OTIMIZAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA DE RESÍDUOS DE BARU PARA A PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO

OPTIMIZATION OF LIGNIN CONTENT OF BARU WASTE FOR THE PRODUCTION OF BIOCHAR

Yara Karla de Salles Nemet¹; Polyana Moraes de Melo²; Erica Priuli³; Magale Karine Diel Rambo⁴;

DOI: <https://doi.org/10.31692/978-65-991061-7-0.163-174>

RESUMO

Analistas afirmam que a produção agrícola brasileira crescerá nesta década mais rápido do que em qualquer outra nação no mundo (40% até 2019), fato que gerará grande quantidade de resíduos de biomassa. Essa enorme quantidade de resíduos torna o biocarvão uma solução óbvia para um problema urgente: um modo rápido, barato e oportuno para estocar carbono e melhorar a qualidade do solo. O objetivo deste trabalho foi investigar o uso de biomassa de baru (mesocarpo e endocarpo) e quantificar o teor de lignina solúvel em ácido (ASL) e insolúvel (KL) para produzir bioprodutos otimizados através do conceito de biorrefinaria. Assim, RSM e DoE foram utilizados para melhorar o desempenho ou os experimentos. Para a otimização da lignina foram realizadas hidrólise ácida do mesocarpo e endocarpo de baru com três variáveis independentes; a primeira hidrólise foi realizada em banho-maria em diferentes intervalos de tempo (X_1) e temperatura (X_3), a segunda hidrólise foi realizada em autoclave a 120°C por diferentes intervalos de tempo (X_2). Os resultados estatísticos das análises realizadas mostraram características intrínsecas de lignina nos dois materiais produzidos (mesocarpo e endocarpo) o que comprova a eficiência da hidrólise ácida realizada ao obter lignina de baru. O RSM foi empregado para identificar os efeitos do tempo de hidrólise primário, secundário e a temperatura na hidrólise primária para a produção de lignina de Klason (KL) e lignina solúvel em ácido (ASL). O uso de RSM para otimizar procedimentos analíticos foi muito útil por causa de suas vantagens para as variáveis do processo, onde uma otimização de tempo e temperatura, como a geração de grandes quantidades de informações a partir de um pequeno número de experimentos e a possibilidade de avaliar o efeito de interação entre variáveis na resposta. Uma das modificações aplicadas aos métodos NREL foi muito útil para a biomassa em questão, alterando o tempo de hidrólise primário e secundário e temperatura primária para melhorar a recuperação do teor de lignina. O trabalho fornece o estudo das melhores condições para maior isolamento e conversão de lignina para produtos químicos de interesse industrial em biorrefinarias.

Palavras-Chave: Biomassa, Superfície de resposta, Conteúdo de lignina.

ABSTRACT

Analysts say Brazilian agricultural production will grow faster this year than any other nation in the world (40% by 2019), which will generate large amounts of biomass residues. This huge amount of waste makes bio-coal an obvious solution to an urgent problem: a quick,

¹ Aluna do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Tocantins, yaravideira@gmail.com

² Aluna do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Tocantins, moraismelopolyana@gmail.com;

³ Aluna do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Tocantins;

⁴ Doutora, Universidade Federal do Tocantins, magalerambo@uft.edu.br

cheap and timely way to stock up on carbon and improve soil quality. The objective of this work was to investigate the use of baru biomass (mesocarp and endocarp) and quantify the acid soluble lignin (ASL) and insoluble (KL) content to produce bioproducts optimized through the biorefinery concept. Thus, RSM and DoE were used to improve performance of experiments. To optimize the lignin, acid hydrolysis of the mesocarp and baroc endocarp were performed with three independent variables; the first hydrolysis was performed in a water bath at different time intervals (X1) and temperature (X3), the second hydrolysis was autoclaved at 120°C for different time intervals (X2). The statistical results of the analyzes showed the intrinsic characteristics of lignin in the two materials produced (mesocarp and endocarp), which proves the efficiency of the acid hydrolysis performed when obtaining baru lignin. RSM was used to identify the effects of primary, secondary and temperature hydrolysis time on the primary hydrolysis for the production of Klason lignin (KL) and acid soluble lignin (ASL). The use of RSM to optimize analytical procedures was very useful because of its advantages for process variables, where an optimization of time and temperature, such as the generation of large amounts of information from a small number of experiments and the possibility of to evaluate the interaction effect between variables in the response. One of the modifications applied to the NREL methods was very useful for the biomass in question, changing the primary and secondary hydrolysis time and primary temperature to improve the recovery of the lignin content. The work provides the study of the best conditions for greater isolation and conversion of lignin to chemicals of industrial interest in biorefineries.

