

Aplicação industrial de matérias-primas renováveis

Industrial application of renewable raw materials

Adriana K. Goulart¹, Ana Karolina M. Figueiredo^{1,2}, Deiseane L. Mendonça¹, Flávia R. Drummond³, Geane P. Oliveira¹, Juliana P. Targueta¹, Mariana S. Lemos¹, Ozana A. Lessa¹, Paulo H. M. Cardoso³, Peter R. Seidl¹

¹Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ

²Agência Nacional do Petróleo (ANP)

³Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ

INTRODUÇÃO

Segundo a Organização Internacional do Trabalho (OIT, 2018), apenas a “economia circular” pode ser responsável pela criação de 6 milhões de empregos até 2030, ao substituir práticas de “extração, fabricação, uso e descarte” de produtos pela “reciclagem, reparos, aluguel e remanufatura” dos mesmos. Já a geração renovável de eletricidade, 2,5 milhões de postos de trabalho.

Ao todo, a Economia Verde deve criar 24 milhões de novos empregos no mundo, sendo 620 mil apenas no Brasil. De acordo com o estudo, uma das áreas impactadas pela implantação de medidas sustentáveis será a agricultura, com a diversificação de seus mercados consumidores. Assim, a edição atual do Caderno de Química Verde abordará sobre possíveis aplicações industriais para algumas matérias-primas renováveis nacionais.

Resíduo da Produção de Fécula de Mandioca

No Brasil, a produção de fécula de mandioca em 2016 foi de 616 mil toneladas, sendo os Estados do Paraná, Mato Grosso e São Paulo os três maiores produtores de fécula de mandioca do país. Após a secagem, sua composição média apresenta 10% de umidade, 15% de fibras e 75% do amido que não foi extraído durante o processamento, além de uma porcentagem ínfima de proteínas, lipídios e cinzas.

O resíduo (ou bagaço) da produção de fécula de mandioca é obtido na etapa de separação do amido. Esse resíduo representa aproximadamente 93% da raiz



processada, além de apresentar uma elevada umidade (85%), o que gera dificuldades de transporte, armazenamento e descarte desse subproduto. Em 2016, calcula-se que em torno de 8 mil toneladas de bagaço foram geradas. Ademais, seu baixo valor de mercado também se apresenta como uma desvantagem, sendo vendido normalmente para alimentação animal a R\$15,00 a tonelada.

Muitos pesquisadores vêm estudando esse subproduto para diversas aplicações, sendo a principal como aditivo de alimentos, já que é uma fonte fibrosa e possui vantagens ecológicas inerentes. Versino et al. (2015) também utilizou o bagaço como um dos componentes de um biocompósito, ao inseri-lo como reforço na matriz de amido termoplástico (TPS). Com isso houve um aumento de 260% no módulo de elasticidade e de 128% na tensão máxima com a adição

de 1,5% m/m do resíduo em relação ao TPS produzido sem o bagaço. Portanto, o material renovável é uma alternativa promissora às fibras sintéticas tradicionais.

Resíduos do Caju

O caju (*Anacardium occidentale L.*) é nativo da região Nordeste Brasileira sendo constituído pela castanha de caju (fruto) e pelo pedúnculo (pseudofruto). Segundo dados da CONAB (2016) a produção anual Brasileira de castanha de caju foi de 79.765 toneladas em 2016. Os estados responsáveis pelas maiores safras são Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí, com as respectivas produções no ano de 2016 de 30.763 toneladas, 20.651 toneladas e 11.189 toneladas. O potencial econômico deste produto destaca-se devido a sua produção ocorrer no período de entressafra das demais culturas anuais, gerando assim cerca de 250 mil empregos diretos e indiretos. O principal produto comercializado é a amêndoa da castanha de caju (extraída do fruto) que deve ser submetida a etapas de corte, cozimento e estufagem. São gerados como resíduos desse processo a película da amêndoa e a casca da castanha de caju. Esta película é essencialmente constituída por taninos, os quais podem ser extraídos pela aplicação de um sistema *switchable* com base em solventes hidrofílicos. O tanino gerado pode ser aplicado para a produção de enzima extracelular (tanase) e no curtimento de couro. Já a casca da castanha de caju é rica no líquido da casca da castanha de caju (LCC) cuja extração pode ser realizada pelo emprego de CO₂ supercrítico com etanol.



