



# **ANÁLISE PROSPECTIVA E TECNOLÓGICA DE ROTAS VERDES PARA UM ANTIOXIDANTE PROVENIENTE DO LCC**

**Camilla Fernandes Soares de Moura**

**Liana Camboim de Azevedo Araujo**

## **Projeto de Final de Curso**

**Orientadores**

**Prof. Estevão Freire, D. Sc.  
Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD.**

**Fevereiro de 2015**



# **ANÁLISE PROSPECTIVA E TECNOLÓGICA DE ROTAS VERDES PARA UM ANTIOXIDANTE PROVENIENTE DO LCC**

*Camilla Fernandes Soares de Moura*  
*Liana Camboim de Azevedo Araujo*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos.

Aprovado por:

---

Suely Pereira Freitas, D. Sc. (EQ/UFRJ)

---

Antonio Calil Neto (EQ/TPQb)

---

Rafaela Nascimento. (EQ/UFRJ)

Orientado por:

---

Estevão Freire, D. Sc.

---

Peter Rudolf Seidl, PhD.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2015

Moura, Camilla Fernandes Soares de. Araujo, Liana Camboim de Azevedo

Análise prospectiva e tecnológica de rotas verdes para um antioxidante proveniente do LCC/Camilla Fernandes Soares de Moura, Liana Camboim de Azevedo Araujo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

x, 62 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientadores: Estevão Freire e Peter Rudolf Seidl.

1. Antioxidantes. 2. LCC. 3. Cardanol. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Estevão Freire, D. Sc - Peter Rudolf Seidl, PhD. I. Análise prospectiva e tecnológica de rotas verdes para um antioxidante proveniente do LCC

## AGRADECIMENTOS

Camilla Fernandes Soares de Moura:

Aos meus pais, Luiz Camillo e Mônica, pelo carinho e amor e por sempre terem me apoiado nos momentos de dificuldade.

Ao meu irmão, Vitor, por todos os conselhos de sabedoria e por ter sido um exemplo a ser seguido.

Aos meus amigos, por sempre me incentivarem e me darem a confiança que precisava.

Ao Doutor Avtar Matharu, por ter me supervisionado em meus estudos na universidade de York

Ao doutor Peter Seidl, por ter me impulsionado no estudo e me acompanhado na trajetória do Projeto Final.

Ao meu orientador, Estevão Freire, por toda ajuda e paciência oferecidas ao longo do andamento do projeto.

Liana Camboim de Azevedo Araújo:

À minha mãe, Annalina, por ser uma mulher batalhadora que me serviu de exemplo e me fez me tornar o que sou. E por me apoiar e me ajudar a alcançar meus objetivos nessa caminhada tão difícil.

Ao meu pai, Sávio, meus irmãos, Pedro e Fernanda, e meu sobrinho, Breno, por serem a minha família e estarem sempre ao meu lado.

À minha avó, Ely, que sempre me deu muito amor e carinho e que sempre teve tanto orgulho de mim.

Aos meus amigos, que me acompanharam em toda essa jornada, me ajudando e apoiando em cada momento difícil.

Aos meus orientadores, Estevão Freire e Peter Seidl, por todo o auxílio e a atenção disponibilizados para que esse projeto pudesse ser concluído.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

## **ANÁLISE PROSPECTIVA E TECNOLÓGICA DE ROTAS VERDES PARA UM ANTIOXIDANTE PROVENIENTE DO LCC**

Camilla Fernandes Soares Moura

Liana Camboim de Azevedo Araujo

Fevereiro de 2015

Orientadores: Prof. Estevão Freire, D. Sc.

Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD.

Na atual realidade mundial, é imprescindível que o tema sustentabilidade esteja atrelado a qualquer cadeia de produção. Todos os novos estudos e pesquisas iniciados nos últimos tempos têm dado uma abertura maior a objetivos sustentáveis relacionados, nesse caso, à Química verde. Portanto, aumentar o aproveitamento de matérias-primas seria de suma importância para tais objetivos.

Com isso, foi identificada em um processo de extração da substância cardanol do LCC (líquido da casca da castanha de caju) uma maneira de aperfeiçoá-lo, de forma que os resíduos desse processo fossem aproveitados. Já que o cardanol é amplamente demandado no mercado. Tal aproveitamento faria com que o processo passasse a ser mais sustentável, por não ter mais a preocupação com o descarte, além de passar a ser mais lucrativo, visto que o resíduo se tornaria um novo produto.

Outro ponto a se considerar é a inexistência de estudos sobre o efeito de diferentes faixas de pureza do LCC na oxidação de esqualano. Este seria mais uma razão para motivação deste trabalho. Três técnicas de separação diferentes foram testadas no LCC, obtendo várias frações com diferentes níveis de pureza em cada método de separação. A cromatografia em coluna, extração por solvente e destilação a alto vácuo foram comparados em termos de pureza de cardanol (1), de cardol (2) e de compostos fenólicos em geral. A fração purificada, as frações residuais e o LCC bruto foram testados em um teste de tempo de indução com o esqualano a 170°C e as suas atividades antioxidantes foram analisadas para verificar a influência da pureza do LCC, a fim de avaliar a necessidade de purificação. Além disso, o resíduo da destilação a vácuo também foi testado como antioxidante. Com isso, seria possível combinar a necessidade de purificar o LCC para obter cardanol (1) puro e a possibilidade da utilização dos resíduos como antioxidantes, tornando o processo 100% eficiente.

## Sumário

Capítulo I- Introdução.....	1
I.1- Background.....	1
I.2-Indústria da Castanha de Caju .....	2
I.3- Resíduos na Indústria de alimentos .....	2
I.4- Resíduos na Indústria de Castanha de Caju .....	4
I.5-Objetivo.....	4
Capítulo II- Revisão Bibliográfica.....	4
II.1- Líquido da Castanha de Caju .....	4
II.2- Extração do LCC.....	6
II.3- Polimerização do LCC.....	7
II.4- Purificação do LCC .....	9
II.5- Principais aplicações do LCC.....	11
II.6- Aditivos.....	12
II.7- Propriedades Antioxidantes .....	12
II.8- Prospecção Tecnológica .....	14
Capítulo III- Prospecção Tecnológica .....	15
III.1-Análise de artigos .....	17
III.1.1-Análise Macro .....	18
III.1.2- Análise Meso.....	20

III.1.3- Análise Micro .....	23
III.2-Análise de documentos de patentes .....	24
III.2.1- Metodologia .....	24
III.2.2- Análises e Resultados.....	25
III.2.2.1- Análise Macro .....	25
III.2.2.2- Análise Meso .....	26
III.2.2.3- Análise Micro .....	26
III.3- Conclusão da Prospecção Tecnológica .....	28
Capítulo IV – Parte Experimental.....	28
IV.1 – Materiais.....	28
IV.2 – Análise Instrumental.....	29
IV.2.1 – Cromatografia Gasosa .....	29
IV.2.2- Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	29
IV.2.3- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FT-IR)) .....	30
IV.2.4- MALDI.....	30
IV.3-Purificação do LCC .....	30
IV.3.1- Extração por solvente.....	30
IV.3.2- Cromatografia em coluna .....	31
IV.3.3- Destilação a alto vácuo em um aparato de Kugelrohr .....	33
IV.4- Calibração da Cromatografia Gasosa .....	34
IV.5- Testes de Tempo de Indução .....	35



IV.5.1- Concentração fenólica igual e massa variável .....	35
IV.5.2- Massa fixa, pureza de fenólicos variável .....	37
IV.6- Resultados e Discussão .....	37
IV.6.1- Cromatografia Gasosa.....	37
IV.6.2- Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) .....	39
IV.6.3- Análise MALDI.....	40
IV.6.4- A comparação da pureza do cardanol (1) entre as técnicas realizadas.....	41
IV.6.5- Propriedades antioxidantes .....	42
Capítulo V- Análise das rotas tecnológicas utilizadas .....	49
V.1- Motivação .....	49
V.2- Comparação entre as técnicas .....	50
V.21- Reagentes.....	51
V.22- Gasto de energia .....	53
V.23- Análise do Tempo de realização/Complexidade.....	54
V.24- Rendimento .....	55
V.25- Análise do potencial antioxidante .....	56
Capítulo VI- Considerações finais e sugestões .....	56
Capítulo VII- Referências .....	57
Apêndice A .....	60
Apêndice B .....	61

### Índice de Tabelas

Tabela 1- Metodologia de busca em artigos .....	17
Tabela 2- Número de publicações referentes as respectivas Universidades .....	20
Tabela 3- Distribuição por componente com efeito antioxidante.....	23
Tabela 4- Número de artigos para técnicas utilizadas.....	23
Tabela 5- Metodologia para busca de patentes.....	24
Tabela 6- Análise Macro dos dados.....	25
Tabela 7- Análise Micro dos dados .....	26
Tabela 8- Reagentes e solventes utilizados .....	28
Tabela 9- Frações CM4 .....	32
Tabela 10- Frações- CM5.....	33
Tabela 11- Frações - CM6.....	33
Tabela 12- Experimentos de Destilação- Massa e tempo .....	34
Tabela 13- Massa das amostras para o Teste de Tempo de Indução.....	36
Tabela 14- Pureza do cardanol em cada técnica de purificação.....	41
Tabela 15- Tempo de Indução das amostras – mesma concentração fenólica.....	43
Tabela 16- - Tempo de Indução das amostras da destilação kugelrohr .....	46
Tabela 17- Reagentes e Perigos da separação por solvente.....	52
Tabela 18- Reagentes e perigos da coluna de cromatografia.....	52

### Índice de Figuras

Figura 1- Hierarquia dos resíduos [7].....	3
Figura 2- Seção transversal da castanha de caju [10].....	5

Figura 3- Principais componentes do LCC .....	6
Figura 4- Descarboxilação do ácido anacárdico (3) a cardanol (1).....	7
Figura 5- Mecanismo de polimerização pela cadeia insaturada dos componentes do LCC...8	
Figura 6- Competição entre cardol(2) e cardanol(1) para combinar com a amina .....	10
Figura 7- Mecanismo da auto-oxidação dos hidrocarbonetos em cadeia iniciada por radicais livres .....	13
Figura 8- Radical livre reagindo com anel aromático.....	13
Figura 9- Artigos publicados por ano .....	18
Figura 10- Artigos publicados por instituição .....	19
Figura 11- Distribuição de artigos por universidade .....	20
Figura 12- Distribuição de artigos publicados em periódicos .....	22
Figura 13- Distribuição Aplicação Direta X Sintética .....	22
Figura 14- Esquema da extração por solvente .....	31
Figura 15- Estrutura do Esqualano .....	35
Figura 16- Espectro GC-FID de LCC bruto.....	38
Figura 17- Pico 24.599 do espectro GC-MS do LCC bruto .....	38
Figura 18- Pico 24.739 do espectro GC-MS do LCC bruto .....	38
Figura 19- Pico 27.466 do espectro GC-MS do LCC bruto .....	39
Figura 20- FT-IR LCC bruto.....	40
Figura 21- Trímero do cardanol (1) com m/z= 906,85 Da .....	41
Figura 22- - $\alpha$ -Porcentagem de cardol (2) vs Tempo de Indução; $\beta$ - cardanol (1) vs Tempo de Indução .....	45
Figura 23- Funil de separação da extração por solvente .....	50
Figura 24- Coluna de cromatografia.....	51

Field Code Changed

Field Code Changed

Field Code Changed

Field Code Changed

Figura 25- Kugelrohr- aparelho de destilação.....51

# Capítulo I- Introdução

## I.1- Background

Desde 1950, o petróleo junto com o gás tornou-se a principal fonte de energia mundial impulsionados pelo crescimento e desenvolvimento da economia global [1]. Atualmente, o petróleo ainda é a maior fonte de energia, mas o que uma vez foi chamado de “ouro negro”, agora revelou-se um dos maiores vilões do meio-ambiente e a causa de diversas preocupações relacionadas ao uso de óleo e outros combustíveis fósseis, como, por exemplo, aquecimento global e poluição do solo [2]. De acordo com o Indicador de desenvolvimento mundial (WDI), a emissão mundial de CO<sub>2</sub> *per capita* é de 4.7 toneladas métricas com uma taxa de crescimento de 11.9%. Pesquisas estimam que em 2020 esse número subirá para 925.68 milhões de toneladas, o que representa um aumento de 66% quando comparado aos números de 2010 [3]. Além disso, como matérias-primas fósseis são fontes finitas, a demanda por óleo está em constante irregularidade e a produção nem sempre acompanha tal demanda, logo o preço do óleo sofre constantes variações em função disso. Sendo assim, a necessidade de uma economia sustentável é urgente, uma economia baseada em fontes bio-renováveis que mude de uma vez por todas o sistema econômico linear para um circular auto-sustentável, onde desenvolver tecnologias que poupem energia e melhorar a eficiência energética devem ser vitais.

Com o intuito de cumprir tais objetivos e atingir uma cadeia de produção sustentável, a aplicação dos princípios da Química Verde torna-se importante. A filosofia da química verde, em sua forma mais simples é uma lista de 12 princípios para a fabricação e aplicação de produtos que visam eliminar a geração ou uso de elementos químicos perigosos ou danosos ao meio ambiente [4]. Cada processo deve ser analisado do “berço ao túmulo”, ou seja, avaliar as entradas e saídas de cada estágio do processo com o objetivo de realizá-lo com um mínimo impacto ambiental.

A fim de analisar quão verde é um processo, foram criadas métricas de química verde, como, por exemplo, o *e-factor*, onde são comparadas as massas de resíduos gerados com a massa do produto gerado, quanto maior o *e-factor* menos verde é o processo; ou a economia de átomos (*atom economy*) que mede quanto do material inicial irá para o produto final. São sistemas métricos fáceis de serem aplicados industrialmente, visto que as empresas devem conhecer o balanço material proveniente de um processo. Aplicando esse tipo de filosofia, facilidades industriais serão capazes de aperfeiçoar seus processos e assim produzir menos resíduos possibilitando a geração de mais lucros. De acordo com o princípio número 1 da química verde, “Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração”, fica claro que a idéia baseia-se em que todas as técnicas a serem utilizadas devam ser otimizadas de forma que não gerem ou que gerem o mínimo de resíduos possíveis. Infelizmente, resíduos em geral já são um problema mundial não só para o bem-estar da

população, mas está cada vez mais se tornando um problema para quem os gera, já que as legislações vêm se tornando mais restritivas e a punição para quem as descumpra mais severas.

## **I.2-Indústria da Castanha de Caju**

O Brasil é um dos principais exportadores da castanha de caju, tendo sua produção concentrada no Nordeste. A produção de caju e seus derivados teve o reconhecimento de ser promissora, quando avaliado que haveria mercado externo para a exportação desses produtos. Isso ocorreu depois de anos sendo considerada uma atividade extrativa. No caso dos derivados, principalmente, os dados mostram que eram aproveitados em quantidades ínfimas no Brasil, enquanto em outros países já existiam estudos para um melhor aproveitamento. Isso fez com que as instituições de incentivos fiscais fossem buscar mecanismos que induzissem o estabelecimento de plantios organizados e estimulassem uma expansão da área cultivada mais acelerada. A partir daí a indústria do caju, em geral, passou a ter uma importância considerável para as exportações do país, mesmo que ainda com valores muito baixos.

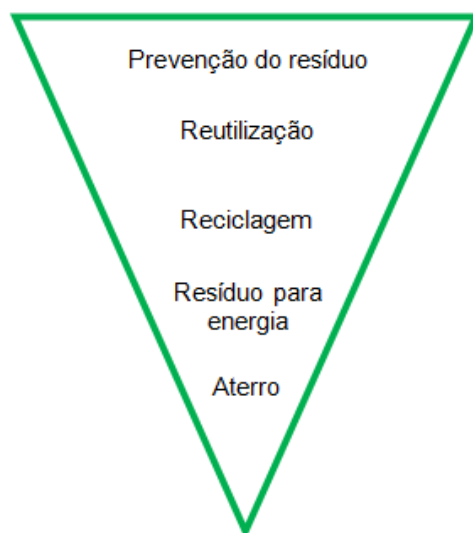
Esta indústria tem, nos dias de hoje, uma grande importância socioeconômica no Brasil, tendo seu foco maior nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí. Na época de seca as demais espécies cultivadas e comercializadas na região estão no período entressafra, com isso, a indústria da castanha de caju ajuda a suprir a alocação de mão-de-obra que ficou desocupada devido a essa parada na produção geral. Por isso, essa indústria é considerada de suma importância quando se trata da avaliação social da região. Além disso, existe, também, a contribuição econômica. Esta se dá, principalmente, pela redução da sazonalidade da renda da região Nordeste em geral. Por conta disso, muitos autores dizem que esta indústria tem um papel estratégico para os nordestinos, visto que tanto no pilar social, como no pilar econômico, a produção de castanha de caju supre uma falta de demanda temporária da região [5].

## **I.3- Resíduos na Indústria de alimentos**

Mundialmente, em torno de 1,3 bilhões de toneladas de resíduo são geradas anualmente e há uma expectativa de que essa estatística cresça para aproximadamente 2,2 bilhões de toneladas por ano até 2025 [6]. Geralmente, quanto maior o desenvolvimento econômico, maior a quantidade de resíduos gerados, os quais acabariam no melhor dos casos em tratamento para disposição e no pior deles em qualquer aterro como um poluente. Definitivamente, otimizar processos e minimizar etapas desnecessárias ajudariam a reduzir a quantidade de lixo, porém o resíduo proveniente de alimentos é

uma questão inevitável. Resíduos de indústrias alimentícias, como, por exemplo, o processamento e a produção de azeite e de castanha de caju na fabricação de vinho, precisam ser criados, pois são etapas essenciais para que o processo atinja o produto final. Ao invés de descartar esses produtos intermediários como resíduos, uma solução ideal seria seu reaproveitamento através de aplicações adequadas.

