



## SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE UM POTENCIAL ADITIVO ANTIOXIDANTE ORIUNDO DO LÍQUIDO DA CASTANHA DE CAJU

Emerson F. da Costa<sup>1</sup>; Rubens B. N. Lopes<sup>2</sup>; Tereza A. de O. Lima<sup>1</sup>; Maria A. S. Rios<sup>3</sup>; Luciana M. Bertini<sup>1</sup>; Tássio L. do Nascimento<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN), Campus Apodi

<sup>2</sup> Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Ceará (UFC)

\*tassio.lessa@ifrn.edu.br

**Palavras-Chave:** LCC, Química Verde, Aditivo

### Introdução

O cajueiro pertence a espécie *Anacardium Occidentale* L planta com origem no nordeste brasileiro, cultivada em regiões tropicais, inclusive em países como Índia e em regiões do continente africano. A cajucultura compõem a agroindústria, desse modo, contribuindo para a geração de resíduos agroindustriais, através dos descartes da casca da castanha e do líquido dacastanha de caju (LCC) (Bastos *et al*, 2020).

A busca no reaproveitamento desses resíduos está alinhada a Química Verde (QV). Segundo Anastas e Warner (2000) a QV busca desenvolver produtos químicos e processos que visam reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas. Para que isso ocorra, desenvolveram-se 12 princípios, que de maneira geral, norteiam o emprego de produtos e processos químicos, no que se refere a condições brandas de operação, redução de custos energéticos e de riscos ambientais (Sampaio *et al*, 2019).

Muitos estudos visam enquadrar-se na Química Verde buscando maneiras ecologicamente e economicamente viáveis. Um exemplo são as pesquisas utilizando o líquido da castanha de caju (LCC), este é comumente descartado pelas indústrias de beneficiamento da castanha de caju. O LCC contém cardol, metilcardol, cardanol e ácido anacárdico. Essas substâncias são alquilfenóis de cadeia longa meta-substituído e não saturado. Muitos derivados dessas substâncias, como os sulfonados e clorados, são bastante utilizados, pois, apresentam propriedades significativas em diversos processos industriais. Resinas de troca iônica, plastificantes dentre outros, são oriundos do cardanol, por exemplo (Carioca *et al.*, 2016).

Os alquilfenóis são substâncias orgânicas obtidas a partir do processo de alquilação dos fenóis. Nesse sentido, a utilização de alquilfenóis vem adquirindo interesse em diversas áreas do setor industrial, principalmente nos setores de antioxidantes, precursores dos detergentes, aditivos, e entre

outros. Com esse viés, a aplicação dos alquilfenóis vem ganhando importância na indústria, em especial devido a característica antioxidante dessa classe química de substâncias (Rodrigues *et al.*, 2020). O cardanol, oriundo do LCC, é um exemplo dessas substâncias.

Com a crescente procura por fontes biodegradáveis e renováveis, a grande quantidade de líquido da castanha de caju (LCC) produzida no Brasil, acaba gerando uma enorme quantidade de cardanol. Por isso, dá-se o dever de buscar utilizar o cardanol e seus derivados, de maneira sustentável, na busca por incorporar valor ao subproduto (Costa, 2019).

Motivado por esta visão, o presente trabalho contemplou a síntese e caracterização, utilizando os princípios da química verde, de um bioproduto alquilfenólico oriundo do composto majoritário do Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC), o cardanol.

## Material e Métodos

### Síntese do cloreto de *tert*-butila

Em um erlenmeyer foi adicionado 10 mL de álcool *tert*-butílico e em seguida, cuidadosamente, acrescentou-se 20 mL de ácido clorídrico concentrado. O erlenmeyer, após fechado, foi levemente agitado durante 20 minutos utilizando agitador magnético. O tempo da reação foi de 20 minutos. Em seguida a mistura foi transferida para um funil de separação e ficou em repouso até as duas fases ficassem nitidamente separadas. A fase inferior de caráter ácido, foi coletada e destinada para um tratamento adequado. Na fase superior foi acrescido 15 mL da solução de 5% de bicarbonato de sódio, passou por leves agitações para que as fases se separassem, a fase inferior foi descartada, pois se tratava de uma solução de cloreto de sódio. A fase superior foi transferida para frasco adequado, e em seguida foi realizada a secagem por meio de sulfato de sódio anidro, filtração e purificação através de uma destilação simples.