Os principais produtos gerados nessa etapa são o ácido anacárdico e cardol. O uso de uma destilação a vácuo permite a separação do ácido anacárdico que ao sofrer uma reação de descarboxilação na presença de catalisador de prata produz o cardanol, que pode ser aplicado industrialmente no preparo de blendas com diesel, uso em tintas isolantes/anticorrosivas e espumas rígidas de poliuretano.

Estima-se que para cada tonelada de castanha de caju são produzidos entre 10 e 15 toneladas de pedúnculo, dos quais 75% não são aproveitados. Uma das limitações no beneficiamento do pedúnculo deve-se a necessidade da implementação de sistemas de produção em grande escala, pois o pedúnculo perece rapidamente, devendo ser todo aproveitado e armazenado até a próxima safra. Dentre os possíveis destinos do pedúnculo estão a produção de doces, cajuína, vinhos e licores. Por fim, ainda pode-se aproveitar o bagaço do pedúnculo ao enriquecê-lo proteicamente para a produção de ração animal.

Subproduto Agroindustrial do Processamento da Manga

A fruta da manga (*Mangifera indica L.*) pertence à família *Anacardiaceae* e é uma das mais importantes frutas cultivadas no mundo, principalmente em países tropicais, sendo mais de 1000 variedades disponíveis. O Brasil é um dos oito maiores produtores de manga no mundo com uma produção de mais de mil toneladas por ano, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2013).

No entanto, a indústria da manga para polpas e sucos gera em torno de 1t por ano de subprodutos como cascas e caroços (sementes), o que representa aproximadamente 30-60% do peso total da fruta. A casca de manga é uma fonte rica de fibra dietética, celulose, hemicelulose, lipídios, proteínas, enzimas e pectina, enquanto que os caroços são basicamente compostos por celulose,

hemicelulose, lignina, amido, proteínas e ácidos graxos.

Assim, uma alternativa cabível é o processamento dos subprodutos da manga como cargas para a fabricação de materiais plásticos, que passariam a apresentar novas estruturas e propriedades melhoradas, além de serem biodegradáveis.

Fonte: Divulgação/Embrapa



pureza para a indústria de computadores e manufatura de semicondutores, como suporte de catalisadores metálicos na síntese de zeólitas, na produção de diferentes tipos de silicatos.

Além disso, a pirólise da casca de arroz (decomposição térmica direta da matriz orgânica na ausência de oxigênio) gera voláteis e um sólido. Os voláteis podem ser divididos em condensáveis e não-condensáveis. Os não-condensáveis são geralmente: H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , e outros hidrocarbonetos leves, já os condensáveis são compostos orgânicos líquidos à temperatura ambiente, chamados também de “tar” em inglês. Estes líquidos contêm muitos compostos químicos que podem ser usados na síntese de fertilizantes, adesivos e na química fina, além de servir como combustível. O sólido formado constitui-se num resíduo sílico-carbonoso denominado “char”, o qual pode ser empregado na produção de carvão ativado.

Casca de Arroz

A safra brasileira de arroz em 2016 foi de 10,8 milhões de toneladas. Cerca de 2,16 milhões de toneladas de casca foram geradas neste ano (20% do peso do arroz). Sabe-se que este resíduo é utilizado no Brasil como fonte energética e adubo.

