Perspectiva de processo organosolv e biomassa lignocelulósica de coco

VIEIRA, Fabrícia[1]; SANTANA, Hortência Elucielly Pereira[2]; SANTOS, Sara de Jesus[2]; SILVA, Isabelly Pereira[3]; SILVA, Daniel Pereira[1,2,3,4]*; RUZENE, Denise Santos[1,2,3]

[1] Rede Nordeste de Biotecnologia, Universidade Federal de Sergipe
[2] Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de Sergipe
[3] Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe
[4] Programa de Pós-Graduação em Ciência da Propriedade Intelectual, Universidade Federal de Sergipe
* Autor de correspondência. E-mail: silvadp@hotmail.com

RESUMO

O coco é fruto da palmeira perene *Cocos nucifera* e considerado grande contribuidor para a geração de elevado volume de resíduos agroindustriais, dado a sua produção significativamente importante em alguns países. Devido a esses resíduos serem geralmente descartados de forma ambientalmente incorreta, estes têm sido alvo de estudos que visam seu reaproveitamento como uma fonte promissora de bioprodutos. Entretanto, em razão da natureza lignocelulósica, os resíduos do coco, antes de serem reutilizados, necessitam ser submetidos a etapa(s) de pré-tratamento(s). O processo organosolv se destaca entre as opções de tratamento na biomassa lignocelulósica por ser ecologicamente correto e eficiente na deslignificação da matéria. Diante disso, este estudo realizou uma revisão bibliométrica a partir da base de dados *Scopus* para rastrear os estudos focados na aplicação de organosolv em resíduos do coco para obtenção de bioprodutos. Como resultado, foram encontrados 10 estudos focos dessa temática, que abordaram o uso de resíduos do coco (mesocarpo e endocarpo), submetidos ao pré-tratamento organosolv, como fonte para produção de materiais biossorventes, etanol, polímeros, bioaditivos, compósitos e carbono poroso.

Palavras-chave: *Cocos nucifera*; Organosolv; Materiais lignocelulósicos.

Organosolv process perspective and coconut lignocellulosic biomass

ABSTRACT

Coconut is the fruit of the perennial palm tree *Cocos nucifera* and is considered a major contributor to the generation of a high volume of agro-industrial waste, given its important production in some countries. Because these residues are, in general, incorrectly disposed of in the environment, they have been the focus of studies that aims to promote their reuse as a promising source of bioproducts. However, due to their lignocellulosic nature, coconut residues, before being reused, need to undergo a pre-treatment step(s). Among treatments, the organosolv process stands out as an option to treat lignocellulosic biomass because it is ecologically correct and efficient in terms of delignification. Therefore, this study carried out a bibliometric review from the Scopus database to track studies focused on the application of organosolv in coconut residues to obtain bioproducts. As a result, 10 studies on this theme were found, which addressed the use of coconut residues (mesocarp and endocarp), submitted to organosolv pre-treatment, as a source for the production of biosorbent materials, ethanol, polymers, bio-additives, composites and porous carbon.

Keywords: *Cocos nucifera*; Organosolv; Lignocellulosic materials.

1 Introdução

O alto volume de resíduos disponíveis e gerados pela agroindústria, juntamente com a necessidade de alcançar um cenário mais sustentável, tem incentivado o desenvolvimento de estratégias que possibilitem a recuperação e reaproveitamento de tais recursos naturais para aplicação na indústria química, como a partir de pré-tratamentos que fracionam a biomassa lignocelulósica.

Os materiais lignocelulósicos são compostos, principalmente, por celulose, hemiceluloses e lignina, polímeros naturais que estão fortemente ligados por interações físicas e químicas (BOREL *et al*., 2021). As hemiceluloses se ligam covalentemente à lignina e via ligação de hidrogênio à celulose, formando a matriz da parede celular que fornece resistência, rigidez e autoproteção às plantas (TAIZ; ZEIGER, 2002). A proporção de celulose, hemiceluloses e lignina na parede variam entre diferentes tipos de biomassa e partes da mesma planta (YANG, 2007).

Devido a composição carbonácea, os materiais lignocelulósicos são possíveis precursores para geração de bioprodutos, no entanto, à estrutura rígida e complexa torna o acesso as macromoléculas uma tarefa de difícil execução. O coco, por exemplo, é muito consumido em todo o mundo e contribui com a geração de um grande volume de resíduos que, embora possam ser reutilizados para o fracionamento lignocelulósico, acabam como questão de poluição ambiental (FAO, 2021).