### Síntese do aditivo (2-*tert*-butil-5-pentadecilbenzenol)

Em um balão de fundo redondo foi colocado 3,7 mmol de cloreto de *tert*-butila e 3,7 mmol de cloreto de alumínio. Após 30 minutos, adicionou-se 3,3 mmol do cardanol hidrogenado. A mistura reacional foi mantida à temperatura de 40 °C e sob agitação constante, na qual permaneceu sob refluxo. Como um dos produtos reacionais obtidos é o ácido clorídrico gasoso, foi acoplado ao condensador um sistema de captação e neutralização desse gás com uma solução de NaOH 5,0%. A reação foi monitorada através de CCD, utilizando como eluente uma mistura binária de 96% hexano e 4% acetato de etila e a revelação com vapor de iodo. Após 60 minutos de reação, observou-se que não houve

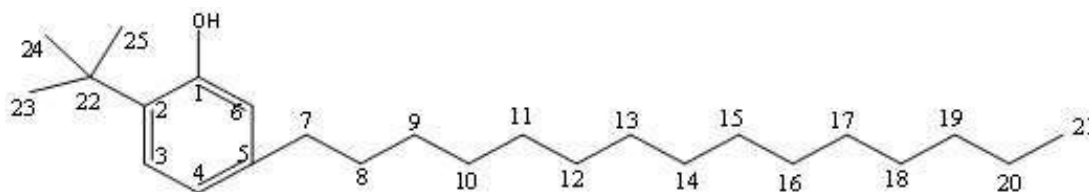
variação entre o consumo da substância e a formação do produto sintetizado. Desse modo, a reação foi interrompida e o meio reacional passou por tratamento, através da lavagem, em um de funil de separação, com 150 mL água destilada, onde o pH variou de 1 para 5. O produto reacional foi seco em sulfato desódio anidro e em seguida foi purificado em uma coluna cromatográfica utilizando sílica gel e como eluente o mesmo eluente binário, logo após foi rotaevaporado. O rendimento da reação foi de 90%.

## Resultados e Discussão

O produto sintetizado, Figura 1, foi comprovado por meio dos métodos espectrográficos. No espectro de massas, o pico do íon molecular em  $m/z$  está sinalizado em 360 para a substância produzida, ou seja, comprova a massa da molécula esperada. O espectro de absorção na região do infravermelho, apresentou absorções compatíveis ao sistema aromático, absorções referentes a deformação axial de grupos alifáticos entre  $3000$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga que é relativa ao grupamento hidroxila em  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

Os dados dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  da substância sintetizada foram semelhantes ao da literatura, Tabela 1. Foi possível observar, no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , deslocamentos que comprovassem a entrada do grupamento *tert*-butila na substância. Os deslocamentos percebidos foram encontrados em 6,5 ppm referente ao hidrogênio que está ligado diretamente ao carbono que se encontra entre a hidroxila e a cadeia alifática, percebeu-se outro deslocamento em 6,7 ppm que indicou o hidrogênio ligado ao carbono da posição para ao grupamento hidroxila e outro deslocamento próximo a 7,1 ppm relativo ao hidrogênio que faz ligação com o carbono na posição meta a hidroxila, perto do grupo *tert*-butila. Portanto, pode-se confirmar a síntese, visto que foi comprovada a inserção do grupamento *tert*-butila.

Figura 1 – Substância sintetizada



Fonte: Autoria própria, 2024.

