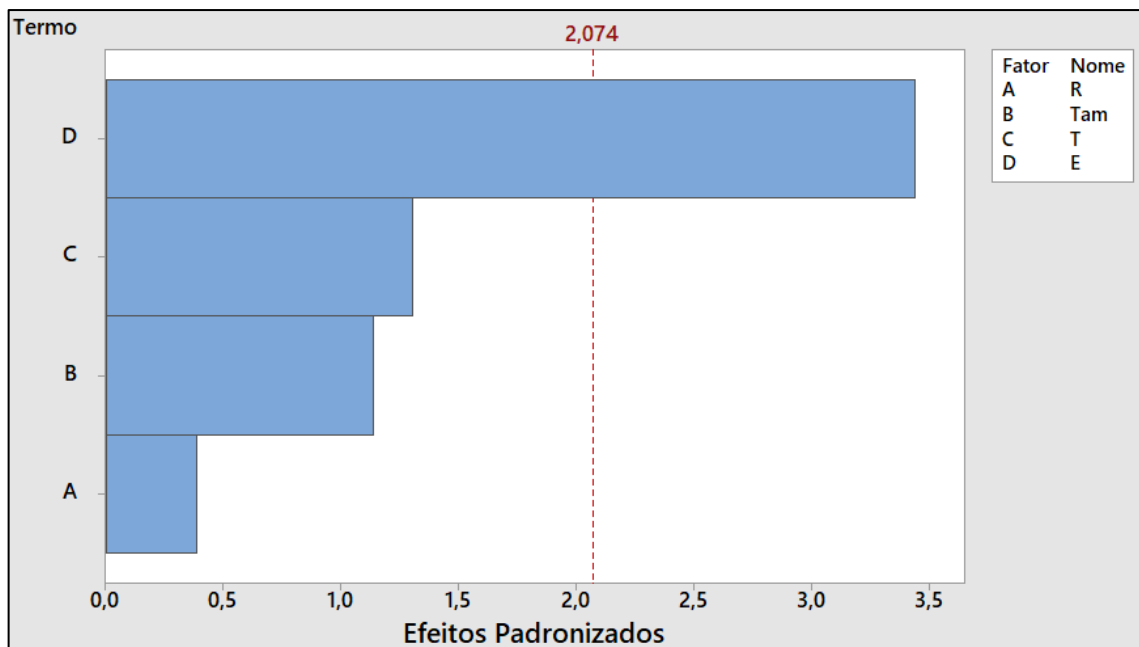
Percebeu-se, através do recurso de otimizador de resultado, que a diferença entre o rendimento mínimo, obtido com razão L/S de 10, tamanho de partícula de 40 mm, temperatura de extração de 90 °C com 0% de etanol no solvente e o rendimento máximo, nas condições citadas anteriormente, ultrapassa 1.700 %, ou seja, é possível obter-se um rendimento 17 vezes maior com a otimização dos parâmetros sugerida pelo modelo.

A diferença de rendimento percebida pode ser considerada muito próxima da realidade, tendo em vista que o modelo matemático apresentou um coeficiente de correlação de 98,26%, o que significa que apenas 1,74% da variabilidade dos pontos não podem ser explicados pelo modelo.

4.3. Coloração do extrato

O único fator que, nos níveis testados, apresentou influência significativa na coloração do extrato foi a adição de etanol no solvente, conforme mostrado na Figura 19, através do diagrama de Pareto. A adição de etanol ocasionou um aumento na cor do extrato, efeito indesejado industrialmente devido à valorização de extratos mais claros pelo mercado e o custo adicional para clarificação do extrato na etapa de reação, no processo posterior (RENNER, 2014).

