

LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA A VALORIZAÇÃO DO TANINO EXTRAÍDO DE CASCA DE ACÁCIA-NEGRA

ELIZANDRA DOS SANTOS PAGANI¹; RAFAEL DE ÁVILA DELUCIS²

¹Universidade Federal de Pelotas – zan.pagani@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – rafael.delucis@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Taninos são compostos orgânicos amplamente distribuídos na natureza, encontrados em muitas plantas, incluindo cascas de árvores, frutas e folhas. Extraídos em larga escala da casca de *Acacia mearnsii* (acácia-negra), os taninos condensados são um dos dois principais tipos de taninos e têm ganhado destaque na busca por soluções sustentáveis para a indústria química e de materiais, sobretudo por sua abundância, renovabilidade e funcionalidade química (LOPES et al., 2021). Atualmente, os taninos da acácia-negra são majoritariamente utilizados pela indústria de curtimento de couro. No entanto, esse setor enfrenta dificuldades devido à fragilidade das pequenas empresas consumidoras, à concorrência com agentes sintéticos e às crescentes exigências ambientais. Nesse contexto, torna-se necessário buscar novas aplicações para esses taninos, a fim de agregar valor e ampliar sua utilização industrial.

A liquefação hidrotérmica é um processo promissor para valorizar biomassa lignocelulósica, tendo sido testada com êxito para uma série de materiais vegetais, por meio de sua decomposição parcial em solventes reativos, sob condições de alta temperatura e pressão (BARBOSA et al., 2024). No processo, pode ter lugar uma série complexa de reações, incluindo hidrólise, degradação, condensação, e re-polimerização (ZHANG et al., 2013). A liquefação pode ser realizada com álcoois polihídricos como solventes e com ou sem catalisador para converter o material lignocelulósico, num poliol rico em grupos OH torna-se muito mais reativo (DA SILVA et al., 2019). Este estudo tem como objetivo empregar a técnica de liquefação hidrotérmica para sintetizar polióis a partir de taninos de acácia negra.

2. METODOLOGIA

O extrato de acácia-negra (*Acacia mearnsii*), também conhecida como mimosa, foi obtido a partir da casca da árvore, por meio de um processo industrial. O material foi gentilmente cedido pela empresa SETA (Sociedade Extrativos de Taninos de Acácia). O processo de liquefação hidrotérmica foi realizado com inspiração em procedimentos e parâmetros de estudos prévios (BARBOSA et al., 2024; D'SOUZA; CAMARGO; YAN, 2017), com uma mistura de glicerol e etilenoglicol na proporção de 1:1, catalisada com ácido sulfúrico (3%), foram adicionados a um balão de três gargalos de fundo redondo ligado a um condensador, e a mistura então foi agitada magneticamente sob refluxo e aquecimento. Foram testadas diferentes razões massa/solvente (1:5, 1:10 e 1:12), sendo selecionada a melhor, e diferentes temperaturas (140, 160 e 180 °C). O produto de liquefação arrefecido foi diluído com etanol e filtrado para remover os sólidos restantes. O rendimento da liquefação (η) foi calculado conforme a equação 1:

$$\eta = \left(1 - \frac{m}{m_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde: η é o rendimento da liquefação, m_0 é a massa inicial de pó de tanino e m é a massa do resíduo insolúvel obtido após a filtração.

