



ELETROSSÍNTESE DE ANTIOXIDADE NATURAL DE LCC E TORTA DE BABAÇU.

Ionara N. G. Passos¹; Ariane Maria da Silva Santos Nascimento²; Pricila Santos Almeida¹; Francisco C. Figueiredo²; Ruan S. Bastos³; Oskar A. Silva²; José R. dos S. Júnior².

¹Universidade Federal do Maranhão – Avenida Aurília Maria Santos Barros de Sousa, s/n, Bairro Loteamento Frei Alberto Beretta, Grajaú-MA, CEP: 65940-000

²Universidade Federal do Piauí - Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Ininga, Teresina - PI, 64049-550;

³Universidade Federal do Delta do Parnaíba - Av. São Sebastião, 2819 - Nossa Sra. de Fátima, Parnaíba - PI, 64202-020;

Palavras-Chave: Eletrossíntese, Antioxidantes, Produtos naturais.

Introdução

A conservação de alimentos enfrenta um grande desafio devido à susceptibilidade aos processos oxidativos, como a autooxidação. Portanto, a estabilidade oxidativa deve ser considerada um parâmetro essencial no controle da qualidade dos alimentos. Um método eficaz para evitar a oxidação é o uso de aditivos específicos que inibem esse processo. Esses aditivos representam uma classe de substâncias com estruturas químicas variadas e diversos mecanismos de ação.

Os antioxidantes são um conjunto heterogêneo de substâncias que incluem minerais, vitaminas, pigmentos naturais e outros compostos vegetais. Além disso, as enzimas também fazem parte dos compostos antioxidantes, atuando no bloqueio dos danos causados pelos radicais livres (Silva et al., 2021).

No Brasil, vastos babaçuais se espalham desde o sul da floresta amazônica até o sul de Minas Gerais, com os estados do Maranhão, Piauí, Ceará e Tocantins sendo os maiores detentores dessas árvores. A palmeira do babaçu produz um fruto conhecido como coco de macaco, cujas amêndoas representam aproximadamente 6% do fruto. Cerca de 65% da amêndoa é óleo, usualmente extraído por prensagem. O farelo remanescente, chamado de torta ou bagaço, é principalmente utilizado como ração animal ou descartado como resíduo orgânico.

Embora poucos estudos relatem o uso da torta de babaçu em rações animais, essa prática é promissora (Oliveira et al., 2022; Ferreira et al., 2021).

Outro recurso natural abundante na região é o líquido extraído da castanha do caju (*Anacardium occidentale*), conhecido como LCC. O LCC é uma fonte natural de compostos fenólicos de cadeia longa e insaturada. Ele é classificado em duas formas: extraído por solvente e técnico, dependendo do método de obtenção. O LCC técnico contém principalmente cardanol (60-65%), cardol (15-20%), material polimérico (10%) e traços de metilcardol (Mazzetto et al., 2023).

Tanto a palmeira do babaçu quanto os cajueiros são abundantes no Brasil, especialmente na região nordeste, onde o Piauí é o segundo maior produtor de castanha do caju, perdendo apenas para o Ceará. A exploração desses recursos pode agregar valor ao desenvolvimento regional, devido ao alto potencial biotecnológico pouco explorado.

A eletrossíntese orgânica se destacou por cumprir critérios importantes para processos ambientalmente compatíveis, podendo substituir agentes oxidantes ou redutores (Frontana-Uribe et al., 2020). Além disso, a viabilidade econômica permitiu a preparação de diversos reagentes usados em química sintética desde o século XIX. Esse método é eficiente, com alto

rendimento de produtos e corrente, menos poluente, rápido e mais barato. Modificações na composição original de algumas substâncias têm sido investigadas para diferentes aplicações, como eletrólise da água, capacitores e eletroquímica orgânica (Carrijo; Romero, 2020).

Este trabalho teve como objetivo realizar a síntese da torta de babaçu com o líquido da castanha do caju para obtenção de um novo produto natural denominado “mistura de torta de babaçu e LCC eletrolisada” (ETBL), através do processo de eletrossíntese orgânica. A caracterização físico-química foi realizada por espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, cromatografia gasosa e espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Material e Métodos

2.1 Tratamentos da Torta de Babaçu

A torta de babaçu foi obtida do processo de extração do óleo da amêndoa em uma usina de beneficiamento em Teresina, PI, Brasil. Para preparação da mistura com LCC, a torta foi submetida a um tratamento prévio, que incluiu a extração do óleo remanescente utilizando um sistema Soxhlet com hexano como solvente, durante 24 horas, a 60 °C.