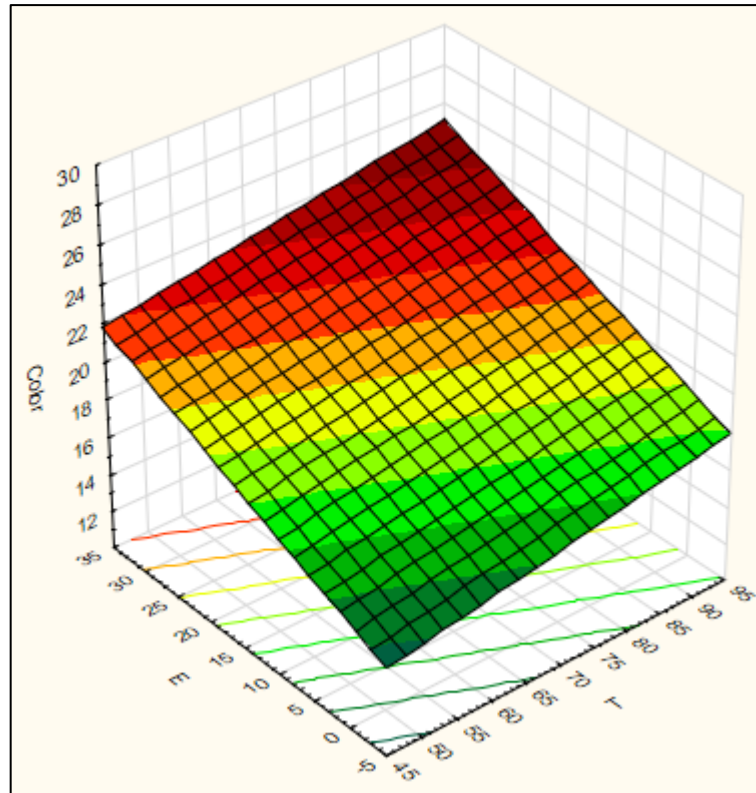
Figura 19 - Efeitos dos parâmetros para a cor do extrato



Fonte: O autor (2019)

A Figura 20, tendo como superfície de resposta a coloração do extrato, mostra a relação encontrada entre a adição de etanol no solvente, a temperatura de extração e a cor do extrato. Como pode ser percebido, a menor coloração se obtém com a mínima adição de etanol no solvente e a menor temperatura de extração testada. O ponto ótimo encontrado para a resposta cor do extrato foi razão L/S de 30, tamanho de partícula de 5,0 mm, e solvente puro à 50 °C (com 0% de etanol).

Figura 20 - Superfície de resposta cor do extrato x adição de etanol x temperatura



Fonte: O autor (2019)

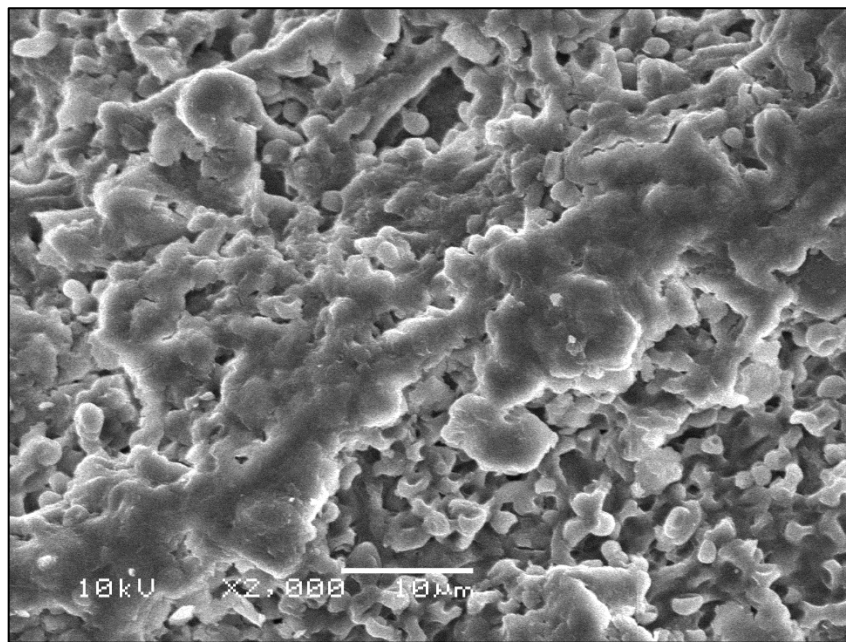
Wizi et al. (2018) estudaram a otimização da extração de corante natural da casca do sorgo e obtiveram uma maior quantidade de substâncias corantes extraídas quando utilizaram uma mistura de 70% de etanol e 30% de água. Os autores salientaram que a adição do álcool aumentou significativamente o poder corante do extrato, o que sugere uma maior extração de substâncias com alta coloração.

