



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



**Desenvolvimento de Petroquímicos Verdes –
Surfactantes Verdes Obtidos do Cardanol**

Natália Ney Lyrio

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD.

Prof. Maria José Oliveira C. Guimarães, D. Sc.

Prof. Estevão Freire, D. Sc.

Junho de 2013

DESENVOLVIMENTO DE PETROQUÍMICOS VERDES – SURFACTANTES VERDES OBTIDOS DO CARDANOL

Natália Ney Lyrio

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química/Agência Nacional do Petróleo – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petroquímica.

Aprovado por:

Eliana Mossé Alhadeff, D. Sc. (EQ/UFRJ)

Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D. Sc. (COPPE/UFRJ)

Renato de Oliveira Soares, Químico. (EQ/UFRJ)

Orientado por:

Peter Rudolf Seidl, PhD.

Maria José Oliveira C. Guimarães, D. Sc.

Estevão Freire, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2013

Lyrio, Natália Ney.

Desenvolvimento de petroquímicos verdes – surfactantes verdes obtidos do Cardanol/Natália Ney Lyrio. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

xiv, 67 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: Peter Rudolf Seidl, Maria José de Oliveira C. Guimarães e Estevão Freire.

1. Surfactantes. 2. LCC. 3. Cardanol. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Peter Rudolf Seidl, PhD – Maria José de Oliveira C. Guimarães, D. Sc. - Estevão Freire, D. Sc.

Aos meus pais, família,
e a todos que contribuíram para a realização deste projeto.

De pequenos inícios, nascem grandes obras.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar saúde, força e sabedoria, para que eu continue caminhando e aprendendo. Nos momentos em que me senti perdida, Deus me confortou e me reanimou. A Ele também agradeço por colocar verdadeiros anjos em forma de pessoas ao meu lado, que me ajudaram na conclusão de mais essa etapa da minha vida.

Agradeço aos meus pais, que são os melhores pais do mundo e que amo incondicionalmente, por todo apoio, incentivo, amor, sem os quais eu não teria chegado até aqui. O orgulho que tenho por ser filha de pessoas tão boas e nobres de espírito me faz querer ser um ser humano melhor a cada dia.

Agradeço aos meus irmãos e cunhada, por serem tão bons para mim, bem como a toda minha família, que nunca deixou de me dar as melhores palavras de incentivo.

Agradeço aos meus amigos próximos, que souberam melhor do que ninguém cada dificuldade que passei, demonstraram frequente interesse em saber do andamento dos meus trabalhos e me deram incentivos cruciais para a conclusão deste. Agradeço a paciência e a generosidade daqueles que me acompanharam de perto e a intenção daqueles que me incentivavam, mesmo de longe. Em especial, cito as minhas companheiras de faculdade, desde os primeiros dias de aula, que até hoje estão presentes na minha vida: Ana Paula Alessandra Alves, Gabriela Bittencourt de Abreu, Marcela Rodrigues Siciliano e Thaís Ferreira Marks Brasil. Com sua prestatividade, atenção, interesse e carinho, elas me ajudaram a viver cada dia na UFRJ, me orientando nas dificuldades e dividindo muitos sorrisos e alegrias ao longo de quase seis anos.

Agradeço aos meus orientadores, Peter Rudolf Seidl, Maria José de Oliveira C. Guimarães e Estevão Freire, pela paciência, disponibilidade, atenção e cordialidade dispensados à minha pessoa.

Por fim, agradeço a toda equipe do PRH-13 e à ANP, pelo apoio a este trabalho.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petroquímica.

DESENVOLVIMENTO DE PETROQUÍMICOS VERDES – SURFACTANTES VERDES OBTIDOS DO CARDANOL

Natália Ney Lyrio

Junho de 2013.

Orientadores: Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD.

Prof. Maria José Oliveira C. Guimarães, D. Sc.

Prof. Estevão Freire, D. Sc.

Com a crescente preocupação com a escassez do petróleo e os problemas causados por processos e produtos químicos nocivos ao meio ambiente, a Química Verde ganha destaque, visto que seus princípios contribuem para a sustentabilidade como um todo. Com base nesses princípios, buscam-se produtos “verdes”, ou seja, produzidos a partir de matérias-primas renováveis, e que sejam menos agressivos ao meio ambiente. Neste contexto, o presente trabalho aborda especificamente a produção de surfactantes “verdes” a partir do cardanol, um dos principais componentes do líquido da casca de castanha de caju – LCC. A fim de mapear os derivados do cardanol utilizados como surfactantes e os principais detentores desta tecnologia, foi realizado um estudo de prospecção tecnológica em documentos de patentes, utilizando-se as bases de patentes do INPI, *Espacenet*, *USPTO* e *Derwent*. Como resultado, foram encontradas 22 patentes que abordavam a síntese ou utilização de derivados do cardanol como surfactantes. Essas patentes foram analisadas quanto à data e país de depósito, tipo de depositante, área de aplicação e tipo de modificação utilizada na molécula do cardanol. Os principais derivados do cardanol utilizados como surfactantes, o cardanol etoxilado e o sulfonado, foram comparados aos surfactantes convencionais nonilfenol etoxilado e linear alquilbenzeno sulfonato de sódio, respectivamente. Foi, então, analisada a inserção do cardanol na cadeia produtiva destes surfactantes petroquímicos convencionais, esquematizando-se como se daria o “esverdeamento” dessa cadeia.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petrochemical.

DEVELOPMENT OF GREEN PETROCHEMICAL – GREEN SURFACTANTS OBTAINED FROM CARDANOL

Natália Ney Lyrio
June, 2013

Supervisors: Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.
Prof. Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Prof. Estevão Freire, D.Sc.

With the growing concern over the scarcity of oil and the problems caused by chemical processes and products harmful to the environment, the Green Chemistry is emphasized, since their principles contribute to sustainability as a whole. Based on these principles, we will seek to "green" products, ie, produced from renewable raw materials, which are less harmful to the environment. In this context, this work specifically addresses the production of "green" surfactants from cardanol, a major component of the cashew nut shell liquid - CNSL. In order to map the cardanol derivatives used as surfactants and the principal holders of this technology, a study of technological forecasting in patent documents, using the patent databases of INPI, Espacenet, USPTO and Derwent. As a result, 22 patents were found that addressed the synthesis and use of derivatives of cardanol as surfactants. These patents were analyzed for the date and country of filing, type of depositor, area of application and type of modification used in the cardanol molecule. The main derivatives of cardanol used as surfactants, the ethoxylated and sulfonated cardanol, were compared to conventional ethoxylated nonylphenol surfactants and linear alkylbenzene sulfonate, respectively. Was then analyzed the insertion of cardanol in the supply chain of these conventional surfactants, outlining as it would give the "greening" of the chain.

SUMÁRIO

Capítulo I. INTRODUÇÃO	1
I.1 Introdução	1
I.2 Objetivos.....	3
I.3 Estrutura do trabalho.....	4
Capítulo II. SURFACTANTES COMO PRODUTOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.....	5
II.1 Propriedades dos Surfactantes.....	6
II.1.1 Formação de Micelas.....	7
II.2 Classificação dos Surfactantes	8
II.3 Surfactantes Convencionais	10
II.3.1 Nonilfenol etoxilado	10
II.3.2 Linear alquilbenzeno sulfonato de sódio - LASNa.....	12
Capítulo III. QUÍMICA VERDE E SUSTENTABILIDADE	14
III.1 Fontes renováveis de matéria-prima	16
III.2 Petroquímicos verdes	17
Capítulo IV. POTENCIALIDADES DO CAJU	19
IV.1 Principais entidades relacionadas ao agronegócio do caju no Brasil	21
IV.2 Líquido da casca da castanha de caju (LCC).....	24
IV.2.1 Processos de obtenção do LCC	27
IV.2.2 Análise das exportações de ACC e LCC.....	29
IV.3 Cardanol.....	32
Capítulo V. SURFACTANTES VERDES.....	35
V.1 Exemplos da literatura	35
Capítulo VI. ESTUDO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA EM DOCUMENTOS DE PATENTES	37

VI.1. Metodologia.....	40
VI.1.1 Busca em documentos de patentes.....	40
VI.1.2 Tratamento dos dados e análise macro.....	42
VI.2 Resultados da análise macro e discussão.....	42
VI.3 Análise do conteúdo das patentes e discussão.....	49
Capítulo VII. ANÁLISE DA INSERÇÃO DE SURFACTANTES VERDES DERIVADOS DO CARDANOL NA CADEIA PRODUTIVA DOS SURFACTANTES CONVENCIONAIS	56
Capítulo VIII. CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
Capítulo IX. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	63
REFERÊNCIAS	64

FIGURAS

Figura II.1 Processo de formação de micelas.....	7
Figura II.2 Tensão superficial da água, em função da concentração do surfactante.	8
Figura II.3 Estrutura do brometo de hexadeciltrimetilamônio..	9
Figura II.4 Estrutura do dodecil sulfato de sódio.....	9
Figura II.5 Estrutura do éter poli(oxietileno) p-octilfenil.....	9
Figura II.6 Forma zwitteriônica da N-dodecil-N,N-dimetil betaína... ..	10
Figura II.7 Estrutura do nonilfenol etoxilado.....	11
Figura II.8 Estrutura molecular do linear alquilbenzeno sulfonado (LAS)..	12
Figura II.9 Reação de alquilação para produção do LAB.....	12
Figura II.10 Sulfonação do LAB, gerando LAS... ..	13
Figura III.1 Fontes renováveis de matéria-prima.....	17
Figura IV.1 Caju.....	19
Figura IV.2 Principais componentes do caju..	20
Figura IV.3 Esquema do corte transversal da castanha(à esquerda) Fonte:Site Mecol, 2013. Corte real da castanha, mostrando o mesocarpo esponjoso (à direita).	24
Figura IV.4 Componentes fenólicos do LCC..	25
Figura IV.5: Processo de descarboxilação do ácido anacárdico... ..	27
Figura IV.6 Fluxograma do beneficiamento da castanha, utilizando o processo térmico-mecânico de produção de LCC... ..	29
Figura IV.7 Destino das exportações de ACC do Ceará, em 2011.....	30

Figura IV.8 Distribuição das exportações de ACC por estado, em 2011..	31
Figura IV.9 Representação da estrutura dos componentes do cardanol...	32
Figura IV.10 Principais sítios reacionais da molécula do cardanol.....	32
Figura IV.11 Possíveis produtos obtidos a partir do cardanol.....	34
Figura V.1 Síntese do surfactante cardanol polietoxilado por Tyman.....	35
Figura V.2 Surfactantes sulfonados sintetizados por Peungjitton e colaboradores.	36
Figura VI.1 Modelo de Produção do Conhecimento.....	38
Figura VI.2 Série Histórica de Patentes de Surfactantes de LCC... ..	43
Figura VI.3 Distribuição das Patentes de Surfactantes de LCC por Países..	44
Figura VI.4 Tipos de Depositantes das Patentes de Surfactantes de LCC.....	44
Figura VI.5 Série Histórica de Patentes de Surfactantes de LCC.	45
Figura VI.6 Distribuição das Patentes de Surfactantes de LCC por Países..	45
Figura VI.7 Tipos de Depositantes das Patentes de Surfactantes de LCC.....	46
Figura VI.8 Série Histórica de Patentes de Surfactantes de LCC.. ..	47
Figura VI.9 Distribuição das Patentes de Surfactantes de LCC.....	47
Figura VI.10 Tipos de Depositantes das Patentes de Surfactantes de LCC.....	48
Figura VI.11 Classificação das patentes por área.....	49
Figura VI.12 Classificação dos surfactantes por tipo de modificação.....	51
Figura VII.1 Cadeia produtiva do LCC.....	56
Figura VII.2 Etapas da produção do cardanol etoxilado a partir do LCC.....	57
Figura VII.3 Etapas do processo de obtenção do nonilfenol etoxilado.....	57

Figura VII.4 Processo de “esverdeamento” da cadeia produtiva de surfactantes etoxilados..... 58

Figura VII.5 Etapas do processo de produção do LAS, com a possível inserção do cardanol hidrogenado na etapa de sulfonação..... 59

TABELAS

Tabela IV.1 Composição do LCC de diferentes países	25
Tabela IV.2 Composição do LCC natural (antes do processamento) e técnico (após o processamento térmico).....	28
Tabela IV.3 Exportações dos principais produtos do Ceará, com participação relativa em US\$ FOB.....	30
Tabela IV.4 Exportações de LCC em 2011.....	31
Tabela VI.1 Número de patentes por palavra-chave (Bases INPI, Espacenet e USPTO, 2013).	40
Tabela VI.2 Número de patentes por palavra-chave (Base Derwent Innovations Index, 2013)	41
Tabela VI.3 Informações sobre as 22 patentes selecionadas..	51

Capítulo I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 Introdução

A escassez do petróleo, fonte de energia e matéria-prima não renovável, bem como com os danos causados pelo homem ao meio ambiente tem ocupado toda a sociedade nos últimos anos. Ambas as questões estão intimamente ligadas a um conceito cada vez mais falado e perseguido: a sustentabilidade.

O petróleo é a matéria-prima fóssil mais utilizada hoje pela sociedade. Além de seu uso como combustível, o petróleo é também matéria-prima para a indústria petroquímica, que é uma indústria de grande porte e que engloba diversos produtos de elevada demanda.

O uso de matérias-primas renováveis em substituição às fósseis estaria, então, contribuindo para amenizar a dependência da utilização dos recursos não-renováveis e também contribuindo para a manutenção da saúde do meio ambiente.

Sendo assim, paralelamente aos investimentos em fontes de energia limpa e renovável, cabe o investimento na pesquisa e desenvolvimento de produtos petroquímicos denominados “verdes” (oriundos de fontes renováveis de matéria-prima, em detrimento do uso de fontes fósseis).

O desenvolvimento de petroquímicos verdes está intimamente ligado e inserido no contexto da Química Verde, vertente que vem ganhando cada vez mais atenção e importância, visto que seus princípios representam um meio da Indústria Química agir de forma mais sustentável. Podem ser definidas como atitudes ou atividades sustentáveis aquelas que garantem o suprimento das necessidades atuais dos seres humanos, sem prejudicar o futuro das próximas gerações. A sustentabilidade está, portanto, ligada ao desenvolvimento econômico e material sem causar danos ao meio ambiente e ao bem estar dos seres vivos, além de utilizar os recursos naturais de forma inteligente para que as gerações futuras possam usufruir dos mesmos.

Uma extensa gama de produtos petroquímicos pode ser obtida a partir de diferentes fontes renováveis, tais como a serragem, a palha de milho, a cana-de-açúcar, as cascas de laranja e arroz e os resíduos animais. De modo geral, pode-se dizer que a

biomassa é uma alternativa promissora, não só na geração de energia limpa, como também na obtenção de compostos químicos de alto valor agregado, até então obtidos via petroquímica. Alguns exemplos de petroquímicos verdes já são bem conhecidos e, inclusive, disponíveis no mercado, como é o caso do polietileno verde produzido pela Braskem a partir do álcool de cana-de-açúcar.

Dentre as diversas fontes a serem exploradas na obtenção de produtos verdes, optou-se, neste trabalho, pelo estudo das potencialidades do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*), planta de origem nacional de grande importância social e econômica para o país, em especial, para a Região Nordeste. O fruto do cajueiro é a castanha de caju, produto tipicamente voltado para o mercado internacional e que representa um dos principais produtos de exportação do estado do Ceará. Além da castanha, o Brasil também exporta um subproduto do seu processamento, o LCC – líquido da casca da castanha de caju – por preços irrisórios quando consideram-se suas potencialidades (MAZZETTO, 2009).

O LCC é uma das fontes mais ricas de compostos fenólicos de origem natural (MAZZETTO, 2009), sendo composto basicamente de ácido anacárdico, cardanol, cardol e 2-metilcardol.

O líquido é encontrado no mesocarpo da casca da castanha e pode ser extraído através de diferentes processos; porém, no Brasil, o processo utilizado é o térmico-mecânico, cuja elevada temperatura provoca a descarboxilação do ácido anacárdico, que é assim convertido em cardanol.

O cardanol torna-se, desta forma, o principal componente do LCC. Muitas aplicações para o aproveitamento desse composto no desenvolvimento de novos produtos vêm sendo relatadas na literatura, como por exemplo na produção de antioxidantes. Todavia, a estrutura química do cardanol faz com que ele seja apontado também como uma matéria-prima alternativa na produção de surfactantes.

Os surfactantes ou tensoativos são produtos de largo uso industrial e doméstico, que, devido à sua capacidade de reduzir as tensões interfaciais e superficiais, encontram aplicações como emulsificantes, detergentes, agentes espumantes ou antiespumantes,

agentes condicionadores, de suspensão, antiestáticos, bactericidas, umectantes, emolientes, dispersantes, solubilizantes, lubrificantes, entre outros.

Os surfactantes podem ser naturais ou sintéticos, porém são estes últimos os mais utilizados nos países industrializados. Estudos relacionam a presença de detergentes sintéticos em rios e lagos com sérios distúrbios ecológicos (ABEL, 1974; BROMAGE e FUNCHS, 1976 apud BARBIERI, 2000), que afetam de maneira significativa os organismos aquáticos (LAL et al., 1983, 1984; MISRA et al., 1985 apud BARBIERI, 2000).

Esses motivos, somados à busca por produtos de origem renovável, de maior biodegradabilidade e menos agressivos ao meio ambiente e à saúde humana, bem como ao interesse em se aproveitar melhor os resíduos agroindustriais, transformando-os em produtos de maior valor agregado, fazem com que alternativas mais verdes sejam estudadas para a substituição dos surfactantes sintéticos.

Sendo os surfactantes sintéticos comerciais de origem basicamente petroquímica, tem-se no LCC e, em especial, no cardanol, potenciais precursores de petroquímicos verdes, mais especificamente, surfactantes verdes.

O presente trabalho explora os surfactantes verdes que podem ser sintetizados a partir dos compostos fenólicos do líquido da casca da castanha de caju, que tenham as características químicas necessárias para que sejam precursores de compostos tensoativos menos agressivos ao meio ambiente.

I.2 Objetivos

Este projeto tem como objetivo geral analisar a inserção de surfactantes verdes derivados do cardanol na cadeia produtiva dos surfactantes petroquímicos tradicionais.

