



EXTRAÇÃO ORGANOSOLV DA LIGNINA DO CAROÇO DE ABACATE (*PERSEA AMERICANA*) PARA APLICAÇÕES EM BIOCOMPÓSITOS SUSTENTÁVEIS

Jordanna L. B. Costa¹, Elaine C. de Souza¹, Daniella N. R. do Nascimento², Adriano M. N. Freitas¹, Aisha V. S. Pereira¹, Heloise O. M. A. Moura¹, Késia K. de O. S. Silva², Tatiana de C. Bicudo², Luciene S. de Carvalho¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Tecnologias Energéticas (LABTEN), Instituto de Química, 59078-900, Natal RN

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil (PPGET/UFRN), Departamento de Engenharia Têxtil, 59078-900, Natal RN

Palavras-Chave: Biorrefinaria, Resíduos, Pré-tratamento.

Introdução

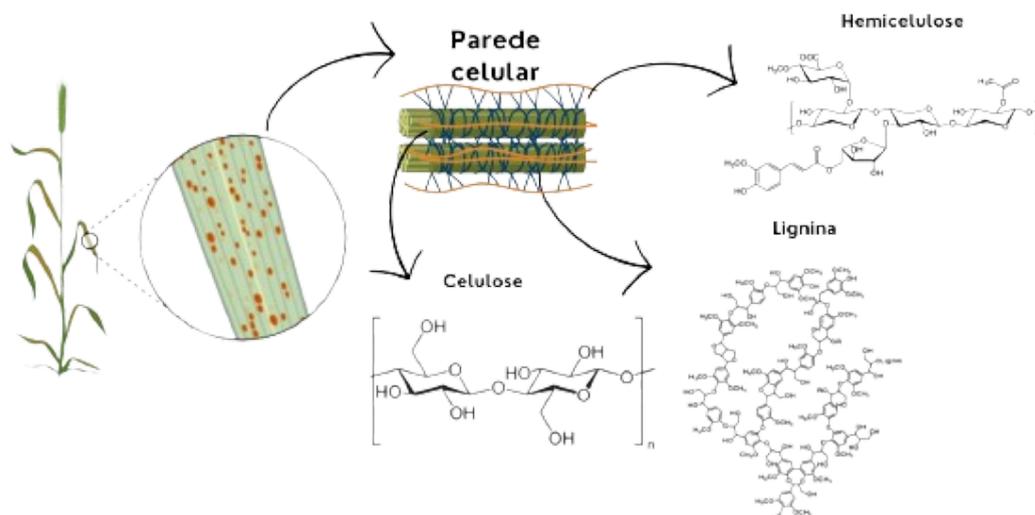
Ao longo do tempo, os produtos químicos, especialmente os polímeros, tornaram-se fundamentais para o desenvolvimento da sociedade moderna, com aplicações que vão desde embalagens alimentares até componentes de aviões. Essa demanda crescente impulsionou o uso de combustíveis fósseis como matéria-prima na indústria química, que até o ano de 2019 era o terceiro maior emissor de dióxido de carbono (Lopez *et al*, 2023; Shorey *et al*, 2024). Para atingir as metas do Acordo de Paris e reduzir as emissões de gases de efeito estufa, é crucial desenvolver uma indústria química mais sustentável, diminuindo o uso das matérias-primas fósseis (Governo Federal, 2023).

Neste sentido, a biorrefinaria é uma alternativa promissora, sendo uma indústria análoga às refinarias de petróleo, pois integra processos que produzem combustíveis, energia e produtos químicos a partir de diversas fontes renováveis, incluindo a biomassa lignocelulósica. O aproveitamento de resíduos agroindustriais se destaca como uma fonte renovável e amplamente disponível, ela oferece uma solução eficiente e sustentável, com base biológica e capaz de gerar polímeros de alto valor agregado e materiais de alta tecnologia (Moura *et al*, 2024).