Acredita-se que o mesmo efeito tenha ocorrido na extração dos sólidos da casca da Acácia Negra. Ao utilizar-se uma mistura de etanol e água, foi possível atingir-se maiores rendimentos, extraindo-se uma maior quantidade de sólidos, conforme descrito no item 4.2 deste trabalho. Entretanto, ao extrair-se uma maior quantidade, extraiu-se também sólidos que atribuem maior pigmentação ao extrato, conferindo assim uma maior coloração.

4.4. Microscopia eletrônica de varredura das amostras

A fim de avaliar a textura das amostras de casca de acácia durante o processo de extração de tanino foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 21 mostra a micrografia da casca de acácia desfibrada antes da extração.

Figura 21 - MEV da casca antes da extração

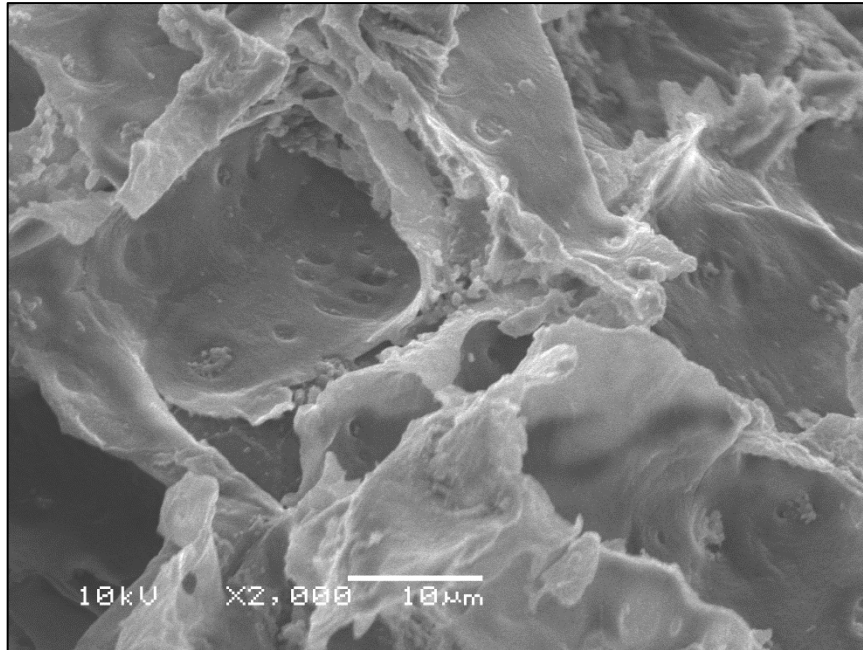


Fonte: O autor (2019)

Como pode ser visto na Figura 21 a superfície de uma amostra de cascas de acácia, antes do processo de extração de tanino, mostra estruturas maiores e alongadas das fibras e estruturas mais compactas. Através de uma aproximação de 2.000 vezes, observam-se estruturas menores que podem ser células vegetais ainda intactas, com a presença do material solúvel disponível antes do processo de extração.

A Figura 22 mostra a micrografia da casca acácia, após o processo de extração com solvente, utilizando uma mistura contendo 30% (m/m) de etanol e 70% (m/m) água com a casca submetida a uma extração com 30% de etanol, na temperatura de 90 °C, razão líquido/sólido (L/S) de 30 e com tamanho médio de partícula de 40,0 mm.

Figura 22 - MEV da casca de acácia após o processo de extração



Fonte: O autor (2019)

Percebe-se que as formas observadas na Figura 21 estão ausentes na Figura 22, fato que pode ser atribuído a remoção de parte do material pela passagem do solvente. As paredes lisas percebidas após a extração com solvente e a ocorrência de estruturas com muitos espaços vazios pode ser atribuída à remoção da parte solúvel presente antes da extração, como o tanino e demais sólidos solúveis.

Wizi, et al. (2018) também perceberam diferenças na estrutura da casca do sorgo ao extrair corante por diferentes métodos e utilizando diferentes solventes. Durante a extração assistida por ultrassom e micro-ondas, os autores perceberam uma grande alteração na estrutura física da casca, o que eles atribuíram ao efeito de cavitação acústica. Entretanto, para a extração convencional, as micrografias obtidas pelos autores mostraram apenas o alisamento da superfície, sem maiores perturbações.