Keywords: Biomass, Response surface, Lignin content

INTRODUÇÃO

A produção agrícola brasileira vem crescendo a cada dia, diante disto teremos cada vez mais resíduos com potencial renovável. Entre os diferentes métodos de utilização de biomassa, este estudo concentra-se no biocarvão. Essa grande quantidade de biomassa torna o biocarvão uma solução óbvia para um problema urgente: um modo rápido, barato e oportuno para estocar carbono e aplicabilidade na melhoria e qualidade do solo. O biocarvão é definido como a biomassa carbonizada sob atmosfera pobre em oxigênio cuja finalidade é o uso agrícola, visando à captura de carbono no solo e a melhoria de suas propriedades físico-químicas (ZUBIOLO et al., 2015).

Basicamente qualquer fonte de biomassa se presta à produção de biocarvão, porém devidas às diferenças existentes na composição química (teores de lignina, extrativos, celuloses e hemiceluloses) e na morfologia desses materiais, assim como nas condições de hidrólise e pirólise, o produto obtido apresenta características físicas e químicas particulares (RAMBO et al, 2015a).

O procedimento padrão NREL (2011a) recomenda o uso da hidrólise ácida para composição de biomassa lignocelulósica tem duas etapas: hidrólise primária em ácido sulfúrico a 72% a 30 ° C por 1 h seguida por hidrólise secundária da suspensão em 4 % em peso de ácido autoclavadas a 121 ° C por 1 h.

Para a otimização da lignina foram realizadas hidrólise ácida do mesocarpo e endocarpo de baru com três variáveis independentes; a primeira hidrólise foi realizada em banho-maria em diferentes intervalos de tempo (X_1) e temperatura (X_3), a segunda hidrólise foi realizada em autoclave a 120°C por diferentes intervalos de tempo (X_2).

O objetivo deste trabalho foi investigar o uso de biomassa de baru (mesocarpo e endocarpo) e quantificar o teor de lignina solúvel em ácido (ASL) e insolúvel (KL) em resíduos do fruto de baru (mesocarpo e endocarpo) para produzir bioprodutos otimizados através do conceito de biorrefinaria. Assim, RSM e DoE foram utilizados para melhorar o desempenho ou os experimentos.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O aproveitamento total do fruto é fundamental para a sustentabilidade da cadeia produtiva do mesmo. O baru (*Dipteryx alata* Vogel, Fabaceae) é considerado uma amêndoa que tem uma casca forte e dentro dela uma semente. Seus frutos têm polpa e amêndoas usadas para consumo humano, mas a semente é a parte mais comestível do baru, assim o mesocarpo e mesocarpo torna-se resíduos (FETTER et al., 2018; RESENDE et al., 2018; PINELLI et al., 2015).

As biomassas residuais lignocelulósicas, são fonte de energia renováveis para conversão em líquidos, gases, combustíveis, produtos químicos e biomateriais (RAMBO et al., 2015b). A biomassa residual do baru, destaca-se por suas propriedades físicas e químicas favoráveis, com característica que diferencia o carvão do baru daquele obtido por madeira é o teor de cinzas, que se apresenta elevado (VALE & OLSEN, 2013).

Neste contexto, os materiais lignocelulósicos, como resíduos agrícolas, resíduos florestais e culturas energéticas, são tipicamente compostos de celulose, hemiceluloses e lignina como constituintes primários. Entre os compostos derivados da biomassa, a lignina é um componente subutilizado com potencial de conversão para produtos industrialmente necessários em biorrefinaria, como o biocarvão (INKROD et al., 2018).