2.2 Obtenção do Cardanol

Para obter o cardanol, componente majoritário do LCC técnico, utilizou-se uma metodologia adaptada de Dantas, (2009).

2.3 Síntese da ETBL.

A síntese da ETBL foi realizada por reação eletrolítica. A mistura, com proporção 3:5 (m/m) de torta de babaçu e LCC técnico (CNSL), respectivamente, e 100 mL de álcool metílico, foi submetida a corrente de aproximadamente 200 mA durante quatro horas em uma cuba eletrolítica com dois eletrodos de aço inoxidável 316, sob agitação constante. Após a reação, o produto foi lavado com metanol e água, e posteriormente seco a aproximadamente 35 °C.

2.4 Caracterizações Físico-Químicas do ETBL

2.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de absorção no infravermelho foram realizadas em um equipamento Shimadzu FTIR-8300, usando pastilhas de brometo de potássio para amostras sólidas, através de medidas de transmitância.

2.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas das amostras de torta de babaçu, LCC e ETBL foram obtidas em um equipamento Shimadzu TGA-2050 com fluxo de 50 mL/min na faixa de temperatura de 25 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.4.3 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

As amostras foram analisadas após injeção de 1µL da solução hexânica (95% dimetilpolisiloxano e 5% de fenil, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,1 (0,25) µm de espessura de filme). O gás de arraste utilizado foi hélio, com vazão de 1 mL/min. A caracterização do perfil do ETBL foi feita comparando o espectro de massas com os padrões da biblioteca do software.

2.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foram realizadas medidas de RMN de ¹³C para a amostra sólida de ETBL e torta de babaçu em um espectrômetro RMN de campo magnético de indução $B_0 = 9,4$ T (Tesla). A frequência de ressonância do núcleo de ¹³C foi igual a 100 MHz.

Resultados e Discussão

Eletrossíntese Orgânica

A eletrooxidação da solução foi realizada na presença de dois eletrodos iguais, em uma solução de metanol, torta e LCC. Uma das principais características comuns à eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas é a formação de intermediários, formados pelo rompimento das ligações destas moléculas que se adsorvem fortemente à superfície do eletrodo sendo dificilmente oxidáveis. Estas espécies ocupam, preferencialmente, os sítios ativos da superfície do eletrodo, impedindo que as espécies facilmente oxidáveis e dessorvíveis possam reagir. Neste trabalho, um potencial nominal de 12 V foi aplicado à solução de metanol LCC/torta, obtendo-se o produto na solução. Na eletrólise em meio metanólico sugere-se que o solvente (metanol) sofreu oxidação e provavelmente favoreceu a interação entre os materiais de partida através de vários intermediários oriundos do processo oxidativo do solvente.