4.5. Validação dos modelos

Para validação do modelo, escolheu-se o ponto de maior rendimento previsto, ou seja, razão líquido/sólido (L/S) de 30, tamanho de partícula de 40 mm, temperatura de extração de 90 °C com 30% de etanol no solvente. Esse ponto também foi utilizado para avaliação da casca após extração, mostrado no item 4.4 deste trabalho.

O rendimento encontrado para o ponto testado, através da Equação 7, foi 1,737 g/100g de casca enquanto o modelo previa um rendimento de 1,636 g/100g de casca, podendo chegar até 1,856 g/100g de casca com 95% de confiança. Considerando-se o índice de confiança do modelo, pode-se dizer que esse foi capaz de prever o rendimento do processo de extração de tanino da casca de acácia negra.

Para o mesmo ponto, encontrou-se uma coloração amarela do extrato de 23,0 na escala de cores Lovibond, enquanto o modelo previa uma coloração entre 21,0 e 26,5, mostrando boa predição também para esse parâmetro.

Analisou-se também a capacidade de predição do modelo para a coloração vermelha do extrato. Previu-se vermelho entre 5,51 e 7,81 na escala de cores Lovibond, enquanto a cor encontrada analiticamente foi de 6,3.

No entanto, ao tentar-se a validação do modelo para o teor de tanantes, o mesmo não conseguiu prever adequadamente o valor encontrado analiticamente. Enquanto o modelo predizia um valor entre 1,38 e 1,97, o valor medido foi de 0,49. O modelo matemático mostrado no capítulo 4.1, possui um coeficiente de determinação de 74,57%, não sendo assim capaz de prever com assertividade o ponto usado no teste.

Acredita-se que a incapacidade do modelo em prever a realidade se deva ao erro analítico na quantificação do teor de tanantes, principalmente em relação às sucessivas diluições requeridas pela técnica.

Na tentativa de aumentar a assertividade do modelo, utilizou-se de todos os termos disponíveis, o que fez com que o coeficiente de correlação subisse para 83,70%, ocasionando, no entanto, uma predição ainda mais distante da realidade

(1,46 a 2,80). Isso normalmente ocorre quando o modelo possui ajuste em excesso, ou seja, alguns termos considerados não são, de fato, significativos, fazendo com que o coeficiente de correlação aumente em função do excesso de termos para ajustar, mas o modelo em si não é capaz de predizer com maior exatidão.

Ao utilizar-se o modelo matemático gerado, percebeu-se que o rendimento do processo de extração de tanino a partir da casca de acácia negra pode ser até 17 vezes maior quando se compara o ponto de menor rendimento ao ponto de rendimento mais alto.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que o modelo gerado para as respostas rendimento e coloração do extrato obtidos na extração de tanino da casca de acácia negra foram capazes de prever o comportamento para as condições testadas, o que torna os modelos ferramentas muito úteis na otimização de um processo industrial.

A temperatura de extração de tanino apresentou um efeito positivo para duas das três respostas estudadas, contribuindo para uma maior extração de tanantes e um maior rendimento do processo. Entretanto, o acréscimo de temperatura de extração pode ser associado ao escurecimento do extrato, fato não desejado para a indústria do tanino vendido para o mercado de curtimento de peles.

O aumento da razão líquido/sólido (L/S) contribuiu positivamente para aumentar o teor de tanantes extraído e para o rendimento do processo, sendo a variável de maior relevância para ambos os casos. Para a coloração do extrato, no entanto, esse parâmetro não se mostrou relevante para a faixa testada nesse trabalho.

O tamanho de partícula de casca de acácia não apresentou relevância para nenhuma das respostas estudadas, mesmo quando combinado com outros parâmetros. Dessa forma, para a faixa granulométrica testada nesse trabalho, essa variável foi irrelevante.

O aumento da proporção de etanol na mistura solvente foi associado ao acréscimo do teor de tanantes obtido na extração e ao maior rendimento do processo. Todavia, a contribuição desse parâmetro para a coloração do extrato apresentou comportamento negativo do ponto de vista comercial, contribuindo para uma maior coloração do produto final, assim como a temperatura.

Para a resposta rendimento, o ponto ótimo, obtido matematicamente pelo modelo empírico gerado, foi razão L/S de 30, casca com tamanho de partícula de 38,94 μm , e solvente a 90 °C (30% de etanol e 70% de água). Em relação ao teor de tanantes, o ponto ótimo teórico foi razão L/S de 30, casca com tamanho de partícula

de 40,0 mm, e solvente a 90 °C (19,70% de etanol e 80,30% de água). Para obtenção da menor coloração do extrato, o ponto ótimo de extração encontrado foi razão L/S de 30, casca com tamanho de partícula de 5,0 mm, e solvente puro (água) a 50 °C com 0% de etanol.