O biocarvão é o produto sólido obtido a partir da pirólise, com valor agregado, que pode ser usado para muitos propósitos. É altamente carbonoso e, portanto, contém um alto conteúdo energético, comparável a carvões de alta classificação. O biocarvão também possui uma grande superfície microscópica devido aos micrósoros desenvolvidos durante a pirólise, e pode ser usado para a filtração e adsorção de poluentes. Tal característica do biocarvão pode ser ainda melhorada pela ativação física ou química, da qual o produto final é referido como carbono ativado (LEE et al., 2013).

A hidrólise ácida é a tecnologia mais promissora utilizada para converter esses polímeros em produtos de interesse. Consiste em catalisar a clivagem da ligação química via reação de substituição nucleofílica em meio aquoso. Os hidratos de carbono poliméricos são hidrolisados nas suas formas monoméricas durante a hidrólise, estas formas são solúveis na hidrólise líquida. Este procedimento tem dois passos principais: 1) hidrólise de ácido sulfúrico forte a temperatura ambiente com a finalidade de separar completamente os polissacarídeos da lignina, em seguida 2) hidrólise secundária com a temperatura mais elevada após diluição da suspensão de hidrólise primária, com a finalidade de despolimerizar os oligômeros de açúcar para monômeros (BHAGIA et al., 2016) .

No estágio de hidrólise primária sugere-se que a lignina e os polissacarídeos são completamente separados (BHAGIA et al., 2016). A lignina extraída é dividida em materiais insolúvel e solúveis em ácido. O material insolúvel em ácido também pode incluir proteína cinzenta, que deve ser considerada durante a análise gravimétrica. Por outro lado, a lignina solúvel é hidrolisada e deve ser considerada no ultravioleta-visível (UV / Viv) espectrofotometria (RAMBO et al., 2015b).

No entanto, assim, o procedimento de hidrólise é uma convenção geral para a biomassa lignocelulósica e não para uma matéria-prima específica. Isso pode afetar o desempenho de procedimentos de hidrólise. Portanto, utilizamos o design de experimentos (DoE) e RSM para otimizar as melhores condições (BOX et al., 1978; BARROS et al., 2002) e maximizar o rendimento dos processos de hidrólise das biomassas brasileiras, como os resíduos de baru. Ambos os métodos estão entre as mais relevantes técnicas multivariadas utilizadas na otimização analítica (BEZERRA et al., 2008), podem ser bem aplicados quando uma resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis, como o desta pesquisa.

METODOLOGIA

Matéria-prima

Os frutos de Baru (*Dipteryx alata* Vog.) utilizados neste trabalho foram coletados em Porangatu, estado de Goiás, Brasil, em outubro de 2017, onde foram armazenados em embalagem de sacos plásticos. As amêndoas do baru foram retiradas manualmente com um auxílio de uma faca. Os frutos foram secos em estufa com circulação de ar (SolidSteel SSD 110L) a 105 °C por 12 h, e separados manualmente o mesocarpo e o endocarpo lenhoso. Após a separação ambas amostras, foram trituradas em moinho (moinho de tipo willye, modelo star FT 50, marca Fortenox) em sequência foram peneiradas até o tamanho de partículas de 48 mesh e armazenadas em frascos de vidros herméticos.

Hidrólise ácida

A amostra bruta (1g) foi submetida a um processo de hidrólise ácida usando o procedimento de acordo com a metodologia descrita pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, 2011a). No primeiro passo, a amostra e o ácido sulfúrico a 72% (8mL) foram transferidos para um banho-maria, mantidos a temperatura e tempo de acordo com a tabela 1 (X_1 e X_3). Na segunda etapa, foram adicionados água destilada (284 mL) e a amostra foi transferida para autoclave (autoclave vertical, Phoenix) a 120°C e o tempo de acordo com a variável (X_2). Os tubos de pressão foram filtrados em cadinhos de porosidade média (10 a 15 μ m) utilizando uma bomba de vácuo compressor (LT 65, Limatec, acoplado). O resíduo insolúvel em ácido (RA) retidos nos cadinhos continha a lignina insolúvel, definido como lignina de Klason (KL) do qual foi lavada com água destilada até a completa remoção do ácido, e logo depois levados a um forno a 105°C por 12h.