Caracterização do ETBL

Análise de Infravermelho

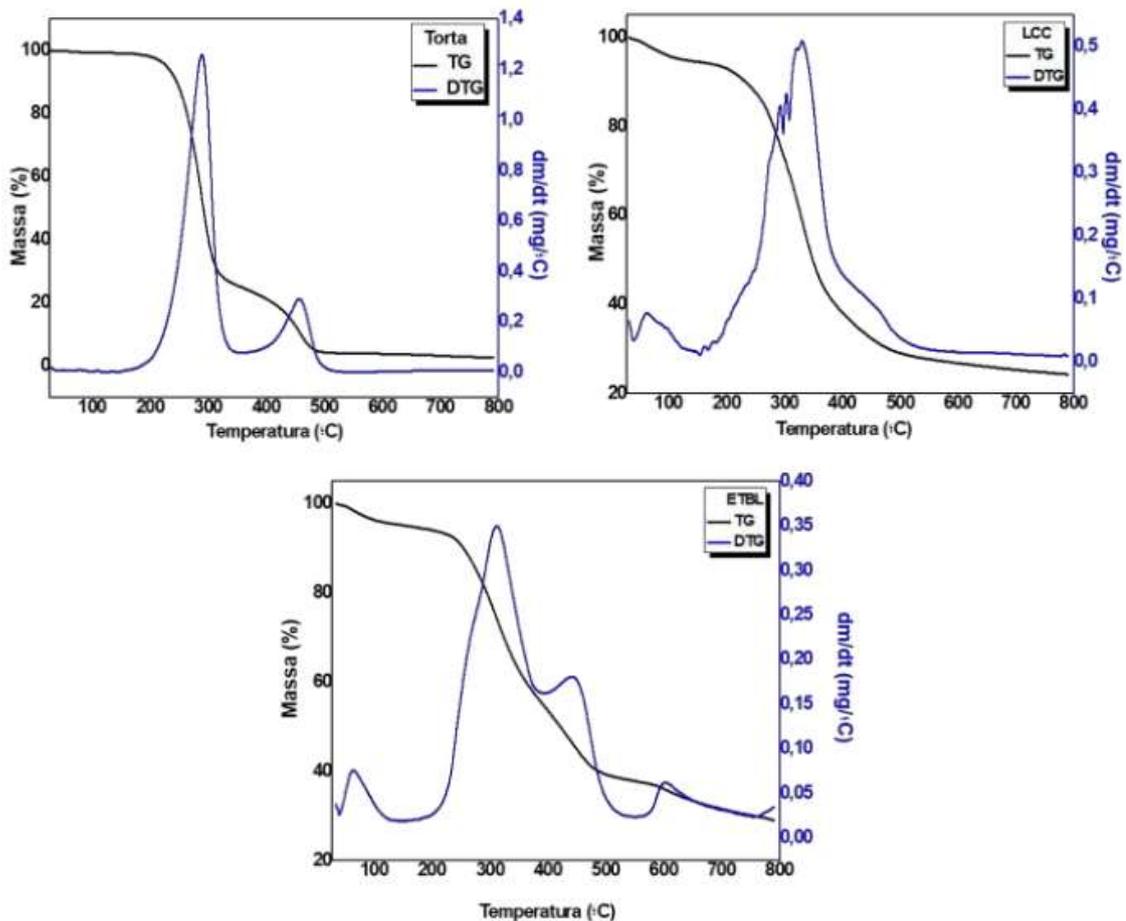
As caracterizações espectroscópicas vibracionais das amostras de torta de babaçu, LCC técnico e ETBL, foram realizadas por FTIR no modo reflexão, com o objetivo de encontrar interações específicas entre esses materiais.

Os espectros revelaram a presença de bandas fortes na faixa de 3400 a 3500 cm^{-1} referentes ao estiramento -OH . Além disso, observaram-se para o espectro do LCC, bandas de estiramento na região de 1500 cm^{-1} características da ligação C=C de aromático. A torta de babaçu e o produto ETBL apresentaram bandas muito semelhantes entre si, sendo que as principais observadas para todas as amostras foram em 3500 cm^{-1} atribuída a grupos -OH de fenóis. Sinais fortes entre 2923–2854 cm^{-1} , com um pequeno deslocamento 2956 no espectro de ETBL foram observados e podem estar atribuídos às deformações axiais de CH , CH_2 - e CH_3 - e deformação axial C-H de aromáticos sugerindo a presença do componente majoritário do LCC, cardanol (Rodrigues., 2006).

Análise Termogravimétrica

As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica a fim de verificar a perda de massa das mesmas. A curva ilustrada TGA/DTG do LCC técnico exibe dois eventos principais em duas faixas de temperatura: uma entre 60 e 170 $^{\circ}\text{C}$ e outra entre 220 a 544 $^{\circ}\text{C}$. A primeira está relacionada com a perda de água e voláteis presentes na amostra e a segunda, de maior magnitude e brusca com a decomposição propriamente dita. Na curva de TG/DTG obtida da torta, existem dois eventos de perda de massa: o primeiro corresponde a uma queda brusca em aproximadamente 220 $^{\circ}\text{C}$ e outro em 355 $^{\circ}\text{C}$, com dois pontos de máximos na derivada, indicando a presença de um material de maior temperatura de decomposição (Figura 4).

Figura 4: Curvas de TG e DTG para as amostras de: torta de babaçu, LCC técnico e ETBL.



