Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química
Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos

REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA NO CARDANOL E DERIVADOS HIDROGENADOS. EFEITO DE IMPUREZAS NA REATIVIDADE DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS BRASILEIRAS.

Renato de Oliveira Soares

Dissertação de Mestrado

Orientador:
Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Rio de Janeiro

Agosto de 2013

Renato de Oliveira Soares

Reações de Substituição Eletrofílica no cardanol e derivados hidrogenados. Efeito de impurezas na reatividade de matérias-primas renováveis brasileiras.

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores: Peter Rudolf Seidl, Ph.D

Rio de Janeiro

2013

Soares, Renato.
Título: Reações de Substituição Eletrofílica no cardanol e derivados hidrogenados. Efeito de impurezas na reatividade de matérias-primas renováveis brasileiras. – 2013.
f. : il. ; 109 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.

Orientador: Peter Rudolf Seidl

1. Cardanol. 2. LCC. 3. Sulfonação. 4. Nitração. I. Seidl, Peter. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Reações de Substituição Eletrofílica no cardanol e derivados hidrogenados. Efeito de impurezas na reatividade de matérias-primas renováveis brasileiras.

Reações de Substituição Eletrofílica no cardanol e derivados hidrogenados. Efeito de impurezas na reatividade de matérias-primas renováveis brasileiras.

Renato de Oliveira Soares

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, DSc
(EQ/UFRJ)

Pierre Mothé Esteves, DSc
(IQ/UFRJ)

Paulo Roberto Ribeiro Costa, DSc
(NPPN/UFRJ)

Orientado por:

Peter Rudolf Seidl, PhD

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Agosto de 2013

Dedicatória

A minha família e noiva pela motivação, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Denise Cunha e Walmir Araújo e meu irmão Henrique Soares pelo carinho e amor sem eles eu não estaria aqui.

A minha tia Sandra pelo carinho e apoio.

A minha noiva Erica Woodruff por me acompanhar nesses dois anos juntos, pelas longas noites de estudos e paciência.

Aos meus colegas do LQB/NPPN/UFRJ, Júlio Cesar, Juliana Coimbra, Gustavo Auler, Artur Serpa e Paula Moraes, Rachel Leão pela força.

Aos professores Paulo R. R. Costa, Ayes G. Dias e Jorge Domingos pelo espaço no Laboratório LQB/NPPN/UFRJ e, principalmente, pelo aprendizado e confiança.

À Central analítica do NPPN e LAMAR- UFRJ

Ao técnico Chico do LAMAR agradeço pelas análises de RMN sem o qual seria inviável.

À técnica Rita da UERJ pelas análises de FTIR.

Ao meu orientador Peter Seidl por me receber como aluno de mestrado na Escola de Química- UFRJ.

A Profª. Maria José Guimarães pelas conversas, pelo carinho e confiança. Aos colegas laboratório Gabriel Soares e Fernanda Barbosa pelo apoio.

Aos meus colegas de mestrado na EQ-UFRJ, Ericson Brito e Ana Pantoja.

Ao Prof. Carioca pela doação de LCC a nosso laboratório.

Ao CNPq pela bolsa.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Reações de Substituição Eletrofílica no cardanol e derivados hidrogenados. Efeito de impurezas na reatividade de matérias-primas renováveis brasileiras