O coco é constituído de cinco partes que podem ser extraídas e utilizadas para diferentes finalidades, são elas: a camada externa da casca com tons variados de verde e marrom (epicarpo), a espessa camada intermediária fibrosa denominada mesocarpo e uma casca interna rígida e dura (endocarpo) que envolve suas partes comestíveis, o albúmen sólido (carne ou polpa) e o albúmen líquido (KALINA; NAVARATNE, 2018). As partes não comestíveis do coco (epicarpo, endocarpo e mesocarpo) representam cerca de 60% do peso total do fruto e devido ao seu alto valor calórico, teor de carbono e composição química, ao invés de serem descartadas como resíduos, podem ser empregadas para a obtenção de biocombustíveis, bioprodutos e energia (MARAFON *et al*., 2019).

Em razão da composição química e ao grande volume disponível, os possíveis usos finais dos resíduos de coco, principalmente as fibras (mesocarpo), têm sido o centro de várias pesquisas científicas. Tais estudos visam contribuir tanto para a produção de novos materiais de baixo custo, como artesanatos e substratos agrícola (GONÇALVES *et al*., 2019), bem como para promover insumos alternativos em diferentes segmentos industriais, por exemplo, em

aplicações de isolamento térmico ou acústico (RICCIARDI *et al*., 2020), como material para melhorar as propriedades mecânicas em biocompósitos (HASAN *et al*., 2021) e como material biossorvente (LUIS-ZARATE *et al*., 2018), dentre outras aplicações.

Diante disso, o processo organosolv é utilizado com o intuito de deslignificar a biomassa, solubilizando os compostos de lignina ao mesmo tempo em que permite a recuperação de correntes lignocelulósicas, com alta integridade e estabilidade química (THORESEN *et al*., 2020).

O processo organosolv envolve o uso de um solvente orgânico sob altas temperaturas. Para uma deslignificação efetiva, as condições ótimas devem ser definidas considerando o tipo e concentração de solvente, presença/ausência e concentração de catalisador, temperatura, tempo do processo e relação sólido/líquido (THORESEN *et al*., 2020; RIVAS *et al*., 2021). Etanol, metanol, propanol, butanol e acetona são os solventes mais usados no pré-tratamento organosolv. Dentre estes, o etanol aparece como o mais promissor devido às suas características intrínsecas, como baixa toxicidade e alta miscibilidade em água, por possibilitar a extração de frações lignocelulósicas e ser facilmente recuperado após tratamento, o que acaba sendo uma qualidade altamente exigida quando aplicado à escala industrial (WU *et al*., 2014).

Assim, para visualizar o cenário histórico e recente das atividades de pesquisa científica sobre as estratégias para reutilizar as partes não comestíveis do coco, alinhado a uma etapa de pré-tratamento ambientalmente promissora, este trabalho propôs realizar uma revisão bibliométrica sobre a aplicabilidade do pré-tratamento organosolv em resíduos do coco (*Cocos nucifera*) para obtenção de bioprodutos. Para isso, a revisão bibliométrica foi realizada a partir da base de dados *Scopus*, abordando o cenário de pesquisas científicas sobre esse tema no período de 2017 até 2022.