Os objetivos específicos são:

- a) Mapear os derivados oriundos do cardanol e os principais países detentores de tecnologia;

b) Identificar os aspectos envolvidos na proposta de substituição (mesmo que parcial) dos surfactantes petroquímicos por compostos verdes analisando também a melhor forma de aproveitamento do LCC no Brasil;

c) Avaliar a inserção dos surfactantes verdes oriundos do cardanol na cadeia produtiva dos surfactantes convencionais e identificar os gargalos que existem em relação ao processo de inserção.

I.3 Estrutura do trabalho

Este trabalho está estruturado em nove Capítulos, sendo este o primeiro, que contextualizou o tema e os objetivos. O Capítulo II, “Surfactantes como Produtos da Indústria Petroquímica”, trata dos surfactantes convencionais, ou seja, os comerciais e largamente utilizados, que são produtos petroquímicos. O Capítulo III, “Química Verde e Sustentabilidade”, relaciona esses dois conceitos, se baseando nos princípios da Química Verde. O Capítulo IV, “Potencialidades do Caju”, destaca a importância e os principais e potenciais usos dessa planta. Neste capítulo, dá-se destaque às potencialidades do LCC e do cardanol. No Capítulo V, “Surfactantes Verdes”, são mostrados exemplos da literatura acadêmica de surfactantes sintetizados a partir do cardanol. No Capítulo VI é feito o “Estudo de Projeção Tecnológica em Documentos de Patentes”. O Capítulo VII, Análise da Inserção de Surfactantes Derivados do Cardanol na Cadeia Produtiva dos Surfactantes Tradicionais, faz uma comparação das cadeias produtivas partindo de matéria-primas petroquímicas e do cardanol, destacando os gargalos para o “esverdeamento” dessa cadeia. Os Capítulos VIII e IX trazem as considerações finais e as sugestões para futuros trabalhos respectivamente.

Capítulo II. SURFACTANTES COMO PRODUTOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Petroquímica é o ramo da indústria química que usa como matéria-prima petróleo, gás natural ou seus derivados (PERRONE, 2010). No Brasil, utiliza-se como matéria-prima principalmente a nafta. A diversidade de aplicações dos produtos petroquímicos faz com que essa indústria esteja inserida em quase todos os campos da matriz industrial.

A cadeia industrial petroquímica é dividida entre petroquímicos básicos, intermediários e finais. Os petroquímicos básicos são as olefinas, os aromáticos e o gás de síntese. A partir destes, obtêm-se os intermediários (por exemplo: monômeros) e os finais (por exemplo: polímeros). A indústria petroquímica produz insumos para produtos como fertilizantes, plásticos, fibras químicas, tintas, corantes, elastômeros, adesivos, solventes, surfactantes, gases industriais, detergentes, inseticidas, fungicidas, herbicidas, bernicidas, pesticidas, explosivos, produtos farmacêuticos, entre outros (TORRES, 1997).

O início da indústria petroquímica mundial foi marcado pela substituição do acetileno (derivado do carvão), até então utilizado como matéria-prima para a produção de vários produtos orgânicos, como acrilonitrila, acetato de vinila e PVC, pelo etileno (derivado do petróleo).

Após a Segunda Guerra Mundial, a petroquímica experimentou um grande crescimento. Devido à expansão da economia mundial no pós-guerra e por serem mais baratos e mais funcionais que os materiais alternativos, os produtos petroquímicos ganharam competitividade na substituição do vidro, do papel, dos metais, das cerâmicas, da borracha e das fibras naturais. Assim, os produtos petroquímicos tornaram-se objetos de consumo de massa e indispensáveis à vida do homem moderno (PERRONE, 2010). A demanda desses produtos é crescente, acompanhando o crescimento populacional e do produto interno bruto (PIB).

A grande maioria dos surfactantes disponíveis comercialmente são sintetizados a partir de derivados de petróleo. Entretanto, nos países industrializados existe uma tendência para a substituição dos surfactantes sintéticos pelos naturais. Esta tendência é

movida pela necessidade de produtos mais brandos e mais biodegradáveis (NITSCHKE, 2002).

II.1 Propriedades dos surfactantes

Surfactantes (ou tensoativos) são substâncias naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte apolar lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte polar hidrofílica, ou seja, substâncias anfifílicas. Devido às suas estruturas e propriedades, substâncias tensoativas, em presença de água e óleo, adsorvem-se nas interfaces orientando-se de maneira que o grupo polar fique voltado para a fase aquosa e o grupo apolar, para a fase oleosa, formando um filme molecular ordenado nas interfaces, que reduz as tensões interfacial e superficial (PROSSER e FRANCES, 2001; HUNTER, 1992; ATWOOD e FLORENCE, 1985 *apud* ROSSI, C.G.F.T.; DANTAS, T.N. de C.; NETO, A.A.D.; MACIEL, M.A.M).

A porção hidrofóbica dos surfactantes é, usualmente, constituída de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, ou de ambos, ao passo que a porção hidrofílica é constituída de grupamentos polares, tais como grupos carboxilato, sulfato, sulfonato, amônio quaternário, betaínicos ou cadeias polioxietilênicas, como no caso dos surfactantes não-iônicos etoxilados.

Com a redução das tensões interfacial e superficial, aumentam-se a capacidade de umectação e molhabilidade das moléculas, bem como facilita-se a formação de emulsões. Da capacidade de modificar as tensões interfacial e superficial, resultam uma série de propriedades e aplicações dos surfactantes. Desta forma eles podem ser classificados em emulsificantes, detergentes, agentes espumantes ou antiespumantes, agentes condicionadores, de suspensão, antiestáticos, bactericidas, umectantes, emolientes, dispersantes, solubilizantes, lubrificantes, entre outros.

A maior utilização dos surfactantes se concentra na indústria de produtos de limpeza (sabões e detergentes), na indústria de petróleo e na indústria de cosméticos e produtos de higiene. A produção mundial de surfactantes excede 3 milhões de toneladas por ano, sendo a maioria utilizada como matéria-prima para fabricação de detergentes de uso doméstico (NITSCHKE, 2002). Em 2010, segundo a ABIQUIM, o segmento de

sabões e detergentes foi responsável por 6% do faturamento líquido da Indústria Química Brasileira.

II.1.1 Formação de micelas

Uma das principais propriedades de um surfactante é a capacidade de formação de micelas, processo também chamado de micelização. As micelas são agregados coloidais termodinamicamente estáveis, formados por compostos anfífilicos acima de determinada concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC).

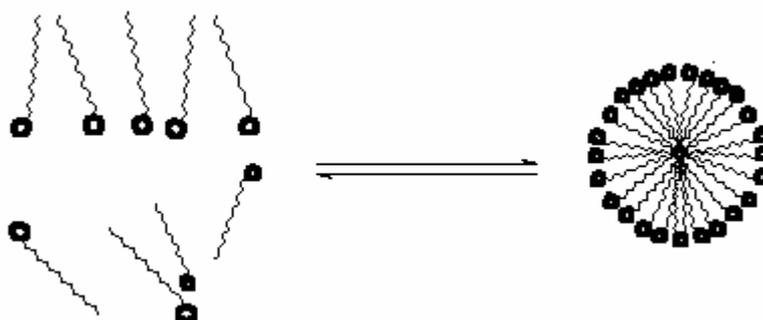


Figura II.1 Processo de formação de micelas. Fonte: MINATTI, 1999.

A CMC é, portanto, a concentração mínima na qual se inicia a formação das micelas. Abaixo da CMC, as moléculas do surfactante estão presentes na forma de monômeros dispersos. A CMC é utilizada como um parâmetro característico de cada surfactante.

Experimentalmente, a CMC é determinada através de algumas propriedades físicas em solução, tais como: tensão superficial, condutância, pressão osmótica, índice de refração, dentre outras (YSAMBERTT et al., 1998; MA et al., 1998; AKHTER, 1997; SWARUP e SCHOFF, 1993; SHINODA et al., 1993 *apud* ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T.N. de C.; NETO, A.A.D.; MACIEL, M.A.M.). Isso é possível devido aos surfactantes, quando em solução aquosa, alterarem muitas propriedades físico-químicas da água. Os métodos para determinação da CMC acompanham as mudanças em uma determinada propriedade físico-química da solução, detectando o processo de micelização (MINATTI, 1999).

Em uma titulação tensiométrica, por exemplo, a tensão superficial da água é medida em função do aumento da concentração de surfactante. A diminuição da tensão

superficial ocorre até a CMC; deste ponto em diante a tensão superficial da solução fica praticamente constante (MINATTI, 1999).

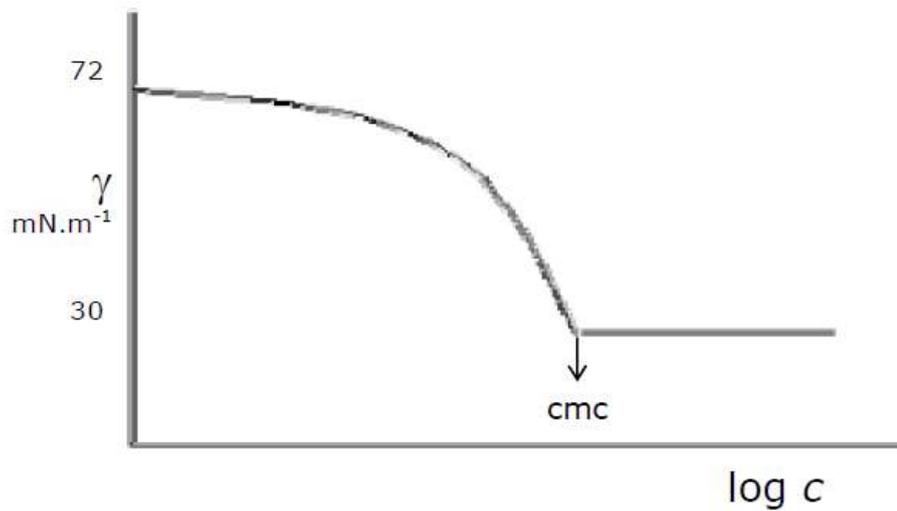


Figura II.2 Tensão superficial da água, em função da concentração do surfactante. Fonte: MINATTI, 1999.

II.2 Classificação dos surfactantes

Os surfactantes podem ser classificados como iônicos (catiônicos ou aniônicos), neutros ou anfóteros (zwitteriônicos).

•Surfactantes Iônicos

Surfactantes iônicos podem ser catiônicos ou aniônicos. Apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica, formando íons ao se dissociarem em água.

Os catiônicos são aqueles que, ao se dissociarem em água, a parte tensoativa da molécula (aquela que apresenta o caráter anfifílico) fica carregada positivamente. Um exemplo de surfactante catiônico é o brometo de hexadeciltrimetilamônio, mostrado na Figura II.3, no qual o cátion hexadeciltrimetilamônio é a espécie tensoativa.

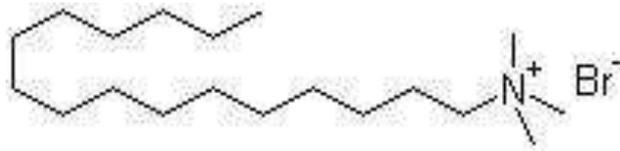


Figura II.3 Estrutura do brometo de hexadeciltrimetilamônio Fonte: Alibaba.com, 2013.

Os aniônicos são aqueles que, ao se dissociarem em água, a parte tensoativa da molécula fica carregada negativamente. Exemplos: laurato de potássio, dodecil sulfato de sódio (Figura II.4), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS) e o linear alquilbenzeno sulfonato de sódio (LAS). Na Figura II.4, pode-se observar que a parte tensoativa (anfifílica) da molécula é o ânion dodecil sulfato, por isso, este surfactante é classificado como aniônico.

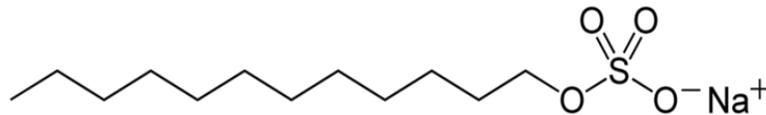


Figura II.4 Estrutura do dodecil sulfato de sódio. Fonte: Wikipedia, 2013.

•Surfactantes Não-iônicos

Surfactantes não-iônicos não fornecem íons em solução aquosa e sua solubilidade em água está ligada à presença de grupamentos altamente hidrofílicos, tais como grupos éteres e hidroxilas. Exemplos: éter poli(oxietileno) p-octilfenil (Figura II.5) e nonilfenol etoxilado.

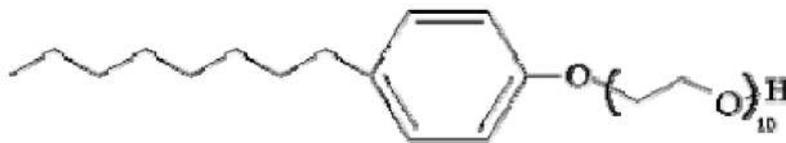


Figura II.5 Estrutura do éter poli(oxietileno) p-octilfenil. Fonte: MINATTI,1999.

•Surfactantes Anfóteros

São aqueles que, dependendo do pH, podem ser catiônicos, aniônicos ou, no ponto isoelétrico, zwitteriônicos. Exemplos: betaínas e aminoácidos (Figura II.6).



Figura II.6 Forma zwitteriônica da N-dodecil-N,N-dimetil betaína. Fonte: MINATTI,1999.

II.3 Surfactantes Convencionais

Dentre os surfactantes comerciais, este trabalho dará destaque ao nonilfenol etoxilado e ao linear alquilbenzeno sulfonato de sódio (LASNa), não só por serem largamente utilizados mas, principalmente, por possuírem potenciais substitutos “verdes” citados na literatura.

II.3.1 Nonilfenol etoxilado

Os nonilfenóis são produtos sintetizados industrialmente através da alquilação de fenóis, ou seja, reação entre o noneno e o fenol petroquímicos, e são utilizados na produção de detergentes polietoxilados. Por serem de origem sintética, não encontrados na natureza, são considerados xenobióticos (estranhos a sistemas biológicos) e poluentes (STAPLES et al. 2008).

O nonilfenol etoxilado ou nonilfenol polietoxilado, conhecido comercialmente como RENEX, é um surfactante não iônico largamente utilizado na indústria têxtil, pelas suas excelentes propriedades tensoativas e baixo custo relativo (HENRIQUES, 2004). Industrialmente, é obtido pela reação entre o nonilfenol e o óxido de eteno. Dependendo da estequiometria da reação, podem ser obtidos surfactantes com diferentes balanços hidrofílico/lipofílico (HLB), sendo a proporção mais utilizada de nonilfenol para óxido de etileno igual a 1:9,5. A Figura II.7 mostra a estrutura do nonilfenol etoxilado.

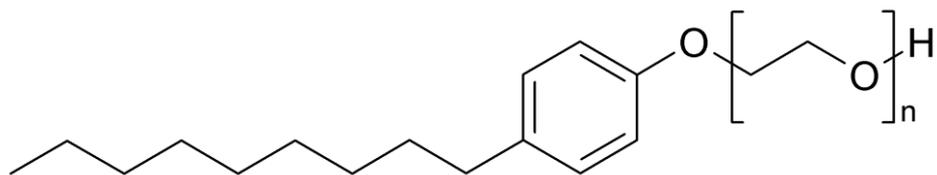


Figura II.7 Estrutura do nonilfenol etoxilado. Fonte: Wikimedia Commons, 2013.

O nonilfenol etoxilado é utilizado como solubilizante de fragrâncias em detergentes, como os utilizados na lavagem de roupas em indústrias têxteis. É amplamente utilizado em qualquer tipo de detergente e na confecção de desinfetantes a base de amônio quaternário para promover a emulsão dos óleos essenciais. Além do seu uso na indústria têxtil, é utilizado no processamento de papel, tintas, resinas, formulação de produtos de limpeza, entre outras aplicações.

Através de despejo de esgoto ou de efluentes de estações de tratamento ou industriais, os nonilfenóis etoxilados e seus produtos de degradação, dentre os quais o 4-nonilfenol é o mais tóxico, chegam aos ambientes aquáticos (SILVA, C.E. de A.; MIRANDA, M.R.; SOUZA, S.A.C., 2013). O nonilfenol é considerado um desregulador endócrino, ou seja, pode interferir no sistema endócrino de humanos e outros animais e, com isso, afetar a saúde, o crescimento e a reprodução destes (BILA, D.M.; DEZOTTI, M., 2007). Isso faz com que esses surfactantes estejam associados à poluição marinha, havendo relatos de alteração hormonal e mudança de gênero causados pelo nonilfenol em animais marinhos. Por ser persistente, o nonilfenol acaba por se acumular na cadeia alimentar (AHEL et al., 1993 *apud* HENRIQUES, 2004), expondo os seres humanos que consomem os peixes ou água contaminados a níveis elevados desse produto tóxico.

Desta forma, estes compostos representam uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana. Na Europa e nos Estados Unidos, os nonilfenóis etoxilados são considerados substâncias perigosas e possuem regulamentação e uso restrito. A tendência é que seu uso seja cada vez mais restrito em todo o mundo, dando margem para a inserção no mercado de substitutos menos nocivos.

II.3.2 Linear alquilbenzeno sulfonato de sódio - LASNa

O linear alquilbenzeno sulfonato de sódio “é um surfactante aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C₁₀ a C₁₆ com predominância de C₁₀ a C₁₃” (PENTEADO et al., 2006). É o surfactante mais utilizado na fabricação de detergentes, segundo a DETEN, uma das suas maiores fabricantes. Trata-se de um surfactante aniônico, derivado do petróleo, cuja estrutura é mostrada na Figura II.8. O LAS é considerado biodegradável, apresentando níveis de remoção na ordem de 98 a 99% (PENTEADO et al., 2006).

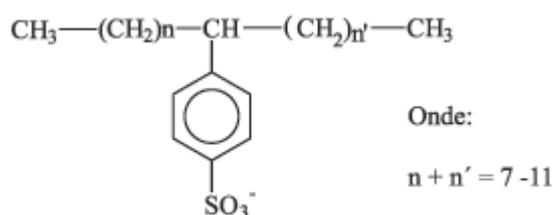


Figura II.8 Estrutura molecular do linear alquilbenzeno sulfonado (LAS). Fonte: PENTEADO et al, 2006

A reação de alquilação (Figura II.9) do benzeno por alcenos (olefinas) superiores, principalmente na faixa compreendida entre C10 e C13, é utilizada para a fabricação industrial do Linear Alquilbenzeno – LAB, que é o precursor do linear alquilbenzeno sulfonado (LAS).