Seguindo a tendência da Química Verde, o sétimo princípio diz: “A matéria-prima deveria ser renovável, ao invés de esgotá-la sempre que for técnica e economicamente viável”. A solução para o desperdício de alimentos vai além de apenas usar matéria-prima renovável, a reutilização destes também ajudaria a aliviar os aterros sanitários, uma vez que reduziria a deposição de lixo nos mesmos. Além disso, o reaproveitamento desses alimentos desperdiçados criaria produtos valiosos e renováveis para a sociedade. Assim, essa seria não só uma simples solução para o problema, como também útil e rentável. Como descrito pela *International Solid Waste Association (ISWA 2009)*: “a hierarquia dos resíduos é uma ferramenta de priorização política e conceitual valiosa, que pode ajudar no desenvolvimento de estratégias de gestão de resíduos objetivando limitar o consumo de recursos e proteger o meio ambiente” [7]. Quando dito hierarquia de resíduos, a *ISWA* fazia referência ao gerenciamento dos resíduos com priorização das atividades, como apresentado na Figura 1.



**Figura 1- Hierarquia dos resíduos [7]**

## **I.4- Resíduos na Indústria de Castanha de Caju**

A indústria de Castanha de Caju, por exemplo, produz potencialmente em todo o mundo por volta de 450.000 toneladas por ano de líquido da casca da castanha de caju (LCC) [8], que é o líquido extraído da casca da castanha de caju e que será o foco desse projeto já que é um campo promissor na área de valorização de resíduos de alimentos. A utilização deste resíduo na formulação de um produto significaria a agregação de valor em um subproduto proveniente da indústria da castanha de caju, além de criar um produto ecologicamente correto.

## **I.5-Objetivo**

Geral:

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar as propriedades antioxidantes de diferentes rotas tecnológicas de obtenção de LCC.

Específicos:

- Analisar a influência da composição assim como da técnica utilizada para a purificação dos produtos derivados de LCC;
- Identificar uma alternativa verde viável e eficiente para a produção de um antioxidante proveniente do LCC.

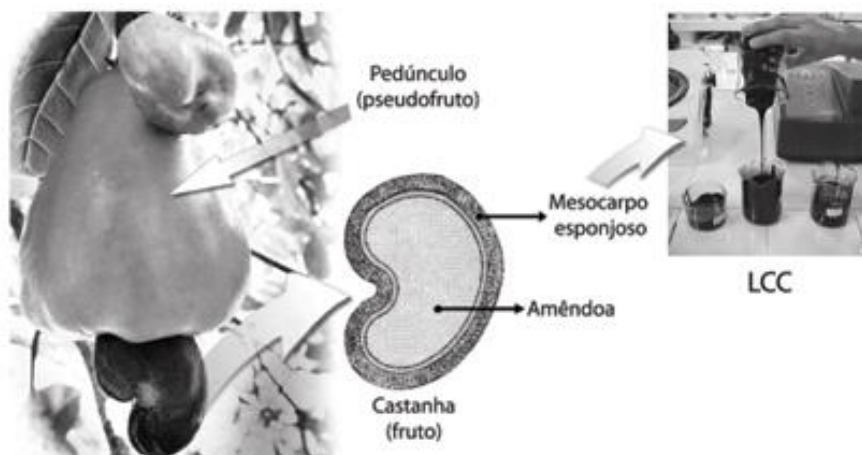
## **Capítulo II- Revisão Bibliográfica**

### **II.1- Líquido da Castanha de Caju**

O cajueiro, nativo do Brasil, também conhecido como *Anacardium occidentale* L., pertence à família *Anacardiaceae* e é mundialmente cultivado em áreas tropicais como o leste africano, Américas do Sul e Central e Índia. O caju é composto por seu pedúnculo floral que é o pseudofruto, um corpo de cor amarelo, rosado ou vermelho e de seu fruto propriamente dito, a castanha. O primeiro é usado na produção de sucos, licores, doces, processos em que quase 100% do corpo é usado. Contrariamente, na produção da castanha de caju, o LCC, um líquido viscoso castanho escuro, tem de ser extraído do



mesocarpo esponjoso presente na casca da castanha [9], como mostrado na Figura 2, o que faz com que o LCC se torne um subproduto da indústria de castanha de caju.



**Figura 2- Seção transversal da castanha de caju [10]**

O LCC é responsável por aproximadamente 25% do peso da castanha de caju [10], que por sua vez tem como componentes principais compostos fenólicos com cadeia de 15 carbonos ligados nas suas posições *meta*, que podem ter de zero a três insaturações. Estes compostos são: cardanol (1), cardol (2), ácido anacárdico (3) e 2-metil cardol (4) ilustrados na Figura 3.

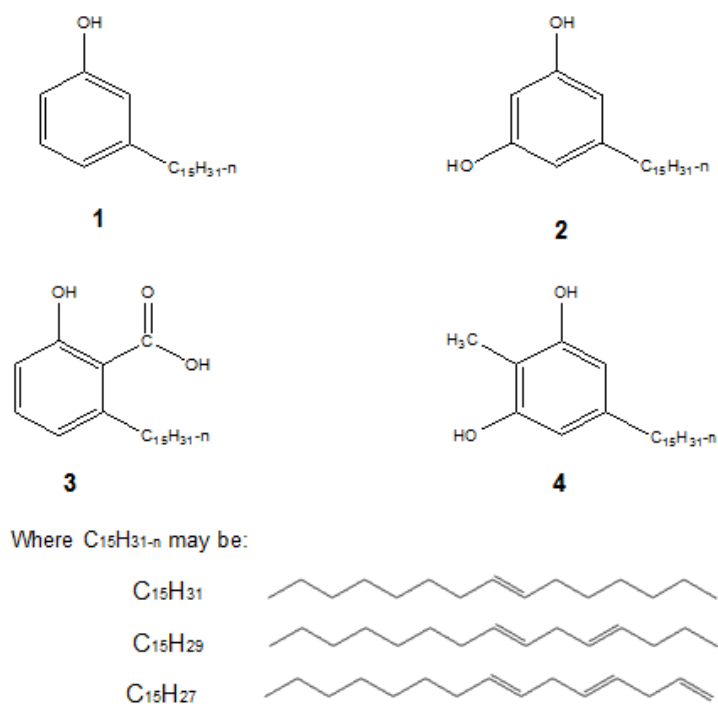


Figura 3- Principais componentes do LCC

## II.2- Extração do LCC

Diferentes métodos de extração têm sido relatados na literatura para extrair o LCC da casca da castanha de caju, que são: extrações a frio (extrusão a frio, prensagem ou extração por solvente) [11] ou as extrações a quente, que podem ser feitas de duas maneiras: o processo de aquecimento (assar), que podem ser alcançados em recipientes abertos ou tambores e o processo de óleo quente, em que o próprio LCC é utilizado para aquecer a castanha. Neste processo, a casca externa é quebrada e os alquilfenóis presentes na casca porosa (mesocarpo, mostrado na Figura 2) são liberados. Ele também pode ser extraído com extrações Soxhlet [12-14] e extrações de dióxido de carbono supercrítico [15-18]. Dependendo do método de extração, o LCC é classificado em dois tipos: o LCC natural, quando uma extração a frio é aplicada, em que o componente principal é o ácido anacárdico (**3**), correspondendo a 71-82% do líquido; e o LCC técnico, quando uma extração a quente é aplicada e o componente principal é o cardanol (**1**), com 63 a 95% da amostra [12]. Esta variação na composição é em função da descarboxilação do ácido anacárdico (mostrado na Figura 4) causada pela aplicação das

altas temperaturas (180°C) [19]. Estes processos de aquecimento contínuo também resultam em reações de polimerização do LCC [20].

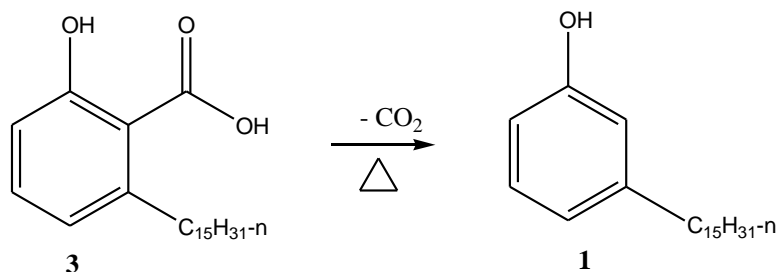
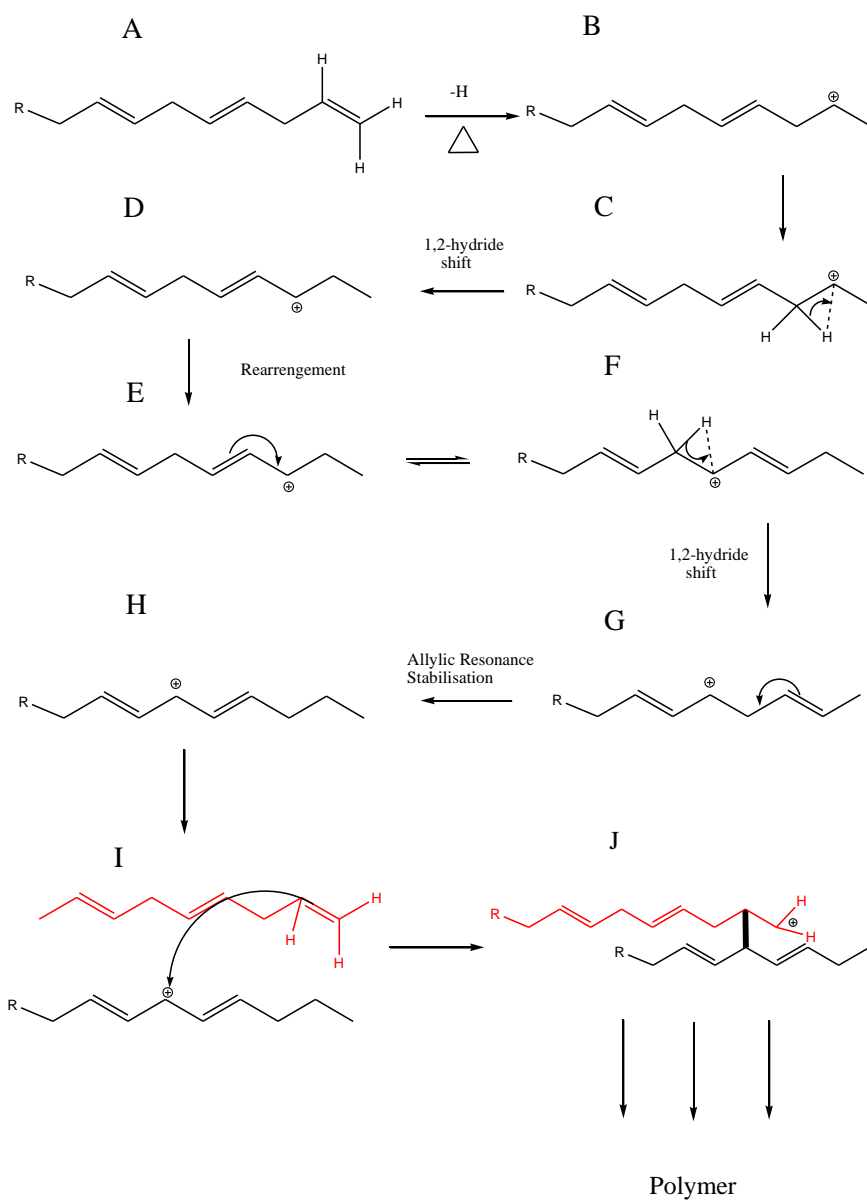


Figura 4- Descarboxilação do ácido anacárdico (3) a cardanol (1)

### II.3- Polimerização do LCC

O LCC pode ser polimerizado por policondensação com os aldeídos, por polimerização em cadeia por meio de reações de insaturação ou por reações do grupo hidroxila, seguido por oligomerizações [10]. Em temperaturas de 200°C ou mais o LCC sofre polimerização [21] e, potencialmente, forma oligômeros pela polimerização da cadeia insaturada como mostra o seguinte mecanismo [22].



**Figura 5- Mecanismo de polimerização pela cadeia insaturada dos componentes do LCC**

À medida que o LCC é aquecido, uma ligação dupla perde um hidrogênio, formando um carbocátion (B) o qual sofre deslocamento hidreto e rearranjo, até que atinja o carbono alílico, que é o carbocátion mais estável (H) e, em seguida, formar uma nova ligação com o carbono secundário do outro monômero (I), criando um dímero (J). As mesmas reações são válidas para a formação de trímeros e outros oligômeros.

Sabe-se que o LCC técnico já contém material polimérico [10,20,23], mas, uma vez que se torna mais polimerizado aumenta a sua viscosidade e a sua cor torna-se ainda mais escura, o que não é desejável para muitas aplicações comerciais. No entanto, os polímeros de LCC têm algumas propriedades especiais - o polímero apresenta flexibilidade, devido à plasticidade interna resultante da presença de uma cadeia lateral longa [24], e além disso é um material de baixo custo. Devido à sua excelente combinação de propriedades, tais como maior retenção de eficiência de frenagem, características de baixo amortecimento e adsorção do calor gerado devido ao atrito, polímeros LCC são amplamente utilizados como lonas de freio e revestimentos de embreagem [21]. Propriedades tais como a sua estabilidade química e solubilidade numa vasta gama de solventes, permite o LCC ser utilizado em muitas outras aplicações, como retardadores de chama, revestimento anticorrosivo, resinas, adesivos e materiais impermeáveis[10,21,24]. Mesmo com várias aplicações como polímeros, a cor castanha escura do LCC ainda limita a sua utilização numa variedade de produtos.

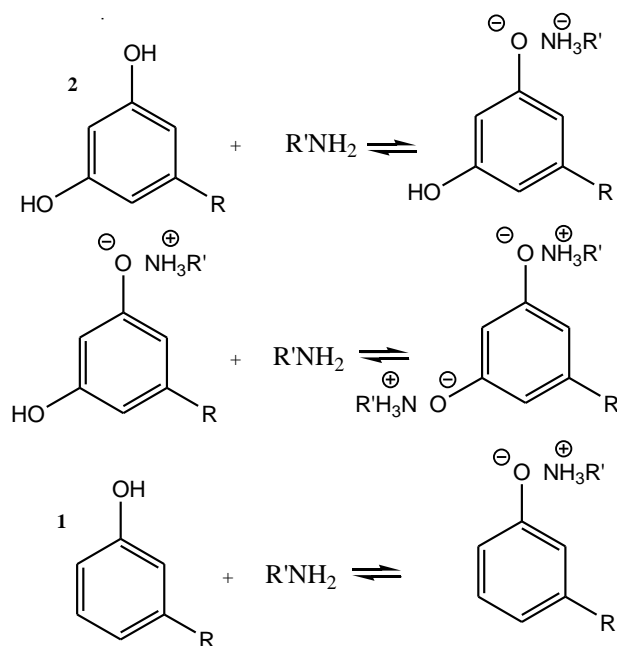
#### **II.4- Purificação do LCC**

O LCC técnico é o mais estudado e procurado, uma vez que tem a mais elevada concentração de cardanol (**1**), que é considerado ser o componente mais valioso. Como uma molécula extremamente versátil, o cardanol (**1**) tem muitas aplicações possíveis como lonas de freio, revestimento de superfície, verniz, laminação, resinas [25-28], também devido ao seu caráter anfifílico (tem um grupo polar (OH) e um grupo apolar (longa cadeia de carbono)) que pode ser utilizado como um surfactante [29,30]. Este é o que dá origem aos produtos finais, dos quais possuem o preço final em crescimento.

Além disso, o cardanol (**1**) não tem cheiro agressivo, não é tóxico e tem elevado ponto de ebulição (360°C) [31], quando comparados com compostos fenólicos obtidos a partir do petróleo. Desta forma, este seria favorável à saúde de quem manipula. Portanto, a purificação do LCC, a fim de isolar os seus componentes, é crucial. No entanto, uma vez que cardol (**2**) e cardanol (**1**) têm propriedades muito semelhantes, a sua separação completa em compostos isolados é difícil de atingir. Apesar de que, devido a diferenças na acidez, polaridade e pontos de ebulição é possível a aplicar diferentes métodos de purificação no LCC. Muitos destes já foram estudados e descritos, como será apresentado a seguir.

Tyman foi o primeiro a realizar uma extração líquido-líquido utilizando uma solução aquosa de formaldeído e dietilenotriamina-metanol [32]. Este método baseia-se na interação de fenóis dihidricos

com a amina. A seletividade dessa reação para o cardol (**2**), devido à sua mais elevada acidez, permite que ocorra a separação [33]. O esquema da reação é mostrado na Figura 6.



**Figura 6- Competição entre cardol(2) e cardanol(1) para combinar com a amina**

A camada orgânica, onde se encontrava o cardanol (**1**), foi tratada com água, seguida por extração com éter de petróleo, obtendo um rendimento de 80% em peso (LCC/cardanol (**1**)). No entanto, o uso das aminas nessa técnica pode ser considerado uma desvantagem, visto que são reagentes bastante caros e altamente inflamáveis.

Kumar [12] obteve resultados mais significativos até mesmo isolando o cardanol (**1**), através de extração líquido-líquido com base na diferença de acidez entre cardol (**2**) e cardanol (**1**), mas ainda com vestígios de cardol (**2**) e 2-metil cardol (**4**) no seu produto final. Ele primeiro extraiu o ácido anacárdico (**3**) com solução aquosa de metanol e hidróxido de cálcio. Para a camada de metanol aquoso, uma solução de amônia foi adicionada e as frações separadas com hexano/acetato de etila (98:2). A camada orgânica foi concentrada para se obter cardanol (**1**), enquanto que a camada aquosa foi lavada novamente com hexano/acetato de etila (80:20) para produzir cardol (**2**).

Carneiro [34] purificou o LCC por cromatografia em coluna, eluindo com hexano e de quitosano como fase estacionária, alcançando uma separação completa dos componentes dihidricos do LCC. No entanto esta técnica foi testada em uma pequena quantidade de LCC (0,023g) e o seu custo é muito elevado uma vez que a relação de quitosana:LCC (41: 1) é demasiadamente elevada.

Oliveira [22] também fez uma cromatografia em coluna em gel de sílica, usando éter de petróleo como a fase móvel e conseguiu alcançar uma separação razoável (76% cardanol (**1**)), com uma quantidade inferior de adsorvente:LCC (2:1), assim como Carneiro [34]. No entanto a utilização de cromatografia em coluna em escala industrial é economicamente inviável.

Em 2009, Rasfaheri [35] utilizou destilação a alto vácuo, a fim de isolar cardanol do LCC em 280° entre 4-8mmHg. Em termos de ampliação, esta técnica parece ter uma abordagem interessante, mas as contaminações de cardol (**2**) e polímeros são ainda uma desvantagem.