A biomassa lignocelulósica é um recurso natural renovável e abundante, sua composição é dada principalmente por polissacarídeos celulose (23%–50%) e hemicelulose (12%–29%), além de polímero aromático lignina (13%–31%), a composição estrutural desse material pode ser observada na Figura 1. A proporção desses componentes varia conforme a origem da biomassa. Nas biorrefinarias, esses materiais-primas podem ser convertidos em

diversos compostos químicos como polímeros de alto valor agregado e materiais de alta tecnologia (Moura, 2019).

Figura 1: Representação das biomassas lignocelulósicas.



Fonte: Autor, 2024.

A lignina é uma alternativa promissora de matéria-prima, sendo o segundo biopolímero natural mais abundante após a celulose. A estrutura tridimensional da lignina é formada pelas unidades precursoras de álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. Sua síntese natural ocorre na lamela média das plantas, onde essas unidades precursoras se organizam em "unidades de repetição" maiores: álcool *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G), siringil (S) e, mais recentemente identificado, cafeil (C). Essas unidades são conectadas principalmente por ligações β -O-4 (Linan *et al*, 2023).

Estima-se que haja cerca de 300 bilhões de toneladas de lignina na biosfera, e cerca de 50 a 70 milhões de toneladas são provenientes do licor negro produzido pela indústria de papel e celulose pelo mundo (Bajwa *et al*, 2019). A maior parte desse material, que são os subprodutos lignina kraft e lignossulfonatos, é incinerada como combustível de baixo custo para geração de energia e calor, enquanto apenas uma pequena fração é usada na produção de produtos químicos e materiais, como dispersantes, adesivos e surfactantes (Bajwa *et al*, 2019; Shorey *et al*, 2024). Portanto, valorizar esse "subproduto" pode ser uma estratégia eficaz para o aproveitamento de resíduos em processos da biorrefinaria, transformando esses materiais em produtos de alto valor agregado.

Segundo Shorey (2024), a lignina pode ser extraída por diferentes métodos, são eles processos químicos, térmicos e enzimáticos, porém o autor discute que ainda há desafios no



desenvolvimento da extração. Com o surgimento das biorrefinarias, novas pesquisas passaram a ser desenvolvidas e assim a lignina organosolv ganhou espaço na síntese de produtos, tendo em vista que ela é livre de enxofre, utiliza solventes mais ecológicos, com baixos pontos de ebulição, inflamabilidade e volatilidade, e emprega uma pequena quantidade de ácido inorgânico como catalisador. Sendo assim, essa lignina é relativamente pura, reativa, pouco degradada, solúvel em alguns solventes orgânicos e adequada para conversão em diversos produtos (Liu *et al*, 2019; Linan *et al*, 2023).

O abacate é um fruto comestível do abacateiro (*Persea americana*), nativo do México e da América Central, é amplamente cultivado em regiões tropicais e subtropicais do Brasil. Em 2021, a produção mundial de abacate atingiu 8,69 milhões de toneladas, com o México e o Peru como os principais produtores e exportadores (Machado *et al*, 2024). Nesse mesmo ano, o Brasil produziu 300.284 toneladas, ocupando a sexta posição mundial, destacando-se o estado de São Paulo na produção nacional. O caroço ou semente (endocarpo) do abacate, que é descartado após o consumo da polpa (mesocarpo), representou cerca de 10-13% da fruta, totalizando aproximadamente 30-39 toneladas da produção nacional (Machado *et al*, 2024).