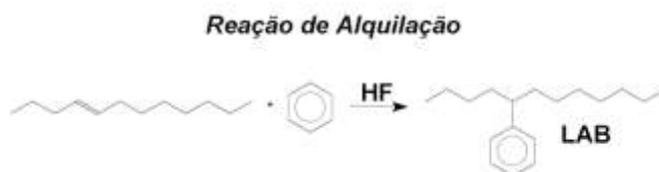


Figura II.9 Reação de alquilação para produção do LAB. Fonte: Site da Deten, 2013.

O LAB é, então, sulfonado para gerar o linear alquilbenzeno sulfonado, conforme mostra a Figura II.10. O LAS é o precursor do tensoativo linear alquilbenzeno sulfonato de sódio.

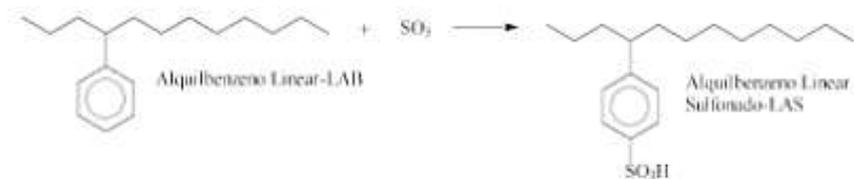


Figura II.10 Sulfonação do LAB, gerando LAS. Fonte: Site da Deten, 2013.

Segundo a ABIQUIM, para o LAB, a produção e as vendas internas declaradas (100% destinadas ao setor de sabões e detergentes), em toneladas, aumentaram cerca de 16% e 11%, respectivamente, entre 2006 e 2010. As vendas externas declaradas aumentaram 144%, no mesmo intervalo de tempo.

Capítulo III. QUÍMICA VERDE E SUSTENTABILIDADE

O conceito de desenvolvimento sustentável foi consagrado na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CNUMAD), mais conhecida como ECO-92 ou Rio-92, realizada junho de 1992 no Rio de Janeiro. Desde então, esse conceito vem sendo cada vez mais difundido, impulsionado pela crescente preocupação ambiental, como o assim denominado “aquecimento global”.

A sustentabilidade está associada à capacidade de um sistema se sustentar, ou seja, se manter funcionando a longo prazo. O sistema seria o planeta em que vivemos, o que inclui todos os seus recursos naturais e os próprios seres humanos. Desta forma, a sustentabilidade está intimamente ligada à preservação do meio ambiente, do ser humano e dos recursos naturais, especialmente os energéticos.

Segundo a ACS (*American Chemical Society*), pode-se definir a Química Verde como “o projeto, desenvolvimento e implementação de produtos e processos químicos que reduzam ou eliminem o uso e a geração de substâncias perigosas para a saúde humana e o meio ambiente”. Na década de 90, Paul Anastas e John Warner desenvolveram os 12 princípios da Química Verde (ANASTAS, P; WARNER, J, 1998). São eles:

- 1. Prevenção.** Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou "limpá-lo" após sua geração;
- 2. Economia de Átomos.** Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final;
- 3. Síntese de Produtos Menos Perigosos.** Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;
- 4. Desenho de Produtos Seguros.** Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos;

5. Solventes e Auxiliares mais Seguros. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas;

6. Busca pela Eficiência de Energia. A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes;

7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima. Sempre que técnica- e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis;

8. Evitar a Formação de Derivados. A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos;

9. Catálise. Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos;

10. Desenho para a Degradação. Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente;

11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição. Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas;

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes. As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

A Química Verde é aliada da sustentabilidade, pois os seus princípios visam à preservação do meio ambiente e dos seres humanos, como também a economizar os recursos naturais não-renováveis.

III.1 Fontes renováveis de matéria-prima

O princípio número 7 da Química Verde diz que “Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis”. Dentre os princípios da Química Verde, esse será abordado com maior relevância no presente trabalho.

É possível encontrar, na natureza, fontes renováveis capazes de fornecer matérias-primas para obtenção de produtos similares ou, até mesmo, idênticos àqueles produzidos a partir das fontes não-renováveis. O petróleo, além de ser o combustível mais utilizado atualmente pela sociedade, é também uma fonte não-renovável de matéria-prima (especialmente para a Indústria Petroquímica).

São os produtos derivados do petróleo os principais alvos de estudos de possíveis alternativas verdes para sua produção. Nesse contexto, a biomassa tem um papel fundamental. A biomassa pode ser considerada um recurso renovável que, do ponto de vista da geração de energia, abrange os derivados recentes de organismos vivos utilizados como combustíveis ou para a sua produção. Do ponto de vista da ecologia, biomassa é a quantidade total de matéria viva existente em um ecossistema ou em uma população animal ou vegetal (Minidicionário Ecológico da Secretaria Municipal de Meio Ambiente de São Luís).

A utilização mais difundida da biomassa é na geração de energia, porém há exemplos clássicos de produtos derivados da biomassa, como é o caso do etanol de primeira geração (feito à base do caldo de cana-de-açúcar), do etanol de segunda geração ou celulósico (a partir do bagaço da cana) e o biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais). Esses exemplos são, entretanto, de produtos utilizados como combustíveis. Logo, a biomassa, nesse caso, está sendo indiretamente utilizada na geração de energia. A utilização menos difundida da biomassa é justamente como matéria-prima na fabricação de produtos da química fina, como os surfactantes, por exemplo.

Dentre as muitas possíveis fontes de matéria-prima renovável (Figura III.1) para obtenção de produtos verdes, estão a própria cana-de-açúcar, as plantas oleaginosas, as polpas e cascas de laranja, os derivados de carne e aves, a casca de arroz, a serragem, a palha de milho e o Líquido da Casca de Castanha de Caju – LCC.



Figura III.1 Fontes renováveis de matéria-prima

Dentre as vantagens do uso da biomassa como matéria-prima estão o fato de ser renovável, ter baixo custo, permitir o aproveitamento de resíduos e a geração de produtos, em muitos casos, menos agressivos ao homem e ao meio ambiente.

III.2 Petroquímicos verdes

Tendo sido abordados conceitos referentes aos produtos petroquímicos tradicionais e às possíveis fontes renováveis de matéria-prima, o conceito de Petroquímico Verde pode, finalmente, ser introduzido. Petroquímicos verdes são, portanto, produtos similares, em termos de estrutura química e/ou aplicação, àqueles tradicionais oriundos do petróleo, porém têm como matéria-prima fontes renováveis (biomassa).

Alguns exemplos de petroquímicos verdes podem ser citados, dentre eles, três produtos que já estão sendo ou serão produzidos em escala comercial pela Braskem:

- Eteno e polietileno verdes

O polietileno é o tipo de plástico mais utilizado no mundo. O polietileno verde é produzido a partir do etanol da cana-de-açúcar, que é desidratado a eteno e, então, polimerizado. Em setembro de 2010, a Braskem começou a produzir em escala comercial o PE verde, que possui as mesmas características de desempenho que o PE tradicional. Segundo a empresa, o PE verde é valorizado no mercado por possuir um balanço ambiental muito positivo: considerando sua cadeia produtiva completa, até 2,5 toneladas de CO₂ são retiradas da atmosfera para cada tonelada produzida.

- Polipropileno Verde

O polipropileno é o segundo plástico mais utilizado no mundo. A Braskem também pretende colocar no mercado o polipropileno verde, com as mesmas características de desempenho em relação ao tradicional. Segundo a empresa, com base em um estudo preliminar de ecoeficiência, para cada tonelada de polipropileno verde produzida, em torno de 2,3 toneladas de CO₂ devem ser capturadas e fixadas.

- ETBE (Éter Etil Terbutílico)

O ETBE é um bioaditivo para gasolina produzido parcialmente com etanol da cana-de-açúcar. O produto é uma inovação que substitui o aditivo tradicional, o MTBE (éter metil terbutílico), e reduz os riscos químicos, já que o MTBE é potencialmente cancerígeno e já possui restrições no mercado internacional.

Por ser produzido com matéria-prima de fonte renovável, o ETBE evita emissões de CO₂ quando comparado com o MTBE. A cada tonelada produzida de ETBE evita-se a emissão de 783 Kg de CO₂, o que contribui para mitigação das mudanças climáticas.

Capítulo IV. POTENCIALIDADES DO CAJU

Dentre as fontes renováveis de matéria-prima, este trabalho explorará o potencial de um fruto tipicamente brasileiro: o caju (Figura IV.1).



Figura IV.1 Caju. Fonte: Elaboração própria, 2013.

O cajueiro pertence à família *Anacardiaceae* (COPELAND, 1961; DING, 1978; TYMAN, 1980; BLAZDELL, 2000; PELL, 2004 apud MAZZETTO, 2009), espécie *Anacardium occidentale L.* Há fortes indícios de que ele seja originário do Brasil (THÉVET, 1978 apud MAZZETTO, 2009), mas atualmente, a planta está disseminada em diversos países como Índia, Moçambique, Tanzânia, Quênia, Vietnã, Indonésia e Tailândia. Segundo o Instituto Caju Nordeste, o cajueiro foi levado pelos portugueses do Brasil para a Ásia e África.

O caju é tido como fruto do cajueiro, quando, na verdade, trata-se de seu pseudofruto: um pedúnculo floral superdesenvolvido, piriforme, com cores variando entre o amarelo e o vermelho. O fruto do cajueiro é, na verdade, a castanha de caju.

Do cajueiro, todas as partes são aproveitadas: seu pseudofruto, rico em vitamina C e contendo niacina, vitamina do complexo B, é utilizado na fabricação de sucos, vinhos e doces; a castanha, rica em lipídeos insaturados que fazem bem ao coração, é consumida torrada, sendo um produto alimentício de exportação; as folhas possuem propriedades cicatrizantes; a madeira, por ser resistente à água, é utilizada na confecção de barcos e casas; a casca do tronco é fonte de pigmento natural de cor vermelho-escura; e, no mesocarpo da casca da castanha, encontra-se o LCC (Líquido da Casca da Castanha de Caju), também conhecido como CNSL, do inglês *Cashew Nut Shell Liquid*, que encontra aplicações industriais e medicinais. Neste trabalho, será dado destaque ao potencial do LCC, subproduto do beneficiamento da castanha.

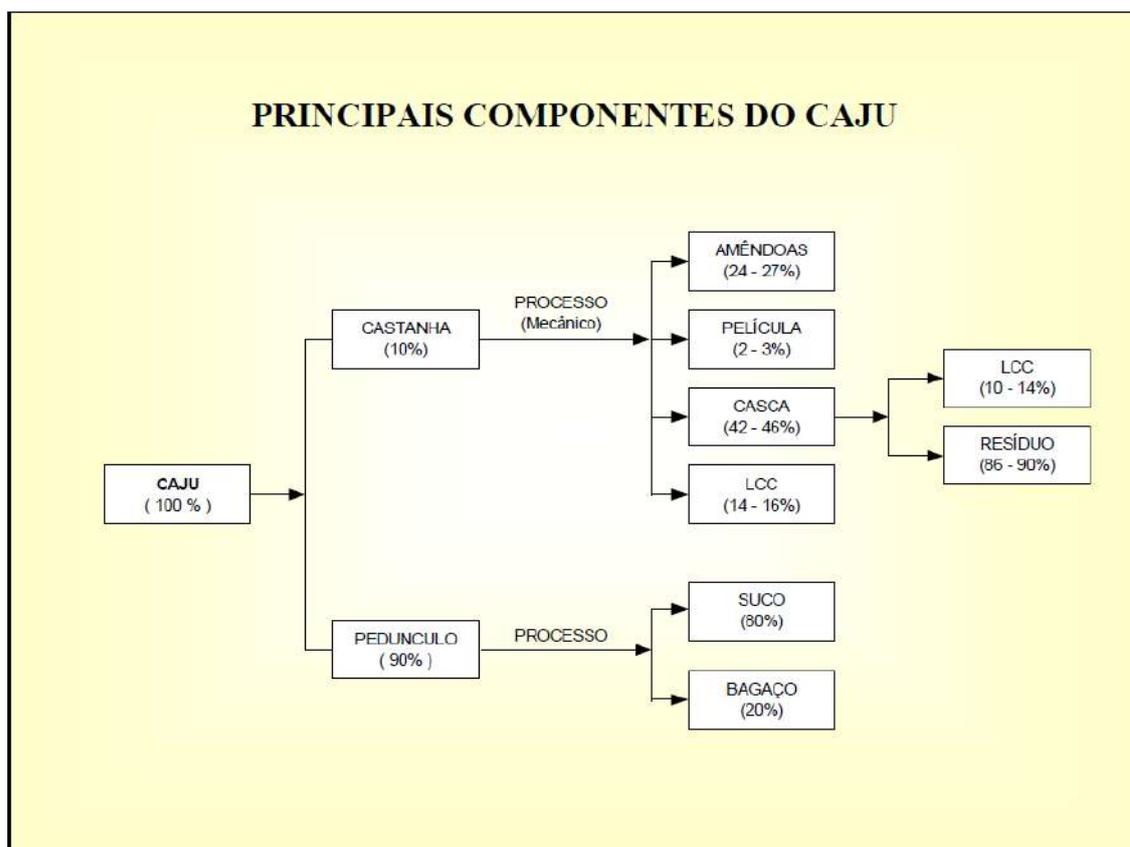


Figura IV.2 Principais componentes do caju. Fonte: CARIOCA, 2007.

Em termos mundiais, a castanha de caju é hoje um produto de base comum em todas as regiões com um clima suficientemente quente e úmido, repartindo-se por mais de 31 países, para uma produção anual, em 2006, de mais de três milhões de toneladas, segundo números da FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations - Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação*). Também segundo a FAO, no ano de 2011, os maiores produtores de castanha de caju com casca foram o Vietnã, a Nigéria, a Índia, a Costa do Marfim e o Brasil, nessa ordem.

A produção anual de castanha, obviamente, depende fortemente do clima, quantidade de chuva, condições do solo, entre outros fatores. Por exemplo, no Ceará, no ano de 2009, houve excesso de chuva enquanto que, em 2010, escassez. Nesses dois anos, a agricultura cearense foi prejudicada. Entretanto, em 2011, as chuvas regulares possibilitaram um aumento na produção de produtos como o milho, o feijão e a própria castanha de caju, que aumentou quase 300%, de 39,6 para 157,9 mil toneladas (Fonte: Balanço das Exportações Cearenses de 2011 com foco no agronegócio).

Nacionalmente, o cajueiro se adapta melhor ao solo e clima do Nordeste brasileiro. Nessa região, ocupa uma área de 710 mil ha, representando 99,5% da área com caju do Brasil (IBGE, 2006). Os estados que mais se destacam na produção de caju são o Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí.

Foi a partir dos incentivos fiscais da SUDENE (Superintendência para o Desenvolvimento do Nordeste), na segunda metade da década de 60, que o parque processador de caju foi instalado, majoritariamente no Estado do Ceará e com algumas unidades no Rio Grande do Norte e Piauí. O crescimento da capacidade instalada da indústria processadora e a consequente escassez de matéria-prima fizeram com que surgissem incentivos que, por sua vez, propiciaram grande incremento da área plantada com cajueiros, passando a agroindústria do caju a ter importante papel econômico e social, principalmente no estado do Ceará, principal produtor de Amêndoas de Castanha de Caju (ACC).

O caju é, portanto, uma cultura de grande importância econômica e social para a região Nordeste do Brasil. Na comercialização dos principais produtos do caju, estão envolvidas diversas atividades, que movimentam considerável volume de recursos. A agroindústria do caju é responsável por gerar mais de 300 mil empregos, distribuídos nas atividades agrícola, industrial e de serviços, especialmente no Ceará, e faz com que a pauta de exportação cearense tenha na amêndoa (produto tipicamente voltado para o mercado internacional) sua principal fonte de receita cambial (MENDONÇA, V.; MEDEIROS, L.F. de, 2011).

Até 2009, o parque industrial do agronegócio do caju no Brasil era composto por 12 empresas (8 no Ceará, 3 no Rio Grande do Norte e 1 no Piauí) e, até hoje, concentra-se na exportação da amêndoa de castanha de caju (ACC). Juntas, essas empresas têm capacidade de processar até 420 mil toneladas de ACC e 45 mil toneladas de LCC por ano, números fornecidos pelo SINDICAJU – Sindicato das Indústrias de Beneficiamento de Castanha de Caju e Amêndoas Vegetais do Estado do Ceará.

IV.1 Principais entidades relacionadas ao agronegócio do caju no Brasil

Existem, no Brasil, entidades que atuam na representação e no desenvolvimento sustentável do agronegócio do caju. Como é no Nordeste e, em especial, no estado do

Ceará que as atividades relativas a esse agronegócio estão concentradas, é natural que tais entidades sejam representativas dessa região.

O termo “entidade” se refere a órgãos de vários tipos, desde sindicatos que reúnem empresas do setor até órgãos vinculados ao governo.

1- Sindicato das Indústrias de Beneficiamento de Castanha de Caju e Amêndoas Vegetais do Estado do Ceará – SINDICAJU:

O SINDICAJU congrega as empresas de beneficiamento de castanha de caju, tendo como missão “representar a Indústria Brasileira de Processamento de Castanha de Caju, buscando a sustentabilidade do segmento através de visões inovadoras”.

Tem como associadas as seguintes empresas:

- A. Ferreira Ind. Comércio e Exportação LTDA – AFICEL
- Amêndoas do Brasil LTDA.
- Cascaju Agroindustrial S.A.
- Cia Industrial de Óleos do Nordeste – CIONE
- Companhia Brasileira de Resinas – RESIBRAS
- COPAN – Agro Industrial LTDA.
- Euroalimentos LTDA.
- Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju LTDA.
- USIBRAS – Usina Brasileira de Óleos e Castanha LTDA.

2- INDI, FIEC, SEBRAE/CE, FAEC:

O Instituto de Desenvolvimento Industrial do Ceará (INDI), da Federação das Indústrias do Estado do Ceará – FIEC, o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas no Ceará (SEBRAE/CE) e a Federação da Agricultura do Ceará (FAEC) são entidades que já realizaram estudos em conjunto, visando a identificação e implementação de mecanismos e ações que induzam o agronegócio do caju à sustentabilidade econômica, social e ambiental.

3- A Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste – SUDENE:

Criada pela Lei nº 3.692, de 15 de dezembro de 1959, no governo de Juscelino Kubitschek, foi uma forma de intervenção do Estado no Nordeste, com o objetivo de promover e coordenar o desenvolvimento da região (Fonte: O Brasil de JK- A criação da SUDENE).