Embora diferentes níveis de pureza tenham sido obtidos em cada técnica de separação, encontrar uma, especificamente, a nível industrial que seja viável ainda é um desafio. Barreiras como alto *e-factor*, baixa pureza de cardanol (**1**), enorme quantidade de solvente, presença de material polimérico ou alta demanda de energia, faz com que a implementação em larga escala seja inviável. Por esta razão, investigar o efeito desta purificação adicional nos produtos finais do LCC e verificar se este passo extra é realmente necessário, é muito conveniente do ponto de vista da química verde. O objetivo deste projeto de pesquisa é analisar o efeito da purificação nas propriedades antioxidantes do LCC.

## II.5- Principais aplicações do LCC

O LCC tem aplicação em diversas áreas, como no emprego de isolantes para cabos, apoio a sistema de energia em transformadores e motores elétricos. Outra área que este tem sido bastante usado são os surfactantes derivados do LCC. Porém, o campo mais utilizado é na produção de derivados poliméricos e resinas, tendo assim um alto potencial de substituir derivados de petróleo.

Quando usado como aditivos antioxidantes, sua aplicação se dá nas indústrias de flavorizantes, estabilizantes, hidrorrepelentes, alimentos, lubrificantes, polímeros e borracha. Além disso, tendo a atividade antibactericida, fungicida e antitumoral elevada. Porém, no caso do atual trabalho, o foco será no seu maior uso, em óleos lubrificantes. Estudos mostram que esses aditivos inibem e interceptam a deterioração por oxidação das espécies orgânicas presentes nos lubrificantes, principalmente na presença de ar e metais e em altas temperaturas [36].

## II.6- Aditivos

Aditivo é uma substância adicionada para melhorar o rendimento de uma propriedade. Eles podem servir para as mais variadas aplicações, além de possuírem diversas funções: antidesgaste, inibidor de corrosão, plastificantes, melhoradores de lubrificidade, retardantes, antioxidantes etc [37].

No segmento de combustíveis, os aditivos antioxidantes possuem um papel importante. A gasolina, produto intermediário do petróleo, é formada por hidrocarbonetos que por sua vez passam pelo processo de oxidação, processo que começa logo após sua produção, tendo continuidade ao longo de todo período de estocagem [38]. Os aditivos antioxidantes retardam esse processo oxidativo, que leva a formação de goma (ácidos e polímeros de alta massa molecular, depósitos automotivos)[39].

Aminas aromáticas e fenóis substituídos funcionam como antioxidantes quebradores de cadeia e são geralmente citados na literatura [39]. O uso de um resíduo renovável e biodegradável como aditivo passa a ser mais interessante no âmbito econômico e ambiental do que sintetizar um antioxidante, por isso, esse será o foco deste trabalho. O LCC será avaliado como um potencial aditivo antioxidante para combustíveis.

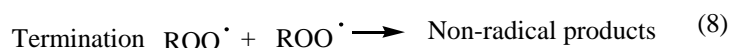
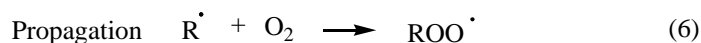
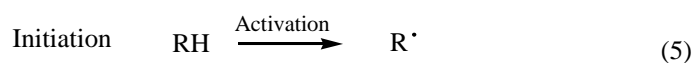
Para entender melhor o efeito antioxidante, precisamos ser capazes de saber se existe um composto desempenhando o papel principal na prevenção da oxidação ou há um efeito sinérgico de variáveis que auxiliam nas propriedades antioxidantes.

## II.7- Propriedades Antioxidantes

Antioxidantes são compostos que podem retardar ou inibir a oxidação das moléculas, evitando o início ou propagação das reações em cadeia de oxidação [40]. As reações de oxidação podem ser induzidas por uma série de meios, tais como calor, luz, oxigênio e ozônio e podem alterar drasticamente as propriedades de um material ou mesmo promover a sua degradação.

A auto-oxidação é uma reação em cadeia iniciada por radicais livres, responsável pela degradação oxidativa de todos os hidrocarbonetos [41], que consiste em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de propagação, os radicais peróxidos são formados, como ilustrado através da sequência de reações mostrada na Figura 7.

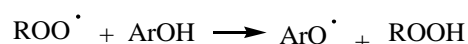




**Figura 7- Mecanismo da auto-oxidação dos hidrocarbonetos em cadeia iniciada por radicais livres**

Uma vez que os radicais livres são formados (5), eles reagem com o oxigênio (6) formando cada vez mais radicais livres e reagem em cadeia até que as reações terminem quando os radicais livres colidem e combinam seus elétrons ímpares para formar uma nova ligação (8), em um produto não-radical. No entanto, esta reação em cadeia pode ser encerrada com o uso de antioxidantes.

Existem duas maneiras que os antioxidantes podem atuar para prevenir a oxidação. A primeira é com antioxidantes preventivos tais como absorvedores de luz, desativadores de metal e decompositores de peróxidos, que tendem a reduzir a taxa de iniciação. E a segunda, são antioxidantes que agem diretamente quebrando a cadeia de reações, o que é uma característica de compostos fenólicos inibindo, assim, a auto-oxidação [42]. Os compostos fenólicos são conhecidos como antioxidantes naturais e as suas propriedades são devido à sua capacidade de reagir com radicais livres peróxidos durante a auto-oxidação de hidrocarbonetos, assim como antioxidantes que quebram cadeias, compostos fenólicos (ArOH) doam um átomo H para uma cadeia que tem um radical peróxido, interrompendo a reação em cadeia, inibindo, assim, a auto-oxidação [42] pelo seguinte mecanismo na Figura 8.



**Figura 8- Radical livre reagindo com anel aromático**

Embora reduzindo os radicais peróxidos, como na reação acima, fenóis convertem-se em radicais fenólicos, estabilizados por ressonância [20] e na reação de terminação da cadeia, os radicais fenólicos (ArO •) são geralmente consumidos para produzir produtos não radicalares. [43]

Embora comercialmente, antioxidantes fenólicos sejam normalmente compostos *orto* e *para* e compostos do LCC sejam *meta*, já foram relatadas as propriedades antioxidantes desta fonte natural [20,42,44]. O efeito doador de elétrons (+M) dos substituintes aumenta a densidade de elétrons do oxigênio no fenol e estabiliza o radical fenóxido, resultando em uma alta taxa de captação de radicais. A existência de ligações duplas na cadeia de carbono lateral pode também ter um efeito sinérgico sobre a propriedade antioxidante do LCC, desde que eles possam prender radicais alquila, que também desempenham um papel importante no mecanismo de auto-oxidação, uma vez que tanto os radicais alquila e peróxidos são fontes para desencadear uma reação[45]. Por conseguinte, muitos campos desejam desenvolver um novo tipo de fenol que capte ambos os radicais alquila e os peróxidos para estabilização de materiais orgânicos.

Dantas et al [46] sintetizou um antioxidante fenólico por reações de Friedel-Crafts com um cardanol hidrogenado e os resultados foram satisfatórios, quando comparado com o aditivo comercial parafenilenodiamina (PPD). Façanha et al [47] também sintetizou um antioxidante por fosforilação de um cardanol (**1**) hidrogenado e confirmou as suas propriedades antioxidantes.

Como cardanol (**1**) tem muitos sítios ativos, várias reações possíveis podem ser feitas, de modo que é possível inserir as propriedades desejadas de um antioxidante na molécula, no entanto, do ponto de vista da química verde, quanto menos passos, melhor. Por esta razão, o LCC bruto e os seus componentes também foram estudados baseando-se em suas propriedades antioxidantes.

Rodrigues [20], já relatou que o LCC bruto tem melhores propriedades antioxidantes do que o cardanol (**1**) puro, hidrogenado e alquilado. Rajapakse [48] indicou que o cardol (**2**) contribui mais para a atividade antioxidante do LCC técnico do que o cardanol (**1**).

A propriedade antioxidante é geralmente medida baseada no tempo de indução. Este se refere ao tempo que a amostra leva para começar a reagir com o oxigênio, dando, assim, início a etapa de iniciação (reação 5 da Figura 7). Quanto maior for o tempo, melhor será o antioxidante.

## **II.8- Prospecção Tecnológica**

Uma vez definido o objetivo da pesquisa e a possibilidade de inserção de um novo produto no mercado, é essencial que haja um estudo de prospecção.

Prospecção tecnológica visa incorporar informação ao processo de gestão tecnológica, tentando prever possíveis estados futuros da tecnologia ou condições que afetam sua contribuição para as metas estabelecidas [49].

O conhecimento tecnológico é considerado um recurso econômico de primeira grandeza, sendo apontado como um fator de vantagem comparativa tão importante quanto o capital financeiro [50].

A necessidade de uma prospecção tecnológica neste estudo é aparente, através de buscas na anterioridade será possível identificar técnicas já utilizadas e levantar as tecnologias existentes, identificando em que estágio de maturidade elas se encontram. Além disso, acompanhar e comparar tecnologias concorrentes a fim de encontrar espaços e oportunidades onde valha mais a pena investir. A partir de um desenvolvimento de senso crítico e um olhar mais específico para os gargalos da tecnologia, a prospecção influencia no processo de tomada de decisão e pode assim melhorar a gestão da inovação [51].

Nesse estudo será usada uma metodologia de prospecção partindo do macro para o micro, utilizando o monitoramento e sistemas de inteligência: Análise de patentes e artigos científicos para avaliar a potencial inserção de um aditivo antioxidante proveniente do LCC.

### **Capítulo III- Prospecção Tecnológica**

Com o objetivo de analisar as tendências, potencialidades e buscar futuros espaços para a inovação, realizou-se uma prospecção tecnológica sobre o tema. “Sustentabilidade” e “Química Verde” são temas em discussão atualmente nos fóruns acadêmicos e empresariais e a tendência é crescer ainda mais, como já abordado ao longo do trabalho. O LCC, um dos representantes dessa nova tendência é um tema que tem gerado muitas pesquisas e investimentos.

Para iniciar uma pesquisa em qualquer área do conhecimento, deve-se fazer uma busca exaustiva com o objetivo de coletar informações sobre o que já foi feito e quais áreas e sub áreas podem ser mais exploradas. A prospecção tecnológica é de suma importância para o pesquisador, investidor e até mesmo para a sociedade como um todo, pois além de poupar investimentos monetários, poupa, também, tempo e desgaste mental. Além disso, potencializa a geração de inovações, produzindo benefícios para a sociedade, em termos de melhoramento da qualidade de serviços, produtos e processos.

A partir da análise de artigos e patentes pode-se verificar quais e quantos trabalhos foram realizados na área, quais os países estão investindo na mesma e também desmembrar os temas. Essas análises

permitirão entender, de fato, quais os assuntos mais promissores e que áreas de conhecimento estão sendo atingidas. E por fim, mapear o estudo e a partir daí concluir sobre o melhor caminho para a inovação e/ou aceitação do mercado.

Para isso, foi realizada uma pesquisa em bases de dados de artigos científicos e em base de documentos de patentes referentes ao assunto. Foram usadas como fonte de pesquisa duas bases de dados gratuitas, uma para patentes: USPTO (*United States Patent and Trademark Office*) e uma para artigos: *Science Direct*.

A USPTO é uma ferramenta gratuita, disponível no endereço eletrônico [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov), é uma base de patentes publicadas ou depositadas nos Estados Unidos, estas podem ser patentes concedidas (full text) ou pedidos de patentes (*Patent application*). Há uma interface de busca bem simples onde pode-se ser feita uma pesquisa rápida (*Quick Search*), onde a pesquisa pode ser feita no texto completo ou em campos específicos como título, resumo etc utilizando os operadores “ AND, OR, ANDNOT”.

O *Science Direct* é uma base multidisciplinar de dados disponível no endereço eletrônico [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), que oferece artigos de aproximadamente 2.500 periódicos e capítulos de 26.000 livros. Nela é possível fazer uma busca avançada, com o mesmo princípio de busca do USPTO, a diferença é que nos artigos pode-se escolher a área de pesquisa, por exemplo, engenharia, química, engenharia química etc e também pode-se optar por periódicos, livros ou ambos. Uma vez pesquisado, a própria base de dados filtra algumas informações onde pode-se refinar sua pesquisa, por exemplo pode-se escolher, dentre os resultados, o artigo que contém o tópico “polymer”, então escolhe-se tal opção e sua busca será refinada.

No caso da base USPTO uma das limitações percebidas no trabalho foi o baixo pedido de patentes de fora dos Estados Unidos, quando era esperado que tal base reunisse patentes mais variadas de todo o mundo. Se fosse possível utilizar essa mesma base como uma fonte mais extensa, com patentes originárias de outros países, a comparação e análise teriam sido bem mais eficientes.

Uma limitação da base de dados *Science Direct* foi a ausência de artigos relevantes usados durante a pesquisa para este trabalho. Tais artigos foram encontrados através de outras fontes de buscas e quando procurados na base para ajudar no estudo de Prospecção Tecnológica, não foram encontrados.

A seguir, será feita a análise macro, meso e micro das patentes e artigos com o objetivo de partir de uma visão geral sobre o tema do Líquido da Castanha de Cajú como antioxidante, até uma visão mais específica analisando os tipos de técnicas utilizadas em cada artigo e patente.

A análise macro busca analisar um cenário geral das tecnologias estabelecidas em relação ao LCC como antioxidante. Os critérios utilizados nessa análise serão o ano de publicação, país de publicação e tipo de depositante.

Já na análise meso, já identificado onde o tópico está em alta e também em que época, parte-se para uma visão mais detalhada. Nesta análise é importante conhecer quem são os depositantes, em que tipo de jornais estão sendo depositadas para entender-se as áreas interessadas no tema. No caso das propriedades antioxidantes do LCC, procurou-se saber como o LCC encontrava-se quando tais propriedades foram medidas, se haviam o alterado ou não.

Por fim, na análise micro, deve-se focar no assunto de seu maior interesse, detalhar e comparar as tecnologias existentes em um foco que interfira diretamente na sua pesquisa. Tal análise foi feita baseando-se em quais componentes do LCC o documento estava focalizando as propriedades antioxidantes; e aqueles que consideravam o LCC cru como antioxidante, quais foram as técnicas utilizadas para sua extração.

### III.1-Análise de artigos

Utilizando a base de dados Science Direct, na pesquisa avançada, foram utilizadas as combinações da tabela abaixo selecionando o campo “Abstract, Title and keywords” e o operador AND, adotando como período de busca “all years”, a fim de obter um maior número de artigos.

Palavras chave 1	Palavra chave 2	Número de patentes	Relevantes
CNSL	Antioxidant	9	-
Cardanol	Antioxidant	8	-
Cardanol	Antioxidant –	1	-
3-pentadecyl phenol-	Antioxidant	2	-
Cashew nut shell liquid	Antioxidant	15	13
Cashew nut shell liquid	Oxidation	2	-

Tabela 1- Metodologia de busca em artigos

A combinação “Cashew Nut Shell Liquid” E “Antioxidant” foi a escolhida, pois foi a qual obteve-se um maior número de artigos publicados (15), sendo 13 deles relevantes para o trabalho. A partir deles foram realizadas as análises macro, meso e micro.

### III.1.1-Análise Macro

Partindo de apenas 13 artigos, já nota-se que o tema não é consolidado, devido ao baixo número de publicações existentes. A partir deles foi analisada a distribuição de artigos por ano de publicação, país de publicação e tipo de instituição.

#### a) Distribuição por ano de publicação

As publicações de artigos com esse tema foram registradas entre os anos de 1978 à 2014. Nota-se um grande intervalo sem publicações entre os anos de 1979 e 2003. Nesse período, é possível encontrar registros de publicações com o tema do LCC, porém a maioria das publicações é referente à técnicas de extração e à caracterização do LCC. Por ser um assunto novo, as pesquisas eram voltadas para a separação de seus componentes e para a identificação e quantificação de seus constituintes. A partir de 2003, o intervalo entre as publicações diminuiu, possivelmente pela consolidação do conhecimento do LCC e a pesquisa tomou rumos como a análise de suas propriedades e aplicações. Optou-se por deixar tais artigos antigos no estudo da prospecção por conta de ser um fato curioso para o estudo dos antioxidantes do LCC, visto que essa característica foi notada e negligenciada por mais de 20 anos. Essa conclusão foi tomada baseada no fato de nenhum artigo ter sido publicado na área. Analisando os anos mais recentes, os anos de 2011 e 2012 foram os que possuíram maior número de artigos publicados (3). A distribuição completa está ilustrada no gráfico abaixo.

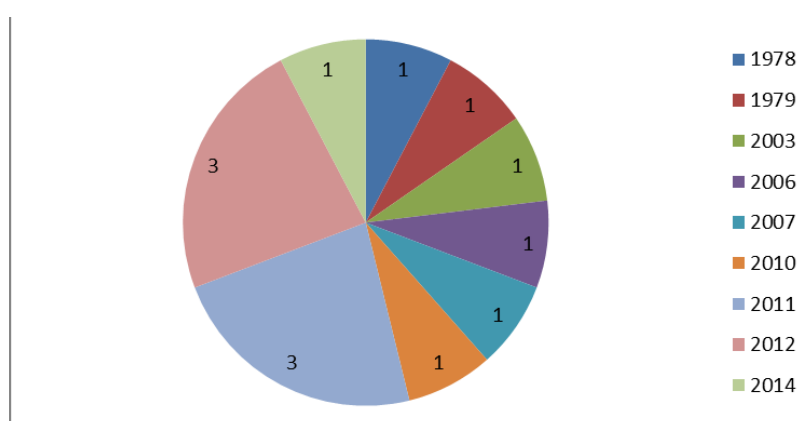


Figura 9- Artigos publicados por ano

Diante desses dados, percebe-se que o número de artigos publicados não condiz com o potencial tecnológico e mercadológico do LCC, deixando clara a necessidade de investimento na área.

### b) Distribuição por país de publicação

Quanto à distribuição por país, o domínio brasileiro nesta área é gritante possuindo aproximadamente 85% das publicações. A única publicação alemã é em parceria com o Brasil, por isso o somatório das publicações no gráfico não é igual ao total das publicações analisadas, pois uma delas foi contada duas vezes sendo uma vez para a Alemanha e outra para o Brasil. A superioridade brasileira é facilmente explicada pelo fato do Brasil ser um dos maiores produtores mundiais da matéria-prima. Um fato curioso foi que um país como a Índia, grande produtor de castanha de caju e detentor de diversos artigos sobre o assunto, na área de antioxidantes não possuiu nenhum artigo a respeito. Uma possível explicação talvez seja o fato de eles terem tido a necessidade de ir direto para o desenvolvimento de patentes. Visto que uma grande empresa de lá possui diversas patentes concedidas, muito provavelmente por conta da competição no mercado. Mais detalhes serão vistos posteriormente na análise de patentes.

