

PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO LÍQUIDO DA CASTANHA DO CAJU (LCC) PARA ISOLAMENTO DO CARDANOL

José Osvaldo B. CARIOCA¹, Galça Freire Costa de VASCONCELOS¹, Rosa Ferreira de Araújo ABREU¹ e Carlos Thiago Fernandes MONTEIRO²

¹ Universidade Federal do Ceará - Centro de Tecnologia-Departamento de Eng. Química. 60455-760 Fortaleza-Ce.

² ADINOR-Padetec- Parque de Desenvolvimento Tecnológico. Campus do Pici. 60455-760. Fortaleza- Ce.

Resumo - O Líquido da castanha de caju (LCC) contém cardol, metilcardol e principalmente cardanol (ácido anacárdico descarboxilado), sendo um alquilfenol não saturado em uma cadeia longa meta-substituída.. Diversos derivados do cardanol são utilizados por apresentarem importantes propriedades em processos industriais. Derivados do cardanol encontram aplicações na forma de plastificantes, resina de troca iônica entre outros. Este trabalho descreve a separação de cardanol de outros constituintes através de diferentes métodos que estão baseados na utilização de compostos aminados determinantes na separação. O primeiro método utilizado consiste na separação de cardanol pela adição de metanol e hidróxido de amônia seguida de extração com hexano. O segundo processo estudado é semelhante ao primeiro descrito modificando apenas a quantidade de LCC utilizada. O terceiro método para obtenção de cardanol de elevada pureza baseia-se na aplicação da reação de Mannich que descreve a reação do LCC com formaldeído e dietilenotriamina (DETA). A introdução de grupos funcionais a quitosana é outro método de separação utilizado neste trabalho que baseia-se no aumento da eficiência da adsorção do cardol pela quitosana, possibilitando a obtenção de um cardanol

Palavras chaves: LCC, cardanol e purificação.

Abstract – Cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid (CNSL) contains cardol, methyl-cardol and mainly cardanol (decarboxylated anacardic acid), a meta-substituted n-long chain (C15) unsaturated alkylphenol. Simple derivatives of cardanol were reported to process industrially important properties. Derivatives of cardanol find applications in the form of dyestuffs, plasticizers, and ion-exchange resin. This paper describes the separation of cardanol from others constituents (cardol and methyl-cardol) through of different methods us which they base on the use of aminated compositions. The first method utilized consists on cardanol separation through from addition of methanol and ammonium hydroxide and extracted with hexane to obtain high pure cardanol. Another process it's similar to that described above but it's relation of CNSL with ammonium hydroxide and methanol is different. The method third of obtained pure cardanol based on Mannich reaction involves reacting the CNSL with formaldehyde and diethylenetriamine (DETA). An introduction of functional groups a chitosan is other method of separation which increase efficient adsorption or selectivity of the chitosan, generating a high pure cardanol.

Keywords: CNSL, cardanol and purification.

1. Introdução

O líquido da castanha de caju (LCC) é uma fonte natural de compostos de cadeia fenólica longa e insaturada. (KUMAR et al., 2002). Obtido durante o processo de tratamento das castanhas de caju, é usado na fabricação de importantes produtos industriais como cimento (MENON et al., 1985), pinturas e vernizes como aplicações principais na indústria de polímeros (PARAMSHIVAPPA et al, 2001). Resina que apresentam excelente resistência a ação de sulfúricos de óleos minerais e alta resistência para álcalis e ácidos. (KNOP et al., 1979).

O LCC é classificado em dois tipos(extração por solvente e LCC técnico) baseados no modo de extração do líquido da castanha de caju. O LCC técnico contém principalmente cardanol (60-65%), cardol (15-20%), material polimérico (10%), e traços de metilcardol. O extraído por solvente contém ácido anacárdico (60-65%), cardol (15-20%), cardanol (10%), e traços de metilcardol. (NEUMAN, 1985).