Fonte: Passos et al. 2022

A curva da torta de babaçu revela a perda de massa de unidades de açúcar presente no amido. Provavelmente essa perda de massa está relacionada à celulose que se decompõe entre 240 a 400 °C pela ruptura de ligações glicosídicas. Já as hemiceluloses, unidades presentes na estrutura do amido, são mais sensíveis à temperatura do que a celulose, sendo decomposta no intervalo de 200 a 260 °C. Além disso, a perda de massa entre 300 e 390 °C coincide com a degradação de carboidratos (Freitas et al., 2001; Rodrigues, 2006).

A curva de TG/DTG do produto EBTL, apresenta quatro eventos de perda de massa, uma em 50 °C, relacionada também à perda de água e voláteis. A perda de massa no intervalo de 205 e 300 °C pode ser atribuída aos processos de despolimerização e degradação da celulose, além de outra entre 400 a 600 °C, responsável pela decomposição propriamente dita de carboidratos. Um fato interessante, é que o produto ETBL se mostra mais resistente ao processo de decomposição térmico, indicando que o mesmo é mais estável que o LCC técnico e sugerindo uma interação intermolecular da torta do babaçu com o cardanol presente no LCC.

Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C

Os resultados obtidos nas medidas de Ressonância Magnética Nuclear com as amostras no estado sólido apresentam resultados diretamente relacionados com as propriedades físicas dos sistemas estudados (Dantas, 2009). O espectro da amostra do babaçu no estado sólido apresentou os picos correspondentes às unidades de açúcares encontradas no amido da torta estão evidentes nos valores de deslocamentos típicos de celulose em aproximadamente 104,2

ppm (C-O-C), 83,5 ppm (CH-OH) e 64,4 ppm (CH₂-OH). O pico revelado em 74,7 ppm é típico de CH-OH presente na hemicelulose. É possível observar picos intensos relacionados às unidades de açúcar presentes no amido da torta na região compreendida entre 27 e 56 ppm (Dantas, 2009; Freitas et al., 2001).

Confirmando a interação da torta com o LCC, foram identificados picos perto de 57,0 ppm associado com grupos metóxi e entre 115 e 158 ppm de carbonos aromáticos (Dantas, 2009; Rodrigues et al., 2006). Vale ressaltar que as linhas de ressonância devido às cadeias laterais alifáticas relacionadas ao cardanol do LCC podem estar sobrepostas pelos picos de celulose e hemicelulose mais fortes (Freitas, J. C. et al., 2001) e os picos de ressonância em aproximadamente 131 e 148 ppm podem estar relacionados aos carbonos oxigenados e não oxigenados, respectivamente (Benner et al., 1990).

Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas corrobora com os resultados de RMN ¹³C do antioxidante ETBL e revelam que houve uma modificação devido à interação entre o LCC e a torta do babaçu, quando eletrolisadas. Sugere-se que o LCC técnico sofre a formação de ésteres metílicos e possível metoxilação do cardanol. Dados obtidos no cromatograma deste estudo identificaram-se como principais constituintes: cardanóis: cardanol monoinsaturado (M+. 302), cardanol diinsaturado (M+. 300) e cardanol saturado (M+. 304;). Outros constituintes abundantes relativos identificados foram os cardóis: cardol saturado (M+. 316) e cardol monoinsaturados (M+. 314;). Também se encontra ácido anacárdico em menor quantidade (M+. 346; 1.79%), tendo em vista que o mesmo é convertido em cardanol por um processo de descarboxilação no processo de obtenção do LCC técnico.

Foi comprovada a existência do composto de cardanol triinsaturado na estrutura final do ETBL, também comprovam a presença dos compostos de cardanol saturado, bem como dos: mono e diinsaturados. Além disso, observam-se que as massas estão alteradas em uma unidade para os compostos de cardanol mono e diinsaturados, 374 e 372 g/mol respectivamente, sugerindo um efeito de protonação devido ao meio em que a eletrólise ocorreu.