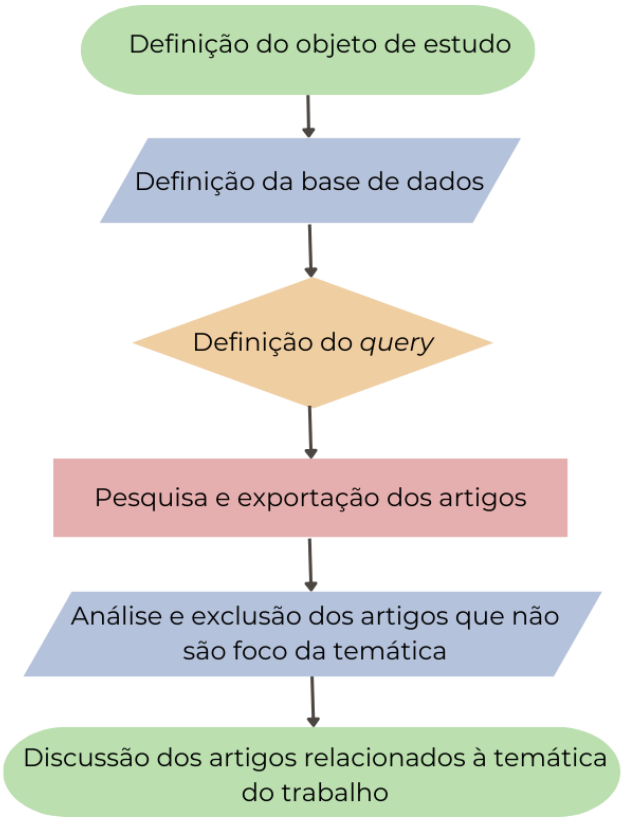
2 Metodologia

As publicações científicas para a revisão bibliométrica foram obtidas do banco de dados on-line *Scopus*, que é um dos maiores bancos de dados de literatura revisada por pares e fornece uma visão abrangente da produção de pesquisa do mundo nas áreas de ciência e tecnologia (SCOPUS, 2023). A busca foi realizada com uma combinação estratégica de palavras-chave, operadores booleanos e os caracteres * e “” para capturar todos os prefixos e sufixos das diferentes palavras e incluiu apenas artigos científicos originais publicados entre o período de 2017 até 2022. A consulta da pesquisa foi realizada com o seguinte *query*: TITLE-ABS-KEY

((organosolv* OR organossolv* OR "organic solvent*") AND (coconut* OR nucifera OR coco*)).

Após definição do *query*, a busca foi realizada no *Scopus* e exportou-se todos os artigos originais para fazer uma triagem de forma a verificar quais artigos se referiam à aplicação do pré-tratamento organosolv ao resíduo de coco a fim de obter bioprodutos. Portanto, os artigos que não estavam relacionados ao assunto foram excluídos e assim foi realizada à discussão dos artigos com a temática aqui discutida. O diagrama da Figura 1 mostra a metodologia utilizada para desenvolver o estudo bibliométrico sobre o assunto mencionado.

Figura 1 – Diagrama da metodologia utilizada para a realização do estudo na base de dados *Scopus*

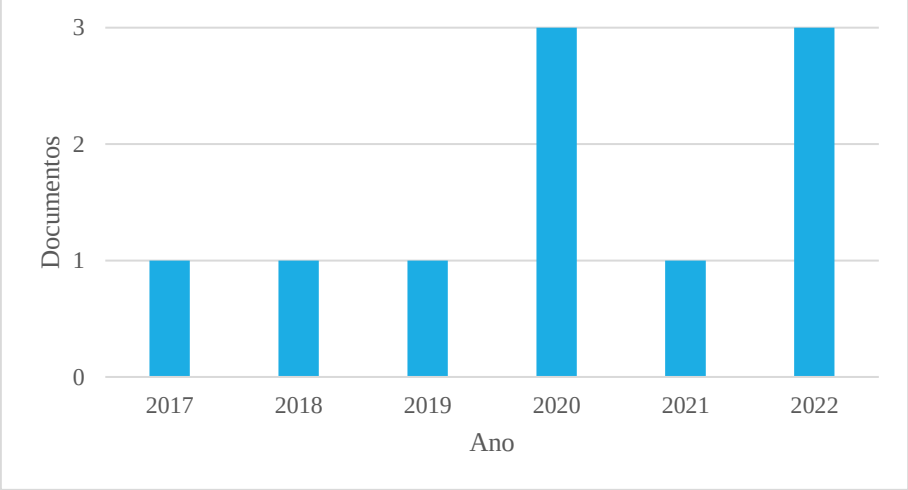


Fonte: Autoria própria.

3 Resultados e discussão

Na pesquisa realizada na base de dados *Scopus*, foram identificados 19 artigos científicos originais sobre o pré-tratamento organosolv aplicado a resíduos de coco. Contudo, após seleção de artigos que utilizaram os resíduos de coco pré-tratados a partir do processo organosolv para obtenção de bioprodutos, apenas 10 artigos originais foram selecionados, em que 6 destes foram publicados nos anos 2020 e 2022 (Figura 2).

Figura 2 – Quantidade de artigos originais por ano, relacionados a temática e período analisado



Fonte: Autoria própria.

Além disso, foi possível observar que, dentro do período de estudo e pesquisa aplicados a busca realizada, apenas os resíduos endocarpo e fibras do coco foram selecionados para serem tratados pelo processo organosolv, sendo que as fibras foram utilizadas na maioria dos trabalhos obtidos, o que pode estar relacionado à facilidade de manuseio das amostras de fibras em comparação com as demais partes.