A criação da SUDENE resultou da percepção de que, mesmo com o progresso da industrialização, crescia a diferença entre o Nordeste e o Centro-Sul do Brasil. Tornava-se, então, necessária uma intervenção direta na região, guiada pelo planejamento, entendido como único caminho para o desenvolvimento (Fonte: O Brasil de JK- A criação da SUDENE).

Em consequência da atuação da SUDENE, a economia nordestina, após um longo período de estagnação, experimentou, no período de 1960/1970, um crescimento médio anual de seu Produto Interno Bruto (PIB) de 3,5%, enquanto a economia brasileira, nela incluída a do Nordeste, cresceu, no mesmo período, à taxa média anual de 6,1% (Fonte: Site da SUDENE).

Após a substituição da SUDENE pela ADENE (Agência de Desenvolvimento do Nordeste), através da Medida Provisória nº 2.146-1 de 04 de maio de 2001, houve insatisfação por parte da sociedade nordestina. Como consequência, foi criada, através da Lei Complementar nº 125/2007, a Nova SUDENE, que hoje é definida como órgão de “natureza autárquica especial, administrativa e financeiramente autônoma, integrante do Sistema de Planejamento e de Orçamento Federal, com sede na cidade de Recife, Estado de Pernambuco, e vinculada ao Ministério da Integração Nacional” (Fonte: Site da SUDENE).

4- Instituto Caju Nordeste

O Instituto Caju Nordeste é uma entidade sem fins lucrativos, constituída por um número ilimitado de associados, com sede na cidade de Fortaleza, no Estado do Ceará, Brasil. Foi fundado com a finalidade de contribuir com o desenvolvimento sustentável da cultura do cajueiro. Atua em projetos e eventos que promovam a difusão de tecnologias inovadoras nas áreas de pesquisa, produção, beneficiamento,

industrialização, comercialização, logística e gestão de negócios dentro da cadeia produtiva do caju, assim como, a organização e capacitação dos atores nas diversas áreas do setor.

É um dos responsáveis pela Consolidação do Seminário Caju Nordeste como um grande evento internacional, envolvendo tanto os pequenos atores, como as grandes indústrias de beneficiamento e exportação de produtos derivados da castanha e do pedúnculo do caju.

IV.2 Líquido da casca da castanha de caju (LCC)

O Líquido da Casca da Castanha de Caju – LCC - é um subproduto de baixo valor agregado da agroindústria do caju. Trata-se de um líquido viscoso, castanho-escuro, cáustico, inflamável e vesicante. O LCC encontra-se no mesocarpo esponjoso da casca da castanha, conforme representado na Figura IV.3, e constitui uma das fontes mais ricas de lipídeos fenólicos não-isoprenoides de origem natural (MAZZETTO, 2009).



Figura IV.3 Esquema do corte transversal da castanha(à esquerda) Fonte:Site Mecol, 2013.
Corte real da castanha, mostrando o mesocarpo esponjoso (à direita). Fonte: Elaboração própria, 2013.

O LCC é composto basicamente de ácido anacárdico, cardanol, cardol e 2-metilcardol, que são compostos fenólicos com uma cadeia alifática lateral contendo 15 carbonos, que pode ser saturada ou apresentar uma, duas ou até três insaturações (Figura IV.4).

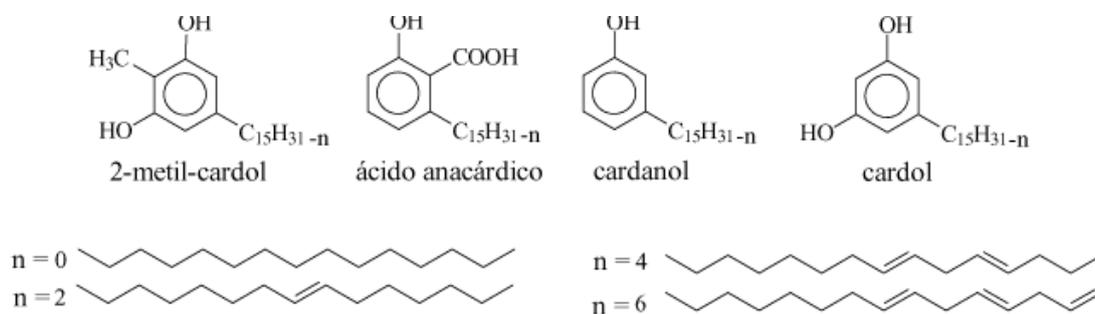


Figura IV.4 Componentes fenólicos do LCC. Fonte: MAZZETTO, 2009.

As composições típicas do LCC originário de diferentes países são mostradas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 Composições do LCC de diferentes países. Fonte: MOTHE, 1992.

PAÍSES	Ácido anacárdico (%)	Cardol (%)	Cardanol (%)	2-metilcardol (%)
Brasil	77,43	18,17	2,09	2,30
Moçambique	76,47	15,69	6,01	1,83
Nigéria	76,46	19,73	1,21	2,61
Quênia	75,72	19,34	2,36	2,58
Tanzânia	74,06	15,03	9,17	1,74

A utilização do LCC no mercado interno é inexpressiva, em função dos EUA e a Inglaterra terem sido até recentemente os detentores das patentes por sua industrialização. Sua utilização, após beneficiamento químico, é bastante variada. Existem mais de 200 patentes registradas para sua utilização industrial. O líquido da casca da castanha de caju é bastante utilizado na confecção de resinas fenólicas e pós de fricção para a indústria automobilística (lonas de freios e disco de embreagem), além do seu uso em placas aglomeradas e compensados navais, tintas, vernizes, esmaltes especiais, inseticidas, fungicidas, pigmentos plastificantes, isolantes elétricos, detergentes biodegradáveis entre outros (MENDONÇA, V.; MEDEIROS, L.F. de, 2011).

Tradicionalmente, a Índia e o Vietnã são os maiores produtores de amêndoas. Nesses países, a mão de obra é muito barata, o que é uma vantagem competitiva para eles, que representam fortes concorrentes no mercado internacional de castanhas. A Índia emprega um processo manual com alto desempenho, sem produção do LCC, enquanto que, no Brasil, o processamento é semiautomático, com menor desempenho e geração de uma grande quantidade de LCC como subproduto (MAZZETTO, 2009).

No mercado internacional, o LCC tem sido adquirido para processamento do óleo e posteriormente revendido a preços elevados e para produção de resinas e polímeros. Os preços do LCC são muito variados, mas oscilam a um valor médio irrisório quando se consideram suas potencialidades (MAZZETTO, 2009).

O Brasil é um dos principais produtores mundiais de LCC, exportando-o como matéria-prima industrial para empresas que possuem exclusividade de patentes para seu uso (indústrias de freios a disco e de lonas), principalmente, a norte-americana *Cardolite Corporation* (LIMA, 1988).

A *Cardolite* (EUA), a *Satya Cashew Chemicals* (Índia) e a *Bola Raghavendra Kamath and Sons* (Índia) são exemplos de empresas que produzem cardanol, produtos de fricção e materiais de revestimento a partir do LCC, enquanto o Brasil basicamente exporta o LCC *in natura* para os países desenvolvidos como os EUA, Japão, Alemanha, Inglaterra etc (CARIOCA, 2007).

A forte concorrência na exportação das castanhas, o baixo preço pelo qual o LCC é exportado e a grande quantidade de LCC gerada no processo utilizado no Brasil são três fatores que, somados à busca por fontes renováveis de matéria-prima alternativas à petroquímica, fazem do uso do LCC como matéria-prima renovável para obtenção de compostos de maior valor agregado uma estratégia bastante atrativa.

IV.2.1 Processos de obtenção do LCC

O LCC pode ser obtido através dos seguintes processos: a frio (prensas); extração por solvente; processo térmico-mecânico (*hot oil process*); e extração supercrítica com CO₂ (alto rendimento). O LCC obtido nos processos a frio ou por extração é o LCC natural, enquanto que o obtido no processo térmico-mecânico é chamado de LCC técnico. O processo mais utilizado no Brasil é o térmico-mecânico, no qual o próprio LCC quente é usado como meio para aquecer as castanhas *in natura* a temperaturas entre 180 e 200°C. Nessa temperatura, a casca externa se rompe e libera os alquilfenóis presentes na casca porosa (mesocarpo), seguido da remoção da casca interna, o que permite a recuperação das amêndoas (MAZZETTO, 2009).

Com a alta temperatura utilizada no processo térmico-mecânico, ocorre a descarboxilação do ácido anacárdico, que, assim, é convertido em cardanol. Desta forma, no LCC técnico (que é o que se produz no Brasil) o cardanol passa a ser o composto presente em maior quantidade.

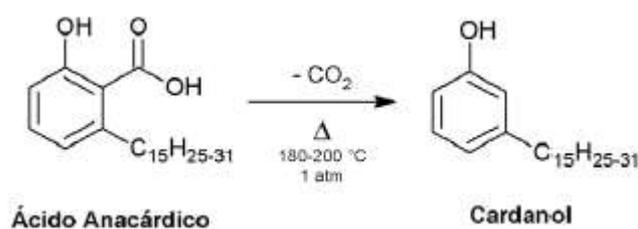


Figura IV.5: Processo de descarboxilação do ácido anacárdico. Fonte: MAZZETTO, 2009.

Como tem-se o interesse no desenvolvimento de produtos verdes, é conveniente que as etapas envolvidas na sua produção sejam verdes, ou seja, não utilizem ou gerem produtos agressivos ao meio ambiente. Sendo assim, é importante que se dê atenção,

neste ponto, à liberação de CO₂ durante a obtenção do LCC, a fim de que esse gás não seja simplesmente emitido para a atmosfera.

A Tabela IV.2 mostra a composição do LCC natural (antes do processamento térmico) e do LCC técnico (após processamento térmico), onde verifica-se que, no LCC natural, o composto presente em maior quantidade é o ácido anacárdico, enquanto que, no LCC técnico, é o cardanol, devido à descarboxilação do ácido anacárdico, como explicado anteriormente. É interessante notar que o processo térmico resulta também na formação de material polimerizado, pois o aquecimento contínuo acarreta no envelhecimento do óleo, promovendo reações de polimerização nos constituintes insaturados.

Tabela IV.2 Composição do LCC natural (antes do processamento) e técnico (após processamento térmico). Fonte: MOTHE, 1992.

Componentes	Baixa temperatura (líquido natural)	Alta temperatura (processo industrial)
Ácido anacárdico	71,70%	1,09%
cardol	18,70%	18,20%
cardanol	4,70%	67,82%
2-metilcardol	2,70%	3,32%
Não identificados	2,20%	3,23%
Material polimerizado	0,00%	7,38%

A Figura IV.6 mostra o fluxograma do processo mecanizado de beneficiamento da castanha de caju, mostrando a etapa térmica de obtenção do LCC.

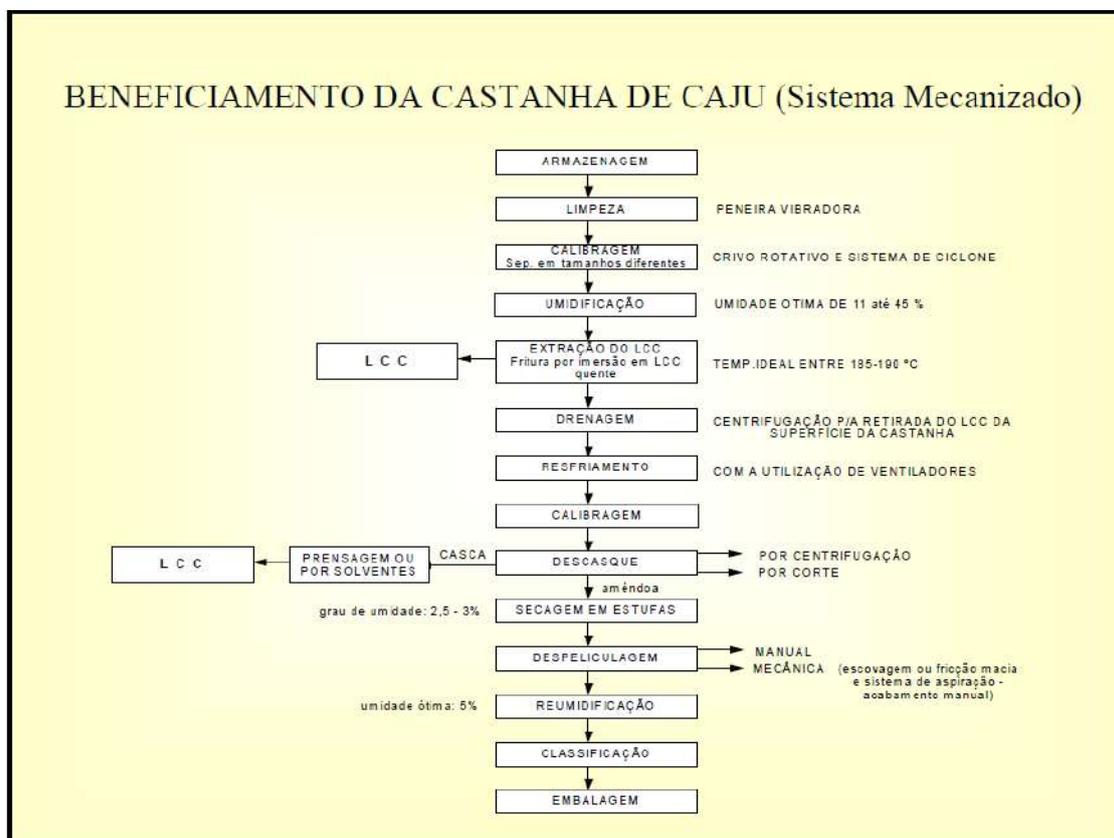


Figura IV.6 Fluxograma do beneficiamento da castanha, utilizando o processo térmico-mecânico de produção de LCC. Fonte: CARIOCA, 2007.

IV.2.2 Análise das exportações de ACC e LCC

No Brasil, a castanha de caju e o LCC são produtos de exportação. Analisando as exportações do Nordeste e, em especial, do Ceará, verifica-se que a castanha foi responsável, no período de janeiro a junho de 2012, por 14,4% do total (em US\$ FOB) exportado pelo estado, enquanto o LCC representou 1%, como mostrado na Tabela IV.3.

Tabela IV.3 Exportações dos principais produtos do Ceará, com participação relativa em US\$ FOB. Fonte: ADECE

Exportações Totais Cearenses - 2012 e 2011 (US\$ FOB)								
Produtos	2010 Jan-dez	2011 Jan-dez	2012		Exportações 2011 (jan - jun)	Participação 2011 (%)	Participação 2012 (%)	Variação 2012/11 (%)
			jan - jun	Participação 2012 (%)				
1 Calçados	403.466.381	365.963.180	165.913.119	27,0%	175.809.723	28,8%	-5,6%	
2 Couros e peles	165.874.620	185.746.047	103.003.270	16,8%	89.302.024	14,6%	15,3%	
3 Castanha de Caju	182.015.701	176.049.720	88.305.262	14,4%	96.700.031	15,8%	-8,7%	
4 Fruticultura ⁽¹⁾	99.162.867	102.503.913	33.600.223	5,5%	27.222.687	4,5%	23,4%	
5 Têxteis	70.676.802	86.936.354	31.614.467	5,1%	44.263.111	7,3%	-28,6%	
6 Combustíveis minerais	2.384.690	83.435.347	13.583.888	2,2%	0	0,0%		
7 Cera de Carnaúba	43.629.881	58.215.910	42.228.812	6,9%	29.260.493	4,8%	44,3%	
8 Lagosta	60.195.313	50.109.672	6.728.043	1,1%	9.488.912	1,6%	-29,1%	
9 Sucos de Frutas	29.598.539	39.875.979	23.592.219	3,8%	19.117.769	3,1%	23,4%	
10 Extrato Vegetal (LCC) ⁽²⁾	8.678.775	13.834.155	5.987.364	1,0%	5.196.357	0,9%	15,2%	
11 Mel natural	9.721.535	12.778.933	5.001.483	0,8%	4.236.333	0,7%	18,1%	
12 Máq. e equip. mecânicos	11.602.406	12.548.391	4.773.194	0,8%	4.976.174	0,8%	-4,1%	
13 Confecções	8.319.945	11.260.310	4.642.261	0,8%	4.812.640	0,8%	-3,5%	
14 Rochas Ornamentais	11.299.670	11.712.991	7.008.365	1,1%	5.159.804	0,8%	35,8%	
15 Máq. e equip. elétricos	14.286.687	9.306.871	3.622.954	0,6%	8.883.885	1,5%	-59,2%	
16 Flores/Prod.Floricultura	3.290.644	5.000.846	227.377	0,0%	701.820	0,1%	-67,6%	
17 Móveis	1.760.810	1.779.260	821.652	0,1%	1.278.666	0,2%	-35,7%	
Demais setores	143.533.285	176.237.880	73.911.007	12,0%	83.961.989	13,8%	-12,0%	
Total Exportado pelo Estado	1.269.498.551	1.403.295.759	614.564.960	100,0%	610.372.418	100,0%	0,7%	

Fonte: Secex/MDIC. Elaboração: ADECE
 Observação:
 (1) Frutas frescas e elaboradas, constantes no Capítulo 08 (NCM), exceto castanhas, amêndoas, avelãs, nozes e frutas rijas.
 (2) L.C.C - Líquido da Castanha de Caju

O gráfico da Figura IV.7 mostra o destino das exportações de castanha do estado do Ceará:

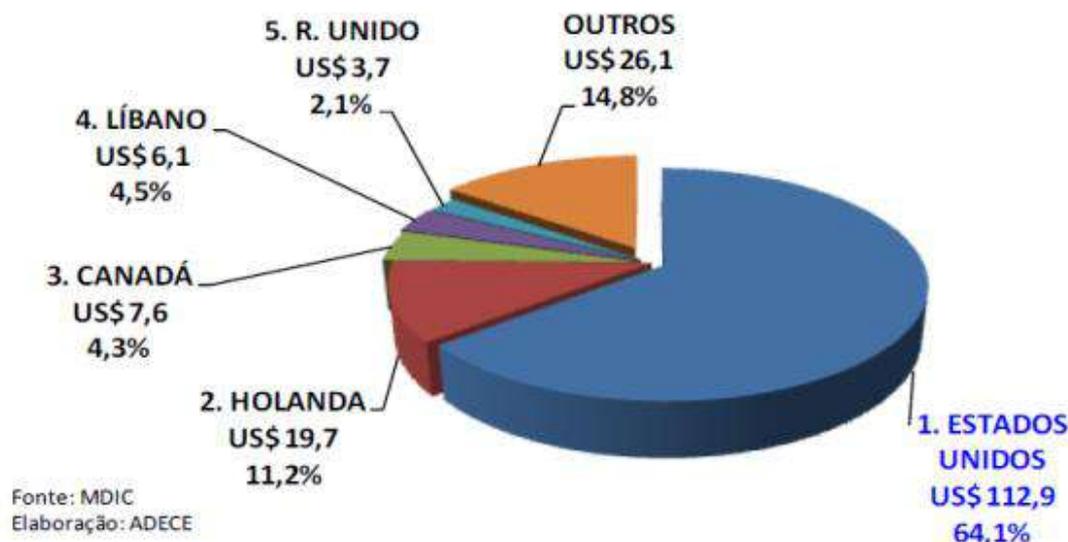


Figura IV.7 Destino das exportações de ACC do Ceará, em 2011. Fonte: ADECE,2012.