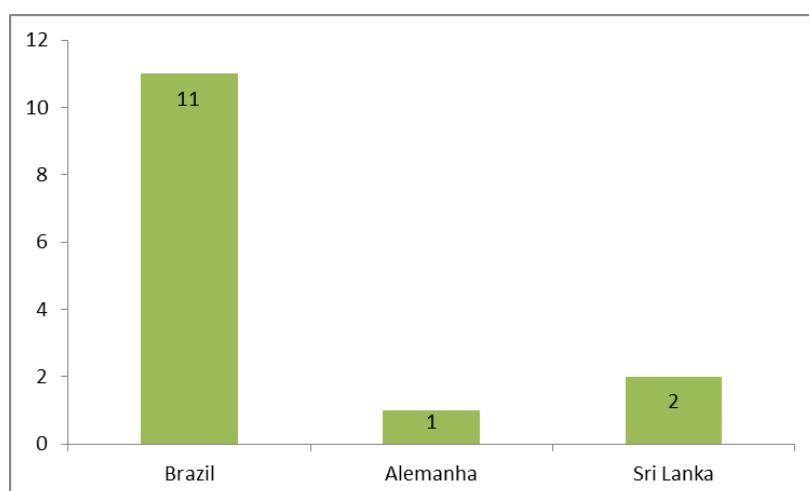


Figura 10- Artigos publicados por instituição

### c) Tipo de instituição

Em relação ao tipo de instituição, não há uma distribuição, o interesse é quase integral vindo de universidades. Com exceção dos dois primeiros artigos publicados há mais de 30 anos atrás, todas as instituições são universidades. No caso estudado, todos os 11 artigos provenientes das universidades são brasileiros, com o detalhe de que um deles está em parceria com um centro de pesquisa alemão. Na construção do gráfico abaixo, foram negligenciados os dois artigos da década de 70, pois seus

dados não ilustrariam os potenciais locais investidores no assunto, visto que mais de 30 anos depois da descoberta não houve nenhuma nova publicação na área.

### III.1.2- Análise Meso

#### a) Distribuição quanto às universidades autoras

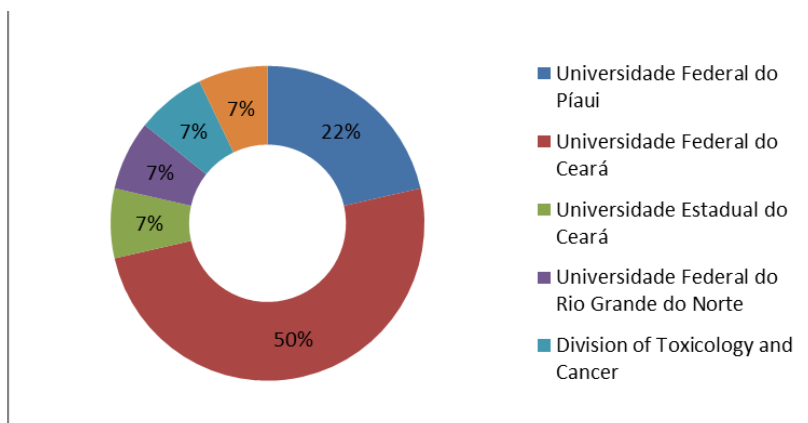


Figura 11- Distribuição de artigos por universidade

Tabela 2- Número de publicações referentes às respectivas Universidades

Universidade	Número de Publicações
Universidade Federal do Piauí	3
Universidade Federal do Ceará	7
Universidade Estadual do Ceará	1
Universidade Federal do Rio Grande do Norte	1
Division of Toxicology and Cancer Risk Factors	1
Universidade de Sao Paulo	1

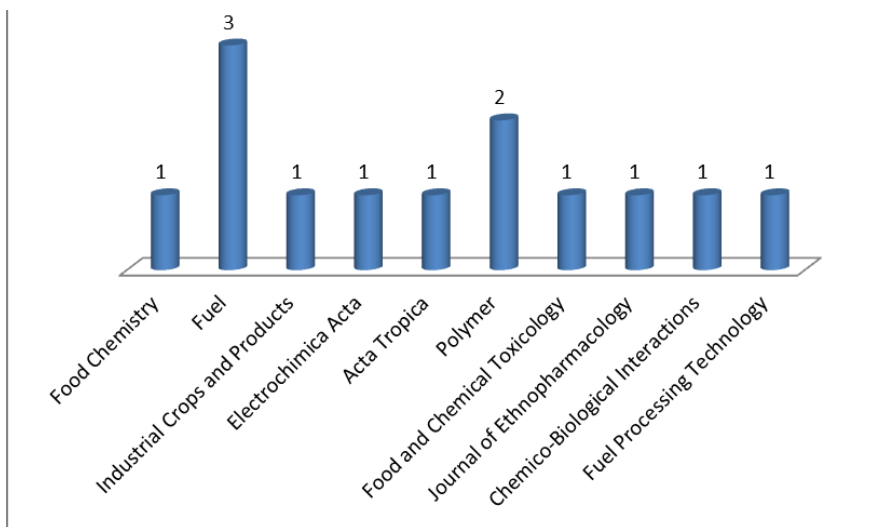
Analisando os dados da tabela 2 e gráfico acima, nota-se que a região Nordeste tem participação em 100% dos artigos, pois o artigo publicado por Division of Toxicology and Cancer Risk Factors, um centro de pesquisa alemão, e o artigo publicado pela Universidade de São Paulo tem parceria com a Universidade Federal do Ceará.



O Ceará é o principal produtor e exportador do Brasil de Castanha de Caju seguido por Piauí e Rio Grande do Norte [10], não é a toa que a Universidade Federal do Ceará é a principal detentora das publicações de artigos e as do Piauí e Rio Grande do Norte compõe o restante das universidades autoras. Apesar da indústria de produção da castanha de caju estarem concentradas nesses três estados, a capacidade instalada de processamento está principalmente localizada em Fortaleza, no estado do Ceará. Por esse fato e por dispor de uma boa infra-estrutura de portos, o Ceará posiciona-se como o principal exportador da amêndoa da castanha de caju nacional [52]. Um dos nomes que se destaca da produção científica no Nordeste, no tema abordado é o de José Osvaldo Beserra Carioca, -membro do Comitê de Coordenação da Rede Brasileira de Química Verde entre outros comitês, presidente do Centro de Energias Alternativas e Meio Ambiente, CENEA, Brasil e teve como tema de seu projeto de pesquisa entre 2005 e 2006, a Otimização do Processo de Alquilação do Cardanol (LCC) como Aditivo Antioxidante para a Indústria do Petróleo.

#### **b) Distribuição quanto à publicação em revistas científicas**

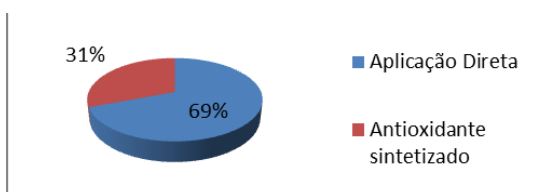
O gráfico abaixo ilustra as revistas aonde os artigos foram publicados, a que mais se destaca é a *Fuel*, apresentando 3 artigos na área, sendo responsável por cerca de 23% do total de publicações. Em seguida a revista *Polymer*, apresentando 2 artigos e o restante sendo igualmente distribuído entre as demais com um artigo por revista. A revista *Fuel* tem como foco ciência e tecnologia em combustíveis e energia e dentre seu escopo estão incluídos biocombustíveis, óleos e gases e biomassa. Nos artigos publicados pela revista o LCC ou seus componentes atuam como antioxidante para biodiesel, gasolina e óleo mineral. Já a revista *Polymer* publica pesquisa de todas as áreas de ciência de polímeros e tecnologias, com ênfase em interpretação em escala molecular ou meso. Os artigos publicados nela conferem as propriedades antioxidantes do LCC à capacidade de formar polímeros, afirmação muito interessante para o nosso estudo e será devidamente abordado na parte experimental. A revista *Biodiesel Magazine* fala sobre o assunto do uso de antioxidantes como aditivos de combustíveis, porém não faz relação com o LCC. Além dessas, não foram encontradas outras revistas que abordassem o tema de alguma forma que pudéssemos analisar e comparar com os resultados, até o momento, encontrados.



**Figura 12- Distribuição de artigos publicados em periódicos.**

### c) Distribuição entre a aplicação direta ou síntese do antioxidante

Foram divididos os artigos que mediram as propriedades antioxidantes no LCC bruto ou em um dos seus componentes (cardanol, cardol ou ácido anacárdico) ou os que sintetizaram o antioxidante a partir do LCC ou um dos seus componentes. É um critério importante para o estudo, visto que o objetivo é buscar artigos que atendam a requisitos “verdes”; portanto avaliar estudos existentes onde não foi preciso adicionar etapas na formulação de um antioxidante se torna interessante para essa prospecção.



**Figura 13- Distribuição Aplicação Direta X Sintética**

Mais de dois terços dos artigos utilizaram o LCC ou um de seus constituintes como antioxidantes diretos, reafirmando as potencialidades das propriedades antioxidantes do mesmo. Apenas cerca de um terço dos artigos sintetizaram novos antioxidantes a partir do LCC, geralmente para uma aplicação mais especificada.

### III.1.3- Análise Micro

Na análise micro será analisado qual componente, dentre aqueles da aplicação direta está sendo considerado o efeito antioxidante (se todo o LCC, se um ou mais componentes do LCC ou se o LCC modificado).

**Tabela 3- Distribuição por componente com efeito antioxidante**

Material	Nº artigos
LCC	4
cardanol	4
cardol	3
ácido anacárdico	4

Como pode ser observado na Tabela 3, aparentemente todos os componentes do LCC parecem apresentar propriedades antioxidantes, tanto eles combinados, quanto separados. Uma observação importante é que, apesar de não incluídos na análise, todos os antioxidantes sintetizados a partir do LCC, na verdade têm como base o cardanol já separado do LCC.

Devido ao fato de que o método de extração do LCC influencia na sua composição, iremos desmembrar o LCC de acordo com a forma que foram obtidos.

**Tabela 4- Número de artigos para técnicas utilizadas**

Técnica utilizada no LCC	Nº de artigos
Extração à frio	2
LCC técnico	2
LCC técnico eletroquimicamente tratado	1

O LCC técnico, como abordado anteriormente não possui ácido anacárdico devido à reação de descarboxilação em altas temperaturas e possui majoritariamente cardanol. Nenhum dos artigos

apresentou um LCC proveniente de resíduo de técnica de purificação, em todos os artigos ou usam o LCC extraído ou o purificado (seja o cardanol, cardol); portanto há uma ótima oportunidade em trabalhar com o resíduo de uma purificação e medir suas propriedades antioxidantes.

### III.2-Análise de documentos de patentes

Esta análise foi feita através da base USPTO (*United States Patent and Trademark Office*).

#### III.2.1- Metodologia

A pesquisa foi feita utilizando os dois campos de palavras-chave, com seus respectivos campos para determinação do local da busca no texto. Além disso, a busca foi realizada em sua base como um todo, varrendo desde o ano de 1790, com o objetivo de encontrar desde a primeira patente na área. As patentes pesquisadas foram as patentes concedidas.

**Tabela 5- Metodologia para busca de patentes**

Term 1	Field 1	Term 2	Field 2	Número de patentes	Relevantes
CNSL	Todos os campos	Antioxidant	Todos os campos	13	4
CNSL	Resumo	Antioxidant	Todos os campos	3	1
Cardanol	Todos os campos	Antioxidant	Todos os campos	22	4
Cardanol	Resumo	Antioxidant	Todos os campos	2	0
Cardanol	Todos os campos	Antioxidant	Resumo	7	4
Cashew nut shell liquid	Todos os campos	Antioxidant	Todos os campos	28	4
Cashew nut shell	Todos os	Antioxidant	Resumo	5	4

<b>liquid</b>	campos				
<b>Cashew nut shell liquid</b>	Resumo	<b>Antioxidant</b>	Resumo	4	4

Como é possível analisar na tabela acima, as mesmas 4 patentes relevantes apareceram em diversas pesquisas. Com isso, podemos concluir que a busca com as palavras-chave “Cashew Nut Shell Liquid” e “Antioxidant” em seus respectivos resumos (“Abstract”), foi a mais precisa, pois retornou as exatas 4 patentes relevantes encontradas nas demais pesquisas. Baseando-se nesse resultado, serão realizadas as análises macro, meso e micro para as patentes.

### III.2.2- Análises e Resultados

#### III.2.2.1- Análise Macro

Como já dito anteriormente, o baixo número de artigos e um menor ainda de patentes, mostra como esse ainda é um tema pouco explorado. Seguindo a mesma linha de raciocínio, será feita a análise por ano de publicação, por país e por tipo de instituição.

Devido ao baixo número de patentes, será utilizado um formato mais visual, através da exposição dos dados em uma tabela com os mesmos detalhados por cada tipo de análise.

**Tabela 6- Análise Macro dos dados**

<b>Patente</b>	<b>Ano de publicação</b>	<b>País</b>	<b>Tipo de instituição</b>
<b>1</b>	1999	Índia	Empresa
<b>2</b>	2003	Índia	Empresa
<b>3</b>	2003	Índia	Empresa
<b>4</b>	2008	Índia	Empresa

Baseando-se nos dados da tabela acima, analisando primeiramente o ano de publicação, podemos notar que houve uma patente depositada em 1999 e depois com duas em 2003. Com isso, pode-se concluir que os anos 2000 foram de grande interesse nessa área, visto que muitas universidades

intensificaram o interesse no LCC a partir da publicação do artigo em 2003. Enquanto isso, empresas depositavam patentes na área, já utilizando a propriedade antioxidante do líquido da casca da castanha de caju.

Já em relação aos países depositantes, pode-se notar o domínio completo da Índia como detentora das patentes na área. Como já citado no trabalho, a Índia é um dos grandes produtores de castanha de caju e apesar de não ter nenhum artigo avaliando a propriedade antioxidante do LCC nessa base de dados avaliada, possui as 4 patentes existentes na base USPTO sobre exatamente este tema. Com isso, podemos perceber o diferente foco de países como Brasil e Índia, enquanto o primeiro foca em pesquisas em universidades, o segundo tem como foco patentear tais estudos.

Uma consequência lógica da análise de distribuição por países é a análise por tipo de instituição. Quando vemos que a Índia direcionou o seu foco para deposição de patentes, se torna mais lógico o fato de as instituições que a fizeram serem Empresas, a fim de obter lucros com essas patentes.

### **III.2.2.2- Análise Meso**

Na análise meso, avaliaremos os tipos de empresas detentoras das patentes.

De acordo com a pesquisa realizada, foi possível notar que a mesma empresa solicitou as 4 patentes existentes, a Indian Oil Corporation Limited. Porém, duas delas foram realizadas por uma filial (localizada em Mumbai-IN) e as outras duas por outra (localizada em Maharashtra-IN). Esta empresa possui mais de 15 escritórios em território indiano, além de sedes em outras quatro localidades fora da Índia. Esta atua em diversas áreas, por isso pode-se compreender o interesse de investimento da mesma para deter patentes em um tema tão promissor quanto o uso do LCC como antioxidante.

### **III.2.2.3- Análise Micro**

Na análise micro das patentes, serão avaliados dois quesitos. Primeiramente, será feita a comparação da técnica usada para extração do LCC. Em um segundo momento, será comparada a aplicação do antioxidante proveniente do LCC.

**Tabela 7- Análise Micro dos dados**

<b>Patente</b>	<b>Técnica para extração do LCC</b>	<b>Aplicação do antioxidante proveniente do LCC</b>
<b>1</b>	Hidrogenação catalítica	Aplicações na gasolina: controlar a formação de goma durante a armazenagem; controlar a degradação da cor; características aperfeiçoadas de

		antioxidantes; reduzir a corrosão de cobre; controle de emulsão de água; não necessitar de desativadores de metal
2	Extração com éter de petróleo por destilação	Proporcionar uma melhora no antidesgaste e usar como aditivo, já que o antioxidante é termicamente estável
3	Extração com éter de petróleo com baixo ponto de ebulição, por destilação	Proporcionar um lubrificante aditivo
4	Extração com éter de petróleo com baixo ponto de ebulição, por destilação	Melhorar as composições de lubrificante compreendendo óleos de viscosidade

No caso dessas patentes, concedidas a empresas, o processo de extração do LCC não parece ter sido levado em conta para uma melhora do processo. Pode-se perceber que a técnica utilizada para tal, em sua maioria foi a de extração com éter de petróleo, por destilação. Provavelmente, a tomada de decisão para essa escolha foi baseada no custo e na efetividade. Com isso, pode-se escolher esta técnica, visto que tem um custo razoável e uma eficiência também na média. Como citado anteriormente, não há nenhum artigo falando sobre o efeito antioxidante do LCC de origem indiana. Visto que eles não investiram em pesquisa para saber qual técnica obteria o melhor rendimento e melhores características antioxidantes, é plausível que tenham escolhido esta forma mais básica e em conta para realização da extração do LCC.

Quando analisada a aplicação dos antioxidantes, pode-se avaliar que em todos os casos tais produtos foram desenvolvidos para serem adicionados a combustíveis.

Sabendo que uma grande empresa despendeu custos desde pesquisas e desenvolvimento até a concessão da patente, mostra como tal aplicação do LCC é promissora. Por conta disso, vemos que há um grande mercado para que antioxidantes provenientes do LCC sejam utilizados como aditivos de combustíveis.

### III.3- Conclusão da Prospecção Tecnológica

Baseando se nas análises de artigos e patentes, foi possível avaliar que o potencial do LCC como antioxidante ainda tem muito a ser explorado.

Portanto, é visível o espaço que há para o progresso de um trabalho com o objetivo de desenvolver melhores análises quando se trata da propriedade antioxidante do LCC.