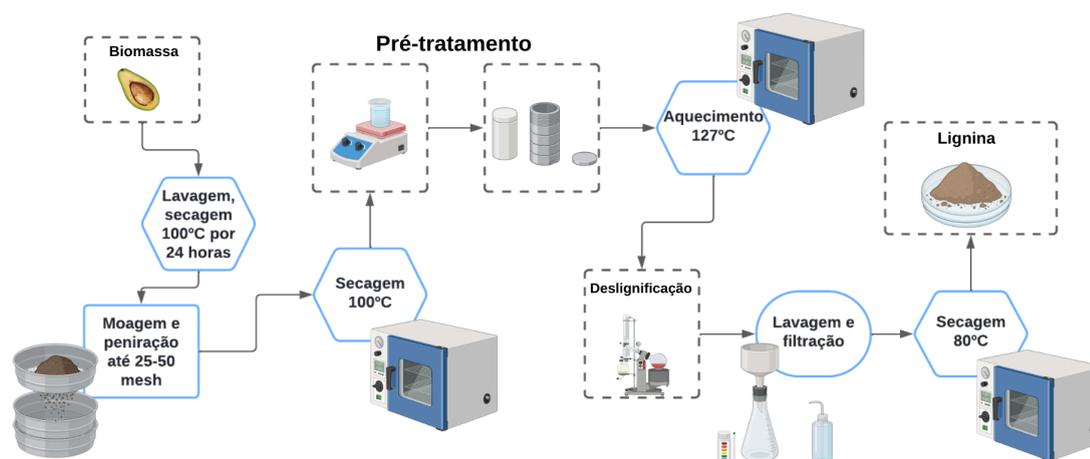
A lignina pode ser convertida em combustíveis e produtos químicos, como gás de síntese, hidrocarbonetos, fenóis e macromoléculas oxidadas (Kim *et al*, 2021). Sua extração é importante porque transforma resíduos que antes eram considerados resíduos em materiais de alto valor agregado, permitindo seu uso em diversos setores, incluindo a agroindústria. Isso não apenas aproveita melhor os resíduos, mas também reduz o impacto ambiental, ao ressignificar esses resíduos (Ariyanta *et al*, 2023).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do pré-tratamento organosolv na extração de lignina a partir do caroço do abacate com intuito de dar valor agregado a este resíduo que possui alto teor de lignina. A eficiência do pré-tratamento foi avaliada por meio de caracterização composicional utilizando espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratogramas de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG), entre outras análises.

Materiais e Métodos

Todas as metodologias experimentais (Figura 2) e analíticas empregadas neste trabalho serão detalhadas ao longo deste tópico, juntamente com os materiais, reagentes e equipamentos utilizados.

Figura 2: Fluxograma simplificado da metodologia aplicada.



Fonte: Autor, 2024.

Preparação da biomassa

Os abacates foram adquiridos comercialmente, e os caroços foram coletados para uso em nossa pesquisa. A biomassa foi lavada em água corrente e, em seguida, seca em estufa a 100°C por 24 horas. Após a secagem, os caroços foram triturados em um moinho de facas (Black+Decker M200-B2) e peneirados (peneiras Tyler mesh) para obter partículas entre 25 e 50 mesh. A maceração prévia das amostras foi realizada para desagregar os grãos e aumentar a área superficial antes do tratamento. A biomassa in natura, previamente preparada, foi submetida a análises de FTIR, TG/DTG e DRX, tanto antes quanto após o pré-tratamento organosolv, para avaliar a eficiência da extração da lignina do material. Os rendimentos obtidos com os tratamentos foram calculados por meio da Equação 1, onde, m_1 é a massa inicial do material a ser tratado, e m_2 é a massa obtida após o tratamento:

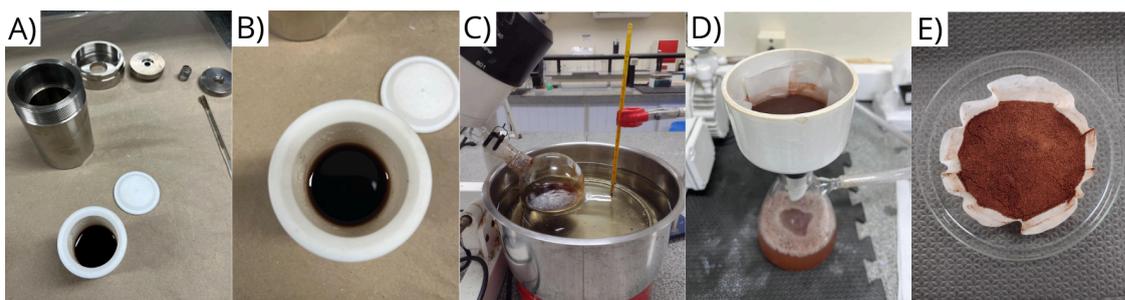
$$\text{Rendimento} = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