A distribuição das exportações de castanha por estado é mostrada no gráfico da Figura IV.8:

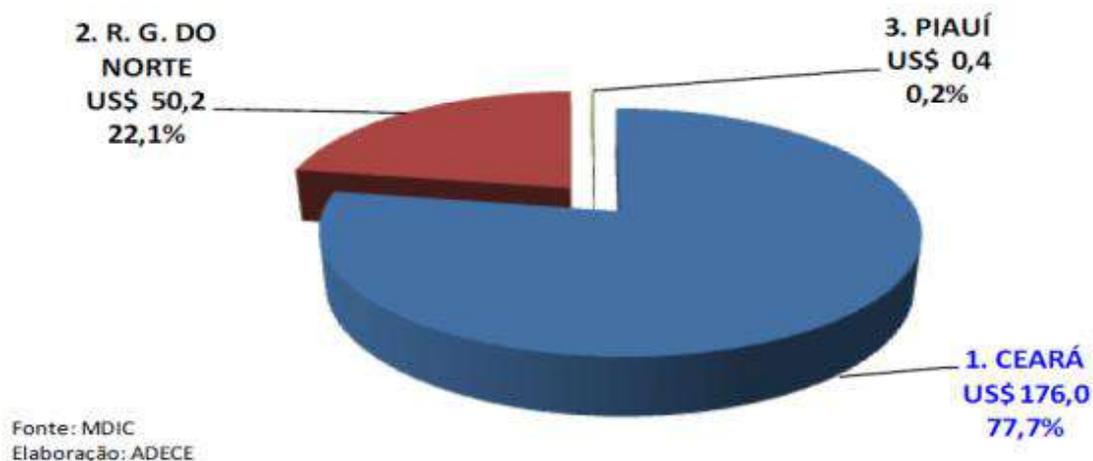


Figura IV.8 Distribuição das exportações de ACC por estado, em 2011. Fonte: ADECE, 2012.

Em relação ao LCC propriamente dito, as quantidades exportadas, em US\$ FOB e kg, por estados e totais, são mostradas na Tabela IV.4:

Tabela IV.4 Exportações de LCC em 2011. Fonte: Aliceweb.

Exportações de LCC 2011		
Região	US\$ FOB	Peso líquido (kg)
Ceará	13,834,155	16,585,454
Rio Grande do Norte	1,202,710	1,434,615
Piauí	0	0
Outros Estados	17,298,000	1,049,841
Nordeste	15,036,865	18,020,069
Brasil	32,334,865	19,069,910

IV.3 Cardanol

O cardanol é uma mistura de 3-n-pentadecilfenol, 3-(n-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(n-pentadeca-8,11-dienil) fenol, 3-(n-pentadeca-8,11,14-trienil) fenol, sendo o composto mono-olefínico o presente em maior concentração (LI, MELE e VASAPOLLO, 2008).

O cardanol é o principal componente do LCC técnico, devido à descarboxilação do ácido anacárdico pelas altas temperaturas do processo de obtenção utilizado no Brasil, o que é um motivo para que este seja o componente mais estudado e mais promissor do LCC.

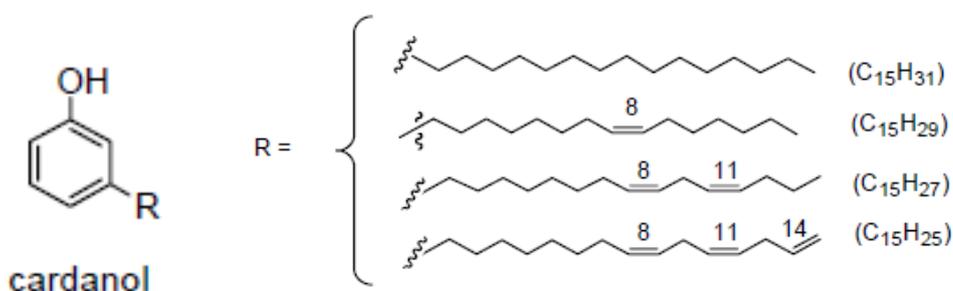


Figura IV.9 Representação da estrutura dos componentes do cardanol. Fonte: VASAPOLLO, MELE e DEL SOLE, 2011.

A molécula do cardanol apresenta características físicas e físico-químicas muito peculiares, permitindo inúmeras funcionalizações e concedendo características específicas a seus derivados, como capacidade antioxidante e resistência à chama (MAZZETTO, 2009). A Figura IV.10 mostra os sítios reacionais da molécula do cardanol.

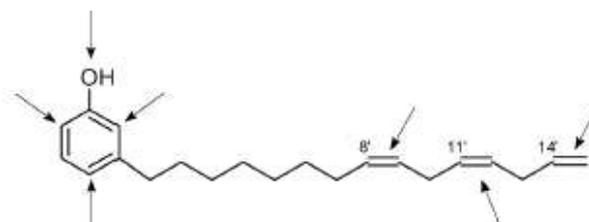


Figura IV.10 Principais sítios reacionais da molécula do cardanol. Fonte: MAZZETTO, 2009.

“O cardanol não possui cheiro agressivo, apresenta baixa volatilização e ponto de ebulição mais alto que os demais compostos fenólicos derivados do petróleo, favorecendo assim a saúde de quem o manuseia e a do meio ambiente” (MAZZETO, 2009). Desta forma, torna-se interessante do ponto de vista da Química Verde, não só por ser de origem renovável, como também por ser menos agressivo.

A não-toxicidade e a biodegradabilidade do cardanol foram comprovadas de acordo com testes padronizados por instituições internacionais, tais como a OECD, *Organization for Economic Co-operation and Development* (CARIOCA, 2008; MAZZETTO, 2009). Já o cardol e o 2-metilcardanol são considerados tóxicos (CARIOCA, 2008). Desta forma, o cardanol, após um processo de separação dos demais componentes do LCC, pode ser empregado no setor da química fina, dando origem a produtos finais de alto valor agregado, como aditivos, fármacos, pesticidas e surfactantes (MAZZETTO, 2009). O cardanol tem sido usado em tintas e vernizes, resinas de fenol-formaldeído, entre outras aplicações (SCORZZA et al., 2009). A síntese de novos derivados do cardanol é uma forma de se desenvolverem as aplicações industriais do LCC. Alquilação, acilação, tionação, nitração, halogenação e um grande número de outras transformações químicas têm sido avaliadas a fim de funcionalizar seletivamente o cardanol (MAZZETTO, 2009). A Figura IV.11 mostra alguns produtos que podem ser obtidos a partir do cardanol.

Devido à sua estrutura, o cardanol e o ácido anacárdico são bons candidatos para o preparo de surfactantes verdes, como cardanol sulfonatos, cardanol etoxilatos e polímeros de cardanol-formaldeído etoxilatos (SCORZZA et al., 2009).

Neste estudo, dar-se-á destaque aos surfactantes derivados do LCC e do cardanol, como uma das possibilidades de aproveitamento dessa molécula de grande potencial como matéria-prima para a Química Fina.



Figura IV.11 Possíveis produtos obtidos a partir do cardanol. Fonte: CARIOCA, 2007.

Capítulo V. SURFACTANTES VERDES

Nos últimos anos, vem aumentando a preocupação relacionadas às questões ecológicas e de saúde pública, causados pela crescente utilização de detergentes sintéticos. A utilização desses produtos tem sido relacionada a problemas ambientais, principalmente em relação aos organismos aquáticos, o que pode, conseqüentemente, afetar a saúde humana. Além disso, muitos surfactantes são prejudiciais ao meio ambiente por apresentarem baixa biodegradabilidade e alta toxicidade.

Devido à importância que os surfactantes possuem para a indústria e à crescente preocupação com o meio ambiente, têm sido estudadas alternativas menos agressivas, bem como de maior biodegradabilidade em relação aos convencionais.

V.1 Exemplos da literatura

Foram reportadas, nos últimos anos, as sínteses de alguns surfactantes verdes produzidos a partir do cardanol, utilizando diversos processos e com potencial para substituir alguns dos conhecidos surfactantes comerciais, como o nonilfenol polietoxilado e o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (**DBS**).

Tyman (2003) reporta a síntese do cardanol polietoxilado (Figura V.1), de detergência similar ao nonilfenol polietoxilado comercial e biodegradabilidade superior. Esse estudo serviu de base para os posteriores estudos de comparação da surfactância e biodegradabilidade entre tais surfactantes verdes e os surfactantes polietoxilados comerciais derivados do nonilfenol petroquímico.

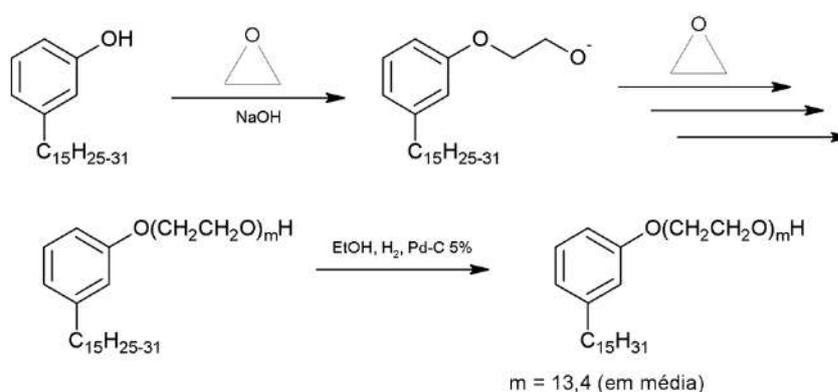


Figura V.1 Síntese do surfactante cardanol polietoxilado por Tyman. Fonte: MAZZETTO, 2009.

Peungjitton e colaboradores (2008) sintetizaram e analisaram as características físico-químicas de um surfactante sulfonado derivado do cardanol (Figura V.2) e o compararam com o surfactante comercial dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), que não é mais usado, devido à sua baixa biodegradabilidade. Resultados de CMC (concentração micelar crítica), tensão superficial e detergência, mostraram que o cardanol sulfonato de sódio (CDS) apresenta características e desempenho semelhantes ao DBS, podendo ser uma alternativa comercial a este (MAZZETTO, 2009).

Considerando que surfactantes verdes devam ser semelhantes aos convencionais não necessariamente quanto à estrutura química, mas quanto ao desempenho, pode-se dizer que esse surfactante de cardanol sulfonado poderia ser um substituto também para o LAS, que é o mais usado hoje em dia, por ser mais biodegradável que o DBS.

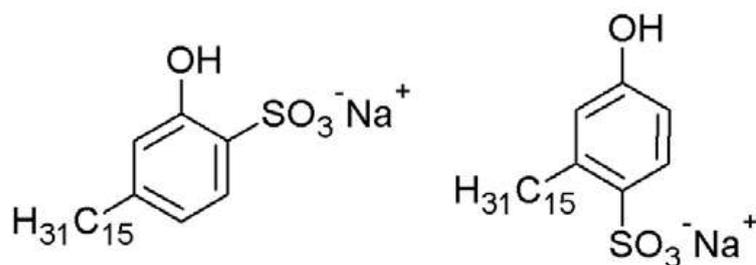


Figura V.2 Surfactantes sulfonados sintetizados por Peungjitton e colaboradores. Fonte: MAZZETTO, 2009.

Dantas et al. (2003 apud MAZZETTO, 2009) reportaram a síntese do 2,4-dissulfonato de sódio do 5-n-pentadecilfenol, estudando suas propriedades.

Scorzza et al. (2010) produziram derivados através de carboxilação do cardanol e ácido anacárdico, testando-o como surfactantes aniônicos, com resultados positivos, como habilidade na redução das tensões superficiais.

Kattimuttathu et al (2012) estudaram a síntese e propriedades de micelação de surfactantes aniônicos reativos* (*surfmers*) derivados do cardanol hidrogenado. Os surfactantes sintetizados foram comparados com o dodecil sulfonato de sódio não-reativo padrão.

*Surfactantes reativos são surfactantes polimerizáveis que podem ser utilizados em polimerizações em emulsão, a fim de minimizar os efeitos indesejáveis causados pela mobilidade dos surfactantes convencionais, como a migração desses compostos.

Capítulo VI. ESTUDO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA EM DOCUMENTOS DE PATENTES

Estudos de prospecção tecnológica têm por objetivo antecipar e entender as potencialidades, evolução, características e efeitos das mudanças tecnológicas (COATES et al., adaptado por COELHO, G., 2001). É um modo de pensar o futuro baseado no monitoramento e análise de um assunto de determinado interesse.

Um dos métodos de prospecção se utiliza da análise de documentos de patentes, uma vez que 80% da tecnologia é divulgada exclusivamente por elas. Uma patente é um título de propriedade temporário outorgado pelo Estado, por força de lei, ao inventor/autor ou pessoas cujos direitos derivem do mesmo, para que esta ou estas excluam terceiros, sem sua prévia autorização, de atos relativos à matéria protegida, tais como fabricação, comercialização, importação, uso, venda etc. Em contrapartida, a patente deve descrever de forma clara, detalhada e suficiente a matéria protegida, de forma que essas informações possam ser acessadas pelo público. No Brasil, uma patente de invenção tem validade de 20 anos a partir da data de depósito. Após esse tempo, ela é de domínio público, podendo ser explorada livremente. Para ser patenteável, um processo ou produto precisa atender a três requisitos: ser novidade, ser resultante de atividade inventiva e ter aplicação industrial.

O estudo de prospecção tecnológica em documentos de patentes parte do pressuposto de que, quanto maior o interesse por novas tecnologias, mais intensa será a atividade de P&D e, conseqüentemente, maior será o número de depósitos de patentes. Sendo assim, presume-se ser possível identificar novas tecnologias pela análise de pedidos de patente em determinados campos tecnológicos. O número das patentes concedido a uma determinada empresa ou país reflete seu vigor tecnológico (ALENCAR, 2008). A Figura VI.1 ilustra o modelo de produção do conhecimento desenvolvido por Griliches (1990), o qual esquematiza justamente a relação entre a pesquisa, o aumento do conhecimento com valor econômico e o número de patentes.

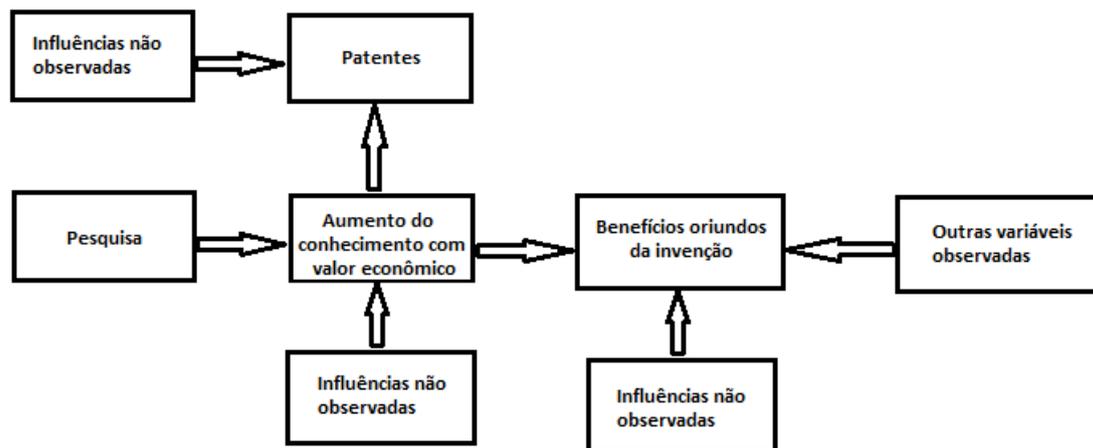


Figura VI.1 Modelo de Produção do Conhecimento. Fonte: ANDREASSI, 1998 (adaptado de Griliches, 1990).

Foram utilizadas, neste estudo, as seguintes bases de patentes:

i. Bases Gratuitas:

- USPTO – United States Patent and Trademark Office:

Base do Escritório Americano de patentes, que disponibiliza duas bases de texto completo: patentes depositadas e patentes concedidas nos Estados Unidos. A base de patentes depositadas inclui documentos a partir de 2001, a de patentes concedidas, documentos com texto completo de 1976 até o presente (e textos digitalizados a partir de 1790).

Essa base de patentes utiliza truncagem de termos utilizando o símbolo “\$” e operadores lógicos “AND”, “NOT” e “AND NOT”.

- Espacenet, da EPO – European Patent Office:

Essa base fornece acesso a mais de 70 milhões de documentos de patente, contendo informações sobre invenções de 1836 até os dias de hoje. Acesso a dados bibliográficos de documentos do escritório europeu e de mais de 90 países.

Possui muitos documentos completos, em formato PDF, e aceita truncagem (*, para um número ilimitado de caracteres; “?”, para “0” ou “1” caracter; e “#”, para somente um caractere) e operadores lógicos (and, or e not).

- Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI):

Contém as patentes depositadas no Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil. Contém dados bibliográficos dos pedidos de patente depositados e publicados. Para o período entre agosto de 1982 e julho de 1992, o acervo está incompleto. A base está completa para os pedidos publicados a partir de 1º de agosto de 1992. Os pedidos publicados a partir de 1º de agosto de 2006 encontram-se disponíveis em texto integral.

Também aceita o operador de truncamento “*” e operadores lógicos “AND”, “OR” e “AND NOT”.

ii. *Derwent Innovations Index*

Derwent Innovations Index é uma poderosa ferramenta de pesquisa de patentes que combina *Derwent World Patents Index*®, *Patents Citation Index TM* e *Chemistry Resource*, um banco de dados da estrutura química que pode ser usado para localizar patentes contendo informações químicas.