Através dessa conclusão, experimentos foram realizados com o objetivo de encontrar a fração com a melhor propriedade antioxidante. Para isso, foi necessário avaliar diferentes tipos de purificação e rotas alternativas que levassem a melhores resultados de forma renovável, visto que um dos pilares desse trabalho é a Química Verde. Com isso, serão apresentados a seguir o estudo experimental e a avaliação de uma possível rota ideal.

## Capítulo IV – Parte Experimental

### IV.1 – Materiais

#### Reagentes e solventes

Tabela 8- Reagentes e solventes utilizados

Reagentes/Solventes	Origem
3-Pentadecylphenol	Sigma Aldrich
Activated Carbon	Fluka Chemika
Ammonium Hydroxide (25%)	Fisher Chemicals
Celite	Sigma Aldrich
Deuterated Chloroform	Sigma Aldrich
Deuterated water	Sigma Aldrich
Dichloromethane	Fisher Chemicals
Ethyl acetate	Fisher Chemicals



Hexane	Fisher Chemicals
Hydrochloric Acid (5%)	Fisher Chemicals
Magnesium Sulfate anhydrous	Sigma Aldrich
Methanol	Fisher Chemicals
Petroleum ether (40-60)	VWR Chemicals
Petroleum ether (60-80)	Fisher Chemicals
Silica gel (60)	Sigma Aldrich
Squalane	Sigma Aldrich

## IV.2 – Análise Instrumental

### IV.2.1 – Cromatografia Gasosa

A análise GC-FID foi realizada usando Agilent 6890 GC equipado com um injetor de auto-amostra (Agilent Series Injector 7683B). Foi utilizada uma coluna capilar ZB-5HT Inferno (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro x 0,25 µm de espessura de película), com hélio (He) como o gás de arraste a uma taxa de fluxo de 2 mL/min. O programa de temperatura teve como temperatura inicial 50 °C, mantida durante 4 minutos e depois subiu de 50 °C a 290 °C com uma taxa de 10 °C/min e mantida durante 10 minutos. O volume injetado foi de 1 µL com uma razão split de 10. A temperatura do injetor foi de 290 °C e a temperatura do detector de 340 °C.

A análise GC-MS foi realizada usando a coluna capilar Zebron ZB-5HT Inferno GC (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro x 0,25 µm de espessura de filme) acoplado com um espectrofotômetro de massa munido com uma fonte de íons de ionização de elétrons (EI). O intervalo de massas de detecção foi de 30-750 Dalton. O programa de temperatura utilizado foi o mesmo do GC-FID.

### IV.2.2- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram registados com uma força de campo de 400 MHz (por <sup>1</sup>H RMN) e 100 MHz (para <sup>13</sup>C RMN) no espectrómetro ECS400, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência externa. As amostras de RMN foram dissolvidas em d-clorofórmio e os desvios químicos (δ) dos

espectros foram dados em ppm com base no valor de referência TMS (0,0 ppm). O número total de resultados foi de 16 por  $^1\text{H}$  RMN, 256 para  $^{13}\text{C}$ , 512 para HSQC RMN e 1024 para COSY RMN.

#### **IV.2.3- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)*)**

Análise espectroscopia foi realizada em um Bruker Vertex 70 grau de investigação espectrofotômetro de infravermelhos. Cada espectro foi registrado no comprimento de onda que varia de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . O meio usado para registrar as amostras foi o ar.

#### **IV.2.4- MALDI**

O instrumento utilizado para MALDI é um Bruker Solarix FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) espectro de massa. A fonte MALDI emprega uma frequência triplicada de Nd: YAG (a frequência fundamental deste tipo de laser é  $1064\text{ nm}$ ; triplicando a frequência é possível produzir um comprimento de onda do laser de  $355\text{ nm}$ , no intervalo de UV, o qual é absorvido mais eficientemente pelas matrizes utilizadas em MALDI).

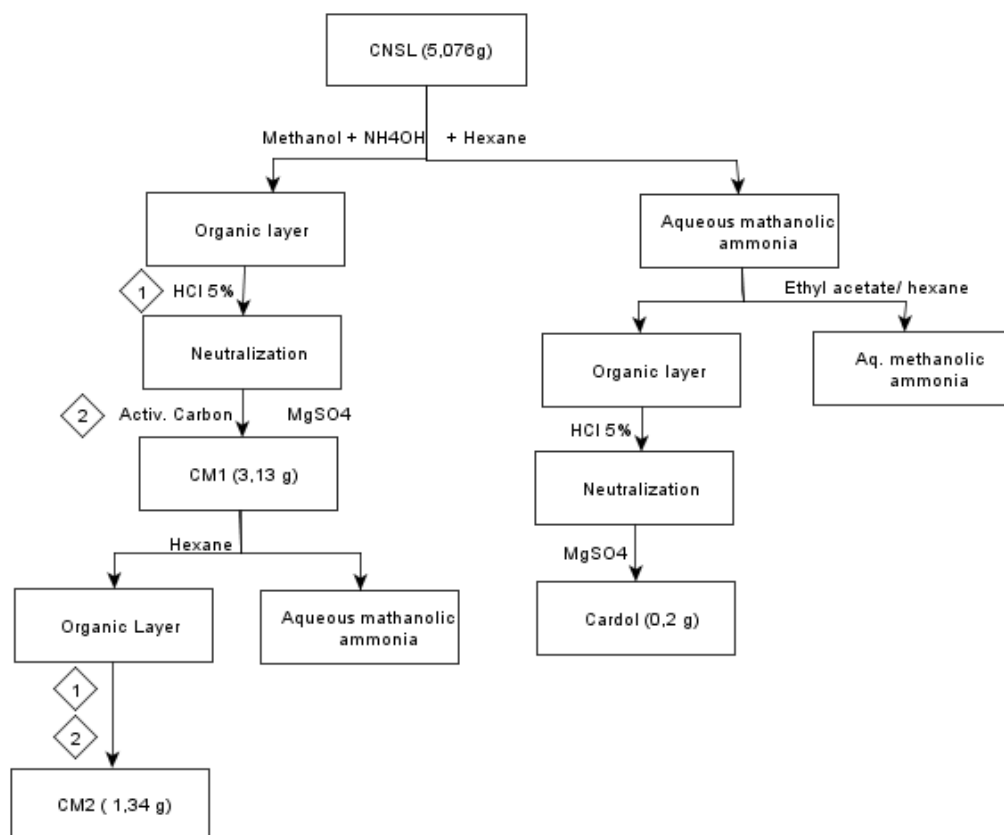
Cada arquivo de dados é constituído por 10 espectros com cada um destes resultantes de 200 disparos de laser a uma frequência de  $200\text{ Hz}$  e uma potência de laser de  $40\%$ . Faixa de massa recolhidos ao longo foi  $200 - 3000\text{ Da}$

### **IV.3-Purificação do LCC**

#### **IV.3.1- Extração por solvente**

A extração do solvente é possível devido à diferença de acidez do cardol (2) e do cardanol (1). Como o primeiro tem dois grupos hidroxila, é mais ácido e, portanto, é mais fácil de combinar-se com o sal da amina e migrar para a fase aquosa, ao passo que o cardanol permanece na camada orgânica. O procedimento usado foi o mesmo que Carioca [33].

LCC (5 g) foi dissolvido em metanol (16 ml) e hidróxido de amônio (25%, 10 mL) e agitou-se durante 15 minutos. A solução foi extraída com hexano (3 x 10 mL) e a camada orgânica foi lavada com HCl (5%, 20 mL) seguido por água destilada (2 x 30 mL). O carvão ativado (1 g) foi adicionado à fase orgânica e agitada durante 10 minutos e filtrou-se através de celite. O filtrado foi seco sobre sulfato de magnésio anidro e o solvente foi removido por evaporador rotativo para obter uma amostra concentrada de cardanol (CM1- 3,13 g). O mesmo procedimento foi repetido com a amostra



concentrada para, enfim, se obter um concentrado de cardanol puro (CM2-1,34 g), como pode ser visto na Figura 14.

A solução de amônia metanólica foi extraída com acetato de etila/hexano (4: 1) (2 x 100 mL). A camada orgânica resultante foi lavada com HCl (5%, 100 ml) seguido de água destilada (100 mL), secou-se sobre sulfato de magnésio e utilizando o evaporador rotativo produziu-se cardol concentrado (0,2 g), ilustrados na Figura 14.

**Figura 14- Esquema da extração por solvente**

#### IV.3.2- Cromatografia em coluna

A cromatografia em coluna é baseada na diferença de polaridade dos dois compostos. Sílica gel, que é uma fase estacionária muito polar, tem afinidade com ambos os compostos. A polaridade da fase móvel (éter de petróleo/acetato de etila) foi cuidadosamente controlada, como explicado a seguir, a fim de arrastar o primeiro composto menos polar (cardanol (1)), e conforme o que o LCC foi sendo eluído, a polaridade foi deliberadamente aumentada de modo a que o componente mais polar (cardol (2)) pôde ser eluído nas últimas frações. Três colunas de cromatografia foram utilizadas como descrito a seguir:

CM4- LCC (3 g) foi aplicado numa coluna de sílica gel (63 g) e eluída com éter de petróleo (60-80)/acetato de etila (9,5: 0,5) até 23 tubos de ensaio serem recolhidos. Em seguida, a fase móvel foi mudada para o éter de petróleo (40-60)/acetato de etila (8: 2) até o tubo de ensaio 38, em seguida, a polaridade da fase móvel foi aumentada para éter de petróleo (40-60)/acetato de etila (1: 1) e para as últimas frações, metanol puro foi adicionado para limpar a coluna.

CM5- LCC (5,08g) foi aplicado numa coluna de sílica gel (55 g) e eluída com éter de petróleo (40-60)/acetato de etila (9,5: 0,5) até 28 tubos de ensaio serem recolhidos. Depois a polaridade foi aumentada mudando a proporção para (8: 2) dos mesmos solventes até o tubo 39. Em seguida, a proporção foi aumentada novamente para (1: 1) e a partir do tubo 46, metanol puro foi adicionado na coluna .

CM6 - LCC (10,35 g) foi aplicado numa coluna de sílica gel (70 g) e eluída com éter de petróleo (40-60)/acetato de etila (9,5: 0,5) até 8 tubos de ensaio serem recolhidos. Em seguida, a polaridade da fase móvel foi aumentada alterando a proporção de éter de petróleo (40-60)/acetato de etila (8: 2) até o tubo de ensaio 36, por fim, metanol puro foi adicionado para remover o material remanescente e para limpar o coluna.

Após analisar as placas de TLC (cromatografia em camada fina) e também com base na cor e na viscosidade do material recolhido, o material eluído foi dividido em 6 a 7 frações e o solvente foi removido utilizando o evaporador rotativo. As primeiras frações tinham uma cor amarela clara e de baixa densidade, enquanto as últimas frações tinham uma cor castanha muito escura e elevada viscosidade. Especialmente para o último, em todas as colunas, após o evaporador rotativo estes pareciam ter sido polimerizados no frasco. Suas massas estão ilustradas nas Tabelas 9,10 e 11 a seguir.

**Tabela 9- Frações CM4**

Frações	Massa (g)
1 <sup>a</sup> ( 1-9)	0.12
2 <sup>a</sup> (11-27)	2.17

3ª f.(29- 35)	0.33
4ªf.(37-44)	0.34
5ª f.(45-57)	0.65
6ªf.(rest)	0.30

**Tabela 10- Frações- CM5**

Frações	Massa (g)
1ª ( 1-8)	0.18
2ª (9-13)	2.14
3ª f.(14-26)	1.01
4ªf.(27-29)	0.05
5ª f.(30-35)	0.60
6ªf.(36-43)	1.43
7ª (rest)	0.45

**Tabela 11- Frações - CM6**

Frações	Massa (g)
1ª ( 1-8)	0.05
2ª (9-10)	0.42
3ª (11-15)	5.02
4ª (16-20)	1.51
5ª (21-30)	1.39
6ª (rest)	1.97

A soma das frações é ligeiramente maior do que o material de partida, devido a uma quantidade restante de acetato de etila, que não pôde ser completamente removida pelo evaporador rotativo (comprovado por traços de acetato de etila identificados no <sup>1</sup>HNMR).

O valor de Rf de cardanol em éter de petróleo/acetato de etila (9,5: 0,5) foi de 0,3.

#### **IV.3.3- Destilação a alto vácuo em um aparato de Kugelrohr**

O método de destilação é baseado na diferença entre os pontos de ebulição dos dois componentes principais. O cardanol (1) que tem um ponto de ebulição mais baixo, uma vez que tem um grupo hidroxila, enquanto cardol (2) tem dois. Por causa dessa diferença, é possível destilar o LCC. O procedimento de destilação foi feito como se segue:

CM3- LCC (17,79 g) foi destilado sob vácuo elevado num aparelho kugelrohr, que é um aparelho de destilação de caminho curto, ou seja, há apenas uma curta distância que o vapor destilado tem de

viajar. O LCC foi destilado durante 47 minutos a 220 °C até 230 °C e a massa do destilado obtido foi de 5,63 g.

A fim de analisar a influência do tempo de aquecimento em ambos, o LCC residual e no destilado, outras destilações foram realizadas com uma temperatura fixa de 240°C variando o tempo de destilação de acordo com a Tabela 12. As duplicatas de cada destilação foram realizadas e ambos os resultados são mostrados na tabela, o primeiro em preto e a duplicata em vermelho.

**Tabela 12- Experimentos de Destilação- Massa e tempo**

Experimento	Massa do LCC (g)	Tempo (h)	Massa do destilado (g)
CM7	5,76/6,97	0,5	1,40/2,83
CM8	7,07/6,31	1	1,38/1,36
CM9	8,50/12,48	1,5	5,18/7,25
CM10	7,89/2,72	2	1,19/0,53

O destilado era um óleo amarelo pálido, enquanto o resíduo era um líquido viscoso castanho escuro e a viscosidade variou de acordo com o tempo de aquecimento, quanto mais era aquecido, mais viscoso se tornava o LCC remanescente.

A variação nas duplicatas pode ser explicada pela imprecisão da bomba de vácuo utilizada.

#### **IV.4- Calibração da Cromatografia Gasosa**

Supondo que a quantidade de amostras injetadas na máquina de GC-FID é sempre a mesma, a temperatura da chama do detector é constante e que toda a amostra sai da coluna, uma calibração de GC foi realizada. 3-pentadecilfenol 90% (3-PDP) foi usado como um padrão externo. Uma amostra pura do padrão externo diluído em diclorometano (0,012 g/ml) foi injetada na GC-FID e a área do pico foi calculada. A mesma concentração (g/ml) de diferentes frações do purificado e do LCC bruto foram também injetadas e as suas áreas de pico foram comparadas, a fim de conhecer a concentração de cardanol, cardol e compostos fenólicos presentes na amostra. O intervalo de cardanol foi considerado como estando entre 24,7-25,65 min, para cardol entre 26,6-28,0 min e para os compostos fenólicos, em geral, o intervalo de tempo de retenção foi de 23,6-28,0 min; estes pressupostos foram baseados na análise por GC-MS explicado mais tarde na seção IV.6.1.

## IV.5- Testes de Tempo de Indução

O tempo de indução é o período que leva para que uma amostra reaja com o oxigênio, ou seja, para oxidar e através do aumento da temperatura e pressão, a oxidação é catalisada. Este período foi utilizado para avaliar as propriedades antioxidantes das amostras, quanto maior o tempo de indução, maior a atividade antioxidante. O material utilizado para a oxidação foi de esqualano, que é um alceno de cadeia ramificada de 30 átomos de carbono ( $C_{30}H_{62}$ ), a sua estrutura é mostrada na Figura 15.

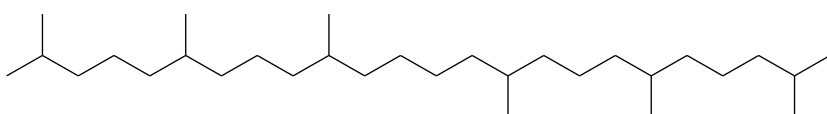


Figura 15- Estrutura do Esqualano

Diferentes amostras de LCC bruto e purificado foram misturadas com esqualano (1% em peso), a fim de testar as propriedades antioxidantes de cada fração.

Em primeiro lugar, o período de indução do esqualano puro (5 mL) foi medido sem qualquer antioxidante como um ensaio em branco, de modo que seria possível afirmar se qualquer aditivo está contribuindo como um antioxidante.

Procedimento: Esqualano (5 ml) foi colocado numa autoclave purgada com gás nitrogênio e aqueceu-se a 170°C. Uma vez que a temperatura foi atingida, a autoclave foi cheia com oxigênio puro, até que a pressão de oxigênio medido pelo detector fosse de 100%, a agitação foi ligada e o período de indução foi medido.

3-pentadecilfenol foi novamente utilizado como um padrão para cardanol puro, já que foi assumido que tem 100% de compostos fenólicos. Como a densidade de esqualano é 0,81g/ml, a massa de 5 ml pesa 4,05 g. Assim, 3-PDP 1% em peso (0,041 g) foi adicionado em esqualano (5 mL) e o tempo de indução foi medido.

### IV.5.1- Concentração fenólica igual e massa variável

Depois de calcular a concentração de todas as diferentes frações através da calibração GC, foi possível manter a mesma concentração fenólica de 3-PDP em todas as amostras alterando a sua massa como mostra na equação 1.

Equação 1: 
$$M = \frac{0,041 \times P}{100}$$

Onde,

M= massa da amostra usada no Tempo de Indução

0,041= massa do PDP usado (1% em peso de 5 mL de esqualano)

P = Porcentagem de compostos fenólicos na amostra para medir o tempo de indução pela calibração CG

100 = 100%, uma vez que é considerado que PDP tem 100% de compostos fenólicos

Assumiu-se que os compostos fenólicos tiveram o seu tempo de retenção entre 23,6-28,0 min no GC-FID para os cálculos. Várias frações de diferentes métodos de purificação foram testadas com esqualano (5 mL) com a mesma concentração de 1% em peso de fenóis, como mostrado na Tabela 13.