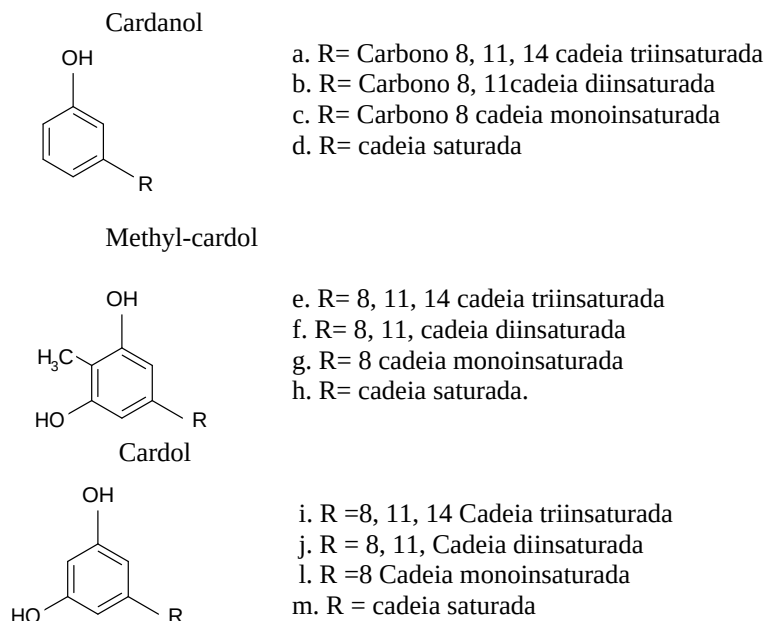


Fig. 1. Estruturas dos constituintes do LCC técnico.

Cardanol é um composto fenólico com uma cadeia alifática C15 na posição meta, obtido do Líquido da castanha de caju, que encontra muitas aplicações na forma de resinas formaldeído – fenol como vernizes, tintas, entre outros (PRABHAKARAN et al., 2001). Derivados do cardanol encontram muitas aplicações na forma de estabilizantes, plastificantes e resinas de troca iônica. Produtos clorados do cardanol apresentam ação pesticida. Derivados sulfonados são utilizados como agentes ativos de superfície (KUMAR et al., 2002).

Tem sido comprovado que a coloração escura formada durante a polimerização do LCC é atribuída à presença de fenóis polihídricos, principalmente o cardol que confere ao LCC alta toxicidade (WASSERMAN et al., 1948). Assim a aplicação do LCC em indústrias de produtos de limpeza tem apresentado limitações. (TYMAN et al., 1981).

Foi considerado necessário o desenvolvimento de um método eficiente e industrialmente viável para o processo de isolamento de todos os componentes fenólicos principais do CNSL com finalidade de aplicações biológicas e industriais (TYMAN et al., 1982).

Vários métodos de purificação do LCC são conhecidos. O LCC técnico pode ser destilado sob alto vácuo ou por coluna cromatográfica, porém, estes métodos são caros e consomem tempo não sendo satisfatórios para o uso industrial. (TYMAN et al., 1982).

Este trabalho tem como objetivo comparar a eficiência de alguns métodos de purificação de CNSL na obtenção de um cardanol de elevada pureza que apresentará diversas aplicações industriais devido ao baixo teor de cardol que apresenta toxicidade.

O Cardanol apresenta características químicas e físico-químicas peculiares. Estas características conferem grande funcionalidade na química orgânica devido suas altas combinações naturais. Assim, derivados de cardanol podem ser amplamente usados em diferentes indústrias com a vantagem de ser proveniente de um material regional, biodegradável e renovável.

2. Materias e Métodos

2.1. Materiais:

Todos os solventes orgânicos, químicos e cromatogramas em camada fina foram obtidos da Vertec. As análises de CG-EM são realizadas utilizando um Hewlett-Packard GC 5890 e Hewlett-Packard 5971. O detector seletivo de massa com coluna DB-5.

2.2. Métodos:

2.2.1. Método de purificação do LCC técnico-1.

LCC técnico (10g) foi dissolvido em metanol (32 mL), e hidróxido de amônio (20 mL) e agitado por 15 minutos. A esta solução foi adicionado hexano (4 x 20 mL). A camada orgânica foi lavada com 5% HCl (10 mL) e água destilada (100 mL). Carvão ativo (1 g) foi acrescentado à camada orgânica e mantido sob agitação por 10 min, em seguida o material foi filtrado com Celite (1,5 g). O filtrado foi secado com sulfato de sódio anidro para total remoção da água e concentrado para obtenção de cardanol. (KUMAR et al., 2002). A pureza do cardanol foi confirmada por CG/EM (Figura 4).