Renato de Oliveira Soares

Agosto, 2013

Orientadores: Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Entre os 12 princípios da Química Verde, este trabalho tem como seu principal foco o uso de matéria prima renovável (7º princípio). O líquido da casca da castanha de caju (LCC) é uma importante fonte de matéria prima renovável e seu uso é de interesse para as indústrias, principalmente como tensoativos, antioxidantes e detergentes. O cardanol apresenta uma grande diversidade de impurezas associadas à fonte vegetal e ao tipo de cultivo, dificultando a utilização do mesmo como matéria prima em larga escala. Por sua estrutura ser similar aos alquilfenóis de origem petroquímica, o cardanol apresenta propriedades semelhantes. O objetivo deste trabalho é comparar a reatividade do cardanol bruto, seu derivado hidrogenado, e o cardanol técnico, na preparação de derivados sulfonados e nitrados, visando observar se a natureza da matéria prima influencia a qualidade do produto final. Os processos foram acompanhadas por CG, e os produtos identificados por RMN-^{1}H, FTIR e EM. Por meio do CG-EM foi possível observar que o cardanol bruto e o hidrogenado possuem 2-metilcardol como impureza em baixa concentração. O processo dos cardanóis com o ácido nítrico 65% demostrou bons rendimentos. Uma mistura de isômeros (1:1:1) pode ser observado por meio de RMN-^{1}H. Quando ao se tentar reproduzir a reação de sulfonação não foram obtidos os produtos da literatura e sim a sulfatação. No entanto, ao se utilizar outro procedimento foi obtido o produto da sulfonação. Nas reações de sulfonação foi observado que a concentração de H_2SO_4 é importante para definir o ataque do eletrófilo (SO_3),

pois poderá acontecer tanto na hidroxila, no anel aromático quanto na cadeia alifática insaturada. O processo de nitração ocorreu em condições brandas e com altos rendimentos.

Abstract of the Dissertation submitted to the Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ/UFRJ in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Sciences (M.Sc.)

Electrophilic substitution reactions on Cardanol and its hydrogenated derivatives. Effects of impurities on the reactivity of Brazilian renewable raw materials

Renato de Oliveira Soares

August, 2013

Supervisor: Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Among the 12 Principles of Green Chemistry, this work is directed to the use of renewable raw materials (Principle number 7). Cashew nut shell liquid (CNSL) is an important source of such materials and its use is of interest to industry, mainly for the manufacture of surfactants, antioxidants and detergents. Cardanol obtained from CNSL contains several impurities associated with its agricultural source and the conditions under which it is cultivated, hindering its large scale utilization as a raw material. Since its structure is similar to that of alkylphenols from petrochemical sources, cardanol has similar properties. The objective of this work is to compare the reactivity of bulk cardanol, its hydrogenated derivative and technical grade cardanol in the preparation of sulfonated and nitrated derivatives, in order to observe if the nature of the raw material influences the quality of the final product. Processes were monitored by GC and products identified by ^{1}H NMR, FTIR and MS. Analysis by GC-MS revealed that bulk and hydrogenated cardanol contain 2-methylcardol as an impurity in low concentrations. The reaction with 65% nitric acids takes place under mild conditions, gives good yields and results in a mixture of isomers in equal proportions, as observed by ^{1}H NMR. One of the procedures reported in the literature resulted in sulfonation of groups other than the aromatic ring (this reaction occurs using other procedures) and the concentration of H_2SO_4 is important in defining the electrophilic (SO_3) attack which may be on the hydroxyl group, the aromatic ring or the unsaturated aliphatic chain.

SUMÁRIO

Capítulo I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....18

I.1 Introdução.....18

I.2 Objetivo.....21

I.2.1 Objetivos Específicos 21

I.3 Estrutura do trabalho.....21

Capítulo II. REVISÃO BIBLIOGRAFICA 22

II.1 Química Verde.....22

II.1.1 Conceitos de Química Verde.....23

II.1.2 Relação dos 12 Princípios da Química Verde 24

II.2 Cajueiro.....26

II.3 Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) 27

II.3.1 Aspectos Gerais.....27

II.3.2 Obtenção do LCC.....28

II.4 Cardanol (3-pentadecilfenol) 30

II.4.1 Derivados do cardanol.....32

II.5 Tensoativo.....38

II.5.1 Definição.....38

II.5.2 Classificação Química dos tensoativos.....39

II.6 Nonilfenol e nonilfenol etoxilado.....41

II.6.1 Estruturas derivadas do nonilfenol.....42

Capítulo III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....46

III.1 Materiais utilizados.....46

III.1.1 Cardanol (3-pentadecilfenol) 46

III.2 Preparação do cardanol hidrogenado (2a) 48

III.3 Preparação do nitrocomposto derivado do cardanol bruto (1) 49

III.4 Preparação do nitrocomposto derivado do cardanol hidrogenado (2a) 49

III.5 Preparação do nitrocomposto derivado do cardanol técnico (2b) 50

III.6 Preparação do composto sulfonado derivado do cardanol bruto (1) 50

III.7 Preparação do composto sulfonado derivado do cardanol hidrogenado (2a) 51

III.8 Preparação do composto sulfonado derivado do cardanol técnico (2b) 51

III.9 Preparação do composto sulfatado derivado do cardanol bruto (1) 52

III.10 Preparação do composto sulfatado derivado do cardanol hidrogenado (2a) 52

III.11 Preparação do composto sulfatado derivado do cardanol técnico (2b)