Foram avaliados diferentes parâmetros reacionais a fim de otimizar a eficiência da liquefação hidrotérmica do tanino. Inicialmente, foram testadas três razões massa/solvente (1:5, 1:10 e 1:12), mantendo-se constantes a temperatura (180 °C) e o tempo de reação (60 minutos), com o objetivo de identificar a proporção mais eficiente para a conversão do material. A partir da razão otimizada, foram então investigadas três temperaturas de reação (140 °C, 160 °C e 180 °C), visando determinar a condição térmica ideal para maximizar o rendimento da liquefação e minimizar a formação de resíduos insolúveis.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para verificar os grupos funcionais presentes nas amostras de polióis de tanino de acácia-negra. As análises foram realizadas em um espectrômetro Nicolet Nexus 470, utilizando 32 varreduras por espectro, com velocidade de varredura de 2 mm/s. As faixas espectrais avaliadas abrangeram de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e aplicação de filtro de 30.000 Hz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 demonstra que a liquefação do tanino, o processo atinge um rendimento altíssimo (>98%) na razão de 1:10. O fato de o rendimento cair ligeiramente em 1:12 sugere que as condições são tão favoráveis que reações secundárias de policondensação (recombinação dos produtos liquefeitos em sólidos insolúveis) começam a ocorrer, tornando o processo ligeiramente menos eficiente. Na razão de 1:10, a concentração dos produtos liquefeitos e a atividade catalítica estão em um balanço ideal, maximizando a quebra do tanino em moléculas solúveis. Na razão de 1:12, embora haja mais solvente, a concentração dos produtos intermediários reativos pode ter atingido um nível que favorece a reação entre eles. Em vez de permanecerem como pequenas moléculas solúveis, esses intermediários começam a se ligar uns aos outros (policondensação), formando moléculas maiores e insolúveis.

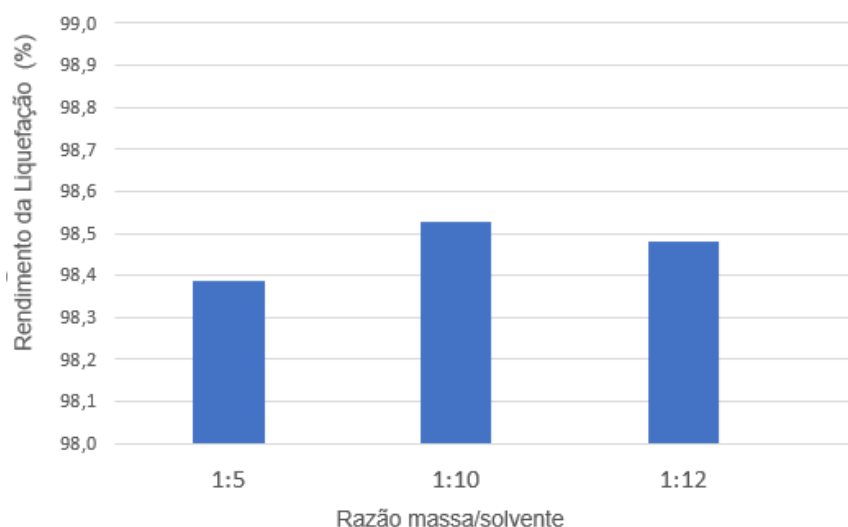


Figura 1 - Rendimento da liquefação (%) de taninos variando-se a razão massa/solvente (1:5, 1:10 e 1:12), com temperatura e tempo reacional fixos em 180 °C e 60 minutos.

Conforme apresentado na Figura 2, a liquefação do tanino para a produção de polióis é um processo de alta eficiência, porém sensível à temperatura. A figura demonstra que a temperatura ótima de reação é de 160°C, ponto em que o rendimento da liquefação atinge seu valor máximo, aproximadamente 98,9%. Um dado fundamental revelado pelo gráfico é a subsequente queda no rendimento quando a temperatura sobe para 180°C. Isso sugere que o calor excessivo desencadeia reações de recondensação, onde os produtos liquefeitos se repolimerizam em compostos insolúveis, reduzindo assim a eficiência do processo.