Equação 1

Pré-tratamento organosolv

Para a extração da lignina seguiu-se a metodologia adaptada do Linan (2023). Foram adicionados 5 g de biomassa moída (seca previamente a 100°C) em um béquer, juntamente com 50 mL de ácido acético 85% e 0,2 mL de solução de H₂SO₄ a 0,32% (v/v). A mistura pode ser agitada manualmente com um bastão de vidro ou em um agitador magnético por 5 a 10 minutos. Após a agitação, foi transferida para um recipiente de teflon e colocada em um reator autoclave, que foi aquecido em estufa a 127°C com variação no tempo de 60 a 120 minutos, após a estabilização da temperatura. Esta etapa foi denominada pré-tratamento, e o resultado dela pode ser visto na Figura 3 nos itens A) e B). Em seguida, a mistura resultante foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL e acoplada a um evaporador rotativo (802 D Fisatom), sendo imersa em banho de glicerina vegetal bi-destilada a 95°C por 60 minutos, com agitação constante de 60 rpm. Esta etapa foi chamada de deslignificação, e processo pode ser observado no item C). Após a extração, o sólido foi resfriado, filtrado e lavado com água destilada até atingir pH neutro, e podemos ver parte da filtração no item D). O produto final foi seco em estufa a 80°C por 24 horas, e o resultado desta extração observamos no item E).

Figura 3: A) e B) resultado de processo de pré-tratamento, C) segunda etapa do processo, que seria a deslignificação no rota evaporador; D) filtração da mistura; E) lignina organosolv.



Fonte: Autor, 2024.

Resultados e Discussão

O pré-tratamento organosolv utilizado mostrou-se eficaz na extração de lignina, mostrada na Figura 3, com rendimentos superiores a 60% em todos os testes realizados, seguindo a metodologia adaptada de Linan (2024). Os resultados deste estudo são significativos, pois abrem novas perspectivas para pesquisas futuras sobre a derivatização da lignina em moléculas e produtos de alto valor agregado, além de destacar seu potencial de aplicação em biorrefinarias. As caracterizações composicionais estão sendo realizadas, e serão

necessárias para avaliar a efetividade do pré-tratamento na obtenção da lignina organolúscida bem como a análise termogravimétrica.

Figura 4: Lignina extraída pela metodologia



Fonte: Autor, 2024.

A aplicabilidade da lignina extraída pode ser comprovada por análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG), que estão em andamento. No entanto, com base nos rendimentos dos experimentos já realizados, podemos concluir que a metodologia é bastante promissora, pois os rendimentos variaram entre 62,68% e 68,22%, indicando um aproveitamento de mais de 50% da biomassa utilizada.

A eficiência dos tratamentos foi avaliada por difração de raios X (DRX), que é uma técnica de caracterização de materiais não-destrutiva capaz de determinar propriedades estruturais e físicas dos compostos (Unesp, 2023), e que nesse caso determina a cristalinidade e acessibilidade da fração celulósica, especialmente ao calcular os parâmetros de cristalinidade, que mudam conforme a lignocelulose é rompida.

Além disso, a espectroscopia de FTIR foi utilizada para identificar as bandas características dos grupos químicos nos principais componentes das biomassas e detectar variações na intensidade dessas bandas, indicando mudanças na composição após os pré-tratamentos (Moura, 2019).

As análises difração de raios X foram feitas junto ao LABPEMOL/UFRN (Laboratório de Peneiras Moleculares), por meio do equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye, na faixa 2-theta: $5^\circ - 40^\circ$, com fenda divergente 0,6 mm e fenda central 1 mm, passo $0,02^\circ$ e tempo de aquisição: 0,1 s.