Quantificação teor de lignina

A lignina de Klason (KL) e a lignina solúvel em ácido (ASL) foram determinadas de acordo com Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, 2011a). Para ASL determinou em espectrofotômetro UV-Vis (HACH/Germany, DR5000) com comprimento de onda de 294 nm com de H₂SO₄ a 4% (m/v) solução do branco. O total de lignina (TL) é a soma da KL+ ASL.

Análise Estatística e Design Experimental

Os experimentos foram realizados de acordo com os métodos de metodologia de superfície de resposta (RSM) e do delineamento composto central (DCC) com adição de ponto central, com auxílio do programa Protimiza Experimental Design (<http://experimental-design.protimiza.com.br/>), com três repetições em níveis centrais para encontrar o erro experimental estimado. A metodologia consistiu em um erro fatorial ou experimental completo. A metodologia consistiu em um planejamento fatorial de pontos adicionais a uma distância α de seu centro.

Tabela 1: Fatores e níveis de projeto do DoE. Fonte: Própria

Variáveis	Código	Níveis		
		-1	0	+1
1º Tempo de hidrólise(horas)	X_1	1	2	3
2ª Tempo de hidrolise (horas)	X_2	1	1,5	2,0
1º Temperatura de hidrólise (°C)	X_3	30	60	90

*DoE: *Design of Experimentos* (Design de Experimentos)

Caracterização da Lignina de Klason (KL) através da Espectroscopia por Infravermelho

Para a análise estrutural do material sólido após a hidrólise ácida, foram realizados através da espectroscopia FT-NIR. Os espectros das amostras do resíduo ácido do baru (mesocarpo e endocarpo) foram obtidos em duplicata e o espectro médio foi utilizado. Os espectros na região do infravermelho próximo foram obtidos em um espectrômetro Agilent Technologies (CARY 630 FTIR) de feixe único, no modo de reflectância difusa, na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} (variação total) com incrementos de 0,5 nm e foram calculados a média de 32 varreduras. Os espectros de infravermelho por reflectância difusa serão transformados para absorvância (A) usando $A = \log_{10}(1/R)$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estatísticos das análises realizadas mostraram características intrínsecas de lignina nos dois materiais produzidos (mesocarpo e endocarpo) o que comprova a eficiência da hidrólise ácida realizada ao obter lignina de baru.

As Tabelas 2 e 3 mostram os resultados de KL e ASL do endocarpo e mesocarpo, respectivamente, com base no CCD. Os pontos centrais (em ambas as tabelas) apresentaram pequena variação (desvio padrão inferior a 0,50%) e boa repetitividade do processo.

Tabela 2: Fatores e níveis de projeto do DoE do teor de KL (Y_1) e ASL (Y_2) endocarpo do baru. Fonte: Própria

Variáveis	-1	0	1		
(X_1)1º Tempo de hidrólise(horas)	1	2	3		
(X_2) 2ª Tempo de hidrólise (horas)	1	1,5	2		
(X_3)1º Temperatura de hidrólise (°C)	30	60	90		
Experimentos	X_1	X_2	X_3	Y_1 (KL)	Y_2 (ASL)
1	-1	-1	-1	37,03	1,45
2	1	-1	-1	38,15	1,97
3	-1	1	-1	29,47	5,02
4	1	1	-1	30,11	2,07
5	-1	-1	1	60,50	0,26
6	1	-1	1	57,24	0,16
7	-1	1	1	52,87	3,21
8	1	1	1	57,56	0,26
9	0	0	0	61,16	1,34
10	0	0	0	52,31	1,01
11	0	0	0	63,72	1,09

*DoE: Designer of Experimentos (Designer de Experimentos)

Tabela 3: Fatores e níveis de projeto do DoE do teor de KL (Y_1) e ASL (Y_2) mesocarpo do baru. Fonte: Própria