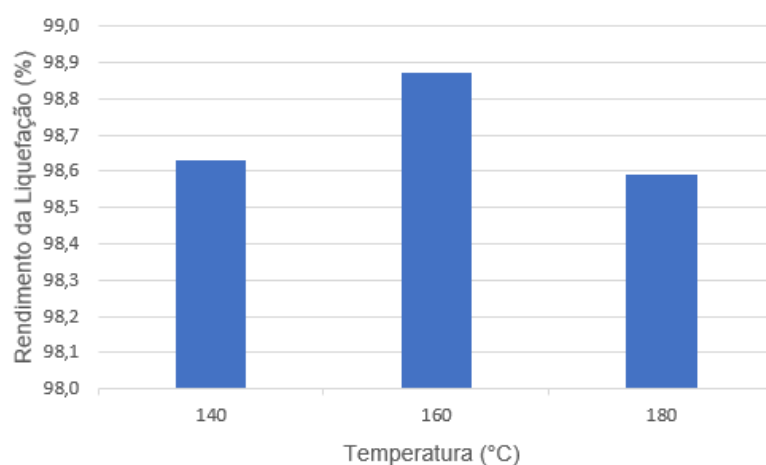


Figura 2 - Efeito da temperatura no rendimento da liquefação para produção de polióis, mantendo-se o tempo reacional em 60 minutos e a razão massa/solvente em 1:10.

A espectroscopia FTIR revelou mudanças significativas na estrutura química dos taninos após a liquefação. Nas amostras tratadas, observou-se a redução da banda larga entre 3200–3500 cm⁻¹, atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (–OH), indicando consumo parcial dessas funções durante a reação. As bandas próximas a 1700 cm⁻¹, associadas ao estiramento de carbonilas (C=O), tornaram-se mais intensas, sugerindo a formação de compostos como ésteres ou ácidos carboxílicos. Também foram detectadas alterações nas bandas em torno de 1200–1000 cm⁻¹, referentes às vibrações C–O de álcoois e éteres, evidenciando a introdução de grupos funcionais oriundos dos solventes polióis. Essas mudanças confirmam a conversão química do tanino original em produtos liquefeitos com novas funcionalidades, compatíveis com sua aplicação como poliól.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a liquefação hidrotérmica de taninos extraídos da casca de acácia-negra representa uma rota altamente eficiente e tecnicamente viável para a valorização de resíduos vegetais abundantes no Brasil. A combinação de solventes (glicerol e etilenoglicol) e a presença de catalisador ácido proporcionaram rendimentos elevados, especialmente na razão massa/solvente de 1:10 e temperatura de 160 °C, condições em que se alcançou conversão superior a 98%. Essa eficiência reforça o potencial do processo para aplicações em larga escala,

contribuindo positivamente tanto do ponto de vista ambiental, ao agregar valor a um subproduto da indústria extrativa, quanto econômico, ao reduzir a dependência de poliol fóssil importado na fabricação de espumas rígidas de poliuretano. Os dados de FTIR confirmaram a modificação química dos taninos, demonstrando a introdução de grupos funcionais relevantes para reatividade em sistemas poliméricos. Após a otimização dos níveis de tanino/solvente e temperatura de liquefação, como continuidade, estudos futuros devem buscar otimizar o tempo de reação e o teor de catalisador. Também se prevê a produção e caracterização de espumas rígidas de poliuretano com os polióis obtidos, consolidando a viabilidade desse processo no contexto da bioeconomia e da química verde.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, K. T. et al. Acid-catalyzed Kraft lignin liquefaction for producing polyols and polyurethane foams. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–13, 2024.

D'SOUZA, J.; CAMARGO, R.; YAN, N. Biomass Liquefaction and Alkoxylation: A Review of Structural Characterization Methods for Bio-based Polyols. **Polymer Reviews**, v. 57, n. 4, p. 668–694, 2 out. 2017.

DA SILVA, S. H. F. et al. Liquefaction of kraft lignin at atmospheric pressure. **Journal of Renewable Materials**, v. 7, n. 6, p. 527–534, 2019.

LOPES, P. J. G. et al. Tannin-based extracts of Mimosa tenuiflora bark: features and prospecting as wood adhesives. **Applied Adhesion Science**, v. 9, n. 1, 2021.

ZHANG, H. et al. Acid-catalyzed liquefaction of bagasse in the presence of polyhydric alcohol. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 7, p. 1780–1791, 2013.