

Reaproveitamento dos Resíduos Sólidos da Indústria Cacaueira.

Pinheiro, I. R.¹; Silva, R. O.^{1*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, Brasil.

* e-mail: rhuany.oliveira@gmail.com

Resumo

O atual desenvolvimento da consciência ambiental seguida pela aplicação mais efetiva da legislação voltada para área tem evidenciado a preocupação em torno da problemática ambiental, em especial a geração e disposição de resíduos. Em contrapartida destaca-se a necessidade de produção de energia oriundas de fontes renováveis, minimizando assim os impactos ambientais. O meio agrícola produz em seu processo uma quantidade significativa de resíduos orgânicos, a biomassa, que pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de energia. Neste contexto a indústria cacaueira em seu processo de produção e atual modernização, gera um montante considerável de resíduos sólidos constituídos principalmente pela casca do fruto, apresentando-se assim como uma excelente fonte de material lignocelulósico, com grande potencial para a biotransformação. Portanto este trabalho teve como objetivo realizar uma revisão da literatura sobre o reaproveitamento de resíduos da indústria cacaueira como insumo na produção de bioetanol.

Palavra chave: Resíduos do cacau, Hidrólise ácida, Bioetanol, Fermentação

Abstract

The current development of environmental consciousness followed by more effective implementation of legislation facing area has evidenced a concern around environmental issues, in particular the generation and disposal of waste. On the other hand stands the need to produce energy from renewable sources, thereby minimizing environmental impacts. The agriculture produces in its process a significant amount of organic waste, biomass, which can be used as raw material for the production of energy. In this context the cocoa industry in its production process and current modernization, generates a considerable amount of solid wastes containing principally by the husk of the fruit, as well as an excellent source of lignocellulosic material, with great potential for biotransformation. So this work aimed to conduct a review of the literature on the reuse of waste of the cocoa industry as raw material in the production of bioethanol.

Keywords: waste, acid hydrolysis, ethanol Fermentation

1. Introdução

No vasto contexto que abrange a temática da bioenergia, o uso da biomassa como matéria prima para a obtenção de biocombustíveis líquidos tem sido seriamente considerada para que futuramente possa atender a crescente demanda. Para essa finalidade, ainda não foi encontrada outra alternativa que empregue recursos renováveis, além do uso do biocombustível,

mas se faz necessário uma maior maturidade tecnológica e consequente viabilidade econômica ¹.

A cadeia produtiva da indústria cacaueira gera quantidade considerável de resíduo vegetal, principalmente proveniente da casca do fruto, que representa aproximadamente 80% da composição deste ². Para produzir 1 tonelada de amêndoas são geradas 6 toneladas de casca do cacau fresca ³. O Brasil é o 4º maior produtor mundial de cacau, no ano de 2015

produziu mais de 255,3 mil toneladas de cacau ⁴, ou seja, foi produzido no mesmo período cerca de 1.531.800 toneladas de casca de cacau fresca, uma enorme quantidade de resíduo gerado. Por serem resíduos que possuem origem vegetal, podem ser efetivamente biotransformados em açúcares fermentáveis, se mostra assim como uma excelente matéria prima para produção de bioetanol, sem contar os benefícios agregados por ser um material de caráter renovável, abundante e de baixo custo ^{5, 6, 7}.

Dessa forma o presente trabalho teve como objetivo realizar uma revisão da literatura sobre o processo de obtenção do etanol a partir dos resíduos lignocelulósicos, visando um reaproveitamento correto ambientalmente para os rejeitos provenientes da linha de processamento do fruto do cacau.

2. Materiais e Métodos

Este é um trabalho de revisão bibliográfica realizada como uma das etapas do estudo para a utilização de materiais lignocelulósicos da indústria cacaueira como matéria-prima para a produção de bioetanol. Sua construção se fez necessária devido a dificuldade em localizar informações na literatura científica sobre o assunto em questão. A Busca bibliográfica ocorreu no período entre abril e julho de 2016, na qual foram consultados livros e periodicos da Biblioteca da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) e bases de dados do portal da Capes (teses e dissertações), nos idiomas inglês e português. O recorte temporal abrangeu o período compreendido entre os anos de 1980 a 2013. Também foi utilizado livros-textos que abrangem a temática da produção do cacau e suas características, para um melhor entendimento do conceito proposto, uma vez que essa abordagem começou a ser discutida recentemente, configurando assim um debate em construção.