Essa base é atualizada semanalmente e contém mais de 16 milhões de invenções práticas, desde 1963 até os dias de hoje. As informações de patente são coletadas com 41 autoridades emissoras de patente em todo o mundo e são classificadas em três categorias ou seções: Química, Engenharia e Elétrico e Eletrônico.

A pesquisa pode ser feita por: tópico, título, inventor, número da patente, Código IPC (Classificação Internacional de Patente), Código de Classe da *Derwent*, Código Manual da *Derwent*, Número de Acesso Primário da *Derwent* e depositante (nome ou Código do depositante na *Derwent*).

Todas as palavras digitadas são pesquisadas e podem ou não estar juntas nos resultados encontrados. Para localizar a frase exata, ela deve ser colocada entre aspas. Existem também os operadores de pesquisa “AND”, “OR”, “NOT” e “SAME” (mesma frase) para criar instruções de pesquisa lógicas. Aceita truncamento para recuperar plurais e grafias variantes: “*” é utilizado para substituir de zero a muitos caracteres, “?” é utilizado para substituir um caractere e “\$” é utilizado para zero ou um caractere.

VI.1. Metodologia

VI.1.1 Busca em documentos de patentes

Para o presente estudo, foram utilizados dois sistemas de bases. O primeiro consistiu na busca nas três bases de patentes gratuitas e de livre acesso conhecidas, e o segundo consistiu na busca em uma única base, a *Derwent Innovations Index*.

i) Bases Gratuitas

Foi realizada a busca por patentes nas bases USPTO, Espacenet e do INPI, utilizando-se as palavras-chave “cardanol”, “líquido casca castanha caju”, “cardanol *surfactant**”, “líquido casca castanha caju *surfactante**”, “*surfactante* verde**”, ou suas respectivas traduções para o inglês. Nas três bases, a busca pelas palavras-chave foi feita no título ou resumo da patente. O resultado dessa busca é mostrado na Tabela VI.1:

Tabela VI.1 Número de patentes por palavra-chave. Fonte: Bases INPI, Espacenet e USPTO, 2013.

Palavra-chave	INPI	Espacenet	USPTO
cardanol	13	345	22
<i>cashew nut shell liquid</i>	22	307	30
<i>cardanol surfactant*</i>	0	16	0
<i>cashew nut shell liquid surfactant*</i>	0	5	0
tensoativo* e cardanol	0	–	–
tensoativo* <i>and líquido and casca and castanha and caju</i>	1	–	–
<i>CNSL surfactant*</i>	0	2	0

ii) *Derwent Innovations Index*

Nesta base, a busca foi feita por tópico e optou-se por usar as palavras chave que trouxeram os resultados mais significativos na primeira metodologia: “cardanol *surfactant**”, “*cashew nut shell liquid surfactant**” e “*CNSL surfactant**”. Além dessas, também foi usada a palavra-chave “3 *pentadecylphenol surfactant**”, que usa a nomenclatura da molécula conhecida como cardanol.

A *Derwent* permite fazer uma nova busca dentro dos resultados obtidos em uma busca anterior, ou seja, é possível filtrar os resultados. Desta forma, o procedimento adotado na busca foi o seguinte:

1. Optou-se pela busca simples, por tópico;
2. Buscou-se, primeiramente, somente por “cardanol”, por exemplo, obtendo-se um número elevado de patentes;
3. Filtrou-se, então, o resultado obtido, fazendo uma nova busca dentre as patentes que tratavam de cardanol, adicionando a palavra “*surfactant**”, a fim de obter as patentes que tratavam do tema de interesse;
4. O mesmo procedimento foi adotado para as palavras-chave “*cashew nut shell liquid surfactant**”, “*CNSLsurfactant**” e “*3 pentadecylphenol surfactant**”.

Os resultados dessas buscas encontram-se na Tabela VI.2:

Tabela VI.2 Número de patentes por palavra-chave. Fonte: Derwent Innovations Index, 2013.

Palavra-chave	Número de Patentes
cardanol	313
cardanol <i>surfactant*</i>	21
<i>cashew nut shell liquid</i>	187
<i>cashew nut shell liquid surfactant*</i>	7
CNSL	77
<i>CNSLsurfactant*</i>	4
<i>3 pentadecylphenol</i>	29
<i>3 pentadecylphenol surfactant*</i>	4

VI.1.2 Tratamento dos dados e análise macro

As patentes obtidas nas buscas, nos dois sistemas de bases utilizados, formam um conjunto de dados que foi, então, analisado. Nem todas as patentes que a busca forneceu tratavam exatamente do assunto de interesse. As repetições foram excluídas, pois um mesmo documento de patente pode aparecer em diferentes buscas. Foram consideradas, neste trabalho, as patentes que tratavam da síntese ou utilização de surfactantes oriundos do LCC, em especial, do cardanol.

Feito esse tratamento, foi realizada uma análise macro, que consiste na análise da evolução histórica das patentes, além da análise geográfica, ou seja, a distribuição das patentes por países, e a análise da distribuição destas por tipo de depositante (pessoa física, empresas, universidades, centros de pesquisa ou institutos).

Para avaliar o crescimento do número de patentes ao longo do tempo, é recomendado utilizar o ano de depósito das patentes (WILSON, 1987; CHAN et al., 2001; MARINOVA AND MCALEER, 2002B apud ALENCAR, 2008). Este é o indicador mais preciso para medir a atividade de patenteamento, pois oferece uma visão levemente mais acurada de quando a pesquisa ocorreu. Além disso, elimina as diferenças do tempo de publicação entre os escritórios de patentes dos diferentes países (ALENCAR, 2008). Utilizou-se, neste trabalho, a data do primeiro depósito no país de origem da patente, ou seja, a data de prioridade.

A análise geográfica identifica os principais países que estão participando ativamente no desenvolvimento da tecnologia em estudo. Para tal, utiliza-se o país de primeiro depósito da patente que, em geral, é o detentor da tecnologia (ALENCAR, 2008). O país de primeiro depósito da patente é, geralmente, o país de origem, e o pedido nele depositado é chamado de Pedido Prioritário.

VI.2 Resultados da análise macro e discussão

i) Bases Gratuitas

Das patentes apresentadas na Tabela VI.1, apenas 24 foram selecionadas inicialmente, por serem consideradas mais significativas para o trabalho. Dessas 24 patentes, 23 foram encontradas na Espacenet: 16 resultantes da busca por “cardanol

*surfactant**”; 5 da busca por “*cashew nut shell liquid surfactant**”; e 2 da busca por “*CNSL surfactant**”. Uma única patente selecionada foi obtida na base do INPI, com as palavras “*tensoativo* and líquido and casca and castanha and caju*”.

Da análise dessas patentes, foi possível identificar quais tratavam, de fato, da síntese ou utilização de surfactantes verdes oriundos do LCC ou, mais especificamente, do cardanol. Excluindo-se aquelas que não tratavam do assunto de interesse e as repetições, o universo dos resultados se reduziu a 15 patentes (incluindo patentes que usam o ácido anacárdico na produção de surfactantes).

Foi feita a análise da evolução histórica dessas 15 patentes e os resultados são mostrados na Figura VI.2:

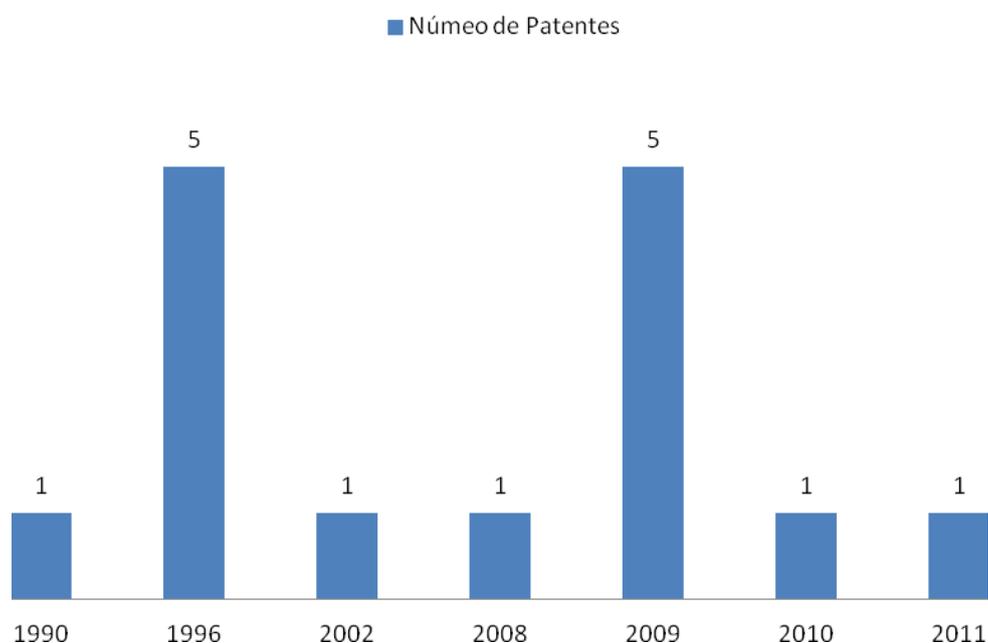


Figura VI.2 Série Histórica de Patentes de Surfactantes de LCC. Fonte: Elaboração própria, 2013.

Na Figura VI.3 são mostrados os gráficos com os resultados da análise geográfica e dos tipos de depositante das patentes:

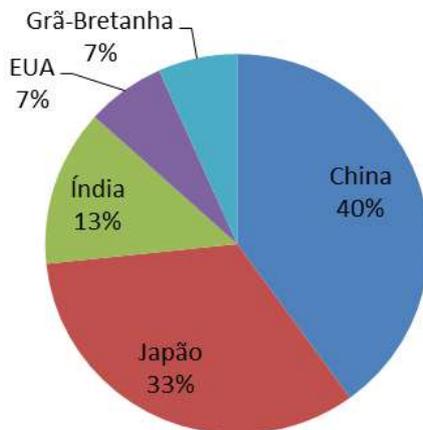


Figura VI.3 Distribuição das Patentes de Surfactantes de LCC por Países. Fonte: Elaboração própria, 2013.

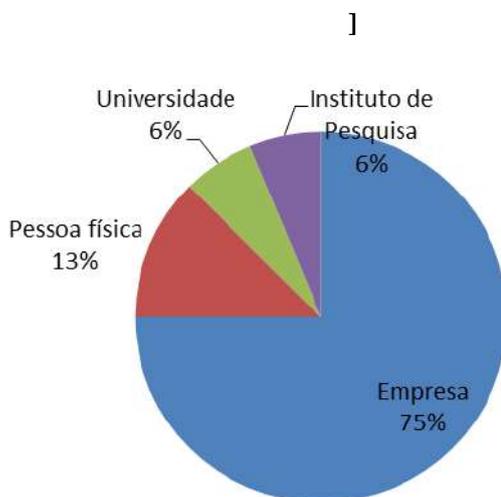


Figura VI.4 Tipos de Depositantes das Patentes de Surfactantes de LCC. Fonte: Elaboração própria, 2013.

ii) *Derwent Innovations Index*

Foram analisadas 36 patentes resultantes das buscas utilizando as palavras-chave “cardanol surfactant*”, “cashew nut shell liquid surfactant*”, “CSNLsurfactant*” e 3

*pentadecylphenol surfactant**²⁷. Dessas 36 patentes, 13 tratavam da síntese ou utilização de surfactantes oriundos do LCC.

A análise macro fornece os seguintes resultados, apresentados nas Figuras VI.5, VI.6 e VI.7.

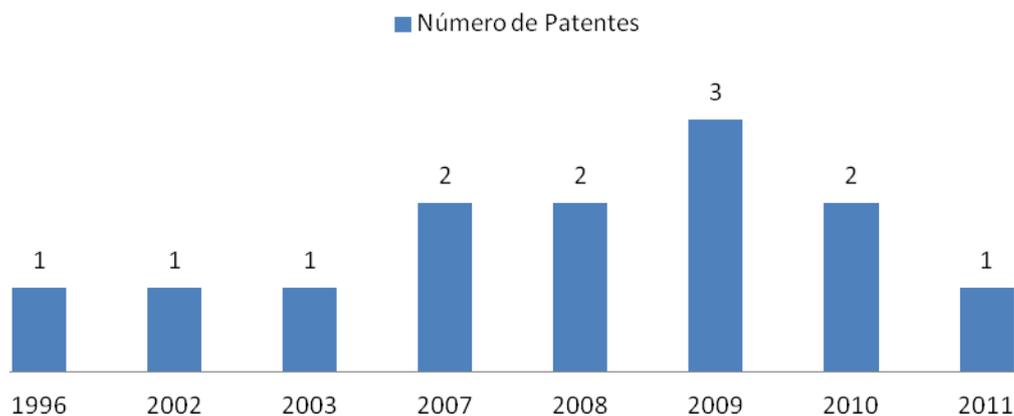


Figura VI.5 Série Histórica de Patentes de Surfactantes de LCC. Fonte: Elaboração própria, 2013.

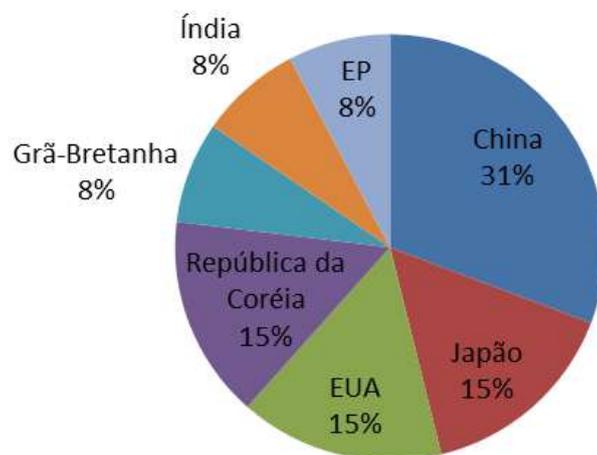


Figura VI.6 Distribuição das Patentes de Surfactantes de LCC por Países. Fonte: Elaboração própria, 2013.

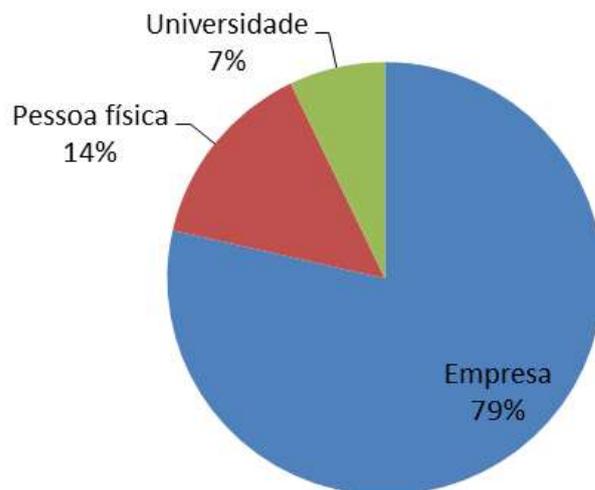


Figura VI.7 Tipos de Depositantes das Patentes de Surfactantes de LCC. Fonte: Elaboração própria, 2013.

Comparando-se os resultados obtidos nos dois conjuntos de bases, na base *Derwent* foram encontradas 7 patentes de grande relevância, que não apareceram como resultado das buscas nas bases gratuitas. Em contrapartida, não apareceram nos resultados da *Derwent* 8 patentes que compõem o resultado das bases gratuitas. Porém, notou-se que tais patentes são, na maioria, documentos com mesmo depositante, data e país de prioridade, e que têm muita semelhança uns com os outros.

Desta forma, a hipótese de que a base *Derwent* traria os mesmos resultados que as bases gratuitas foi descartada. As diferenças entre os resultados pode ser explicada pela diferença entre os tipos de pesquisa utilizados: a *Derwent* não trabalha com busca no “título ou resumo”, mas com busca por “tópico”.

Unindo-se os resultados obtidos nos dois conjuntos de bases e excluindo-se as repetições, chegou-se a um total de 22 patentes, que foram analisadas em conjunto (Figuras VI.8, VI.9 e VI.10):

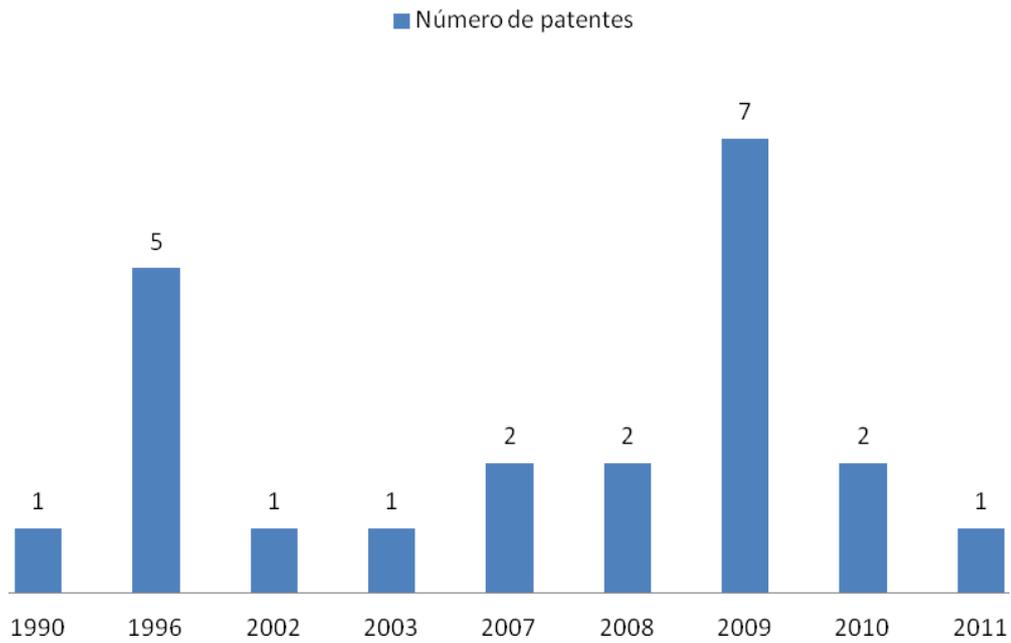


Figura VI.8 Série Histórica de Patentes de Surfactantes de LCC.Fonte: Elaboração própria, 2013.