2.2.2. Método de purificação do LCC Técnico-2.

Segue a mesma metodologia do método 1, modificando a quantidade de LCC utilizado que passou a ser a metade da utilizada acima. (Figure 5).

2.2.3. Método de purificação do LCC Técnico-3.

LCC técnico (60g), 40% formaldeído e dietilenotriamina são misturados ao metanol (200m3). A reação exotérmica foi mantida em repouso por trinta minutos até completa separação de fases. A fase superior apresentou coloração ligeiramente avermelhada e a inferior uma coloração escura. À fase orgânica foi adicionados solução salina saturada e éter de petróleo. O metanol foi recuperado da camada orgânica através de destilação e obtido o cardanol puro (Figura 6). (TYMAN P.H 1985).

2.2.4. Método de purificação do LCC Técnico-4.

Uma coluna cromatográfica foi utilizada sendo a fase fixa quitosana em pó e a fase móvel hexano. A relação de quitosana e LCC técnico foi 10:0,1 (Figure 7).

3. Resultados e Discussão

Nos métodos 1 e 2, o LCC técnico foi dissolvido em uma mistura de metanol e hidróxido de amônia. Foi observado que a proporção de metanol e hidróxido é crucial. Dependendo do material de partida usado a relação entre esses dois reagentes pode variar. No caso do LCC extraído por solvente a relação de metanol e relação de hidróxido de amônio era 4:5 (PARAMSHIVAPPA et al, 2001). No primeiro método foi mantido a mesma relação de 8:5 mencionada por se tratar de LCC técnico. No primeiro método foi mantido a mesma relação de 8:5 mencionada dentro exatamente o porque CNSL técnico. Já no segundo método a quantidade de LCC utilizada no processo foi reduzida pela metade. No caso de LCC técnico, devido à presença de uma porcentagem de cardanol mais alta em relação ao cardol, a extração foi feita pela adição de hexano por obtenção de cardanol puro. A quantidade de hexano poderia ser aumentada para visualização melhor da separação entre camadas. O cardanol obtido nos dois métodos foi passado por um tratamento químico para remover possível impureza. A análise de CG-EM do cardanol para os dois métodos é realizada para confirmar seu grau de pureza. (Figura 4 e 5). O cromatograma (Figura 4) referente ao método 1 exibe a presença de picos de cardanol em uma porcentagem de 89.946%, além de cardol (6.602%) e metilcardol (3.447%). Já o método 2 apresentou no cromatograma (Figura 5), cardanol (93.230%) e metilcardol (6.7%). Esses valores mostram que esses métodos aumentaram a porcentagem de cardanol consideravelmente depois da separação. Tais valores são comparados com as porcentagens de cardanol presentes no LCC técnico. (NEUMAN, 1985).

Para o caso do método 3, a separação é baseada na interação entre fenóis dihidrícos e amina. Na competição pode ser observado pelo grau de dissociação na combinação com a amina.(Figura 2).

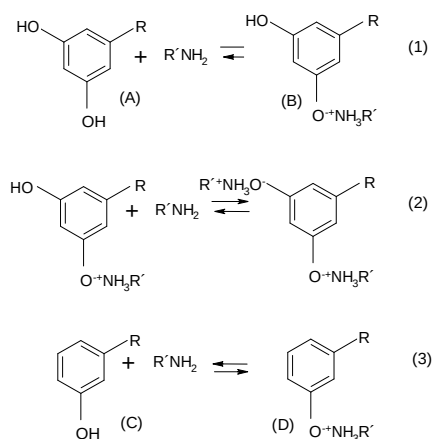


Fig. 2. Competição entre cardol e cardanol para se combinar com amina.

À temperatura ambiente o equilíbrio de (1) provavelmente é bem à direita e (2) pode ser uma reação relativamente secundária. Espera-se que o equilíbrio de (3) favoreça mais ao fenol livre e menos ao fenol em equilíbrio com o sal. (TYMAN et al., 1982). A amina dietilenotriamina é efetiva devido seu valor de K_b ser maior do que 7.6×10^{-6} . O cardanol obtido foi identificado e confirmado por CG/EM. (Figure 6). O cromatograma (Figure 6) referente ao método 3 mostra a presença de picos de cardanol em uma porcentagem de 96.164%, além de metilcardol (3.846%), mostrando a eficiência deste método na obtenção de um cardanol de alta pureza.