Os parâmetros adição de etanol no solvente e temperatura da extração apresentaram forte interação, principalmente nas temperaturas mais elevadas avaliadas nesse trabalho. Acredita-se que isso se deva às propriedades coligativas da mistura que afetam diretamente o ponto de ebulição do solvente que, por sua vez, ao trocar de fase tem a sua função de interesse comprometida.

Como sugestões para trabalhos futuros, com o intuito de contribuir para o avanço do entendimento e da otimização da extração do tanino da casca de Acácia Negra, recomenda-se testar a aplicação do tanino no curtimento de peles bovinas, no ponto de maior rendimento, avaliando-se os aspectos físico-químicos do couro obtido.

Recomenda-se também avaliar a variação de pH do solvente, pois trata-se de uma variável de fácil manipulação industrial e que pode apresentar grande relevância no processo de extração de tanino da casca de acácia negra.

Apesar da coloração do extrato representar um obstáculo comercial para alguns segmentos do tanino, recomenda-se uma investigação econômica, explorando o maior rendimento obtido com o uso de etanol em relação ao custo de recuperação do solvente e menor valor de venda dos produtos mais escuros.

Visto que os tamanhos de partícula utilizados nesse trabalho não apresentaram efeitos significativos para a maioria das respostas, recomenda-se explorar um intervalo maior de tamanhos, com partículas abaixo de 1 mm.

Além do tamanho de partícula, recomenda-se avaliar a abertura de células vegetais, onde encontra-se o tanino, explorando a metodologia existente na indústria de cana de açúcar para a mesma finalidade.

REFERÊNCIAS

AGEFLOR. **SUMÁRIO EXECUTIVO**: Setor de Base Florestal. 2017. Disponível em: <<http://www.ageflor.com.br/noticias/wp-content/uploads/2018/12/Sumario-Executivo-AGEFLOR-2018-ano-base-2017.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2019.

APPIAH-NKANSAH, Nana Baah et al. Model study on extraction of fermentable sugars and nonstructural carbohydrate from sweet sorghum using diffusion process. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 83, p.654-662, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.056>.

ARINA, M.z. Iylia; HARISUN, Y.. Effect of extraction temperatures on tannin content and antioxidant activity of *Quercus infectoria* (Manjakani). **Biocatalysis And Agricultural Biotechnology**, [s.l.], v. 19, p.101104-101144, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101104>.

AUAD, Priscila. **Composição Química de Taninos Vegetais: Curtimento e Propriedades nos Couros**. 2018. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

AYYILDIZ, Sena Saklar et al. Optimizing the extraction parameters of epigallocatechin gallate using conventional hot water and ultrasound assisted methods from green tea. **Food And Bioproducts Processing**, [s.l.], v. 111, p.37-44, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2018.06.003>

BARBOSA JÚNIOR, Vilmar. **Taninos como macromonômero na síntese de polímeros fenólicos visando a preparação de compósitos reforçados com material de origem vegetal**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Físico Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BELBAKI, Abdelber; LOUAER, Wahida; MENIAI, Abdeslam-hassen. Supercritical CO 2 extraction of oil from Crushed Algerian olives. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 130, p.165-171, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.005>.

BENITO-ROMÁN, Oscar et al. Supercritical carbon dioxide extraction of quinoa oil: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. **The Journal Of Supercritical Fluids**. Burgos, p. 62-71. maio 2018.

BERTOTTO, Renata de Carvalho Teles. **Avaliação do Efeito do Uso de Tanino sobre Membranas Poliméricas de Microfiltração e de Ultrafiltração**. 2015.

93 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E.; LIGHTFOOT, Edwin N.. **Fenômenos de Transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

CALDEIRA, Fernando Jorge et al. Métodos de Extracção de Taninos e de Preparação de Adesivos para Derivados de Madeira: Uma Revisão. **Silva Lusitana**, Lisboa, v. 10, n. 1, p.101-109, jan. 2002.