A casca de arroz possui alto teor de sílica (87-97% em peso de SiO_2), alta porosidade, baixa densidade e área de superfície externa elevada. Sendo assim, algumas aplicações de alto valor agregado da casca de arroz e suas cinzas vêm sendo estudadas, tais como: na composição de tintas epóxi, como revestimento de aço, na síntese de pigmentos,

na produção de cimento e uso em concreto, como matéria-prima para isoladores térmicos, na produção de sílica de alta



Farelo de Cacau

O Brasil esteve em 5º lugar em 2017. O farelo de cacau, também conhecido como casca ou testa da amêndoa, é o único resíduo gerado na produção de seus derivados: chocolate, cacau em pó e manteiga de cacau. Ele representa de 10 a 12% deste grão, e estima-se uma produção mundial de 700 mil toneladas por ano.

Em termos de composição química o farelo apresenta em média 16% de proteína bruta, 2,5% de extrato etéreo, 17% de fibra bruta, 8% de matéria mineral e teor máximo de 1,5% de teobromina. Ele é rico em compostos bioativos, ácidos graxos, compostos fenólicos e apresenta alta atividade antioxidante.

Tentativas de reaproveitamento desse resíduo como ração animal foram limitadas devido à presença de componentes potencialmente tóxicos como metilxantinas e micotoxinas. Por ter cor e cheiro parecidos com o chocolate existem patentes de [aplicação do farelo de cacau em alimentos como aditivos e produção de aromas, ou para a extração de

teobromina e compostos fenólicos. Pesquisas têm sido desenvolvidas com sucesso utilizando o farelo de cacau como suporte na fermentação em estado sólido para a produção de enzimas, e de antioxidantes, extração de pectina, briquetes energéticos.



Cama de Frango

A cama de frango, por exemplo, são fontes de nitrogênio, cálcio, fósforo e magnésio, entre outros minerais comumente empregados como fertilizante agrícola em lavouras e pastos e na recuperação física de solos e pastagens degradadas. Estudos têm direcionado aplicação como biocarvão, substitutos do cimento Portland na produção de compósitos fibrosos e concreto leve.

A cama recobre o piso dos aviários para absorver efluentes e incorporar excrementos, urina, penas, descamações da pele e restos de alimento caídos dos comedouros. Inúmeras matérias-primas podem ser utilizadas para compor a cama, a mais comum é a maravalha ou raspas de madeira, no entanto é possível a utilização de sabugo de milho triturado, casca de amendoim, resto de cultura de soja, bagaço de cana e feno de gramínea triturado. A quantidade de cama de frango gerada, após o ciclo de 40 dias de engorda de pintinhos, é de cerca de dois quilos por animal alojado. Um lote de 50 mil aves gera aproximadamente 100 mil toneladas de esterco. Isso representa um volume significativo de rejeitos considerando que, 12,90 milhões de toneladas de frangos de corte foram produzidos no Brasil em 2016,

tornando-o terceiro maior exportador de aves no mundo.



REFERÊNCIAS

- ABPA. **Associação Brasileira de Proteína Animal**. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/setores/avicultura/mercado-mundial>> Acesso em: jan. 2018.
- AGEITEC (2014). **Cadeia produtiva do caju: subsídios para pesquisa e desenvolvimento**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/caju/catalogo/REC000g058xca102wx5ok0q43a0r2396ray.html> acesso em 28 fev. 2018.
- AMORIM, G. M. et al.. Solid-state fermentation as a tool for methylxanthine reduction and simultaneous xylanase production in cocoa meal. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 11, p. 34-41, 2017.
- AVICULTURA INDUSTRIAL. Resíduos na avicultura. Disponível em: <<https://www.aviculturaindustrial.com.br/imprensa/residuos-na-avicultura/20091022-093328-c203>>; Acesso em: jan. 2018.
- ÁVILLAV.S. et al.. Avaliação de materiais alternativos em substituição à maravalha como cama de aviário. *Revista Brasileira de Zootecnia*. 2008;37(2):273-277.
- ÁVILLA V.S. et al.. Materiais alternativos, em substituição a maravalha como cama de frango. n465. Brasília: Embrapa, Comunicado Técnico; 2007. 5p. Portuguese. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/58061/1/CUsersPiazzonDocuments465.pdf>>. Acesso em: jan. 2018.