Variáveis	-1	0	1
(X_1)1º Tempo de	1	2	3

hidrólise(horas)

(X₂) 2ª Tempo de 1 1,5 2

hidrólise (horas)

(X₃) 1ª Temperatura de 30 60 90

hidrólise (°C)

Experimentos	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁ (KL)	Y ₂ (ASL)
1	-1	-1	-1	40,44	1,12
2	1	-1	-1	44,07	1,11
3	-1	1	-1	23,47	4,38
4	1	1	-1	31,72	1,36
5	-1	-1	1	54,74	0,20
6	1	-1	1	54,34	0,17
7	-1	1	1	44,90	3,02
8	1	1	1	51,03	0,14
9	0	0	0	56,63	0,63
10	0	0	0	54,98	0,62
11	0	0	0	52,13	0,44

*DoE: *Designer of Experimentos* (Designer de Experimentos)

A inspeção visual dos gráficos residuais levou a informações valiosas sobre a adequação do modelo. A Figura 1 mostra o gráfico dos valores previstos em comparação com os resultados experimentais correspondentes.

Figura 1: Gráficos obtidos para a biomassa de mesocarpo no KL(A) e ASL (B). Gráficos para a biomassa de endocarpo no KL (C) e ASL (D) onde o eixo X é o valor experimentais e no eixo Y os valores previstos. Fonte: Própria

Os pontos foram distribuídos aleatoriamente próximo da linha e apresentaram excelente consistência, o modelo não apresentou escassez significativa de ajuste. Os valores de predição e erro experimental foram inferiores a 0,40% nos modelos da Figura 2(A e C) para ASL, e que o modelo matemático se ajustou bem ao gráfico do modelo de resíduos

sugeriu distribuição normal (BRUNS et al., 2006). Já para os modelos de regressão das Figuras 2(B e D) para KL, o erro experimental foram altos (< 74%).

As Figuras 2 (A) e (B) mostram os efeitos dos tempos de hidrólise (1^a) e (2^a) no rendimento de KL e ASL no mesocarpo, enquanto as Figuras 2 (C) e (D) mostram os efeitos dos tempos de hidrólise no endocarpo. Para o rendimento de KL e ASL, observamos uma produção maximizada de aproximadamente 52,3% e 3,5% fixando a hidrólise primária à 1h (Figuras 2 (A) e (B)) e para tempos de hidrólise secundária 30 e 60 min em KL e ASL, respectivamente.

Figura 2: (A) Gráficos da superfície de resposta para a biomassa de mesocarpo no KL e (B) para ASL (B). (C) Gráficos da superfície de resposta para a biomassa de endocarpo no KL e (D) ASL (D). Fonte: Própria

As Figuras 2 (C) e (D) têm efeitos opostos sobre KL e ASL, enquanto o tempo mínimo de KL na hidrólise primária, associado ao tempo máximo de hidrólise secundária, favorece maior produção de ASL. O tempo mínimo na hidrólise primária associada o tempo mínimo em hidrólise secundária fornece níveis máximos de lignina de Klason (>50,0%).

A análise dos números, mais uma vez, enfatizou o fato de que as metodologias NREL precisam ser adaptadas para cada tipo de biomassa. Portanto, a hidrólise secundária é pelo menos 30 min menos longa que o tempo de reação padrão, o que levou a melhores resultados meníngeos em ambos os resíduos do baru. O aumento de 1 hora no procedimento padrão levou ao rendimento máximo do processo no endocarpo, por exemplo.

As equações usando os coeficientes de regressão e os resultados estatísticos de todos os modelos do endocarpo e mesocarpo são descritos na Tabela 4.

A interação entre variáveis foi significativa em todos os modelos envolvendo o ASL em ambos os resíduos do baru. O modelo não foi satisfatório para o KL no mesocarpo e

endocarpo. Ou seja, os $F_{\text{calculados}}$ foram maiores que os tabulados de F somente para o ASL e evidenciaram a significância estatística da regressão. Indica-se que os modelos matemáticos se ajustam bem aos dados experimentais (BARROS et al., 2002).