**Tabela 13- Massa das amostras para o Teste de Tempo de Indução**

Sample	Mass (g)
Crude CNSL	0.073
CM2	0.064
CM3	0.048
CM3- CNSL left	0.089
CM4-2 <sup>nd</sup> f	0.059
CM4- 5 <sup>th</sup> f	0.155
CM5-2 <sup>nd</sup> f	0.051
CM5-3 <sup>rd</sup> f	0.048
CM5-5 <sup>th</sup> f	0.232
CM6-3 <sup>rd</sup> f	0.045
CM6-4 <sup>th</sup>	0,074



Embora a concentração fenólica tenha se mantido a mesma, a variação da massa poderia influenciar a taxa de oxidação ou no tempo de indução. Dado que a concentração em (g/mL) não foi a mesma, o número de colisões com o oxigênio era provavelmente diferente em cada amostra, uma vez que alguns tinham maior massa, independente do teor de fenóis. Por isso, os testes mantendo a massa fixa para cada amostra também foram realizados.

#### **IV.5.2- Massa fixa, pureza de fenólicos variável**

Mais testes de tempo de indução foram realizados, mas em vez de mudar a massa de cada amostra, a fim de manter a concentração de compostos fenólicos, a mesma massa foi mantida. As amostras testadas neste momento eram dos experimentos de destilação de kugelrohr (explicado na Tabela 12, o item IV.3.3), para que pudéssemos avaliar melhor o efeito das diferentes purezas. A massa foi sempre de 1% em peso de esqualano, o que significa 0,0405 g.

Após as destilações serem realizadas, uma placa de TLC (9,5: 0,5 (éter de petróleo/acetato de etila) foi feita no LCC residual de cada destilação kugelrohr.

### **IV.6- Resultados e Discussão**

#### **IV.6.1- Cromatografia Gasosa**

Na análise por GC-MS, foi possível identificar os componentes presentes no LCC bruto. Basicamente dois picos foram detectados como mostrado na Figura 16. Os picos com o tempo de retenção de cerca de 25 minutos foram atribuídos ao cardanol (1) com a fragmentação em  $m/z = 108$  Da, devido à formação do íon tropylium, típico de cardanol [24],  $m/z = 302$  Da, que corresponde a cardanol (1) monoinsaturado e 304 Da, que corresponde a cardanol (1) saturado, mostrados na Figura 17 e 18, respectivamente. O último pico, com o tempo de retenção de cerca de 27 minutos pode ser atribuído ao cardol (2), com a fragmentação em  $m/z = 124$  Da é também devido à formação do íon tropylium, mas agora com dois grupos hidroxila. O espectro de massa sugere que há uma mistura de mono e tri cardol (2) insaturado com o  $m/z = 314$  Da e 318 Da, como mostrado na Figura 19.



Figura 16- Espectro GC-FID de LCC bruto

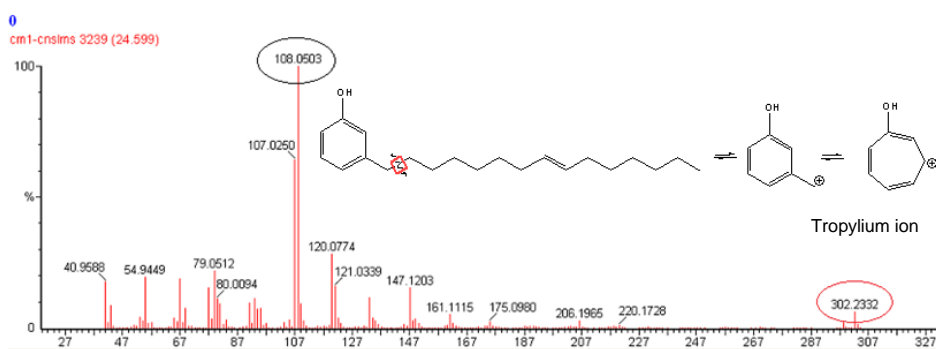


Figura 17- Pico 24.599 do espectro GC-MS do LCC bruto

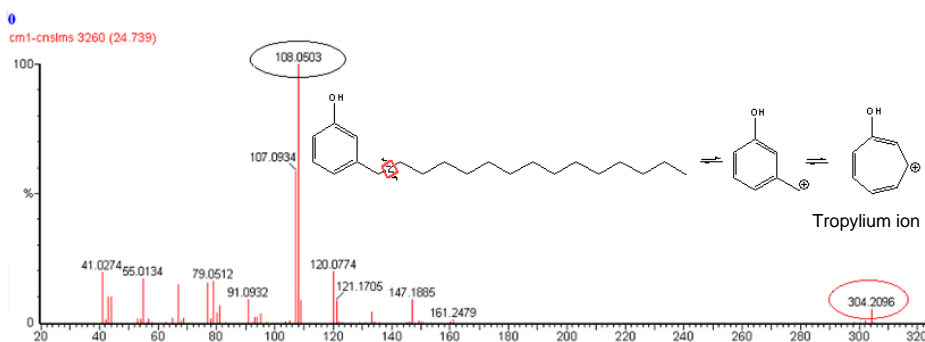


Figura 18- Pico 24.739 do espectro GC-MS do LCC bruto

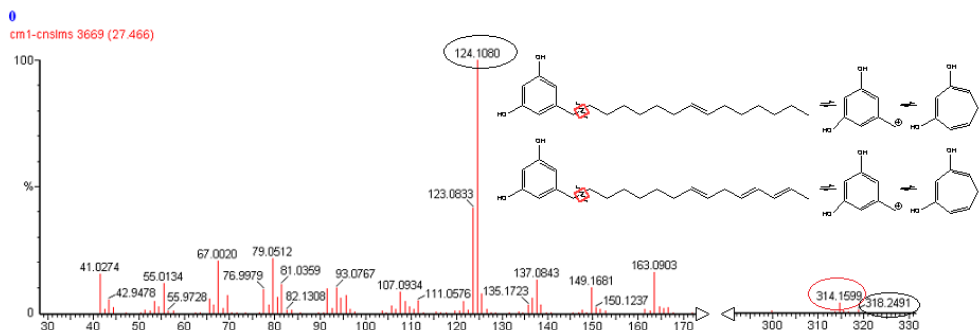


Figura 19- Pico 27.466 do espectro GC-MS do LCC bruto

Embora apenas o cardanol (1) saturado e monoinsaturado tenham sido encontrados no espectro de LCC bruto, o dieno e trieno foram encontrados no GC-MS das frações de cromatografia de coluna, bem como o dieno de cardol (2), como mostrado no Apêndice A. Todos eles estavam, provavelmente, já presentes no LCC bruto, mas possivelmente em uma quantidade menor, por esta razão, os picos escolhidos como os mais importantes não mostraram suas fragmentações.

#### IV.6.2- Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A fim de confirmar a identificação dos compostos do LCC bruto, um FT-IR foi executado e a ausência da ligação C=O, que deve estar entre  $1690-1760\text{ cm}^{-1}$ , confirma a ausência do ácido anacárdico (3). Foi também possível observar a absorvância OH no pico de  $3355$ , com os seus característicos picos amplos e grupos funcionais, tais como -CH, C=C, =CH e C-O a partir de cardol (2) e cardanol (1), como mostrado na Figura 20.

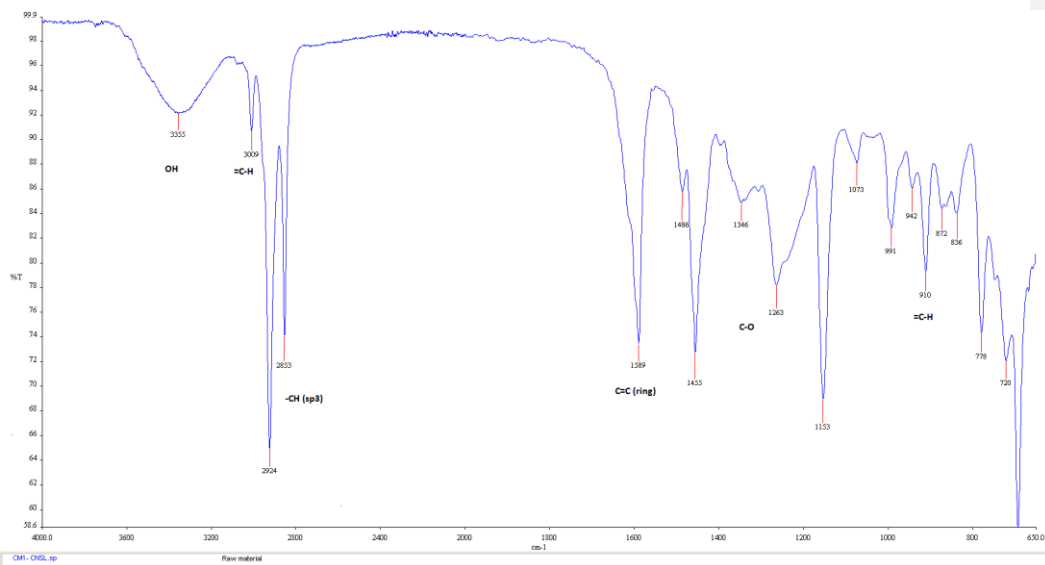
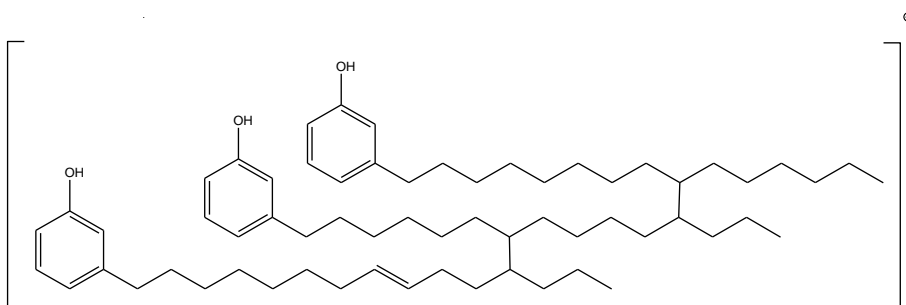


Figura 20- FT-IR LCC bruto

#### IV.6.3- Análise MALDI

A polimerização do LCC foi possivelmente confirmada pelo espectro de MALDI. No LCC bruto e em ambos, LCC residual e destilado, CM10 (destilação kugelrohr durante 2 horas), verificou-se a  $m/z = 906,85$  Da, que é susceptível de ser um trímero de cardanol (1). Se a polimerização ocorre de acordo com o mecanismo explicado na Figura 5, secção I.3, um trímero de cardanol (1) seria semelhante à Figura 21. Como se verificou que o LCC era uma mistura de monoeno, dieno e trieno, um polímero formado por uma mistura deles é possível, neste caso, que o polímero deva ser formado por dois dienos e um monoeno de cardanol (1).



**Figura 21- Trímero do cardanol (1) com  $m/z= 906,85$  Da**

Uma vez que no LCC bruto foi encontrado este polímero, é razoável encontrar o mesmo no LCC residual da destilação em alto vácuo, mas, uma vez que também foi encontrado no destilado, significa que, num alto vácuo (4- 8 mmHg) e a 240°C durante duas horas, algum material polimérico também foi destilado. Portanto, esta temperatura não é ideal para a finalidade de obter cardanol (1) puro, esta deveria ser menor que 240°C.

#### **IV.6.4- A comparação da pureza do cardanol (1) entre as técnicas realizadas**

O grau de pureza mais elevado conseguido em cada técnica de separação está ilustrada na Tabela 14, a partir de CM7 para CM10 os resultados em preto estão relacionados com o primeiro ensaio, enquanto os em vermelho estão relacionados com a duplicata. Comparando as três técnicas de purificação diferentes, o mais alto grau de pureza foi obtido na destilação de alto vácuo (CM9-duplicata), seguida pela última cromatografia em coluna (CM6- terceira fração). O pior resultado, de longe, foi a extração com solvente, mesmo após a adição de mais um passo de purificação a pureza é consideravelmente mais baixa do que a cromatografia em coluna e a destilação em alto vácuo.

**Tabela 14- Pureza do cardanol em cada técnica de purificação**

<b>Amostra</b>	<b>Pureza do cardanol (%)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>CM2</b>	51,6	26,4
<b>CM3</b>	73,4	31,7
<b>CM4</b>	69,9	72,3

<b>CM5</b>	72,9	19,9
<b>CM6</b>	83,3	48,5
<b>CM7</b>	64,4/69,0	24,2/40,6
<b>CM8</b>	75,2/76,3	19,5/21,5
<b>CM9</b>	80,0/88,0	60,9/58,1
<b>CM10</b>	71,9/69,5	15,0/19,5

Estes resultados sugerem que a diferença no ponto de ebulição e a polaridade entre cardol (2) e cardanol (1) são mais significativas do que a diferença na acidez, por conseguinte, resultando numa melhor separação.

Como o objetivo deste projeto de pesquisa é testar como diferentes purezas influenciam nas propriedades antioxidantes, é importante ter uma gama considerável de pureza proveniente de diferentes técnicas de separação. Portanto, embora apenas a fração mais pura da cromatografia de coluna tenha sido levada em conta na avaliação da melhor técnica de separação, as frações menos puras também foram importantes para fazer o teste do tempo de indução, como mostrado mais adiante na seção IV.6.5.1.

#### **IV.6.5- Propriedades antioxidantes**

O período de indução de diferentes amostras pode ser calculado através da análise do gráfico de pressão x tempo. Na temperatura de 170°C e sob pressão de 100% de oxigênio, com agitação contínua, a amostra irá eventualmente começar a reagir com o oxigênio. Quando ocorre esta reação, a pressão de oxigênio irá cair rapidamente até terminar a reação e a pressão estabilizar novamente criando uma curva. A fim de medir o tempo de indução, uma linha deve ser criada na pressão de partida, horizontalmente em relação a linha de base e, em seguida, uma outra linha com a mesma inclinação da queda da curva deve ser criada e onde estas duas linhas se cruzam, determinará o valor de x, que é o tempo de indução (como visto no Apêndice B).

##### **IV.6.5.1- Mesma concentração fenólica**

Com base na calibração de GC, a porcentagem de cardanol (1), de cardol (2) e fenólicos para cada amostra e os seus respectivos tempos de indução são ilustrados pela Tabela 15, a massa de cada amostra para o teste do tempo de indução foi medida a fim de manter a mesma concentração fenólica, tal como explicado na equação 1.

**Tabela 15- Tempo de Indução das amostras – mesma concentração fenólica**

Amostra	%Cardanol	% Cardol	%Fenólicos	Massa (g)	Tempo de Indução (s)
Squalane	0	0	0	-	233
3-PDP	87	0	100	0.041	1175
Crude CNSL	43.8	9.4	55.5	0.073	4743
CM2	51.6	6.7	63.5	0.064	3607
CM3	73.4	5.23	85.6	0.048	1290
CM3-CNSL	38.5	10.0	47.7	0.089	5351
CM4- 2 <sup>nd</sup>	69.9	2.7	76.6	0.059	817
CM4-5 <sup>th</sup>	0.5	8.9	15.7	0.155	-
CM5-2 <sup>nd</sup>	71.8	2.9	81.1	0.051	578
CM5-3 <sup>rd</sup>	72.9	1.88	85.7	0.048	805
CM5-5 <sup>th</sup>	1.0	14.8	17.6	0.232	-
CM6-3 <sup>rd</sup>	83.3	2.7	90.3	0.045	767
CM6-4 <sup>th</sup>	42.7	9.9	56.7	0.074	4001

Antes de analisar a tabela acima, há algumas considerações que devem ser feitas:

Em primeiro lugar, o tempo de indução: como é medido em uma unidade de tempo muito pequena (segundos) e é calculado manualmente em um gráfico, pode ser considerada uma estimativa, não uma medida precisa. Com isso, o erro tem de ser considerado e diferenças de menos de 300 segundos não são significativas.

Em segundo lugar, sabe-se que a LCC bruto já contém material polimérico, já que é o LCC técnico, uma vez que não têm ácido anacárdico, que vem a partir de uma extração a quente. Portanto, foi submetido a uma polimerização, que possivelmente foi confirmada pela técnica de MALDI através da presença de um trímero de cardanol (1) em LCC bruto.

Em terceiro lugar, as porcentagens foram calculadas pela análise da técnica de cromatografia gasosa em coluna. Um peso molecular elevado não sai da coluna, por conseguinte, qualquer material que não saia, é muito susceptível a ser polimerizado.

Levando tudo em consideração, pelas porcentagens calculadas para LCC bruto (43,8% cardanol, 9,4% cardol e de compostos fenólicos em geral 55,5%), parece razoável afirmar que os outros 44,5% da amostra é o material polimerizado que não foi detectado pela coluna. Vale ressaltar que esses percentuais foram calculados baseando se nas áreas de 3 PDP como base para 100% do material fenólico e a mesma concentração de todas as amostras foram injetados na máquina GC-FID.

### **Influência da polimerização**

Analisando o tempo de indução das amostras, é perceptível que quase todos os aditivos em esqualano aumentaram o seu período de indução inicial (233 s), exceto para o CM4-5° e CM5-5°, o qual é, respectivamente, o penúltimo da fração de CM4 e o antepenúltimo da fração de CM5 (ambas as experiências de cromatografia de coluna). Na verdade, estes atuaram como um pro-oxidante, pois a oxidação começou quando a agitação foi iniciada, até mesmo reduzindo o tempo de indução do esqualano puro, como mostrado no Apêndice B. Pensando na composição destas amostras, não há quase nenhum cardanol (1), cerca de 10-15% de cardol (2) e em geral de 15-20% de material fenólico. O principal componente da amostra é provavelmente o material polimerizado já presente no LCC, que à primeira vista parecia interferir negativamente na propriedade antioxidante.

No entanto, ao mesmo tempo, analisando as amostras com um maior teor fenólico (75-91%), pode-se verificar que o tempo de indução aumentou em cerca de 3 a 6 vezes (de 578s a 1290s). Enquanto todas as amostras com menos de 70% de compostos fenólicos (exceto CM4-5th e CM5-5th) tiveram o seu tempo de indução acima de 3500s, o que representa um aumento de mais de 15 vezes no tempo de indução do esqualano puro. Além disso, entre todas as amostras com elevado tempo de indução, a amostra que obteve o maior período foi a que apresentou a concentração mais baixa de fenólicos, CM3-LCC, que é o LCC remanescente da destilação de alto vácuo. Esta amostra foi destilada a uma temperatura de até 230°C e provavelmente obteve ainda mais reações de polimerização e esta é a razão provável para ter a concentração de fenólicos inferior. Estes resultados sugerem que o material polimérico na amostra pode desempenhar um papel importante na propriedade antioxidante da fração do LCC.