CHEN, Chia M.. Effects of Extraction on Reaction of Bark Extracts with Formaldehyde. **Holzforschung**, [s.l.], v. 45, n. 1, p.7-12, jan. 1991. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.1.7>.

COSTA, Andréa Fernanda de Santana. **Aplicação de tratamentos biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008.

COUTINHO, Anderson. **Extração de tanino em folhas, sementes e frutos verdes de cinamomo (Melia azedarach L.) com diferentes tipos de solventes**. 2013. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.

CREMASCO, Marco Aurélio. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002.

CUI, Guoqiang et al. Turpentine as an alternative solvent for the extraction of gutta-percha from *Eucommia ulmoides* barks. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 121, p.142-150, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.011>.

DEMARQUE, Daniel P. et al. The role of tannins as antiulcer agents: a fluorescence-imaging based study. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, [s.l.], v. 28, n. 4, p.425-432, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bjp.2018.03.011>.

EFTHYMIOPOULOS, Ioannis et al. Influence of solvent selection and extraction temperature on yield and composition of lipids extracted from spent coffee grounds. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 119, p.49-56, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.008>.

FOELKEL, C. Os eucaliptos e as leguminosas: Parte 01: *Acacia mearnsii*. *Eucalyptusonline Book & Newsletter*, 2008.

FOUST, Alan S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GABSI, Karim et al. CFD modeling to predict diffused date syrup yield and quality from sugar production process. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 118, n. 2, p.205-212, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.04.011>.

GAFFNEY, Jeffrey S.; MARLEY, Nancy A.. Solution Chemistry. **General Chemistry For Engineers**, [s.l.], p.389-417, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-810425-5.00012-6>.

GERALDO, Victor C. et al. Sugar extraction by moving-bed diffusers in ethanol production: development of a simulation tool. **Computer Aided Chemical Engineering**, [s.l.], p.1425-1430, 2016. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-63428-3.50242-3>.

GIESBRECHT, Bruna Mohr. **Caracterização Tecnológica da Madeira de Acácia Mearnsii De Wild para a Produção de Polpa Celulósica Kraft**. 2017. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal da Santa Maria, Santa Maria, 2017.

GIMENEZ, André Berto. **Estudo da Difusão de Tecnologia de Extração de Sacarose no complexo Agroindustrial Canavieiro Utilizando Modelos de Simulação Agent-Based**. 2013. 154 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Econômicas, Unicamp, Campinas, 2013.

HAMEED, Yasir Talib et al. Effect of pre-treatment with a tannin-based coagulant and flocculant on a biofilm bacterial community and the nitrification process in a municipal wastewater biofilm treatment unit, **Journal of Environmental Chemical Engineering** (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103679>

HIGA, Rosana Clara Victoria et al. Acácia negra. In: HIGA, Rosana Clara Victoria et al. **Agrometeorologia dos Cultivos: O Fator Meteorológico na Produção Agrícola**. Brasília: Instituto Nacional de Meteorologia - Inmet, 2009. p. 313-319.

HOYOS-MARTÍNEZ, Pedro L. de et al. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 206, p.1138-1155, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.243>.

HUANG, Qianqian et al. Potential and challenges of tannins as an alternative to in-feed antibiotics for farm animal production. **Animal Nutrition**, [s.l.], v. 4, n. 2, p.137-150, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aninu.2017.09.004>.

IBÁ, Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Anual da Indústria Brasileira de Árvores**: Ano base 2016. São Paulo: Studio 113, 2017.

INGARAMO, Alejandra et al. Water and wastewater eco-efficiency indicators for the sugar cane industry. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 17, n. 4, p.487-495, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.08.018>.

JAHONGIR, Hasanov et al. The influence of particle size on supercritical extraction of dog rose (*Rosa canina*) seed oil. **Journal Of King Saud University - Engineering Sciences**, [s.l.], v. 31, n. 2, p.140-143, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksues.2018.04.004>.

JANG, Seol et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of glycyrrhizic acid from licorice using response surface methodology. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 4, p.173-181, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.imr.2017.08.003>.

JUSTINE, Marciel Dela et al. Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. **Integrative Medicine Research**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.388-394, dez. 2017. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.001>.

KAMIDE, Kenji. Colligative Properties. **Comprehensive Polymer Science And Supplements**, [s.l.], p.75-102, 1989. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-096701-1.00004-5>.