Os artigos referentes a temática do processo organosolv e biomassa lignocelulósica de coco para fins de geração de bioprodutos, foco dessa pesquisa, tiveram diferentes aplicações, desde a geração de biossorvente, etanol, utilização como compósitos, bioaditivos e polímeros até a produção de carbono poroso.

Assim, levando em consideração as diferentes aplicações, as fibras de coco pré-tratadas por organosolv se mostraram como uma alternativa promissora para produção de biossorventes no processo de adsorção de rondamina B (Rh-B), obtendo um potencial adsorvente com ótimas características físico-químicas e estruturais e com maior capacidade de adsorção em comparação com as fibras brutas sem tratamento (NASCIMENTO *et al*., 2021). Nascimento *et al*. (2022) também produziram um biossorvente a partir das fibras de coco com boa estabilidade térmica, hidrofilicidade e índice de cristalinidade e superfície rugosa. Os resultados mostraram a eficácia do processo organosolv como uma rota de modificação química para melhorar as propriedades adsortivas do resíduo, mostrando seu potencial como alternativa para remoção de Rh-B, além de permitir a reutilização do biossorvente por quatro vezes sem perder desempenho.

O uso de fibras de coco pré-tratadas com organosolv como biossorvente também mostrou um bom desempenho no trabalho de Padilha *et al*. (2020). Os autores avaliaram o uso das fibras na obtenção de material adsorvente preparando nanopartículas de lignina/Fe_3O_4 a partir do licor obtido do pré-tratamento organosolv. Devido às propriedades da lignina da fibra de coco, as nanopartículas obtidas se mostraram um eficiente biossorvente com alta capacidade de adsorção de corantes.

No que concerne à produção de etanol, as fibras de coco também foram consideradas uma fonte eficiente. O processo foi realizado por meio de sacarificação e fermentação simultâneas das fibras de coco pré-tratadas com organosolv à base de glicerol. O estudo relatou que o glicerol aquoso acidificado aumentou a digestibilidade da fibra glucana de 11,8% (não tratada) para 79,7-81,8% (tratada) e a produção de etanol de 1,6 g/L para 8,9-8,8 g/L (EBRAHIMI *et al*., 2017).

Além da obtenção de etanol, a partir do processo organosolv, é também possível a obtenção de ramnolipídios e lignina. Em um estudo os autores usaram o resíduo de coco pré-tratado para produzir etanol via semi-sacarificação e fermentação simultânea e diluíram o licor negro do organosolv em água acidificada para recuperação da lignina. O procedimento forneceu alta deslignificação do substrato (66,34%) e o glicerol residual (solvente usado) na água de lavagem pôde ser usado na produção de ramnolipídios com propriedades emulsificantes satisfatórios (PADILHA *et al*., 2019).

O potencial uso da fibra de coco também foi explorado para substituir uma fibra sintética usada como compósito de carga dental. Um material de baixo módulo de elasticidade e capacidade de reticulação necessário para o material de base, seria preenchido pela fibra de coco, a qual foi deslignificada pelo processo organosolv para que restasse uma fibra rica em celulose. Os resultados demonstraram que a fibra de coco obteve alto potencial como matéria-prima para ser usada como carga no compósito dental fluido (CEVANTI *et al*., 2022).

A lignina extraída do resíduo de coco por meio do processo organosolv pode ser incorporada em diferentes bioprodutos, como por exemplo, em formulações de filtros solares a fim de melhorar o bloqueio de UV. Para isso foram avaliadas as condições de reação do processo organosolv, definindo como condição ótima o tempo de 2h e catalisador HCl, para obter ligninas com elevados rendimentos e alta concentração de grupos fenólicos e acetil, os resultados demonstraram que o caráter hidrofóbico da lignina ajudou na penetração do filtro solar na pele, com boas propriedades antioxidantes e bloqueadoras de raios UV (MATA *et al*., 2022).

Marciano *et al*. (2020) usaram em seu trabalho o ácido acético no tratamento organosolv para extrair a lignina do endocarpo de coco, a fim de utilizá-la como bioaditivos para aumentar as propriedades térmicas e de bloqueio de UV de resinas epóxi. Como resultado, foi possível concluir que a lignina fosforilada foi um aditivo de base biológica com capacidade suficiente de melhorar as propriedades de resistência térmica, óptica e química de resinas epóxi.