O fato de que CM4-5° e CM5-5° não ter qualquer efeito antioxidante pode ser explicado por duas hipóteses:

Hipótese 1- Há um limite de material polimérico/fenólico em uma amostra a fim de atuar como um antioxidante e estas amostras excederam este limite.



Hipótese 2- Entre os polímeros de LCC, há alguns com propriedades antioxidantes e outros sem. Os que contêm efeito antioxidante já tinham sido recolhidos nas frações anteriores e durante as últimas frações, o que restou foi um material polimérico viscoso sem qualquer propriedade antioxidante.

### Efeito da composição fenólica

Independentemente do efeito do material polimérico, é também possível observar algumas influências entre o material fenólico das amostras. Aparentemente, o que tem sido dito por Rajapakse [48], que o cardol (2) contribui mais para a propriedade antioxidante do que cardanol (1) pode ser verdade. Uma comparação, em particular, ilustra esta afirmação muito bem, quando se comparam os dados de CM3 e CM5-3° na Tabela 15, é notório que eles têm quase a mesma concentração de cardanol (1) (73,4% e 72,9% respectivamente) e quase a mesma concentração de compostos fenólicos (0,1% de diferença), mas CM3 tem quase três vezes a quantidade de cardol (2) de CM5-3° e seu tempo de indução é 1,6 vezes maior, o que sugere a melhor contribuição do cardol (2) na inibição da oxidação. Além disso, através da análise dos gráficos na Figura 22, é possível perceber que o tempo de indução aumenta com o aumento de cardol (2), sem levar em consideração os dois pontos da linha de base, os quais se referem a CM4-5° e CM5-5°. Enquanto o aumento de cardanol (1) parece ter o efeito oposto, com o seu aumento, há uma diminuição no tempo de indução.

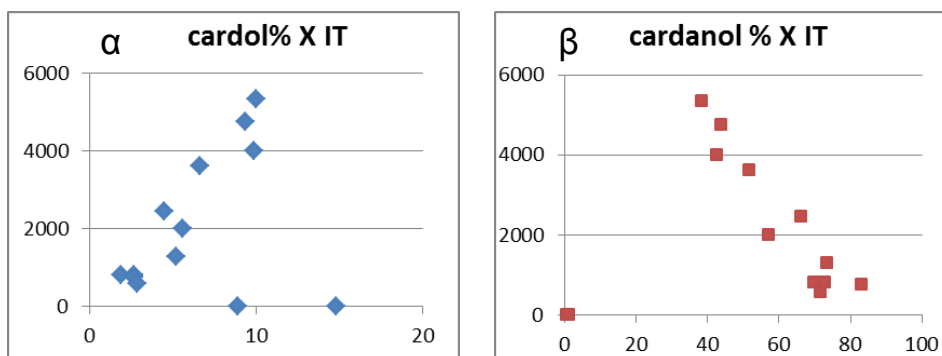


Figura 22- -  $\alpha$ -Porcentagem de cardol (2) vs Tempo de Indução;  $\beta$ - cardanol (1) vs Tempo de Indução

O mesmo comportamento do aumento de cardanol (1) no tempo de indução ocorre com o aumento de fenóis em geral, mas essas duas variáveis estão intimamente relacionadas. Quando o percentual de compostos fenólicos é elevado, normalmente a porcentagem de cardanol (1) também é alta, já que o

cardanol (1) é o principal componente dos compostos fenólicos. Por isso, é difícil afirmar qual dessas duas variáveis afeta mais na propriedade antioxidante. Se quanto mais cardanol (1) menor será o tempo de indução ou se quanto mais compostos fenólicos, menor o tempo de indução.

#### IV.6.5.2- Massa fixa, pureza de fenólicos variável

Baseado nos resultados anteriores pode-se perceber que o aquecimento da amostra provavelmente induz reações de polimerização, além disso, foi visto que o melhor tempo de indução foi o do LCC residual da destilação em alto vácuo (CM3-LCC). Por conta disso foram testados diferentes tempos de aquecimento dessa amostra de LCC no tempo de indução, a fim de avaliar a hipótese do efeito antioxidante positivo do material polimérico. Cada destilação resultou em duas amostras: a LCC remanescente no frasco e o destilado recolhido. A mesma massa de cada amostra foi utilizada em cada teste de tempo de indução (1% m/m de esqualano) e os resultados, bem como as concentrações de cada amostra encontram-se ilustrados na Tabela 16. Foram realizadas duplicatas em cada destilação, o primeiro resultado encontra-se em preto e a duplicata em vermelho.

**Tabela 16- - Tempo de Indução das amostras da destilação kugelrohr**

<b>Amostra</b>	<b>% Cardanol</b>	<b>% Cardol</b>	<b>% Fenólicos</b>	<b>Tempo de Indução (s)</b>
CM7- LCC	40,7/20,0	13,4/6,4	56,6/34,0	3176/4482
CM7-distillate	64,4/69,0	5,7/3,5	73,4/72,5	1299/1001
CM8- LCC	35,5/33,5	9,7/6,5	48,2/40,0	4303/4312
CM8-distillate	75,2/76,3	6,4/3,3	81,7/82,7	1480/1068
CM9- LCC	6,7/15,6	9,0/7,4	16,9/29,7	5694/4138
CM9-distillate	80,0/88,0	11,0/7,5	93,6/97,0	1185/1372
CM10- LCC	40,7/26,9	11,1/2,0	55,2/28,9	5001/3001
CM10-distillate	71,9/69,5	6,0/3,0	81,9/72,5	1426/1126

Mais uma vez, antes de analisar os dados, há três observações que devem ser feitas sobre a realização dos experimentos:

Durante a destilação da amostra CM9 (primeiro ensaio), o LCC foi aquecido no apparatus kugelrohr a alta temperatura durante um total de 6 horas. Apesar de o tempo de aquecimento ter sido de 1,5 horas, este não pode ser usado na comparação com os outros devido a alguns problemas técnicos. No

entanto, este "erro" na condição experimental foi útil, uma vez que reafirmou o efeito do tempo de aquecimento na polimerização do LCC, visto que a composição fenólica de CM9-LCC é de 16,9%, a mais baixa concentração fenólica dentre todas as amostras.

Para o teste do tempo de indução da duplicata de CM10-LCC (resultado em vermelho), a pressão de oxigênio no interior da autoclave era ligeiramente maior do que em todas as outras experiências. Este fato, provavelmente, interferiu no tempo de indução tornando-o menor do que quando a pressão encontrava-se mais baixa. Portanto, este também não será considerado na discussão.

Finalmente, embora o tempo de processo tenha sido cuidadosamente controlado, o tempo para o LCC iniciar a destilação não foi o mesmo para todas as amostras. Isso significa que o tempo que o LCC tinha sido aquecido não é exatamente o mesmo que o tempo de destilação de cada experimento, o que pode interferir no tempo de indução do LCC remanescente.

### **Influência da polimerização**

A observação mais importante da tabela acima é que o LCC remanescente tem sempre um tempo de indução maior do que o produto da destilação. Além disso, a concentração fenólica deste é menor e, provavelmente, possui um maior teor de material polimerizado do que o destilado. Outro fato curioso é que todos os tempos de indução da Tabela 8 são maiores do que 1000 segundos, até mesmo o da amostra com a maior concentração de fenólicos. Tal fato sugere que, definitivamente, o aquecimento melhora as propriedades antioxidantes, ainda que não haja aumento do material fenólico.

Os dois tempos de indução mais longos foram das amostras que ficaram mais tempo sendo aquecidas, a CM9-LCC (primeiro ensaio, no qual a amostra foi aquecida durante 6 horas) e a CM10-LCC (primeiro ensaio, que foi a amostra com 2 horas de destilação); o segundo ensaio não será considerado para esta conclusão porque, como foi dito antes, a pressão no teste do tempo de indução foi um pouco mais elevada do que para os outros ensaios, por conseguinte, este resultado não pode ser comparado com os outros.

### **Efeito composição fenólica**

Nestes experimentos, o efeito do material polimérico em oposição com o efeito da porcentagem de cardanol (1) e de cardol (2) parece ser muito superior, por conseguinte, a diferença na composição fenólica de cada amostra não parece influenciar os resultados.

#### **4.6.5.3- Comparação dos efeitos de composição**

Depois das experiências de Kugelrohr, uma das hipóteses do porquê a amostra CM4-5° e a CM5-5° não tinham propriedades antioxidantes terá de ser descartada. Foi afirmado anteriormente, na hipótese 1 no item IV.6.5.1, que a oxidação pode ter sido devido ao fato de a relação polímeros/fenólicos ter um limite para atuar como um antioxidante, no entanto CM9-LCC tem um material fenólico muito baixo e foi o melhor tempo de indução. Este resultado nos leva a afirmar que apenas os polímeros vindos diretamente de um processo de aquecimento têm efeito antioxidante ou continuar com a hipótese 2 do item IV.6.5.1 que os "bons polímeros antioxidantes" foram todos para as frações anteriores da coluna.

#### **A análise por TLC do LCC remanescente da destilação**

A fim de testar a hipótese 2, as placas de TLC de todas as destilações Kugelrohr foram preparadas para comparar com as frações da coluna.

O Rf encontrado para os destilados variou de 0,29 a 0,31, que seria comparado com a terceira fração da coluna de cromatografia e com o Rf sugerido para o cardanol (1), que foi de 0,3; o que é razoável, uma vez que é o componente principal de todos os destilados.

O Rf encontrado para o LCC residual variou de 0,21 para 0,26, o que pode ser comparado com a quarta fração da cromatografia em coluna, o que confirmaria a hipótese 2, que os polímeros com propriedades antioxidantes ficam nas frações que saem anteriormente, mais especificamente a fração 4, visto que a fração CM6-4° tem um tempo de indução de 4001 segundos, o que é comparável com os tempos de indução do LCC residual da destilação de Kugelrohr.

Considerando tais fatos, a principal influência sobre o tempo de indução parecia ser o material polimérico na amostra. Com o aumento do material polimérico, a quantidade de compostos fenólicos, a quantidade de cardanol (1) diminui, por consequência, cria a ilusão de que quanto menor a quantidade de fenólicos, menor será o tempo de indução. Uma explicação possível para o efeito

positivo dos polímeros sobre o tempo de indução é de que a presença de polímeros pode reduzir a migração do antioxidante para a superfície, reduzir a sua volatilização e reter a atividade antioxidante durante o aquecimento [15].

Aparentemente, no LCC bruto a maioria das frações mais polares poderia ser removida para beneficiar as propriedades antioxidantes, uma vez que estas não acrescentam qualquer propriedade antioxidante em geral. Baseando-se nas últimas frações da cromatografia em coluna, podemos inclusive dizer que essas frações polares diminuem as propriedades antioxidantes. Assim, através de uma cromatografia de coluna do LCC, é possível dizer que com a remoção destas frações indesejadas, provavelmente, a sua propriedade antioxidante aumentaria.

Além disso, a influência de aquecimento no LCC parece aumentar o seu tempo de indução, mesmo para as amostras não polimerizadas. Um efeito sinérgico dos polímeros, cardol (2) e cardanol (1) pode estar acontecendo, mas ainda não é possível entender exatamente sua influência.

Estes resultados são muito importantes em um ponto de vista da química verde. Em primeiro lugar, porque cardanol (1) é uma molécula versátil e sua separação em um composto puro é desejada. Por conseguinte, encontrar uma aplicação apropriada para o resíduo da sua separação iria tornar o processo muito mais sustentável. Em segundo lugar, porque saber quais frações do LCC estão prejudicando sua atividade antioxidante ajudaria a removê-las de forma eficaz com a melhor técnica disponível e encontrar aplicações adequadas para estas frações.

## **Capítulo V- Análise das rotas tecnológicas utilizadas**

### **V.1- Motivação**

Seguindo a linha de raciocínio do projeto: buscar uma alternativa sustentável para a utilização das propriedades antioxidantes do LCC. Será feita uma análise das rotas tecnológicas utilizadas ao longo do estudo.

Na análise de uma rota tecnológica, não deve limitar-se apenas ao resultado final, mas também na avaliação de cada variável que interfere na mesma. Essas variáveis podem ser desde a quantidade de material utilizado e residual, a energia requerida, o tempo gasto em cada uma das rotas, o rendimento, até o potencial antioxidante, que neste caso é uma variável essencial para este trabalho.

A partir da revisão bibliográfica e da prospecção tecnológica, chegou-se à conclusão de que existia espaço no mercado e no ramo da pesquisa para um produto antioxidante a partir do LCC. A falta de estudos e investimentos nessa área impulsionou nosso estudo experimental, onde as propriedades antioxidantes do material foram comprovadas. Três rotas tecnológicas foram utilizadas e suas

propriedades antioxidantes foram testadas. A partir destes resultados, podemos avaliar as três técnicas de separação utilizadas e comparar seus prós e contras levando em conta os princípios e conceitos da química verde.

## V.2- Comparação entre as técnicas

As três técnicas de separação utilizadas foram:

### a) Extração por solvente



Figura 23- Funil de separação da extração por solvente

### b) Extração com coluna de cromatografia



Figura 24- Coluna de cromatografia

c) Destilação em alto vácuo em um apparatus Kugelrohr

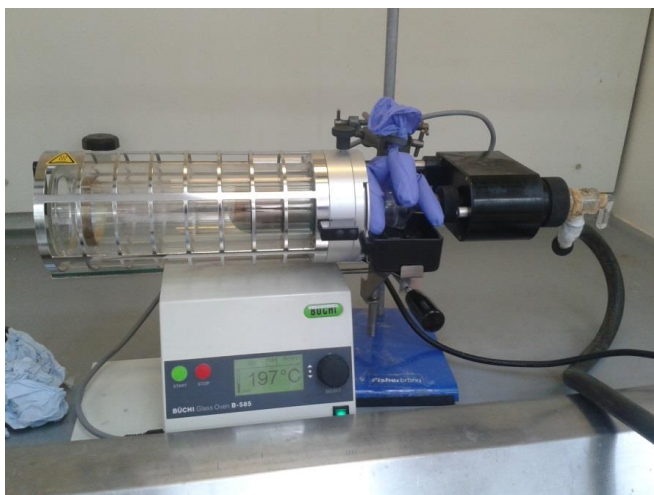


Figura 25- Kugelrohr- aparelho de destilação

V.21- Reagentes

#### a) Extração por solvente

Foram utilizados, para 5 gramas de LCC, as quantidades de reagentes, como apresentado na Tabela 17:

**Tabela 17- Reagentes e Perigos da separação por solvente**

Reagentes	Perigos
16 mL metanol	Tóxico/Irritante/Inflamável
10 mL de hidróxido de amônia (25%)	Corrosivo
30 mL hexano	Irritante/ Inflamável
20 mL HCl (5%)	Corrosivo/Irritante
Água destilada	-
1 g Carvão ativado	-
Sulfato de magnésio anidro	-

Esta quantidade de reagentes foi utilizada em cada passo de purificação. Para a amostra considerada proveniente da extração de solvente (CM2) foram utilizados dois passos de purificação, o que significa esta quantidade de reagentes multiplicada por dois.

#### b) Coluna de Cromatografia

Iremos utilizar os dados da coluna que gerou o maior rendimento (CM3)

Para isso, foram utilizados 3 gramas de LCC, e as quantidades de reagentes como apresentado na Tabela 18:

**Tabela 18- Reagentes e perigos da coluna de cromatografia**

Reagentes	Perigos
63 g Silica	-



<b>2,6 L éter de petróleo</b>	Irritante/Inflamável
<b>0,4 L acetato de etila</b>	Irritante/Inflamável
<b>Metanol (lavagem)</b>	Tóxico/Irritante/Inflamável

### c) Destilação em alto vácuo

Não há uso de reagentes envolvidos além do LCC.

Em termos de utilização de reagentes, a destilação em alto vácuo é sem dúvidas a rota mais verde, visto que não necessita da utilização de reagentes. Além de não utilizar o solvente no processo em si, não necessita de outros reagentes para neutralizar ou tratar os resíduos da técnica. Isso ocorre porque não há a necessidade do descarte do solvente nocivo ao meio ambiente e ao ser humano, devido a sua ausência no processo.

A coluna de cromatografia é a rota onde mais se gasta solvente, utilizando mais de três litros de reagente. Por fim, a técnica de extração por solvente fica na posição intermediária, na qual existe o uso de solventes, porém em menor quantidade quando comparada a cromatografia.

## V.22- Gasto de energia

### a) Extração por solvente

Utilização do rotaevaporador

Este equipamento foi utilizado duas vezes para cada passo de purificação, uma para a obtenção do cardanol concentrado e outra para a obtenção do cardol; resultando num total de 4 vezes com duração curta.

A energia demandada de um evaporador rotativo deve-se à energia para o aquecimento do banho, para a rotação da torre de evaporação (baixa demanda) e também para a bomba de vácuo utilizada na destilação.

### b) Coluna de Cromatografia

Utilização do rotaevaporador

O rotaevaporador foi utilizado uma vez para cada fração coletada. A quantidade coletada foi de, aproximadamente, 7 frações. Além disso, havia uma considerável quantidade de solvente em cada fração, portanto o tempo gasto foi maior do que na extração por solvente.

### c) Destilação em alto vácuo

Energia demandada do Kugelrohr

O apparatus Kugelrohr necessita de energia para a bomba de alto vácuo e também para a rotação do compartimento que contem o líquido a ser destilado.

Comparando as três técnicas no quesito energia, a bomba de alto vácuo é uma das que mais demanda energia dos aparelhos utilizados. Em contrapartida, enquanto nas duas primeiras técnicas o rotoevaporador é desligado e ligado algumas vezes (a demanda inicial de energia ao ligar um equipamento geralmente é maior do que ao longo de sua atividade), a bomba de vácuo fica continuamente ligada durante um determinado período de tempo.

A partir de tais dados, torna-se complicado avaliar qual das técnicas demanda mais energia, mas com as informações reunidas tende-se a crer que a destilação em alto vácuo demanda a maior energia, seguido da coluna de cromatografia e por último a extração por solvente.

## V.23- Análise do Tempo de realização/Complexidade

O tempo de realização de cada técnica irá depender muito do operador. A coluna de cromatografia, inevitavelmente necessita de um tempo elevado. Nesta técnica o tempo gasto é dividido em três etapas, inicialmente para a preparação da coluna em si, em seguida, a eluição de todo o material inserido e por fim a lavagem. Sendo assim, esta é a que demanda mais tempo entre todas as técnicas.