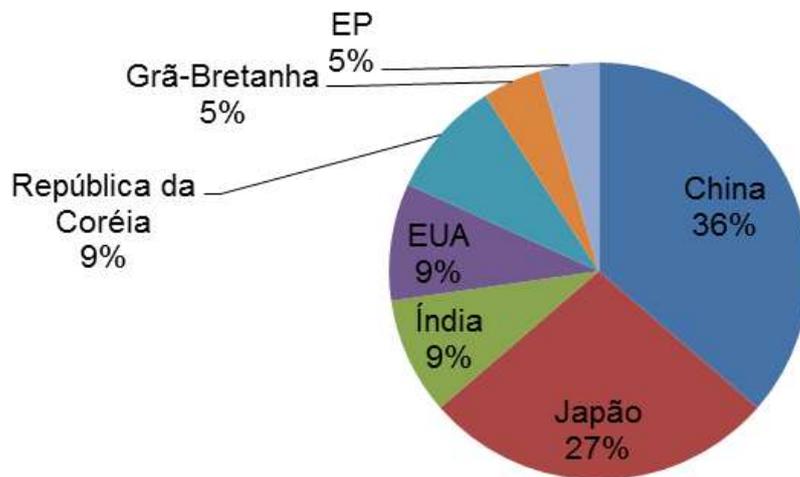


Figura VI.9 Distribuição das Patentes de Surfactantes de LCC. Fonte: Elaboração própria, 2013.



Figura VI.10 Tipos de Depositantes das Patentes de Surfactantes de LCC. Fonte: Elaboração própria, 2013.

Analisando a série histórica das patentes, nota-se que os anos de 1996 e 2009 são os mais expressivos em número, porém, analisando cada uma dessas patentes, foi verificado que, no caso das 5 patentes concedidas em 1996, todas pertencem à mesma empresa, tendo os mesmos inventores e país de prioridade (Japão). Essas patentes diferem muito pouco uma das outras, sendo assim, esse número relativamente elevado de patentes nesse ano é rico quantitativamente, mas não qualitativamente, já que mostra que, em 1996, apenas um país (Japão) teve patentes concedidas na área de surfactantes de LCC e a tecnologia utilizada foi a mesma, com diferentes aplicações, o que gerou diferentes patentes.

Em 2009, todas as patentes são da China, porém estão divididas entre quatro empresas e tratam de diferentes tecnologias de produção e de diferentes tipos de surfactantes oriundos do cardanol.

Em relação à análise da distribuição por países, tem-se a China na liderança e o Japão em segundo lugar em termos de número de patentes. Como citado anteriormente, em termos qualitativos, o Japão não é tão expressivo quanto a China, devido à elevada semelhança entre as publicações. Das 6 patentes, 5 são bastante semelhantes.

Índia, EUA e República da Coreia aparecem em terceiro lugar, todos com duas patentes. Porém, no caso de uma das patentes da República da Coreia, o surfactante de

cardanol é utilizado na composição de um produto, não sendo dada muita ênfase a este, que aparece como um dos detalhes da patente. A única patente pertencente à Grã-Bretanha é também a única que tem como depositante exclusivamente uma pessoa física: John Henry Paul Tyman, um dos mais citados pesquisadores na área.

Quanto aos tipos de depositantes, a grande maioria são empresas, havendo apenas uma patente depositada por uma universidade (*Univ. Northeast Petroleum, China*), uma depositada por pessoa física (Tyman), uma por instituto de pesquisa (*Council of Scientific and Industrial Research, Índia*) e outra cujos depositantes são os próprios inventores e uma empresa.

VI.3 Análise do conteúdo patentes e discussão

As patentes foram analisadas quanto à área, sendo subdivididas entre patentes de “síntese” ou de “aplicação”. No caso das patentes de síntese, a matéria protegida era justamente o processo de obtenção (síntese) do próprio surfactante de cardanol. No caso das patentes classificadas como de aplicação, a matéria protegida era, por exemplo, algum produto, que levava o surfactante de cardanol em sua composição. O gráfico da Figura VI.11 mostra a proporção de patentes de síntese e de aplicação encontradas na busca.

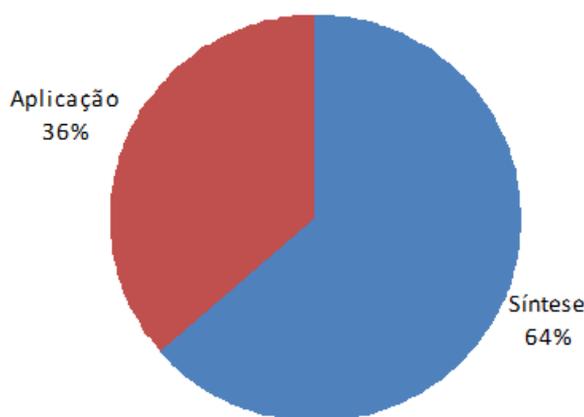


Figura VI.11 Classificação das patentes por área. Fonte: Elaboração própria, 2013.

Dentre as patentes classificadas como aplicação, foi verificado que os surfactantes de cardanol estavam sendo aplicados nos seguintes processos/produtos:

- Cimentação;
- Processamento de fibra de polipropileno;
- Composição de agroquímico;
- Composição de shampoo;
- Composição de detergentes.

Dentre as patentes classificadas como síntese, foi verificado que os surfactantes de cardanol eram sintetizados, a fim de terem aplicações nas seguintes áreas:

- Reservatórios de petróleo;
- Preparação de polímeros de emulsão, úteis nas indústrias de papel, tintas, materiais de construção etc;
- Detergentes, cosméticos, agroquímicos, fibras e plásticos;
- Fluidos lubrificantes, dispersões, tintas, revestimentos, vernizes;
- Mistura de água e combustível;
- Aplicações industriais em geral.

Foi feita também uma análise para se mapear quais eram os principais derivados do cardanol usados como surfactantes, ou seja, qual modificação química foi efetuada na molécula de cardanol a fim de que o produto assim obtido pudesse ser usado como surfactante (etoxilação, sulfonação etc). Os resultados são mostrados na Figura VI.12:



Figura VI.12 Classificação dos surfactantes por tipo de modificação. Fonte: Elaboração própria, 2013.

A Figura VI.12 mostra que a maior parte dos surfactantes de cardanol citados nas patentes é de cardanóis etoxilados e cardanóis sulfonados. Os sais de ácido anacárdico aparecem em 5 patentes, porém essas 5 patentes são as mesmas citadas anteriormente, cujo surfactante usado é o mesmo, mudando apenas a aplicação deste. Desta forma, os cardanóis etoxilados e os sulfonados aparecem como os principais derivados do cardanol utilizados como surfactantes.

Na Tabela VI.3, encontram-se as 22 patentes selecionadas para o estudo, com as respectivas empresas ou outros depositantes, país e data de prioridade e a classificação da área da patente, tais como, síntese de surfactante oriundo do LCC ou aplicação deste na composição de algum produto.

Tabela VI.3 Informações sobre as 22 patentes selecionadas. Fonte: Espacenet e Derwent Innovations Index, 2013.

Patente	Depositante	País de Prioridade	Data de Prioridade	Área
<i>A process for the preparation of polymeric sulphonates useful as surfactant from cashew nut shell liquid (CSNL) or</i>	<i>COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH</i>	Índia	22/03/1990	Síntese

<i>SURFACTANT</i>	<i>ASAHI CHEMICAL IND</i>	Japão	12/03/1996	Síntese
<i>CONDITIONING SHAMPOO COMPOSITION</i>	<i>ASAHI CHEMICAL IND</i>	Japão	12/07/1996	Aplicação
<i>DETERGENT COMPOSITION FOR SKIN AND HAIR</i>	<i>ASAHI CHEMICAL IND</i>	Japão	16/07/1996	Aplicação
<i>DETERGENT COMPOSITION FOR CLOTHES</i>	<i>ASAHI CHEMICAL IND</i>	Japão	18/07/1996	Aplicação
<i>DETERGENT COMPOSITION UNUSABLE FOR HUMAN</i>	<i>ASAHI CHEMICAL IND</i>	Japão	18/07/1996	Aplicação
<i>Surfactant composition including ethoxylate of CSNL</i>	Os próprios inventores e a <i>INDIAN OIL CORPORATION LIMITED</i>	Índia	27/08/2002	Síntese
<i>New ethoxylated phenolic compound useful in lubricating fluids, dispersions, inks, paints, coatings, metalworking fluids and lubricating and rolling oils</i>	<i>PALMER INT INC</i>	EUA	11/03/2003	Síntese
<i>Spreader useful for applying agrochemicals on crops, weeds, and insect pest, contains alkenyl phenol alkylene oxide adduct</i>	<i>TOHO CHEM IND CO LTD</i>	Japão	13/04/2007	Aplicação

<p><i>New polymerizable anionic surfactant based on chemically modified cardanol or cashew nutshell liquid, useful for preparing an emulsion polymer for pigmented coating composition useful in the manufacture of e.g. paper or paperboard, paints</i></p>	<p><i>CIBA HOLDING INC</i></p>	<p>Escritório Europeu de Patentes</p>	<p>25/04/2007</p>	<p>Síntese</p>
<p><i>Forming fine pattern on semiconductor involves forming block copolymer layer, transferring ridge-valley pattern of mold, self-assembling blocks to rearrange repeating units in layer by phase separation in valleys, and removing few blocks</i></p>	<p><i>SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD</i></p>	<p>República da Coréia</p>	<p>29/01/2008</p>	<p>Aplicação</p>
<p><i>Use of sodium or potassium salt of 3-pentadecylphenol or cardanol or cashew nut-shell liquid and their reaction with ethylene sulfate for obtaining surfactant materials</i></p>	<p><i>John Henry Paul Tyman</i></p>	<p>Grã-Bretanha</p>	<p>12/11/2008</p>	<p>Síntese</p>
<p><i>Novel sodium salt cardanol surfactant and preparation method thereof</i></p>	<p><i>SHANGHAI MEIDONG BIOMATERIALS CO LTD</i></p>	<p>China</p>	<p>31/05/2009</p>	<p>Síntese</p>

<i>Novel calcium salt cardanol surfactant and preparation method thereof</i>	<i>SHANGHAI MEIDONG BIOMATERIALS CO LTD</i>	China	31/05/2009	Síntese
<i>Novel sylvite cardanol surfactant and preparation method thereof</i>	<i>SHANGHAI MEIDONG BIOMATERIALS CO LTD</i>	China	31/05/2009	Síntese
<i>Cardanol polyoxyethylene ether and preparation method thereof</i>	<i>BINZHOU MEIDONG RESIN CO LTD</i>	China	09/07/2009	Síntese
<i>Pentadecyl phenol polyethenoxy ether strong biodegradable surfactant</i>	<i>BEIJING ORIENTAL CLEARSKY TECH</i>	China	10/08/2009	Síntese
<i>Preparation of 3-pentadecylphenol polyoxyethylene ether-type surfactant involves distilling decarboxylated cashew nut shell crude oil, obtaining raw material of unsaturated 3-pentadecylphenol, adding basic catalyst and reacting</i>	<i>CHANGSHU BIOLOGICAL MATERIAL TECHNOLOGYCO LTD</i>	China	10/08/2009	Síntese

<i>Preparing polyoxyethylene biodegradable surfactant comprises e.g. adding crude oil of cashew nut into reaction kettle, performing decarboxylation and distillation, adding an alkaline catalyst, heating, adding ethylene oxide and reacting</i>	CHANGSHU NAISU BIOLOGICAL MATERIAL TECHNOLOGYCO LTD	China	10/08/2009	Síntese
<i>Processing polypropylene fiber, by mixing cardanol and polyethylene oxide system surfactant, adding water of room temperature to mixture, adding antibiotic liquid of oil phase, and washing cardanol present in</i>	SAM GWANG DYEING CO LTD	República da Coreia	29/06/2010	Aplicação
<i>A cement composition containing a substituted ethoxylated phenol surfactant for use in an oil-contaminated well</i>	HALLIBURTON ENERGY SERV INC	EUA	27/07/2010	Aplicação
<i>Method for synthesizing saturated cardanol sulfonate surfactant for oil displacement</i>	UNIV NORTHEAST PETROLEUM	China	23/06/2011	Síntese

Capítulo VII. ANÁLISE DA INSERÇÃO DE SURFACTANTES VERDES DERIVADOS DO CARDANOL NA CADEIA PRODUTIVA DOS SURFACTANTES CONVENCIONAIS

Ao longo deste trabalho foi visto que há uma vasta gama de possibilidades de aproveitamento dos componentes do LCC como matéria-prima para produtos da Química Fina, o que seria mais lucrativo para o Brasil, visto que o país exporta LCC in natura, que é muito mais barato que os produtos que podem ser obtidos a partir deste. Entretanto, deve-se avaliar, primeiramente, como pode se dar o “esverdeamento” da cadeia produtiva de surfactantes petroquímicos no Brasil.

A Figura VII.1 mostra toda uma cadeia produtiva, partindo do LCC como matéria-prima, contendo os principais processos e produtos obtidos.

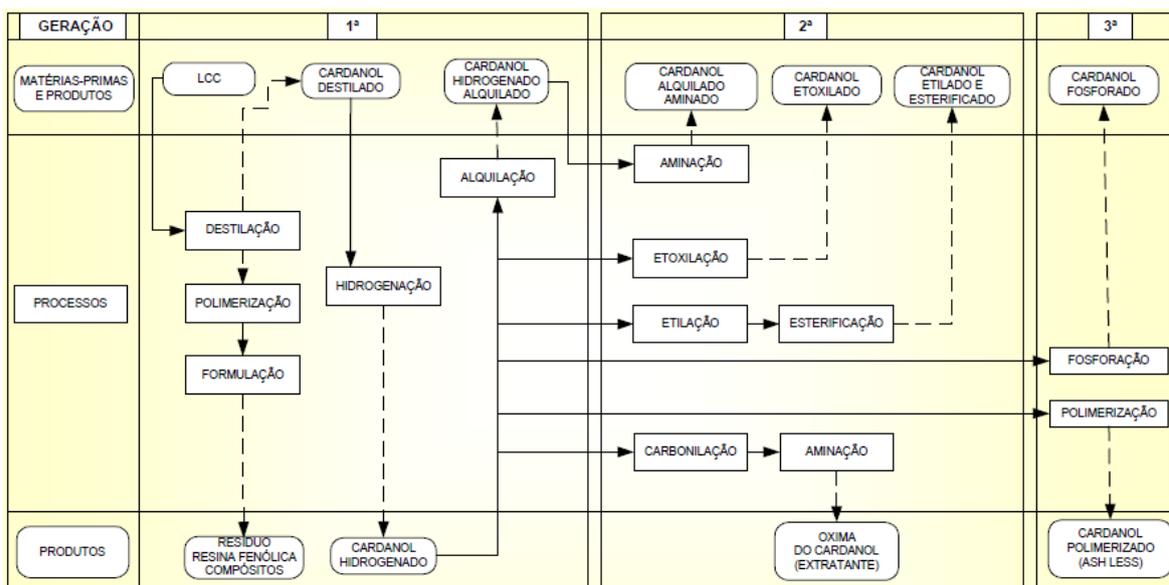


Figura VII.1 Cadeia produtiva do LCC. Fonte: CARIOCA, 2007.

Da Figura VII.1 podem-se destacar as etapas do processo de produção do cardanol etoxilado (substituto potencial ao nonilfenol etoxilado), que são mostradas no diagrama da Figura VII.2.

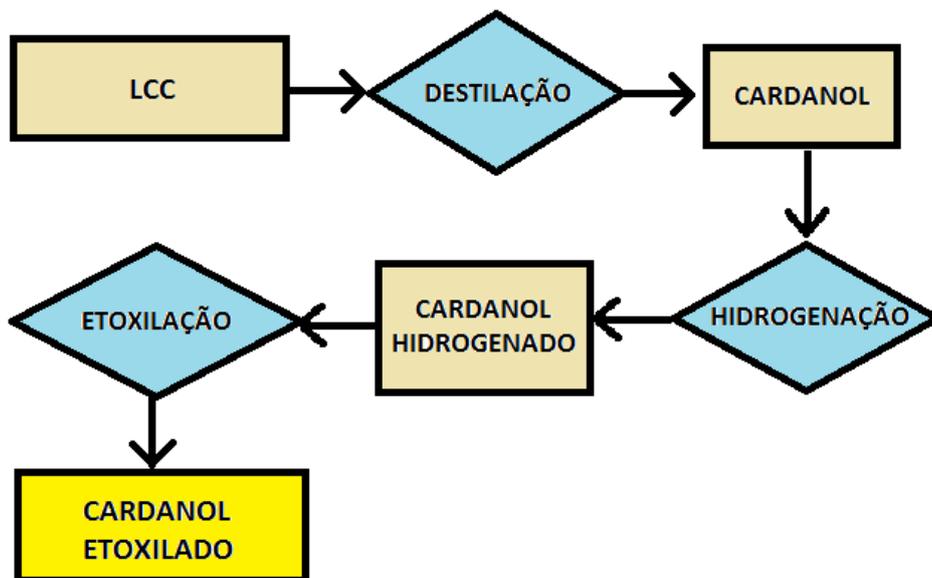


Figura VII.2 Etapas da produção do cardanol etoxilado a partir do LCC. Fonte: Elaboração própria.

O cardanol etoxilado pode substituir o tensoativo petroquímico nonilfenoletoxilado, cujas etapas de produção são esquematizadas no fluxograma da Figura VII.3. O fenol e o noneno são as matérias-primas petroquímicas desse processo.

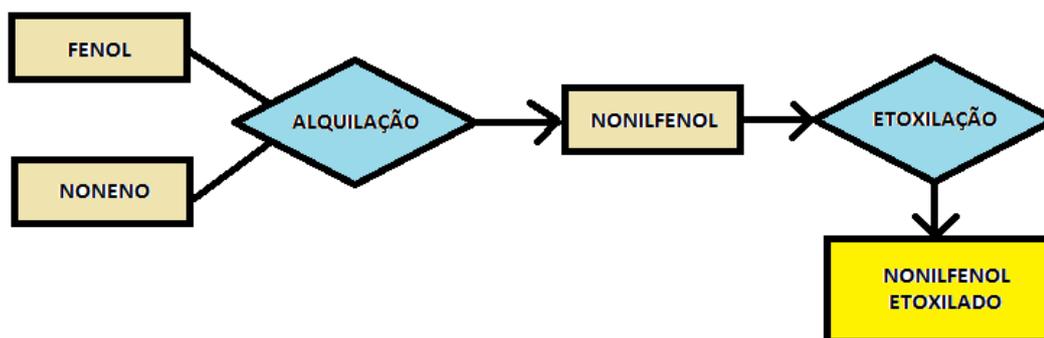


Figura VII.3 Etapas do processo de obtenção do nonilfenol etoxilado. Fonte: Elaboração própria.