O último método baseado no uso da quitosana (biopolímero obtido da reação de desacetilação da quitina, uma macromolécula, extraída da carapaça de crustáceos) como fase fixa em uma coluna cromatográfica para a separação de LCC técnico. Este polímero (Figura 3) apresenta em sua estrutura grupamentos amina que se adsorvem com cardol liberando cardanol através da utilização de hexano como fase móvel.

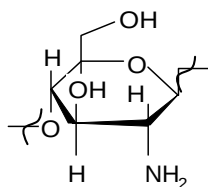


Fig.3. Monomer of molecule of chitosan

As primeiras amostra confirmam a presença de cardanol puro através de CG/EM. (Figure 7) Antes da quitosana ser utilizada no processo, várias características físico-químicas são determinadas. (Table 1).

Table 1. Physico-chemical characteristics of chitosan

Teste	Resultado
Aparencia	Satisfatória
Grau de desacetilação	73.788%
Viscosidade	350cP
pH	7,58
Odor	Satisfatório

O cromatograma deste método mostra a presença de picos de cardanol 98% sem picos de cardanol e metilcardol, confirmando a eficiência do método para obtenção de cardanol puro.

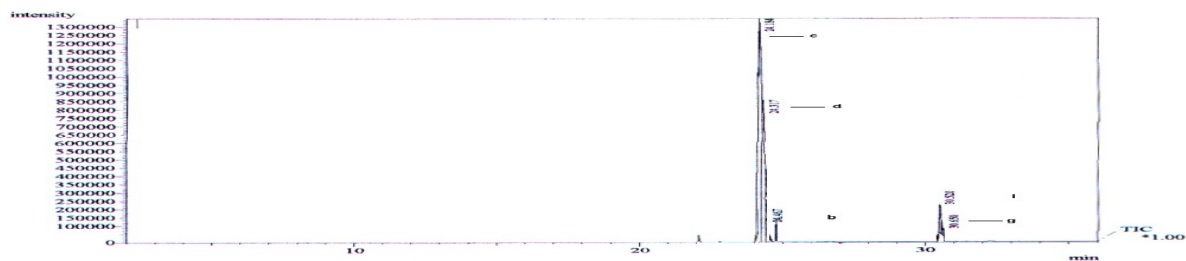


Fig. 4. Cromatograma do método 1

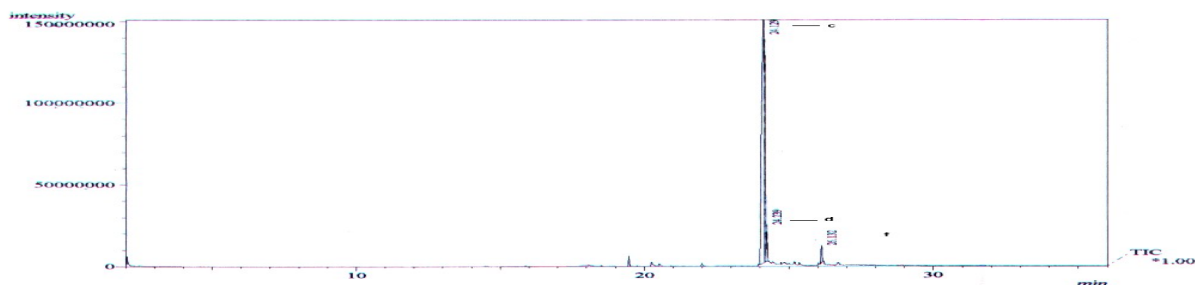


Fig. 5. Cromatograma do método 2

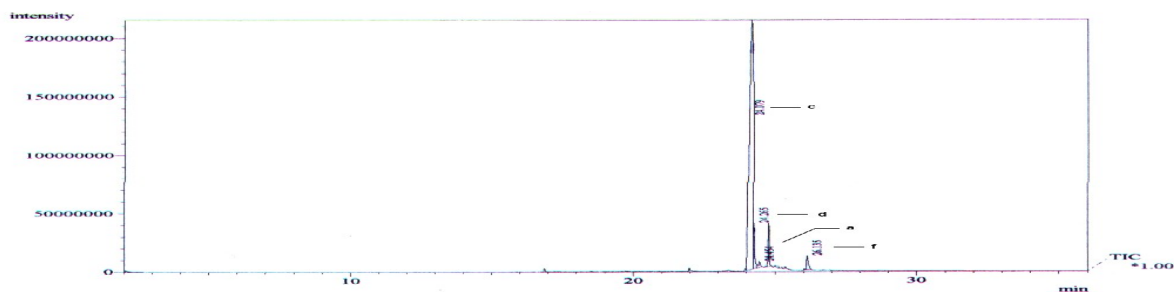


Fig. 6. Cromatograma do método 3

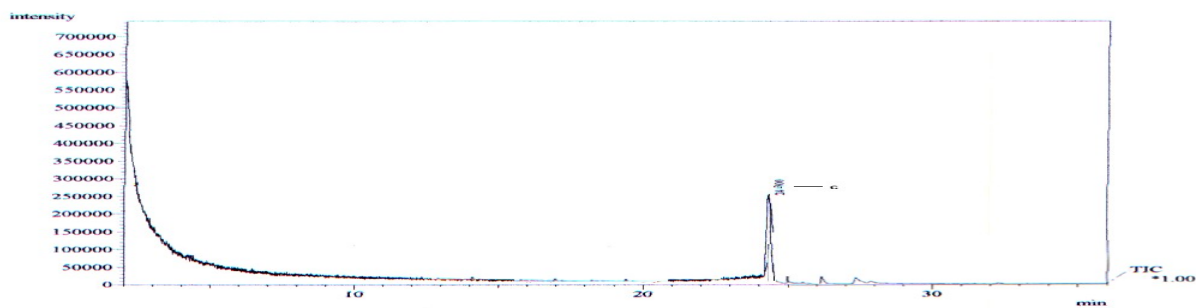


Fig. 7. Cromatograma do método 4

4. Conclusões

Todos os métodos mostraram-se eficazes na separação do LCC técnico para obtenção do cardanol. Dentre todos os quatro o que apresentou resultados melhores foi o método 4 que utilizou como fase fixa em uma coluna cromatográfica a quitosana, apresentando apenas pico de cardanol sem a presença dos outros constituintes fenólicos.

5. Referências

- KNOP, W.; Scheib, A. Chemistry and Applications of Phenolic Resin-Polymer Properties and Applications; Springer Verlag: Berlin, Germany.