KIM, Jung-hoon. Extraction time and temperature affect the extraction efficiencies of coumarin and phenylpropanoids from *Cinnamomum cassia* bark using a microwave-assisted extraction method. **Journal Of Chromatography B**, [s.l.], v. 1063, p.196-203, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.08.008>.

L, Muruganandam et al. Optimization studies on extraction of phytocomponents from betel leaves. **Resource-efficient Technologies**, [s.l.], v. 3, n. 4, p.385-393, dez. 2017. National Research Tomsk Polytechnic University. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reffit.2017.02.007>.

LEMOS, Stella Vannucci et al. Agroindustrial best practices that contribute to technical efficiency in Brazilian sugar and ethanol production mills. **Energy**, [s.l.], v. 177, p.397-411, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.053>.

LI, Jiongjong et al. Depolymerization and characterization of Acacia mangium tannin for the preparation of mussel-inspired fast-curing tannin-based phenolic resins. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 370, p.420-431, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.211>

LIMA, P.r. et al. Dietary supplementation with tannin and soybean oil on intake, digestibility, feeding behavior, ruminal protozoa and methane emission in sheep. **Animal Feed Science And Technology**, [s.l.], v. 249, p.10-17, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2019.01.017>.

MARCHINI, Helder Ricardo. **Extração Dos Taninos Da Espécie Pinus Taeda No Município De Curitiba – Sc E Sua Avaliação Para Aplicação Industrial Como Adesivo Modificado**. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Biotecnológica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

MASGHATI, Shima; GHOREISHI, Seyyed M.: Supercritical CO₂ extraction of cinnamaldehyde and eugenol from cinnamon bark: Optimization of operating conditions via response surface methodology. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 140, p.62-71, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2018.06.002>.

METHACANON, Pawadee; KRONGSIN, Jaruan; GAMONPILAS, Chaiwut. Pomelo (*Citrus maxima*) pectin: Effects of extraction parameters and its properties. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 35, p.383-391, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.018>.

MOLINET, Enrique. Sugar Cane Diffusion Process. In: BAIKOW, V. E. **Manufacture and refining of raw cane sugar**: Sugar series. New York: Elsevier, 1982. p. 85-104.

MONTEIRO, Julio Marcelino; ALBUQUERQUE, Ulysses Paulino de; ARAÚJO, Elcida de Lima. Taninos: Uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, Recife, v. 5, n. 28, p.892-896, maio 2005.

MÜLLER, Ivanor. **Avaliação da Produtividade da Acácia Mearnsii De Wild. (Acácia Negra) em Função de Diferentes Espaçamentos**. 2006. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Universidade Federal da Santa Maria, Santa Maria, 2006.

NAIMA, Rhazi et al. Comparison of the impact of different extraction methods on polyphenols yields and tannins extracted from Moroccan *Acacia mollissima*

barks. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 70, p.245-252, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.016>.

NOR, N.a. Mat; AROF, A.k.. On statistical analysis of factors affecting anthocyanin extraction from *Ixora siamensis*. **Optical Materials**, [s.l.], v. 60, p.462-466, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.08.034>.

NOZELLA, Eduardo Fernando. **Determinação de Taninos em Plantas com Potencial Forrageiro para Ruminantes**. 2001. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

OOSTERVELD, A. et al. Autoclave extraction of sugar beet pulp yields gel-forming pectic hairy regions. **Pectins And Pectinases**, Netherlands, v. 1, p.597-602, jan. 1996.

OREOPOULOU, Antigoni; TSIMOGIANNIS, Dimitrios; OREOPOULOU, Vassiliki. Extraction of Polyphenols From Aromatic and Medicinal Plants: An Overview of the Methods and the Effect of Extraction Parameters. **Polyphenols In Plants**, [s.l.], p.243-259, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-813768-0.00025-6>.

PANSERA, Marcia Regina et al. Extraction of tannin by *Acacia mearnsii* with supercritical fluids. **Brazilian Archives Of Biology And Technology**, [s.l.], v. 47, n. 6, p.995-998, nov. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-89132004000600019>.

PERNA JUNIOR, Flavio. **Taninos como aditivo alimentar para mitigação das emissões de metano em ruminantes**. 2018. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

PIACENTE, Fabrício José. **Inovação e Trajetórias Tecnológicas: o caso dos dois sistemas para extração de sacarose no Brasil**. 2010. 189 f. Tese (Doutorado) - Curso de Desenvolvimento Econômico, Unicamp, Campinas, 2010.