Comparando-se os processos de produção do surfactante convencional com o verde, verifica-se que eles teriam em comum a etapa de etoxilação. Dessa forma, as plantas de nonilfenol etoxilado poderiam ser parcialmente utilizadas para a produção do

cardanol etoxilado. Entretanto, a etapa de alquilação presente no processo do nonilfenol seria substituída por uma etapa de hidrogenação do cardanol, caso o tensoativo a ser produzido partisse dessa matéria-prima.

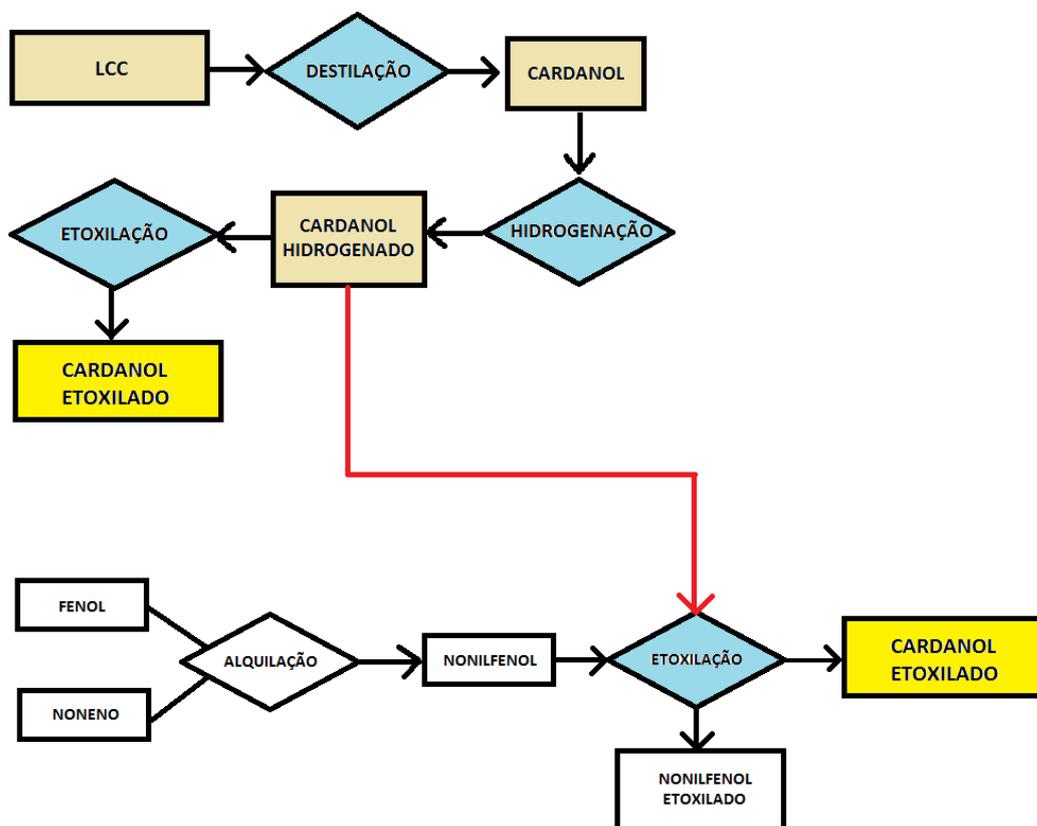


Figura VII.4 Processo de “esverdeamento” da cadeia produtiva de surfactantes etoxilados.

Fonte: Elaboração própria.

Quando se trata do LASNa, tem-se o cardanol hidrogenado entrando na etapa de sulfonação, como mostra a Figura VII.5. Neste caso, também, o processo convencional e o processo que utiliza a matéria prima renovável têm uma etapa em comum: a etapa de sulfonação. Da mesma forma que no caso do surfactante etoxilado, a etapa de alquilação do benzeno é substituída pela etapa de hidrogenação do cardanol. Segundo a Figura VII.5, a etapa de sulfonação tem como produto o LAS convencional ou o cardanol sulfonado, dependendo da matéria-prima utilizada.

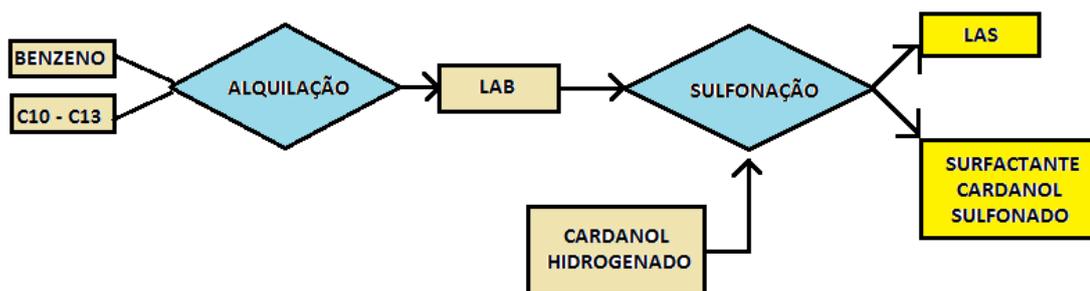


Figura VII.5 Etapas do processo de produção do LAS, com a possível inserção do cardanol hidrogenado na etapa de sulfonação. Fonte: Elaboração própria.

Outro ponto a ser observado é a destilação do LCC, que deve originar cardanol com pureza suficiente para ser utilizado como matéria-prima na síntese de compostos de alto valor agregado. Um dos processos de destilação que apresenta os melhores resultados em termos da qualidade do cardanol obtido é a chamada destilação em película cadente, a qual foi objeto da patente italiana Nº 12 458 A79 de propriedade da Oltremare (Bolonha-Itália). Esse processo, quando comparado à destilação do tipo batelada, apresenta menores teores de material polimerizado, pois utiliza um tempo de residência menor em relação ao destilador tipo batelada (CARIOCA, 2008).

Porém, o referido processo, que resulta em um produto contendo ainda até 3% de cardol e 2-metilcardol, ainda não é suficiente para gerar cardanol com a pureza necessária para ser utilizado em síntese química (CARIOCA, 2008). O cardol e o 2-metilcardol são considerados tóxicos, o que por si só vai contra os princípios da Química Verde. Além destes compostos, existe ainda uma certa quantidade de material polimerizado indesejável.

A separação do cardanol de elevado grau de pureza é tecnicamente possível de ser realizada através do uso de técnicas de destilação molecular e do uso de colunas cromatográficas (TYMAN, et al., 1996 *apud* CARIOCA, 2008). Entretanto, estes processos são de custo proibitivo para uso em escala industrial (CARIOCA, 2008).

Processos de separação do cardanol vêm sendo propostos e publicados na forma de patentes desde a década de 80. As patentes são, em geral, de origem britânica (por Tyman) ou americana. Recentemente, Carioca desenvolveu um processo de obtenção de

cardanol de elevado grau de pureza, que diferentemente de patentes anteriores, utiliza uma estabilização inicial da cadeia lateral via hidrogenação do LCC-técnico, o que permite uma melhor separação dos componentes (CARIOCA, 2008). Esse processo ainda não foi depositado na forma de patente.

A separação dos componentes do LCC é, assim, um ponto crítico e determinante quando se deseja avaliar a utilização do cardanol como matéria-prima de produtos da Química Fina. Estudos de viabilidade econômica dos processos de separação aplicados em escala industrial devem ser realizados para que seja verificado se, de fato, o custo destes processos são compensados pelo valor que será agregado aos produtos finais.

Capítulo VIII. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o objetivo de minimizar o uso do petróleo, por ser uma fonte não-renovável de energia e matéria-prima, e de atender aos princípios da Química Verde, neste trabalho, foi analisada a utilização do líquido da casca da castanha de caju como fonte de matéria-prima para produção de surfactantes.

O LCC é uma potencial fonte de matéria-prima na produção de surfactantes por diversos motivos, dentre eles: o LCC é um subproduto da agroindústria do caju, vendido a preços muito baixos para países desenvolvidos, que processam o óleo e o revendem a preços elevados; o Brasil é um dos maiores produtores de LCC, visto que o caju é uma planta tipicamente brasileira e o processo utilizado no beneficiamento da castanha resulta em grandes quantidades de LCC; a indústria da castanha tem importante papel econômico e social no Brasil, em especial na região Nordeste; e o LCC técnico aqui produzido é rico em cardanol, composto fenólico que tem as características químicas necessárias para ser utilizado como precursor de tensoativos, além de possuir sítios reacionais em sua molécula, permitindo inúmeras funcionalizações, o que faz com que esse composto seja de interesse para a produção não só de surfactantes, como também de diversos outros produtos da Química Fina.

Segundo o estudo de prospecção tecnológica em documentos de patentes, os principais detentores da tecnologia de utilização do LCC na produção de surfactantes verdes são a China, a Índia e o Japão, seguidos pelos EUA e a Coreia. A Grã-Bretanha é representada por Tyman, um pesquisador muito respeitado nessa área, e que publicou artigos de grande relevância.

O Brasil possui as condições necessárias para aproveitar melhor o LCC, utilizando-o para a produção de produtos de maior valor agregado, em detrimento de exportá-lo in natura a preços irrisórios, para que outros países e grandes empresas do exterior lucrem com um produto tipicamente brasileiro e pouco explorado por nós.

A inserção do cardanol na cadeia produtiva dos surfactantes petroquímicos convencionais se daria, no caso dos etoxilados, pela substituição da matéria-prima do processo de etoxilação: no lugar do nonilfenol, que já possui muitas restrições de uso devido à sua toxicidade, entraria o cardanol hidrogenado. No caso dos sulfonados, o

intermediário petroquímico LAB seria substituído pelo cardanol hidrogenado na alimentação do processo de sulfonação.

Dados da literatura técnica afirmam que tanto o cardanol etoxilado como o cardanol sulfonado possuem propriedades tensoativas similares aos surfactantes convencionais, com menor toxicidade e maior biodegradabilidade.

No caso do nonilfenol etoxilado, que já possui muitas restrições de uso, o seu potencial substituto cardanol etoxilado ainda teria que passar por mais testes a fim de verificar se os produtos da sua degradação seriam ou não tóxicos. O cardanol é pouco tóxico e biodegradável, mas os produtos dessa degradação devem ser estudados.

No caso do LAS, que é muito usado e considerado biodegradável, o potencial substituto cardanol sulfonado poderia ser produzido paralelamente, de forma que essa substituição seria parcial, ou seja, o cardanol sulfonado seria mais uma opção para o Brasil de surfactante sulfonado e a indústria de surfactantes dependeria menos do petróleo como matéria-prima.

Capítulo IX. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Para a continuidade e melhoria do presente trabalho recomenda-se:

Realizar estudo de viabilidade econômica, para determinação dos custos dos processos existentes hoje para separação do LCC e obtenção de cardanol com elevado grau de pureza.

Estudar o processo de etoxilação e sulfonação do cardanol em escala de bancada para determinação das condições ótimas de produção e dos coeficientes técnicos dos processos.

Analisar a biodegradabilidade e à toxicidade dos produtos de degradação dos surfactantes derivados do cardanol.

REFERÊNCIAS

ALENCAR, M. S. M. **Estudo de futuro através da aplicação de técnicas de prospecção tecnológica: o caso da nanotecnologia.** Tese Doutorado – UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.

ANASTAS, P; WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice.** New York: Oxford University Press, 1998.

ANDREASSI et al. **Relação entre inovação tecnológica e patentes: o caso brasileiro.** Artigo apresentado no XX Simpósio de Gestão da Inovação Tecnológica, São Paulo, 17-20 de novembro, 1998.

Anuário da Indústria Química Brasileira. São Paulo: Abiquim, 2009.

Anuário da Indústria Química Brasileira. São Paulo: Abiquim, 2010.

Anuário da Indústria Química Brasileira. São Paulo: Abiquim, 2011.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências.** São Paulo: Química Nova, v. 30, n. 3, 2007.

CARIOCA, J. O. B. **Situação atual e oportunidades de utilização do líquido da casca da castanha de caju (LCC).** Ceará: Federação de Agricultura do Ceará (Agropacto e Aprece), 2007.

CARIOCA, J. O. B. **Novo processo de separação de cardanol de elevada pureza, produzido a partir do líquido da casca da castanha do caju – LCC.** Ceará: 2008.

HENRIQUES, D. M. **Degradação de Nonilfenol Polietoxilado e de Efluente Têxtil por meio de Eletrocoagulação e Processos Fenton.** Dissertação Mestrado – UFSM. Rio Grande do Sul, 2004.

KATTIMUTTATHU *et al.* (2011). **Synthesis and micellization properties of new anionic reactivessurfactants based on hydrogenated cardanol.** *Journal of Surfactants and Detergents*, 15: 207-215, 2012.

LI, J.; MELE, G.; VASAPOLLO, G. Fine chemicals from cardanol via cross metathesis reaction. *Chemistry Today*, v. 26, n. 3, 2008.

LIMA, V. P. M. S. (org.). **Cultura do cajueiro no Nordeste do Brasil.** Fortaleza: Banco no Nordeste do Brasil, 1988. 486 p.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. **Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial.** São Paulo: Química Nova, v. 32, n. 3, 2009.

MENDONÇA, V.; MEDEIROS, L. F. de. **Culturas do cajueiro, do coqueiro e do mamoeiro**. Boletim Técnico, v. 3. Rio Grande do Norte: Universidade Federal Rural do Semi-árido (UFERSA), Departamento de Ciências Vegetais, 2011.

MINATTI, E. **Interação entre Polímeros e Surfactantes**. Tese Doutorado – UFSC. Santa Catarina, 1999.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. **Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações**. São Paulo: QuímicaNova, v. 25, n. 5, 772-776, 2002.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. **Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica**. São Paulo: Química Nova, v. 29, n. 5, 2006.

PERRONE, O.V. **A Indústria Petroquímica no Brasil**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 155 p.

PEUNGJITTON et al. **Sodium cardanol sulfonate surfactante from cashew nut shell liquid**. *Journal of Surfactants and Detergents*, 12: 85-89, 2009.

Report of the United Nations Conference on Environment and Development. Annex I - Rio Declaration on Environment and Development. Rio de Janeiro, 3-14 June, 1992.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A.M. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial**. *Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR*, v. 25, n.1-2, p. 73-85, 2006.

SCORZZA et al. **Synthesis and physicochemical characterization of anionic surfactants derived from cashew nut shell oil**. *Journal of Surfactants and Detergents*, 13: 27-31, 2010.

STAPLES, C. A.; KLECKA, C. G.; NAYLOR, C. G.; LOSEY, B. S. **C8- and C9-Alkylphenols and Ethoxylates: I. Identity, Physical Characterization and Biodegradation Pathways Analysis. Human and Ecological Risk Assessment**, v. 14, n. 5, 1007-1024, 2008.

TORRES, E. M. M. **A evolução da indústria petroquímica brasileira**. São Paulo: Química Nova, v. 20, n. spe, 1997.

TYMAN, J. H. P.; BRUCE, I. E. **Synthesis and characterization of polyethoxylate surfactants derived from phenolic lipids**. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 6, n. s1353, 291-297, 2003.

United Nations Conference on Environment and Development (UNCED), Rio de Janeiro, Brazil.

BARBIERI, E.; PHAN, V. N.; GOMES, V. **Efeito do LAS-C12, Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio Linear, na Taxa Metabólica e na Capacidade de Natação de Cyprinus carpio.**

Disponível em:

<<http://www.registro.unesp.br/sites/museu/basededados/arquivos/00000202.pdf>>

Acesso em 7 de junho 2013.

SILVA, C. E. de A.; MIRANDA, M. R.; SOUZA, S. A. C.; **Componente de detergentes e cosméticos pode dar origem a substâncias tóxicas.**

Disponível em:

<<http://meioambiente-sustentabilidade.blogspot.com.br/2009/01/componente-de-detergentes-e-cosmticos.html>>

Acesso em 7 de junho 2013.

Minidicionário Ecológico. **Minidicionário organizado pela Coordena o de Educa o Ambiental da SEMMAM.**

Disponível em:

<http://www.saoluis.ma.gov.br/custom_files/File/MINIDICION%C3%81RIO%20ECONOMIA%20E%20SUSTENTABILIDADE%20E%20CIVILIZA%C3%93GICO.pdf>

Acesso em 8 de junho 2013.

Estatísticas da FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*).

Disponível em:

<<http://faostat3.fao.org/home/index.html#DOWNLOAD>>

Acesso em 9 de junho 2013.

MAGALHÃES, J. S. B. **Balanço das Exporta es Cearenses de 2011 com foco no agronegócio.**

Disponível em:

<<http://www.adece.ce.gov.br/index.php/downloads/category/2-balanco-de-exportacoes>>

Acesso em 9 de junho 2013.

OLIVEIRA, L. L. **O Brasil de JK**- A cria o da SUDENE.

Disponível em:

<<http://cpdoc.fgv.br/producao/dossies/JK/artigos/Economia/Sudene>>.

Acesso em 9 de jun. 2013.

Site da Ageitec – Agência Embrapa de Informa o Tecnológica.

Disponível em:

<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/caju/arvore/CONT000fieic8vq02wyiv80z4s473g880f2p.html>>

Acesso em 9 de junho 2013.

Site da Braskem.

Disponível em:

<<http://www.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>>

Acesso em 9 de junho 2013.

Site da Cardolite.

Disponível em:

<<http://www.cardolite.com/?q=about>>

Acesso em 9 de junho 2013.

Site da Cione.

Disponível em:

<<http://www.cione.com.br/LCC.html>>

Acesso em 9 de junho 2013.

Site da Deten.

Disponível em:

<<http://www.deten.com.br>>

Acesso em 9 de junho 2013.

Site do Instituto Caju Nordeste.

Disponível em:

<<http://www.cajunordeste.org.br/>>

Acesso em 9 de junho 2013.

Site da Mecol.

Disponível em: <<http://www.mecol.com.br/portugues/informacajuebrasil.htm>>.

Acesso em 9 de junho 2013.

Site do Sindicaju.

Disponível em:

<<http://sindicaju.org.br/>>

Acesso em 9 de junho 2013.

Site da SUDENE.

Disponível em:

<<http://www.sudene.gov.br/sudene>>

Acesso em 9 de junho 2013.