- KUMAR, P.P.; Paramashivappa, P.J.; Vithayathil, P.J., Subra Rao, P.V.; Srinivasa Rao A. (2002) Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale*.) nut shell liquid. J. Agric. Food Chem., 50, 4705-4708.
- MENON, A. R. R.; Pillai, C. K. S.; Sudha, J. D.; Mathew, A. G. (1985) Cashew nut shell liquid-its polymeric and other industrial products. J. Sci. Ind. Res., 44, 324-338. 2381-2383.
- PARAMSHIVAPPA, R.; Phani Kumar, P.; Vithayathil, P. J., Srinivasa Rao, A. (2001) Novel method for isolation of major phenolic components from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid. J. Agric. Food Chem., 49, 2548-2551.
- PRABHAKARAN, K.; Asha Narayanan, C. Pavithran (2001). Cardanol as a dispersant plasticizer for an alumina/toluene tape casting slip. Journal of the European Ceramic Society, 21, 2873-2878.
- RESENDE, N.S. (1985) Estudo Cinético da hidrogenação catalítica do cardanol. Dissertação. (mestrado em Engenharia Química), COPPE: UFRJ, Rio de Janeiro, 129p.
- SHOBHA, S. V.; Ravindranath, B. (1991) Supercritical carbon dioxide and solvent extraction of the phenolic lipids of cashew nut (*Anacardium occidentale*) shells. J. Agric. Food Chem., 39, 2214-2217.
- TYMAN, J. H. P. (1977). Long chain phenols VIII. Quantitative analysis of the unsaturated constituents of phenolic lipids by thin layer chromatography-mass spectrometry. J. Chromatogr., 136, 289-300.
- TYMAN, J. H. P.; Patel, M. S.; Manzara, A. P. (1982). Treatment of cashew nut shell liquid. U.S. Patent 4,352,944.
- TYMAN, J. H. P. (1985). Purification of cardanol. U.S. Patent 2152925A.
- WASSERMAN, D.; Dawson, C. R. Cashew nut shell liquid. III. (1948) The cardol component of Indian cashew nut shell liquid with reference to the liquid's vesicant activity. J. Am. Chem. Soc., 70, 3675-3679.