Para o espectro de RMN do  $^{13}\text{C}$  na qual apresentou sinais característicos da substância sintetizada, como: em 154 ppm que se refere ao carbono aromático que está ligado diretamente a hidroxila (OH), em 142 ppm representa o carbono do anel aromático ligado a cadeia alifática, 134 ppm indica o carbono do anel aromático ligado ao grupamento *tert*-butila, os deslocamentos 127, 120 e 116 ppm estão relacionados aos carbonos das posições *orto*, *metae para* a hidroxila, em 35 ppm está indicado o primeiro carbono da cadeia alifática que está ligado ao anel, entre 32 e 22 ppm estão representados os carbonos do grupamento  $\text{CH}_2$  da cadeia alifática e o deslocamento encontrado em 14 ppm se refere ao carbono  $\text{CH}_3$  que se encontra no final da cadeia alifática.

Tabela 1 - Comparação dos dados espectrais de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz) e de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  da substância sintetizada com a literatura.

C	Substância sintetizada		Sancho (2005)	
	$^{13}\text{C}$ ( $\delta$ )	$^1\text{H}$ ( $\delta$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\delta$ )	$^1\text{H}$ ( $\delta$ )
1	154,25	4,9	155,6	-
2	134	-	134,8	-
3	127,05	7,1	128,4	7,2
4	120,73	6,7	122	6,7
5	142,25	-	143,6	-
6	116,87	6,5	118,2	6,5
7	35,37	2,5	35,8	2,5
8	32,16	1,6	32,8	1,6
9-20	22,91-29,98	1,3	31,3- 20,9	1,3
21	14,29	0,9	15,7	0,9
23, 24 e 25	32,16	1,4	32,8	1,4

Fonte: Autorial própria, 2023.

## Atividade antioxidante do produto obtido

Ao comparar a substância produzida com o trabalho de Nascimento (2023) quesintetizou o mesmo produto a partir de rota sintética similar, o mesmo realizou o teste para determinar a sua atividade antioxidante a partir do método o 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) com concentração de 2000 mg/kg, na qual o valor de inibição percentual do radical livre para a substância foi superior a 80%.

Tomando como base o trabalho de Maia (2015), o autor faz o teste antioxidante para a mesma substância produzida por esta pesquisa, mas com rota sintética diferente. O teste se deu a partir de estudo eletroquímico do produto, na qual apresentou boa capacidade para atuar como antioxidante.

A substância produzida tem enorme potencial antioxidante, visto que ao ser comparado com a literatura, apresentou resultados satisfatórios. Isso dá-se pelo motivo de que o mecanismo de atuação do cardanol e seu derivado com potencial antioxidante ocorre pela transferência do hidrogênio da hidroxila fenólica para o radical livre, com isso ocorre a eliminação do radical livre e a formação do íon fenóxido.

Uma possível aplicação para esse aditivo ocorre na indústria do biodiesel. Este biocombustível é uma alternativa renovável para a substituição do diesel, o mesmo é obtido a partir de triglicerídeos por meio de reação de transesterificação, esterificação e hidroesterificação. Contudo, é necessário a utilização de um aditivo antioxidante para impedir atrasar a sua oxidação (Rovere *et al.*, 2020).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) objetivou, a partir de 2004, introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira definindo percentuais obrigatórios de biodiesel no diesel comercializado no território brasileiro (Brasil, 2023).

Diante dos expostos, percebe-se o grande incentivo para utilização do biodiesel em território brasileiro e a indispensabilidade dos aditivos antioxidante. Com isso, este trabalho buscou demonstrar uma possível aplicabilidade para o substância produzida, visto que ele apresenta bom potencial para atuar inibindo a oxidação.

## Relação com a Química Verde (QV)

Cada vez mais a QV é implementada no âmbito industrial, educacional, governamental, além do científico, que busca o desenvolvimento tecnológico de forma que atenda aos princípios da sustentabilidade. Bastos *et al.* (2019) nomeia as mudanças das indústrias a nível global rumo a



sustentabilidade como Bioeconomia.