- ÁVILLA, MAC, MAZZUCO, H, FIGUEIREDO, EAP. Cama de aviário: materiais, reutilização, uso como alimento e fertilizante. n16. Brasília: Embrapa, *Circular Técnica*, p. 38, 1992.
- BATTESTIN, V; MATSUDA, L; MACEDO, G. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. *Alimentos e Nutrição*. v 15, n.1, p.63-72, 2004.
- BRADBURY, A.; Kopp, G. (2006). Polyphenol-enriched composition from cocoa shell extraction. EP Patent 0879946A2, Germany.
- CARDOSO, S.A.; Silva, I.T.; Rocha, B.R.P.; Silva, I.M.O. Utilização de resíduos de cacau para a produção de energia no Estado do Pará, 2012.
- CARVALHO JUNIOR, J. N.; Pires, A. J. V.; Veloso, C. M.; Silva, F. F.; Reis, R. A.; Carvalho, G. G. P. (2010). Digestibilidade aparente da dieta com capim-elefante ensilado com diferentes aditivos. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 62(4), 889e897.
- CHAN, S. Y., Choo, W. S. Effect of extraction conditions on the yield and chemical properties of pectin from cocoa husks. *Food Chemistry*, v.141, p. 3752– 3758, 2013.
- CHATTERJEE, S; DHANURDHAR; ROKHUM, L. Extraction of a cardanol based liquid bio-fuel from waste natural resource and decarboxylation using a silver-based catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.72, p.560-564, 2017.
- CONAB (2016). Castanha de Caju. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_02_01_16_14_48_castanha_de_caju_dezembro_2016.pdf> acesso em 28 fev. 2018.
- DAS, I; ARORA, A. Post harvest processing technology for cashew apple – A Review. *Journal of food Engineering*. v.194, p.87-98, 2017.
- ESCARAMBONI, Bruna et al. Ethanol biosynthesis by fast hydrolysis of cassava bagasse using fungal amylases produced in optimized conditions. *Industrial Crops and Products*, v. 112, p. 368-377, 2018.
- FIORDA, F. A., SOARES Jr., M. S., SILVA, F. A., et al. “Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca”, *Pesq. Agropec. Trop.* v. 43, n. 4, pp. 408-416, 2013.
- FOLETTTO, E.L., HOFFMANN, R., HOFFMANN, R. S., PORTUGAL JR, U, L., JAHN, S. L. (2005). Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Química Nova*, 28, 1055-1060.
- FU, D; FARAG, S; CHAOUKI, J; JESSOP, P. Extraction of phenols from lignina microwave-pyrolysis oil using a switchable hydrophilicity solvent. *Bioresource Technology*. v. 154, p. 101-108, 2014.
- GROXKO, M. “Prognóstico mandioca 2017/18”, Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB) – Departamento de Economia Rural (DERAL), 2017.
- JAHURUL, M. H. A. et al. Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: A review. ***Food chemistry***, v. 183, p. 173-180, 2015.
- HENRIQUE, Mariana Alves et al. Valorization of anagro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. ***Journal of environmental management***, v. 121, p. 202-209, 2013.
- INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION. Production of cocoa beans. ICCO Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics, XLII, 2016.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção Agrícola de 2016 - Arroz**. Disponível em: ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_%5Bmensal%5D/Comentarios/lspa_2016_06comentarios.pdf. Acesso em 28 de abril de 2018.
- KAWABATA, Celso Yoji. Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na produção de compósitos fibrosos e concreto leve para a construção rural. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- LAZZARI, Eliane et al. Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste. *Industrial Crops and Products*, v. 83, p. 529-536, 2016.
- LESSA, O.A; Reis, N.S; Leite, S.G.F; Gutarra, M.L.E; Souza, A.O.; Gualberto, S.A.; Oliveira, J.R.; Aguiar-Oliveira, E.; Franco, M. Effect of the Solid State

Fermentation of Cocoa Shell on the Secondary Metabolites, Antioxidant Activity and Fatty Acids. Food Science and Biotechnology, 2017.