Os critérios empregados para a inclusão dos estudos encontrados foram a abordagem sobre o emprego dos materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção do bioetanol, em sua maioria os trabalhos relatavam experiências com a biomassa da indústria sucroalcooleira, que foi utilizada como base para a elaboração da revisão em torno dos resíduos do cacau.

Em seguida buscou-se estudar e compreender os resíduos do cacau propriamente ditos, principais características e parâmetros para verificação da viabilidade econômica para uma futura produção.

3. Resultados e Discussões

Breve histórico sobre o cacau no Brasil

Conhecido mundialmente por ser a principal matéria prima da indústria de chocolate, o fruto do cacau é proveniente da espécie arbórea popularmente conhecida como cacaueiro, cientificamente denominada como *Theobroma cacao* L, que significa alimento dos deuses, possui expectativa de vida de mais de cem anos, podendo atingir de 4 a 8 metros de altura, produzindo frutos que medem até 25 cm de comprimento contendo de 30 a 40 sementes de 2 a 3 cm de comprimento cada, envoltas por uma poupa mucilagínosa branca, pesando em média 500 gramas ⁸.

No Brasil se iniciou o cultivo do cacau em 1679, porém devido principalmente a pobreza dos solos da região que abrange o Estado do Pará alguns produtores não tiveram êxito em implantar o cultivo do cacau, assim não consolidando o cultivo nesta região. Já o estado da Bahia obteve uma experiência positiva com o plantio do cacau, a adaptação do cacau as características edafoclimáticas da região sul da Bahia foi tão significativo que a região chegou a produzir 95% de todo o cacau brasileiro. O desenvolvimento da cultura cacaueira se estendeu ao sul do recôncavo baiano, extremo sul da Bahia até o estado do Espírito Santo, levando essa região a receber o nome de "Região Cacaueira" ^{9,10}.

Materiais Lignocelulósicos

A produção de cacau possui uma geração de resíduos bastante significativa, a casca do fruto é o principal resíduo (Tabela 1), porém ainda não possui aproveitamento efetivo e ambientalmente correto ².

O recente estabelecimento de metas ousadas para incentivar o aumento do consumo do etanol, vem estimulando a pesquisa e a descoberta de matérias-primas inovadoras como por exemplo a biomassa lignocelulósica ¹¹, produzindo assim o etanol de segunda geração, cujo a produção se baseia na quebra dos

polissacarídeos que constituem a parede celular de espécies vegetais e dos resíduos lignocelulósicos ¹².

Tabela 1: Tabela dos valores aproximados de algumas características físicas do fruto do cacauero madura.

Componente	Peso (g)	% (*)
Fruto	500	100
Casca do fruto	400	80
Sementes frescas	100	20
Semente seca (amêndoa)	50	10
Nibs (cotilédones limpos)	40	8

. (*) em relação ao peso do fruto.

Os materiais lignocelulósicos apresentam uma estrutura constituída por um material fibroso denominado lignocelulose, que é constituída de aproximadamente 35% a 50% de celulose, 20% a 35% de hemicelulose, 10% a 25% de lignina e de 5% a 20% de outros componentes que se apresentam em pequenas quantidades ^{13, 14}.

A celulose é um polissacarídeo linear podendo possuir uma estrutura ordenada, rígida e inflexível (celulose cristalina) e outras áreas de estruturas flexíveis (celulose amorfa) compactas. Composto de glicose de alta massa molecular ligadas por β 1,4 ligações glicosídicas, insolúvel em água, é o principal componente, da parede celular da biomassa vegetal ¹⁵. Já a hemicelulose é um heteropolímero curto e altamente ramificado que se encontra presente na parede celular e também na lamela média das células vegetais, abrangendo uma grande variedade de polissacarídeos ^{15,16,17,18}. A lignina é um polímero amorfo formado por redes tridimensionais ramificadas e compostas por unidades fenilpropano interligadas, cuja função principal é de dar sustentação a estrutura lignocelulósica ^{15,16,17,19}.

Material Lignocelulósico da Indústria Cacaueira

A casca do fruto do cacau é o resíduo gerado em maior quantidade na etapa de processamento. Por se tratar de um material lignocelulósico e ser constituído de 50,20 % de fibra bruta, onde 31,45% destes são de

celulose (Tabela 3) ², obtendo assim uma porção considerável de sua composição que pode efetivamente ser transformada em açúcar fermentável, se tornando assim uma alternativa viável de matéria-prima para a obtenção do bioetanol.

Tabela 2: Composição química e bromatológica da casca do fruto do cacau.