Tabela 4: Equações de regressão e parâmetros estatísticos dos modelos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Fonte: Própria

Equações	$F_{\text{cal.}}$	R^2
MesoKL: $46,22 + 2,20 x_1 - 5,31 x_2 + 8,16 x_3 + 1,39 x_1 x_2 - 0,77 x_1 x_3 + 2,02 x_2 x_3$	1,9	0,74
MesoASL: $1,20 - 0,74 x_1 + 0,79 x_2 - 0,56 x_3 - 0,73 x_1 x_2 + 0,01 x_1 x_3 - 0,09 x_2 x_3$	6,4	0,90
EndoKL: $47,22 + 0,40 x_1 - 2,86 x_2 + 11,68 x_3 + 0,93 x_1 x_2 - 0,04 x_1 x_3 + 1,04 x_2 x_3$	2,8	0,81
EndoASL: $1,62 - 0,68 x_1 + 0,84 x_2 - 0,83 x_3 - 0,79 x_1 x_2 - 0,08 x_1 x_3 - 0,08 x_2 x_3$	12,8	0,95

Legenda: MesoKL: rendimento do KL no mesocarpo; MesoASL: rendimento de ASL no mesocarpo; EndoKL: rendimento do KL no endocarpo; EndoASL: rendimento de ASL no endocarpo.

O modelo que se ajusta às respostas observadas foi obtido através da determinação de R^2 , indicando que mais de 80% da variação total foi explicada pelos modelos de regressão, exceto os modelos encontrados para o KL do mesocarpo.

Sugere que os modelos para o ASL são adequados para avaliar o comportamento da temperatura e tempo de reação da hidrólise frente a obtenção do teor de lignina em resíduos do baru.

Caracterização química da lignina de Klason (KL) recuperada após hidrólise ácida

Na análise química após as hidrólises, espectros da região do infravermelho foram obtidos. As figuras 3(a) e (b) revelaram que os grupos funcionais eram semelhantes. Bandas características na aproximadamente na região de 830 cm^{-1} atribuídas a vibração C-H fora do plano, provavelmente de estruturas de $\text{R}_2\text{C} = \text{CHR}$ da molécula de lignina. Observa-se esse comportamento no endocarpo para ambas os experimentos e essa banda é mais proeminente em condições de hidrólise secundária alta, enquanto que nos espectros para o experimento 3, a intensidade é reduzida, o que significa que parte da lignina foi eficientemente recuperada em condições de hidrólise primária e secundária intermediários do padrão, o mesmo ocorreu para o mesocarpo.

Figura 3: Espectros de infravermelho dos resíduos sólidos após hidrólise ácida do endocarpo (a) e mesocarpo do baru, em quatro diferentes condições de hidrólise ácida. Fonte: Própria

Composto aromático H-C na deformação plana na banda de 1031–1037 cm^{-1} podem ser observados em todas as amostras de lignina, endocarpo (a) e mesocarpo (b) com diferentes intensidades. No mesocarpo esse comportamento para ambas os experimentos são observados, mas somente par ao experimento 11 a intensidade foi maior. Foi observado também para ambas as biomassas, presença de grupo O = alongamento do grupo carboxila que mostrou picos em 1693-1713 cm^{-1} .

CONCLUSÕES

As biomassas brasileiras, como os resíduos de baru, são potenciais materia -prima para a produção de combustíveis líquidos e sólidos. A composição química é favorável sob altos níveis de carboidratos e lignina.

O RSM foi empregado para identificar os efeitos do tempo de hidrólise primário, secundário e a temperatura na hidrólise primária para a produção de lignina de Klason (KL) e lignina solúvel em ácido (ASL). O uso de RSM para otimizar procedimentos analíticos foi muito útil por causa de suas vantagens para a variáveis do processo, onde uma otimização de tempo e temperatura, como a geração de grandes quantidades de informações a partir de um pequeno número de experimentos e a possibilidade de avaliar o efeito de interação entre variáveis na resposta.