Na amostra do produto ETBL, observa-se a presença do pico relativo a éster metílico (H₃COCOCH²⁺), m/z 74. Já o pico m/z 87, pode estar relacionado aos ésteres etílicos de ácidos graxos presentes na torta do babaçu. Embora a torta tenha sido submetida ao processo de retirada de óleo remanescente da indústria, sugere-se que ainda existam resquícios no produto ETBL, confirmando então a interação entre os materiais que o compõem. O produto ETBL ilustra nos espectros de massas obtidos, a presença de cardanol e segundo a literatura, este é propício a formar compostos nos diversos sítios ativos (Mazzetto et al., 2023). Além disso, o anel benzeno substituído pode sofrer uma quebra na ligação β em relação ao anel e formar um íon benzila, através de uma fragmentação por impacto eletrônico, estabilizado por ressonância (McLafferty, 1993). Assim, o cardanol ao receber energia do sistema, poderá sofrer uma quebra similar da ligação β em relação ao anel para dar o íon benzila fenólico, estabilizado por ressonância com m/z 108, como confirmado nos espectros de massas.

Conclusões

Através dos resultados obtidos foi possível agregar valor biotecnológico à torta do babaçu, que é um subproduto oriundo do beneficiamento da amêndoa, em mistura com o líquido da castanha do caju, através de processo eletroquímico. Sendo assim foi possível obter um produto natural de cunho regional, de baixo custo e que através de um processo de eletrossíntese



obtivemos uma substância resistente à degradação química quando sofre ataque eletroquímico quando comparado às amostras de partida, LCC técnico e torta de babaçu pura, concluindo a interação entre esses materiais.

A eletrossíntese orgânica foi eficiente para a obtenção do novo produto, investigações sobre a atividade biológica serão realizados para agregar valor econômico e biotecnológico do subproduto, uma vez que a síntese traz vantagens para o meio ambiente, diminui a quantidade de resíduos fenólicos, habilita a atividade socioeconômica e cultural do babaçu.

Agradecimentos

Universidade Federal do Maranhão, Universidade Federal do Piauí e CAPES

Referências

- BENNER, R.; HATCHER, P. G.; HEDGES, J. I. Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Bulk chemical characterization using solid-state ^{13}C NMR and elemental analyses. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 54, n. 7, p. 2003-2013, 1990.
- CARRIJO, J. R.; ROMERO, J. R. Preparação de reagentes por métodos eletroquímicos. Química Nova, v. 43, n. 4, p. 516-520, 2020.
- DANTAS, M. S. G. (2005). Obtenção de novos derivados de β -naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos antioxidativos em gasolina automotiva.
- FERREIRA, A. C. S.; OLIVEIRA, F. A.; SILVA, L. G. A. Uso da torta de babaçu em rações animais: uma revisão. Revista Brasileira de Zootecnia, v. 50, n. 3, p. 301-312, 2021.
- FREITAS, J. C., BONAGAMBA, T. J., & EMMERICH, F. G. (2001). Investigation of biomass-and polymer-based carbon materials using ^{13}C high-resolution solidstate NMR. Carbon, 39(4), 535-545.
- FRONTANA-URIBE, B. A.; LITTLE, R. D.; IBANEZ, J. G.; KHALAF, A. M.; RUDY, R. E. Sustainable organic electrosynthesis: Recent advances and future perspectives. Green Chemistry, v. 23, n. 4, p. 2099-2119, 2021.
- MCLAFFERTY, F. W. Interpretation of mass spectra. University Science Books, 1993. ISBN 0935702253.
- MAZZETTO, S. E.; LIRA, H. L.; FERRAZ, V. P. Utilização do líquido da castanha do caju como fonte de antioxidantes naturais. Química Nova, v. 46, n. 3, p. 800-804, 2023.
- OLIVEIRA, R. C.; SANTOS, R. G.; SOUZA, F. L. Utilização da torta de babaçu em rações animais. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 57, n. 5, p. 759-765, 2022.
- RODRIGUES, F. Ação Antioxidante de Derivados do Líquido da Castanha de Caju (LCC) sobre a Degradação Termooxidativa do Poli (1, 4-cis-isopreno). 2006. 160. Tese de Doutorado (Departamento de Química Orgânica E Inorgânica). Universidade Federal do Ceará.
- SILVA, A. M.; FERREIRA, J. R.; OLIVEIRA, J. C. Antioxidantes naturais: uma revisão. Revista de Nutrição, v. 34, n. 4, p. 415-425, 2021.