Nutrientes	Casca do fruto, seca a 105°C (%)
Matéria seca	100,00
Proteína bruta	9,00
Fibra bruta	50,20
Celulose	31,45
Lignina	15,68
Extrato não nitrogenado	26,50
Extrato etéreo	2,70
Cinzas	11,60

Obtenção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos

O processo de obtenção do etanol a partir de materiais lignocelulósicos se caracteriza por necessitar de duas etapas prévias: O pré tratamento e a hidrólise. O Pré tratamento visa alterar ou remover a hemicelulose e a lignina, aumentar a área superficial, diminuir o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose e a hidrólise visa a obtenção de açúcares fermentáveis a partir da celulose e hemicelulose ²⁰. Inúmeros processos de pré-tratamento tem sido propostos, mas podemos destacar os físicos (Moagem e trituração, radiação, Altas temperaturas, alcalinos e AFEX) Químicos (Ácidos, Agentes Oxidantes, Solventes Orgânicos) e biológicos (Micro-organismos), todos possuindo vantagens e desvantagens que tornam complexo a escolha de um método como o mais eficaz ²¹.

Após a etapa de pré-tratamento, ocorre a etapa de hidrólise dos polissacarídeos em açúcares fermentáveis podendo ocorrer por duas rotas, ácida ou enzimática.

Na hidrólise enzimática as enormes cadeias de celulose e hemicelulose são transformadas em cadeias menores de açúcares fermentáveis pelo uso de enzimas altamente específicas, representado por pelo menos

três grandes grupos de celulasas endoglucanases, exoglucanases e β -glicosidades²².

A hidrólise ácida solubiliza a fração hemicelulósica da biomassa, acarretando a desacetilação e despolimerização da mesma²³, podendo ocorrer por meio de ácidos concentrados ou diluídos.

A hidrólise com ácido concentrado, emprega o uso de soluções aquosas de ácidos minerais fortes para realizar a quebra da celulose e da hemicelulose, utilizam por exemplo os ácidos sulfúrico, clorídrico ou fosfórico, em temperatura mais baixas ($< 100^{\circ}\text{C}$). Para evitar problemas ambientais e prejuízos econômicos a recuperação dos ácidos utilizados no processo de hidrólise se torna essencial^{14,24}.

Na hidrólise com ácido diluído ocorre a quebra de parte da hemicelulose e da celulose separadamente, sendo a hemicelulose hidrolisada em condições intermediárias e posteriormente a celulose em condições de operação mais severas. Os processos com ácidos diluídos geralmente utilizam como catalisador o ácido sulfúrico diluído a 0,1-0,7% ou o ácido clorídrico. Levando em consideração a aplicação de elevadas temperatura na hidrólise da celulose (aproximadamente 200°C), o que acarreta a degradação de uma considerável quantidade de lignina solúvel e açúcares e uma possível inibição do processo de fermentação¹⁴.

A hidrólise ácida apresenta algumas desvantagens como a formação de compostos inibidores para fermentação, condições manuseio severas (temperatura e pH) e também o alto custo de manutenção devido a corrosão²⁵.

4. Conclusões

A perspectiva da obtenção de etanol oriundo de resíduos lignocelulósicos é um desafio atual que tem incentivado o surgimento de várias pesquisas, pois é inegável o baixo potencial poluidor do etanol, e a polêmica que girava em torno do alimento versus combustível perdeu força, temos como exemplo de sucesso o uso da biomassa da cana-de-açúcar como matéria-prima para a conversão em etanol. Porém apesar da fermentação alcoólica já ser uma etapa bem conhecida, ainda existe o desafio de hidrolisar a

biomassa em açúcares fermentáveis utilizando metodologias limpas, eficientes e economicamente viáveis.

Diversas metodologias de pré-tratamento vem sendo exaustivamente estudadas, principalmente devido a diversidade que apresenta os materiais lignocelulósicos, por serem oriundos de diferentes culturas e modo de manejo. No entanto nenhuma dessas metodologias podem ser consideradas como a ideal, pois todas possuem vantagens e desvantagens intrínseca ao processo.

No futuro o etanol sofrerá um aumento de demanda, devido ao esgotamento dos reservatórios de petróleo e a necessidade eminente de combustível eficiente e sustentável. Para suprir essa necessidade a introdução de etanol produzido através de resíduos de culturas agrícolas, como por exemplo o cacau, pode ser uma ótima alternativa, solucionando cominadamente dois passivos, o de acúmulo de resíduos e o de produção de energia limpa.