A destilação de alto vácuo depende do tempo de destilação desejado, seu preparo é rápido e simples. Porém a lavagem do apparatus, no caso do LCC, torna-a demorada devido à alta viscosidade do LCC residual no frasco de vidro.

A extração por solvente possui muitos passos e é considerada, portanto, uma técnica trabalhosa. Porém, todos os passos são relativamente rápidos, logo pode ser considerada a mais rápida das técnicas, mas não a mais simples de ser realizada.

Ou seja, a técnica mais simples é a destilação à alto vácuo e a mais rápida tende a ser a extração por solvente.

#### V.24- Rendimento

O rendimento de tais rotas tecnológicas é um aspecto difícil de ser discutido, pois o rendimento do processo de purificação não necessariamente gerou uma melhor atividade antioxidante. Além disso, houve técnicas que obtiveram um baixo rendimento de purificação, porém o resíduo da purificação apresentou melhores atividades antioxidantes do que o purificado. Portanto, será considerado o rendimento da técnica de separação e a atividade antioxidante será abordada mais adiante.

Reapresentando a tabela 14 da parte experimental, podemos ver que o rendimento é um quantificador muito sensível às condições do processo. É possível notar que utilizando uma mesma técnica o rendimento varia consideravelmente dependendo das condições utilizadas. Sendo assim, não é uma boa análise comparativa entre as três técnicas.

**Tabela 19- Pureza do cardanol em cada técnica de purificação**

<b>Amostra</b>	<b>Pureza de cardanol (%)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>CM2</b>	51,6	26,4
<b>CM3</b>	73,4	31,7
<b>CM4</b>	69,9	72,3
<b>CM5</b>	72,9	19,9
<b>CM6</b>	83,3	48,5
<b>CM7</b>	64,4/69,0	24,2/40,6
<b>CM8</b>	75,2/76,3	19,5/21,5
<b>CM9</b>	80,0/88,0	60,9/58,1
<b>CM10</b>	71,9/69,5	15,0/19,5

A possibilidade de comparação neste caso se dá através da quantidade de cardanol obtida. Baseando se em conclusões anteriores, as técnicas de coluna de cromatografia e destilação à alto vácuo apresentam melhores resultados referentes à quantidade desse composto.

## **V.25- Análise do potencial antioxidante**

O potencial antioxidante de cada rota foi comparado no experimento onde a concentração de fenólicos da amostra manteve-se constante.

Para o experimento, considerou-se que a variação da massa utilizada não afetaria o resultado, porém essa não é uma hipótese sustentável e haveria a necessidade de mais estudos e experimentos no assunto para clarificar tais suposições.

Na análise das rotas tecnológicas, o que chamou atenção nesse experimento foi que o melhor potencial antioxidante encontrado foi o do material residual da destilação à alto vácuo. A partir dessa informação, foi realizada mais uma bateria de experimentos, dessa vez mantendo a massa da amostra fixa e seus resultados comparáveis.

A partir dos experimentos com a massa fixa, todos os resíduos de destilação apresentaram maior propriedade antioxidante do que o material destilado, o que foi uma descoberta fundamental e traz a essa rota vantagens que as outras duas não demonstraram.

Foi possível perceber que ao realizar a purificação, foi obtido como produto uma amostra rica em cardanol, composto este que é multi-funcional e desejado por diversos segmentos industriais. Além disso, ocorreu a obtenção do resíduo da purificação que surpreendentemente foi o que apresentou a melhor propriedade antioxidante. Com isso, esta rota parece ser a ideal, visto que será possível aproveitar todas as saídas do processo, demonstrando ser a rota que mais se aproxima do ideal de sustentabilidade.

## **Capítulo VI- Considerações finais e sugestões**

O líquido da castanha de caju, uma matéria-prima renovável, antes considerado um resíduo, provou seu potencial antioxidante, com possibilidade de ser utilizado em diversos ramos da indústria proporcionando um produto mais limpo e sustentável. Entretanto, a partir de uma prospecção tecnológica realizada nas bases Science Direct e USPTO, observou-se que o número de publicações sobre o tema não condiz com seu potencial e importância no mercado mundial. A necessidade de mais investimentos tanto de universidades, centros de pesquisas e empresas nessa área é imprescindível.

A partir dos estudos realizados, observou-se que quase todas as frações do LCC, purificadas ou não possuíam propriedades antioxidantes. Tais propriedades estão sendo potencialmente aumentadas com a polimerização induzida pelo aquecimento e as frações mais puras de cardanol não apresentaram alto

potencial antioxidante. A fração que mostrou-se mais eficaz em prevenir a oxidação foi a residual de uma destilação à vácuo.

Em termos de rota tecnológica, cada rota tem seus prós e contras tomando como critérios princípios da química verde, como o uso de reagentes, energia, tempo e rendimento. Porém, a rota que tende a ser mais sustentável é a via destilação à vácuo já que tanto seu produto, mais concentrado em cardanol, como seu resíduo, material polimerizado menos concentrado em cardanol, podem ser utilizados, tornando o processo mais eficiente e verde.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

Realizar uma prospecção tecnológica mais ampla, considerando também as bases do Portal Capes e o INPI.

Realizar experimentos de oxidação para as diferentes técnicas de purificação com a mesma massa para todos para que a variável do experimento seja apenas a pureza da amostra. Além disso, para uma mesma amostra de técnica de separação, realizar experimentos de diferentes massas para analisar a influência da massa do antioxidante na propriedade do mesmo.

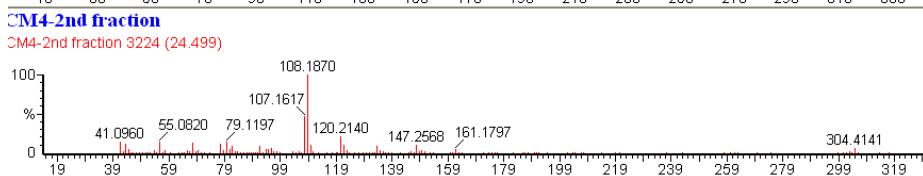
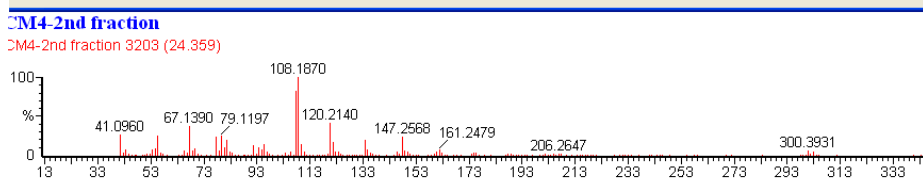
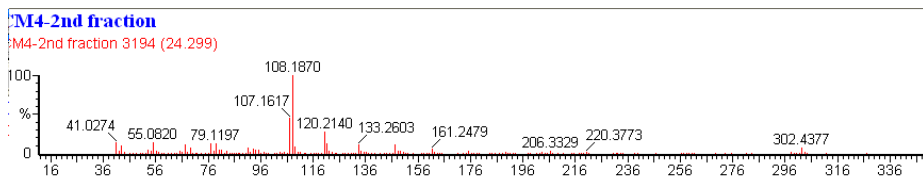
## **Capítulo VII- Referências**

- 1- Y. K. Kharaka and N. S. Dorsey, *Environmental Geosciences*, 2005, **12**, 61–63.
- 2- C. Okkerse and H. Van Bekkum, *Green Chemistry*, 1999, 107–114.
- 3- M. R. Lotfalipour, M. A. Falahi, and M. Bastam, *International Journal of Energy Economics and Policy*, 2013, **3**, 229–237.
- 4- J.H. Clark, F.E.I. Deswarte and T.J. Farmer, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2009, **3**, 72–90.
- 5- Agência Embrapa de Informação e Tecnologia, <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/caju/arvore/CONT000fobhagqo02wyiv8065610d00dl9xp.html>, (acessado em janeiro 2014).
- 6- D. Hoornweg and P. Bhada-Tata, *A Global Review of Solid Waste Management*, Washington, 2012.
- 7- UNEP, *Waste and Climate Change Global Trends and Strategy Framework*, Osaka/Shiga, 2010.
- 8- A. Velmurugan and M. Loganathan, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2011, **58**, 889–894.

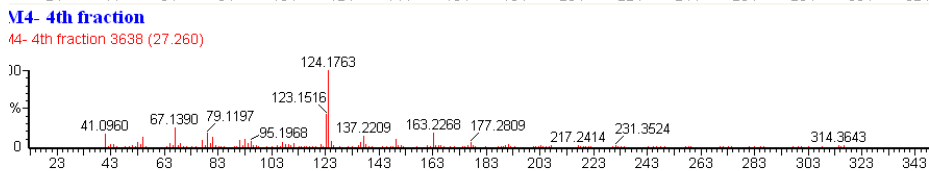
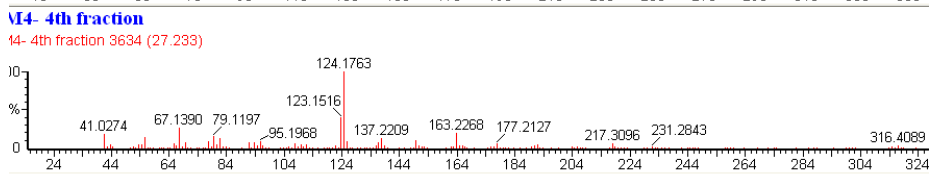
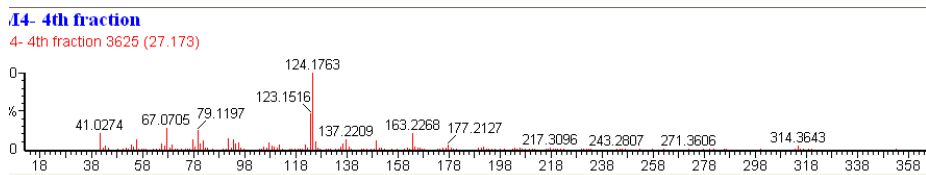
- 9- J. C. Ferreira, A. Teixeira, and P. M. Esteves, *Brazilian Chemistry society*, 2012, **23**, 11–13.
- 10- S.E.Mazzetto, D.Lomonaco, and G.Mele, *Quimica Nova*, 2009, **32**, 732–741.
- 11- R. Paramashivappa, P. P. Kumar, P. J. Vithayathil, and a S. Rao, *Journal of agricultural and food chemistry*, 2001, **49**, 2548–51.
- 12- F.C.F França, PhD Dissertation, Federal University of Ceara, 2007.
- 13- T. Gandhi, M. Patel, and B. kumar Dholakiya, *Journal of Natural Products Plant Resource*, 2012, **2**, 135–142.
- 14- J. H. P. Tyman, R. A. Johnson, M. Muir, and R. Rokhgar, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1989, **66**, 553–557.
- 15- S.V.Shoba and B.Ravindranath, *Journal of agricultural and food chemistry*, 1991, **39**, 2214–2217
- 16- R. N. Patel, S. Bandyopadhyay, and A. Ganesh, *Bioresource technology*, 2006, **97**, 847–53.
- 17- R. L. Smith, R. M. Malaluan, W. B. Setianto, H. Inomata, and K. Arai, *Bioresource technology*, 2003, **88**, 1–7.
- 18- W. B. Setianto, S. Yoshikawa, R. L. Smith, H. Inomata, L. J. Florusse, and C. J. Peters, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, **48**, 203–210.
- 19- J. H. P. Tyman, *Non-isoprenoid long chain phenols*, 1979.
- 20- F. H. A. Rodrigues, J. P. A. Feitosa, and N. M. P. S. Ricardo, *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 2006, **17**, 265–271.
- 21- H. P. Bhunia, G. B. Nando, T. K. Chaki, a. Basak, S. Lenka, and P. L. Nayak, *European Polymer Journal*, 1999, **35**, 1381–1391.
- 22- L.D.M Oliveira, Msc Dissertation, Federal University of Ceara, 2007.
- 23- J.H.P.Tyman, *Journal of Chromatography*, 1978, **156**, 255–266.
- 24- M. C. Lubi and E. T. Thachil, *Designed Monomers and Polymers*, 2012, 37–41.
- 25- P. Phani Kumar, R. Paramashivappa, P. J. Vithayathil, P. V Subba Rao, and a Srinivasa Rao, *Journal of agricultural and food chemistry*, 2002, **50**, 4705–8.
- 26- P. Campaner and D. D'Amico, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **114**, 3585–3591.
- 27- A. Devi and D. Srivastava, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 2422–2432.
- 28- S. Chuayjuljit, P. Rattanametangkool, and P. Potiyaraj, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **104**, 1997–2002.
- 29- P. Peungjitton, P. Sangvanich, S. Pornpakakul, A. Petsom, and S. Roengsumran, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2008, **12**, 85–89.
- 30- S. Kattimuttathu I, G. Foerst, R. Schubert, and E. Bartsch, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2011, **15**, 207–215.
- 31- US Pat., US2098824A, 1937

- 32- Br. Pat., GB 2152925A, 1985.
- 33- J. O. B. Carioca, G. Freire, C. De Vasconcelos, R. Ferreira, and D. A. Abreu, Federal University of Ceara
- 34- G.F.C.V Carneiro, Msc Dissertation, Federal University of Ceara, 2007
- 35- Risfaheri, T. Tedja, M. A. Nur, and I. Sailah, *Indonesian Journal of*
- 36- A. A. S. Lopes, E. A. Carneiro, M. A. S. Rios, J. J. H. Filho, J. O. B. Carioca, G. G. Barros, and S. E. Mazzetto, 2008, **25**, 119–127.
- 37- L. R. Queiroz, Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.
- 38- A.C. Gonçalo, Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.
- 39- M.S.G. Dantas, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.
- 40- N. Degáspari, C.H; Waszczynsky, 2004, 33–40.
- 41- J. Hanthorn, E. Haidasz, P. Gebhardt, and D. A. Pratt, *Chemical Communication*, 2012, **48**, 1–8.
- 42- R. a. Rajapakse, W. a. S. Gunasena, K. B. Wijekoon, and S. Korathota, *Polymer*, 1978, **19**, 205–211.
- 43- T. D. J. A. D. S. Andrade, B. Q. Araújo, A. M. D. G. L. Citó, J. da Silva, J. Saffi, M. F. Richter, and A. D. B. F. Ferraz, *Food Chemistry*, 2011, **126**, 1044–1048.
- 44- O. I. Shadyro, I. P. Edimecheva, G. K. Glushonok, N. I. Ostrovskaya, G. I. Polozov, H. Murase, and T. Kagiya, *Free Radical Research*, 2003, **37**, 1087–1097.
- 45- Y. Ohkatsu, T. Matsuura, and M. Yamato, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **81**, 151–156.
- 46- T. Castro Dantas, M. S. . Dantas, a. . Dantas Neto, C. . D’Ornellas, and L. . Queiroz, *Fuel*, 2003, **82**, 1465–1469.
- 47- M. A.R. Facanha, S.E. Mazzetto, J. O.B. Carioca, and G.G. Barros, *Fuel*, 2007, **86**, 2416–2421.
- 48- R. Rajapakse, K. Anandakumaran, W. A. S. Gunasena, and K. B. Wijekoon, *Polymer*, 1979, **20**, 887–894.
- 49- G.M. Coelho, D.M.S. Coelho, Nota técnica do Projeto CTPetro, Rio de Janeiro, 2003.
- 50- L.P.Teixeira, Documentos Embrapa Cerrados, Planaltina, 2013.
- 51- C. M. Quintella; M. Meira, A. K. Guimarães, A. S.Tanajura; H. R. G. da Silva, *Rev. Virtual Quim.*, 2011, **3**, 406-415.
- 52- DAI Brasil subsidiária da Development Alternatives, Sumário executivo, 2006.

## Apêndice A



GC-MS spectrum of fragmentation of cardanol (1)



GC-MS spectrum of fragmentation of cardol (2)



## Apêndice B

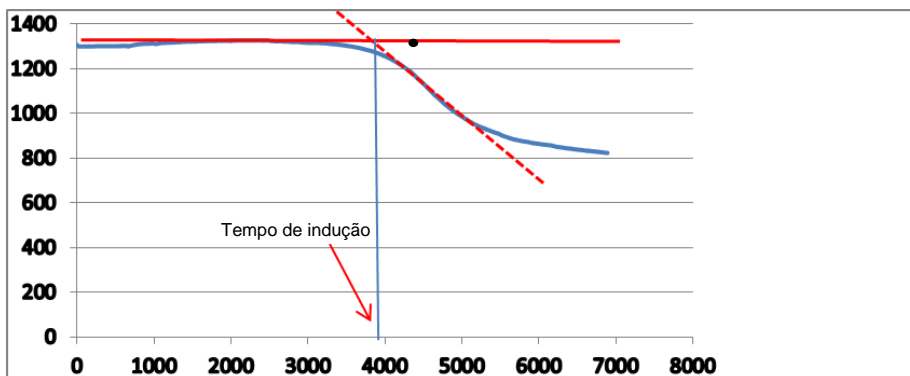


Gráfico Pressão X tempo de uma fração qualquer para o teste de tempo de indução

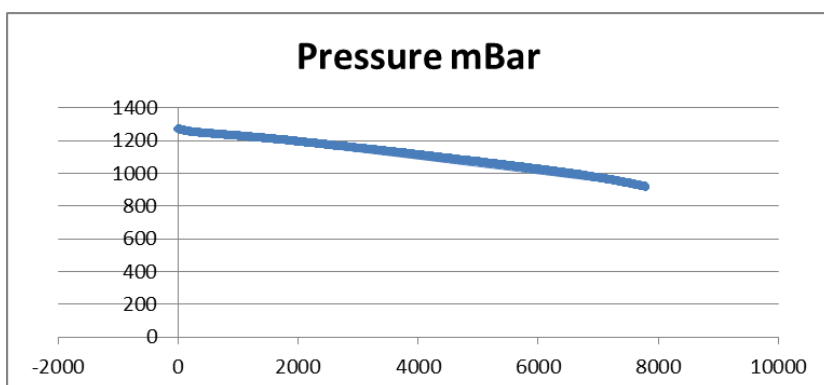


Gráfico Pressão X Tempo da CM5- 5<sup>th</sup> fração