LUCAS JR., J.; SANTOS, T. M. B. Aproveitamento de resíduos da indústria avícola para produção de biogás. In: SIMPÓSIO RESÍDUOS DA PRODUÇÃO AVÍCOLA, 2000, Concórdia. Anais... Concórdia: CNPSA, 2000. p. 27-43.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sanidade-animal-e-vegetal/saude-animal/saude-animal>>. Acesso em: jan. 2018.

MATSUI, Kátia Nicolau et al. Cassava bagasse-Kraft paper composites: analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, n. 3, p. 237-243, 2004.

NAWAB, Anjum et al. Effect of guar and xanthan gums on functional properties of mango (*Mangifera indica*) kernel starch. International journal of biological macromolecules, v. 93, p. 630-635, 2016.

OIT (2018). World Employment and Social Outlook 2018: Greening with jobs. Disponível em: <http://www.ilo.org/global/publications/books/WCMS_628654/lang-es/index.htm>. acesso em 17 maio. 2018.

PASQUINI, D., TEIXEIRA, E. M., CURVELO, A. A. S., et al. "Extraction of cellulose whiskers from cassavabagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber", **Industrial Crops and Products**, v. 32, pp. 486-490, 2010.

PANDEY, A., SOCCOL, C. R., NIGAM. P., et al. "Biotechnological potencial of agro-industrial residues. II: Cassava bagasse", **Bioresource Technology**, v. 74, pp. 8-87, 2000.

PRITHIVIRAJAN, R.; JAYABAL, S.; BHARATHIRAJA, G. Bio-based composites from waste agricultural residues: mechanical and morphological properties. Cellulose Chemistry and Technology, v. 49, n. 1, p. 65-68, 2015.

REVISTA GLOBO RURAL. Cama de frango vira adubo. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI246995-18289,00-CAMA+DE+FRANGO+VIRA+ADUBO>

html> Acesso em: jan. 2018.

RIOZI, L; ARAÚJO, L; AGUIAR, E; PINHEIRO, L; NASCIMENTO, D. Revisão sobre a potencialidade do pedúnculo do caju na alimentação animal. Tecnologia & Ciência Agropecuária. v.5, n.3, p.53-59, 2011.

SERRANO, L. A; PESSOA, P. Sistema de Produção Embrapa. Aspectos econômicos da cultura do cajueiro. 2016. Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducaoif6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaoId=7705&p_r_p_-996514994_topicId=10308>. acesso em 28 fev. 2018.

SILVA, T.P.; Souza, L.O.; Reis, N.S.; Assis, S.A.; Ferreira, M.L.O.; Oliveira, J.R.; Aguiar-Oliveira, E. Franco, M. Cultivation of penicillium roqueforti in cocoa shell to produce and Characterize its lipase extract. Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 16, No. 3 (2017) 745-756.

SOLTANI N, BAHRAMI A, PECH-CANUL M.I, GONZÁLEZ L.A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. Chemical Engineering Journal 264 (2015) 899–935.

VERSINO, F., LÓPEZ, O. V., GARCÍA, M. A. "Sustainable use of cassava (*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development", Industrial Crops and Products v. 65, pp. 79-89, 2015.

YAMAN S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. Energy Conversion and Management. 45. 651-671, 2004.

WANG, J. (2015). Use of cocoa shells for preparing chocolate flavor by preparing enzymatic hydrolyzate of cocoa shells, adding cocoa shells enzyme solution with amino acids, reducing sugar, solvent, reacting, cooling and filtering. Patent CN104187539-A, China.

WALTER J.P, ROSSATO M.V. Destino do resíduo casca de arroz na microrregião de restinga seca - rs: um enfoque à responsabilidade sócio ambiental. Congresso nacional de excelência em gestão. Disponível em: <http://www.inovarse.org/sites/default/files/T10_0261_1040.pdf>. acesso em 17 mai. 2018.