5. Referências

- [1] ZHANG, J. & SMITH, K.R. (2007). Household air pollution from coal and biomass fuels in China: Measurements, health impacts, and interventions. *Environ Health Perspect*, v. 115, n. 6, p. 848–855
- [2] MORORÓ, R. C. Aproveitamento dos Derivados do cacau, Subprodutos e Resíduos do Cacau. In: Raul René Valle. (Org.). *Ciencia, Tecnologia e Manejo do Cacaueiro*. 1ed. Itabuna, 2006, v. 1, p. 204-260.
- [3] SODRÉ, G. A. Resíduos regionais usados Como substratos na região sul da Bahia. 2008.
- [4] BRASIL, MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Bahia retoma exportações de cacau após vencer a vassoura-de-bruxa. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/11/bahia-retoma-exportacoes-de-cacau-apos-vencer-a-vassoura-de-bruxa>. Acesso em: 15/04/2016
- [5] BINOD, P., R. SINDHU, R.R. SINGHANIA, S. VIKRAM AND L. DEVI *et al.*, 2010. Bioethanol production from rice straw: An overview. *Bioresour. Technol.* 101: 4767-4774.
- [6] YAMASHITA, Y.; KUROSUMI, A.; SASAKI, C.; NAKAMURA Y. Ethanol production from paper sludge by immobilized *Zymomonas mobilis*. *Biochemical Engineering Journal*, v. 42, p. 314–319, 2008.

- [7] DEMIRBAS, A. Energy and environmental issues relating to greenhouse gas emissions in Turkey. *Energy Convers Manage*, v. 44, p. 201–213, 2003.
- [8] CEPLAC. Características gerais do Cacau. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/cacau.htm>>. Acesso em 31/05/2016
- [9] CUENCA, M.A.G., NAZÁRIO, C.C. Importância Econômica e Evolução da Cultura do Cacau no Brasil e na Região dos Tabuleiros Costeiros da Bahia entre 1990 e 2002. Documentos 72- EMBRAPA Tabuleiros, Aracaju, 2004.
- [10] OLIVEIRA, U. B. (Re) organização da produção agropecuária e o contexto ambiental em Ibicaraí – BA 1990 a 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Memória, Cultura e Desenvolvimento Regional) Universidade do Estado da Bahia – UNEB Santo Antônio de Jesus – BA, 2008.
- [11] BASTOS, V. D. Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias (2007). BNDES/Setorial, Rio de Janeiro, n.25, p.5-38. Disponível em: <<http://homologa.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/saiba/Mais/artigos/Producao/alcoolquimica.pdf>> Acesso em 06/05/2016.
- [12] PITARELO, A. P. *et al.* Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*, Curitiba, p.1-8, 2012.
- [13] TAMANINI, C.; HAULY, M. C. O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 25 (4), p. 315-330, 2004. Disponível em: <http://www.uel.br/proppg/portal/pages/arquivos/pesquisa/semina/pdf/semina_25_4_19_6.pdf>. Acesso 02/06/2016
- [14] RABELO, S. C. Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado). Disponível em: <<http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000418358>>. Acessado em: 29/05/2016.
- [15] SARKAR, N.; KUMAR Ghosh, S.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy*, 37, 19-27, 2012.
- [16] OGEDA, T. L., PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 7, p.1549-1558, 2010.
- [17] BRODEUR G., YAU E., BADAL K., COLLIER J., RAMACHANDRAN K.B., RAMAKRISHNAN S., Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review, *Enzyme Res.*, 2011, 1-17.
- [18] COLLINS T, GERDAY. C, FELLER G. Xylanases, xylanase families and extremophilic xylanases. *FEMS Microbiol Rev* 29:3–23, 2005.
- [19] HENDRIKS, A.T.W.M., ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, Ev Wageningen, p.10-18, 2009.
- [20] SANTOS, J .R. A.; LUCENA, M.S.; GUSMÃO, N.B.; GOUVEIA, E.R. Optimization of ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* UFPEADA 1238 in simultaneous saccharification and fermentation of delignified sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, v. 36, p 584-588, 2012.
- [21] SUN, Y. & CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.
- [22] SILVA, N. L.C. Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose. Dissertação apresentada Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências (M.Sc). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [23] BAUDEL, H. M. Pré-tratamento e hidrólise. III Workshop Tecnológico sobre: Hidrólise para produção de etanol. 2006.
- [24] SZENGYEL, Z. Ethanol from wood – Cellulase enzyme production, PhD Thesis, Lund University/Chemical Engineering, Lund, sweden, 2000.
- [25] MARTÍN, C.; KLINKE, H. B.; THOMSEN, A. B. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. *Enzyme and Microbial Technology*, v.40, p.426–432, 2007.