A substância sintetizada de maneira que atendesse ao maior número de princípios da QV, uma vez que seu processo de formação agregou valor a um subproduto, não fez uso de solventes, minimizando os danos ao meio ambiente e teve uma pequena duração de reação.

### Conclusões

A busca por fontes renováveis de matéria-prima tem se tornado cada vez mais necessário, desse modo, o trabalho sintetizou um produto que se adequa aos princípios da Química Verde. A alquilação do cardanol hidrogenado gerou uma molécula que foi devidamente caracterizada por RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , CG/EM e IV. Foi constatado o potencial antioxidante para o produto a partir de comparação com dados da literatura.

Ao analisarmos a síntese de formação para a substância detalhadamente, verificamos que seu processo de formação minimizou/eliminou danos ao meio ambiente, além disso, a reação não teve uso de solvente, teve tempo de reação relativamente pequeno e agregou valor a um subproduto da indústria do caju. Portanto, podemos constatar que seu processo de produção atendeu a vários princípios da QV. Dessa forma, foi produzido uma substância sustentável que agrega valor a um resíduo proveniente da indústria do caju.

### Agradecimentos

Ao IFRN por todo incentivo e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica de pesquisa

### Referências

- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. New York:OxfordUniversity Press, 2000.
- BASTOS, J. S. B.; OLIVEIRA JÚNIOR, E. A.; MACÊDO, H. R. A.; MACÊDO, M. O. C.; BRANDIM, A. S.. Prospective Study Incorporation of Net of Cashew Nuts Shell Liquid (Cnsl Technical) in Chitosan Membrane for Use as Biomaterial. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 5433-5442, 13 abr. 2020.
- BASTOS, J. B. V.; GOULART, A. K.; COUTINHO, P. L. A.; ALIJÓ, P. H. R. Intensificação de processos e química verde: importância para as indústrias farmacêutica, cosméticos, alimentícia e biorrefinarias. **Revista Fitos**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 74, 5 abr. 2019. Fiocruz - Instituto de Tecnologia em Farmacos. <http://dx.doi.org/10.17648/2446-4775.2019.704>.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)**. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/mda/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>. Acesso em: 18 ago. 2023.
- CARIOCA, J. O. B.; DE VASCONCELOS, G. F. C.; DE ARAÚJO ABREU, R.F.; MONTEIRO, C. T. F. **Processo de Purificação do Líquido da Castanha do Caju (LCC) para Isolamento do cardanol**, 2016.



COSTA, R. F. **Avaliar a reprodutibilidade de método cromatográfico para o isolamento de ácido anacárdico presente no líquido da castanha de caju (LCC)**. 2019. 37 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Bacharelado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

MAIA, F. J. N. **Obtenção, caracterização e aplicação de aditivos antioxidantes derivados dos principais constituintes do líquido da casca da castanha de caju**. 2015. 129 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2015.

RODRIGUES, R. C. E.; SILVA, G. F.; DUVOISIN JUNIOR, S.; ALBUQUERQUE, P. M. Estudo da resistência bacteriana frente ao líquido da castanha de caju (*Anacardium occidentale*) / Study of the bacterial resistance against the cashew nutshell liquid (*Anacardium occidentale*). **Brazilian Journal Of Health Review**, [S.L.], v. 3, n. 6, p. 18076-18094, 2020.

ROVERE, B. O.; RODRIGUES, J. H.; TELEKEN, J. G.. Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 24678-24686, 2020. *Brazilian Journal of Development*. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n5-064>.

SAMPAIO, SAMUEL ; T. BEZERRA, THAYLLAN ; M. R. MORÁN, MÁRIO ; O. DEALMEIDA, MAYARA ; G. P. RIBEIRO, VIVIANE ; E. MAZZETTO, SELMA . A Smartwatch made from Cashew Nut Shell Liquid (CNSL). **REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA**, v. 11, p. 353-363, 2019.

SANCHO, E. O. **Estudo de agentes alquilantes para o cardanol hidrogenado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.