Os espectros de FTIR foram adquiridos junto ao LAMMEN - ECT/UFRN, através do equipamento Vertex 70 da BRUKER acoplado com dispositivo ATR (Reflectância Total



Atenuada), com prisma de diamante, com uma faixa de varredura de 4000 a 500 cm^{-1} em modo 16 varreduras, com resolução de 4,0 cm^{-1} .

Conclusões

A pesquisa realizada neste trabalho conclui que a valorização da lignina é fundamental para garantir a viabilidade econômica das biorrefinarias lignocelulósicas, devido à sua ampla aplicabilidade, destacando-se pela alta estabilidade térmica, biodegradabilidade, poder antioxidante e rigidez (Linan *et al*, 2021). Segundo Shorey (2024), diversas empresas têm desenvolvido produtos à base de lignina, como estabilizantes de emulsão, agentes dispersantes, complexantes e em aplicações que incluem a substituição parcial de fenóis em espumas isolantes, compostos de moldagem e adesivos.

Posteriormente, este trabalho explora a utilização da lignina funcionalizada em produtos de alto valor agregado. A lignina extraída neste trabalho será utilizada em uma abordagem promissora para a indústria de biocompósitos, resultando em bioplásticos duráveis, com aplicações sustentáveis e versáteis em diversas indústrias, devido à sua base biológica.

Agradecimentos

O apoio do IQ/UFRN, do Grupo de Pesquisa em Tecnologias Energéticas (GTEN), ao LAMMEN (ECT/URFN) e ao LABPEMOL (Laboratório de Peneiras Moleculares).

Referências

LOPEZ, Gabriel et al. From fossil to green chemicals: sustainable pathways and new carbon feedstocks for the global chemical industry. **Energy & Environmental Science**, v. 16, n. 7, p. 2879-2909, 2023.

SHOREY, Rohan et al. Valorization of lignin for advanced material applications: a review. **RSC Sustainability**, 2024.

SHOREY, Rohan et al. Valorization of lignin for advanced material applications: a review. **RSC Sustainability**, 2024.

ACORDO DE PARIS. **Governo Federal**. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris.html#> (Acesso em: 14 ago. 2024).

MOURA, Heloise Oliveira Medeiros de Araújo. **Investigação do efeito de pré-tratamentos na estrutura de biomassas lignocelulósicas para o isolamento de celuloses de alta reatividade**. 2019. Dissertação de Mestrado. Brasil.

MOURA, Heloise OMA et al. Optimization of synthesis method for carboxymethylcellulose (CMC) from agro-food wastes by response surface methodology (RSM) using D-Optimal algorithm. **Industrial Crops and Products**, v. 220, p. 119413, 2024.



LINAN, Lamia Zuniga et al. Acid-based organosolv lignin extraction from acai berry bagasse. **Bioresource Technology Reports**, v. 22, p. 101493, 2023.

KIM, Tae Hoon et al. Reaction characteristics of organosolv-fractionation process for selective extraction of carbohydrates and lignin from rice husks. **Energies**, v. 14, n. 3, p. 686, 2021.

ARIYANTA, Harits Atika et al. Current roles of lignin for the agroindustry: Applications, challenges, and opportunities. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 240, p. 124523, 2023.

BAJWA, D. S. et al. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111526, 2019.

LIU, Yanrong et al. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products. **Green Chemistry**, v. 21, n. 13, p. 3499-3535, 2019.

MACHADO, Régis B. et al. Avaliação da degradação térmica do caroço de abacate residual para a produção de biocarvões. **Química Nova**, v. 47, n. 1, p. e-20230086, 2024.

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. **Unesp**. Disponível em: <https://www.iq.unesp.br/#!/lacaque/difracao-de-raios-x/apresentacao/> (Acesso em: 15 ago. 2024).

COSTA, Carina A. Esteves et al. Assessment of key features of lignin from lignocellulosic crops: Stalks and roots of corn, cotton, sugarcane, and tobacco. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 136-148, 2016.

LINAN, Lamia Zuniga et al. Utilization of acai berry residual biomass for extraction of lignocellulosic byproducts. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 4, p. 323-337, 2021.