Além dos materiais obtidos acima por meio da utilização da lignina de coco, Avelino *et al*. (2018) utilizaram a lignina de endocarpo de coco extraída por deslignificação organosolv como um copoliol para preparar poliuretanos à base de lignina e avaliar o efeito da lignina nas propriedades e morfologia do material. Observou-se que altos teores de lignina (50%) produziram poliuretanos com propriedades mecânicas ruins, refletidas na incapacidade de sofrer compressão, porém teores intermediários de lignina (cerca de 25%) resultaram em materiais com propriedades mecânicas adequadas para a produção de polímeros com diferentes aplicações.

Além disso, a partir do uso do endocarpo de coco pré-tratado com organosolv, foi possível produzir carbono poroso utilizando o solvente etanol para fracionar a lignina do endocarpo. Foi relatado que o rendimento de lignina aumentou com a temperatura de tratamento e o processo organosolv conservou melhor a estrutura original da lignina. No geral, o carbono derivado da lignina mostrou uma alta área de superfície específica que é benéfica para aplicações de carbono poroso (PRASETYO *et al*., 2020).

4 Considerações finais

O pré-tratamento organosolv aplicado em resíduos de coco (em destaque as fibras) mostrou-se capaz de produzir diferentes bioprodutos. No entanto é ainda de grande importância encontrar caminhos para maximizar o rendimento de componentes lignocelulósicos extraídos, uma vez que, é um dos principais fatores quando se avalia a eficiência do processo de deslignificação. Os estudos corroboraram que a lignina extraída por processo organosolv dos resíduos de coco pode ser incorporada em diferentes aplicações para melhorar a eficiência dos bioprodutos requeridos. Além disso, o processo organosolv possui a vantagem de conservar melhor a estrutura original da lignina e sua pureza, obtendo também uma polpa rica em celulose e tornando o processo organosolv uma alternativa potencial em processos relacionados a sustentabilidade.

Agradecimentos

Os autores reconhecem a assistência financeira das agências brasileiras de fomento à pesquisa como Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) sob o Código Financeiro 001, fundação brasileira vinculada ao Ministério da Educação (MEC), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), fundação brasileira vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) e à Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE).

Referências bibliográficas

AVELINO, F.; SILVA, K. T.; SOUZA FILHO, M. S. M.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Microwave-assisted organosolv extraction of coconut shell lignin by Brønsted and Lewis acids catalysts. **Journal of Cleaner Production**, Fortaleza, v.189, p.785-796, 2018.

BOREL, L. D. M. S.; LIRA, T. S.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Thermochemical conversion of coconut waste: material characterization and identification of pyrolysis products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Uberlândia, v.143, p.637-646, 2021.

CEVANTI, T. A.; ROIS, M. F.; SARI, N. S. P.; ISNAINI, S. I.; SASONO, S. R. A. FIRDAUS, G. M. B.; SETYAWAN, H.; SOETOJO, A.; WIDJIASTUTI, I. Synthesis of cellulose fiber from coconut coir as potential application of dental flowable composite filler. **Journal of International Dental and Medical Research**, Surabaya, v.15, n.2, p.618-622, 2022.

EBRAHIMI, M.; CAPARANGA, A. R.; ORDONO, E. E.; VILLAFLORES, O. B. Evaluation of organosolv pretreatment on the enzymatic digestibility of coconut coir fibers and bioethanol production via simultaneous saccharification and fermentation. **Renewable Energy**, v.109, p.41-48, 2017.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Crops and livestock products**. 2021. Disponível em: https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL. Acesso em: 31 maio 2023.

GONÇALVES, M. F. S.; BONAMONE, M. B.; LIMA, C. V. H.; BARBOSA, F. B. M. H. Logística reversa do resíduo de coco verde. **Revista LOGS: Logística e Operações Globais Sustentáveis**, São Paulo, v.1, n.1, 2019.

HASAN, K. M. F.; HORVÁTH, P. G.; BAK, M.; ALPÁR, T. A state-of-the-art review on coir fiber-reinforced biocomposites. **RSC Advances**, v.11, n.18, p.10548-10571, 2021.

KALINA, S.; NAVARATNE, S. B. Developing an edible food product from tender coconut mesocarp and analyzing its sensory parameters. **The Pharma Innovation Journal**, v.7, p.62-66, 2018.