As condições experimentais (1h e 30 min) aplicadas ao endocarpo e ao mesocarpo proporcionaram os melhores teores de KL. Portanto, encontramos baixos custos energéticos em ambas as biomassas em um processo de biorrefinarias utilizando tempo otimizado entre 1h e 2 h. A eficiência no isolamento de lignina dependeu fortemente dos tipos de biomassa (endocarpo e mesocarpo), como mostrado nas características do KL recuperado. Em relação ao desempenho dos produtos de interesse quando se trata de custo, o melhor processo diz a respeito ao teor de ASL.

A qualidade dos modelos de encaixe e sua precisão para prever os dados experimentais obtidos foram satisfatórios, exceto para o teor de KL no mesocarpo. Para os demais, o alto valor do coeficiente de determinação ajustado nos modelos (maior que $R^2 = 0,80$) e a diferença não significativa entre os valores preditos e experimentais demonstraram a validade dos modelos de otimização aqui propostos em termos estatísticos.

Uma das modificações aplicadas aos métodos NREL foi muito útil para a biomassa em questão, alterando o tempo de hidrólise primário e secundário e temperatura primária para melhorar a recuperação do teor de lignina. O trabalho fornece o estudo das melhores condições para maior isolamento e conversão de lignina para produtos químicos de interesse industrial em biorrefinarias.

REFERÊNCIAS

BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2.ed. Campinas: Unicamp, 2002.

BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v.76, p. 965-977, 2008.

BHAGIA, S.; Nunez, A.; Wyman, C. E.; Kumar, R. Robustez of two-step acid hydrolysis procedure for composition analysis of poplar. *Bioresource Technology*, v. 216, p. 1077–1082, 2016.

BOX, G.E.P.; HUNTER, H.G.; HUNTER, J.S. *Statistics for experiments*. 2th ed. New York: John Wiley Co., 1978.

BRUNS, ROE.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B.B. **Statistical Design**: chemometrics. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2006.

FETTER, D. L.; CRUZ, P.N.; HAMASAKI, F.; CRAZE, M. L. Extraction of bare (Dietary balata Vogel) seed oil using compressed solvents technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, p. 23–33, 2018.

INK ROD, C.; RAITA, M.; CHAMPED, V.; LAOSIRIPOJANA, N. Characteristics of Lignin Extracted from Different Lignocellulosic Materials via Organosolv Fractionation. **BioEnergy Research**, v. 11, p. 277–290, 2018.

LEE, Y; Parque, J; Ryu, C; Gang, K.S.; YANG, W.; PARQUE, Y-K.; JUNG, J.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, v.148, p.196-201, 2013.

NREL/ *NREL/TOP-510-42618*: Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure, National Renewable Energ Lab, 2011a.

NREL/TP-510-42619: Determination of Extractives in Biomass. Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure, National Renewable Energy Lab, 2011b.

PINELI, L.; OLIVEIRA, G.; MENDONÇA, M; BORGIO, L.; FREIRE, E.; CELESTINO, S; CHIARELLO, M., BOTELHO, R. Tracing chemical and sensory characteristics of baru oil during storage under nitrogen. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, p. 976-982, 2015.

RAMBO, M. K. D.; ALEXANDRE, G. P.; 1, RAMBO, M. C. D.; ALVES, A. R.; GARCIA, W. T., BARUQUE, E. Characterization of biomasses from the north and northeast regions of Brazil for processes in biorefineries. **Food Science and Technology**, v.35, n.4, p.605-611, 2015a.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M.M.C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p.696-703, 2015b.

RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C., COSTA, L. M., JÚNIOR, W. N. F. Drying kinetics of baru fruits (*Dipteryx alata* Vogel). **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.38, n.1, p.103-109, jan./feb., 2018.

VALE, A. T.; OLSEN, L. B. Produção de carvão vegetal de casca de baru (*Dipteryx alata*) utilizando células de carbonização. **Floresta**, v. 43, n. 1, p. 117-124, 2013.

ZUBIOLO, C; PEREIRA, L. L; FREITAS, L.S; RUZENE, D. S; SILVA, D. P. **Desenvolvimento e produção de bio-óleo a partir de resíduos lignocelulósicos**. VII SIMPROD – Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe, São Cristóvão-SE, 2015.