PRIYANKA, Shabina Khanam. Influence of operating parameters on supercritical fluid extraction of essential oil from turmeric root. **Journal Of Cleaner Production**. Uttarakhand, p. 816-824. abr. 2018.

RENNER, Ricardo Rocha. **Desenvolvimento de um Processo de Clareamento de Taninos Utilizando Dióxido de Enxofre (SO₂) como Alvejante**. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Sistemas e Processos Industriais, Departamento de Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2014.

REZAZI, Sarah; ABDELMALEK, Samir; HANINI, Salah. Kinetic Study and Optimization of Extraction Process Conditions. **Energy Procedia**. Chlef, p. 98-104. nov. 2017

SANTOS, Cristiane dos et al. Structural, textural and morphological characteristics of tannins from *Acacia mearnsii* encapsulated using sol-gel methods: Applications as antimicrobial agents. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, [s.l.], v. 151, p.26-33, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.11.041>.

SANTOS, Kátia Andressa et al. Pressurized liquid and ultrasound-assisted extraction of α -bisabolol from candeia (*Eremanthus erythropappus*) wood. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 130, p.428-435, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.013>.

SCHENDEL, Rachel R.. Phenol content in sprouted grains. **Sprouted Grains**, [s.l.], p.247-315, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-811525-1.00010-5>.

SCHNEIDER, Paulo Renato; TONINI, Helio. Utilização de variáveis Dummy em equações de volume para *Acaciamearnsii* de Wild. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 13, n. 2, p.121-129, set. 2003.

SHIRMOHAMMADLI, Younes; EFHAMISISI, Davood; PIZZI, Antonio. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 126, p.316-332, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.034>.

SILVA, Welington Rafael da. **Análise Comparativa de Desempenho entre Reatores CSTR e PFR para a Reação de Alveamento de Tanino por Sulfitação**. 2015. 86 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2015.

SISSOM, Leighton E.; PITTS, Donald R.. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1979.

SOUZA, Adriana Dutra. **Otimização da Extração de Taninos da Casca do Cajueiro**. 2013. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

STEWART, K.m.. Physical Properties of Water. **Encyclopedia Of Inland Waters**, [s.l.], p.148-154, 2009. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-012370626-3.00007-7>.

SWAMY, Gabriela John; SANGAMITHRA, A.; CHANDRASEKAR, V.. Response Surface Modeling and Process Optimization of Aqueous Extraction of Natural Pigments from Beta Vulgaris using Box-Behnken Design of Experiments. **Dyes And Pigments**, Tamilnadu, v. 111, n. 1, p.64-74, jun. 2014.

VÁZQUEZ, G.; GONZALEZ-ALVAREZ, J.; FREIRE, S.; LOPEZ-SUEVOS, F.; ANTORRENA, G.; Characteristics of Pinus pinaster bark extracts obtained under various extraction conditions. **Holz Als Roh-Und Werkstoff**, v. 59, p. 451–456, 2001.

VEGGI, Priscilla Carvalho. **Obtenção de extratos vegetais por diferentes métodos de extração: estudo experimental e simulação dos processos**. 2009. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, 2009.

VIGUERA, Miguel et al. The parameters that affect the supercritical extraction OF 2,4,6-trichloroanisol from cork. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 141, p.137-142, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.017>.

WIZI, Jakpa et al. Ultrasound-microwave assisted extraction of natural colorants from sorghum husk with different solvents. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 120, p.203-213, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.068>.

XIONG, Jia et al. Polyphenols isolated from Acacia mearnsii bark with anti-inflammatory and carbolytic enzyme inhibitory activities. **Chinese Journal Of Natural Medicines**, [s.l.], v. 15, n. 11, p.816-824, nov. 2017. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1875-5364\(18\)30015-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1875-5364(18)30015-3).

YAMASHITA, -dissertação de Mestrado- Bruna Bárbara Valero Guandalini. **Extração sequencial de compostos fenólicos e pectina da casca da manga assistida por ultrassom**. 2017. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

ZHANG, Liangliang et al. Phenolic Extracts from Acacia mangium Bark and Their Antioxidant Activities. **Molecules**, [s.l.], v. 15, n. 5, p.3567-3577, 14 maio 2010. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules15053567>.