LUIS-ZARATE, V. H.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, M. C.; ALATRISTE-MONDRAGON, F.; CHAZARO-RUIZ, L. F.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Coconut endocarp and mesocarp as both biosorbents of dissolved hydrocarbons in fuel spills and as a power source when exhausted. **Journal of environmental management**, México, v.211, p.103-111, 2018.

MARAFON, A. C.; AMARAL, A. F. C.; LEMOS, E. E. P. Caracterização de espécies de bambu e outras biomassas com potencial para a geração de energia térmica. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Rio Largo, v.49, 2019.

MARCIANO, S. J.; AVELINO, F.; SILVA, L. R. R.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Microwave-assisted phosphorylation of organosolv lignin: new bio-additives for improvement of epoxy resins performance. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v.12, p.619-631, 2020.

MATA, A. K. A.; FELIPE, V. T. A.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; AVELINO, F. Development of an eco-friendly acetosolv protocol for tuning the acetylation of coconut shell lignin: Structural, antioxidant, solubility and UV-blocking properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 211, p. 271-280, 2022.

NASCIMENTO, R. J. M.; BEZERRA, L. C. A.; ALMEIDA, J. S.; BARROS, M. O.; SILVA, L. R. R.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; PEREIRA, K. R. A.; AVELINO, F. Elucidating the adsorption mechanism of Rhodamine B on mesoporous coconut coir-based biosorbents through a non-linear modeling and recycling approach. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 53, p. 79920-79934, 2022.

NASCIMENTO, R. J. M.; PEREIRA, K. R. A.; AVELINO, F. Parametric and modeling studies of Rhodamine-B adsorption using coconut coir-based materials as eco-friendly adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, e105943, 2021.

PADILHA, C. E. A.; NOGUEIRA, C. C.; SOUZA, D. F. S.; OLIVEIRA, J. A.; SANTOS, E. S.. Organosolv lignin/Fe3O4 nanoparticles applied as a β-glucosidase immobilization support and adsorbent for textile dye removal. **Industrial Crops and Products**, v. 146, e112167, 2020.

PADILHA, C. E. A.; NOGUEIRA, C. C.; SOUZA, D. F. S.; OLIVEIRA, J. A.; SANTOS, E. S. Valorization of green coconut fibre: Use of the black liquor of organolsolv pretreatment for ethanol production and the washing water for production of rhamnolipids by Pseudomonas aeruginosa ATCC 27583. **Industrial Crops and Products**, v.140, e111604, 2019.

PRASETYO, I.; PERMATASARI, P. R.; LAKSMANA, W. T.; ROCHMADI, R.; OH, W.; ARIYANTO, T. Lignin refinery using organosolv process for nanoporous carbon synthesis. **Molecules**, v.25, n.15, e3428, 2020.

RICCIARDI, P.; CILLARI, G.; MIINO, M. C.; COLLIVIGNARELLI, M. C. Valorization of agro-industry residues in the building and environmental sector: A review. **Waste Management & Research**, v.38, n.5, p.487-513, 2020.

RIVAS, S.; LÓPEZ, L.; VILA, C.; PARAJÓ, J. C. Organosolv processing of vine shoots: Fractionation and conversion of hemicellulosic sugars into platform chemicals by microwave irradiation. **Bioresource Technology**, v.342, e125967, 2021.

SCOPUS. **Content Coverage Guide**. 2023. Disponível em: https://www.elsevier.com/?a=69451. Acesso em: 01 jun. 2023.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant Physiology**. 3. ed. USA: Sinauer Associates, 2002. 690 p. ISBN 0878938230.

THORESEN, P. P.; MATSAKAS, L.; ROVA, U.; CHRISTAKOPOULOS, P. Recent advances in organosolv fractionation: Towards biomass fractionation technology of the future. **Bioresource technology**, v.306, e123189, 2020.

WU, M.; PANG, J.; ZHANG, X.; SUN, R. Enhancement of lignin biopolymer isolation from hybrid poplar by organosolv pretreatments. **International Journal of Polymer Science**, Pequim, v.2014, p.1-10, 2014.

YANG, S. T. Bioprocessing–from biotechnology to biorefinery. In: YANG, S. T. **Bioprocessing for value-added products from renewable resources**. 1. ed. Elsevier Science, 2007. cap.1, p.1-24.