Capítulo IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....53

IV.1 Caracterizações do Cardanol bruto (1) 54

IV.2 Caracterizações do cardanol hidrogenado (2a) 61

IV.3 Caracterizações do cardanol técnico (2b) 66

IV.4 Caracterização do nitrocomposto derivado do cardanol bruto (1) 71

IV.5 Caracterização do nitrocomposto derivado do cardanol hidrogenado (2a) 75

IV.6 Caracterização do nitrocomposto derivado do cardanol técnico (2b). 78

IV.7 Caracterização do composto sulfonado derivado do cardanol bruto (1) 82

IV.8 Caracterização do composto sulfonado derivado do cardanol hidrogenado (2a) 85

IV.9 Caracterização do composto sulfonado derivado do cardanol técnico (2b) 88

IV.10 Caracterização do composto sulfatado derivado do cardanol hidrogenado (2a) 91

IV.11 Caracterização do composto sulfatado derivado do cardanol técnico (2b) 94

Capítulo V. CONCLUSÕES.....98

Capítulo VI. SUGESTÕES.....100

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 101

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 – Principais constituintes do LCC.....27
Figura II.2 - Processo de descarboxilação do ácido anacárdico.....29

Figura II.3 - Estrutura do Cardanol..... 30

Figura II.4 - Principais sítios reacionais do cardanol. 31

Figura II.5 Novos antioxidantes derivados do cardanol: Compostos: (2,4,6-Tri-t-butil penta decilfenol) 33

Figura II.6 Aditivos antioxidantes organofosforados. 34

Figura II.7 Benzoxazolidinonas derivadas do cardanol. 34

Figura II.8 Formação do monômero benzoxazina e conversão a polibenzoxazina.....35

Figura II.9 Dimeros derivados do cardanol.....35

Figura II.10 Preparação de oximas derivadas do cardanol..... 36

Figura II.11 Síntese de tensoativos anfifílicos contendo ácidos sulfônicos por meio de abertura de anel..... 37

Figura II.12 Síntese do tensoativo derivado do cardanol..... 37

Figura II.13 Estrutura exemplificada de um tensoativo. 38

Figura II.14 Estruturasdo nonilfenol. 41

Figura II.15 Estrutura da tri(4-nonilfenil) fosfato (TNPP).....42

Figura II.16 Nonilfenol etoxilado. 43

Figura II. 17 Estrutura de tensoativo derivado do petróleo.....44

Figura III.1 Compostos utilizados na dissertação.....46

Figura IV.1 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol bruto (1). 56

Figura IV.2 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos do cardanol bruto (1) 57

Figura IV.3 Espectro de FTIR do cardanol bruto (1). 58

Figura IV.4 Cromatografia gasosa do cardanol bruto (1) 59

Figura IV.5. Espectro de massas do cardanol bruto (1).....60

Figura IV.6 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol hidrogenado (2a).....62

Figura IV.7 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos do cardanol hidrogenado (2a) 63

Figura IV.8 Espectro de FTIR do cardanol hidrogenado (2a).....64

Figura IV.9 Espectro de massa do cardanol hidrogenado (2a). 64

Figura IV.10 Cromatografia gasosas do cardanol hidrogenado (2a).....65

Figura IV.11 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol técnico (2b).....67

Figura IV.12 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos do cardanol técnico (2b). 68

Figura IV.13 Espectro de FTIR do cardanol técnico (2b) 69

Figura IV.14 Cromatografia gasosas do cardanol técnico (2b) 70

Figura IV.15 Espectro de RMN-^{1}H dos nitocompostos derivados do cardanol bruto (1). 72

Figura IV.16 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos dos nitrocompostos derivados do cardanol bruto (1) 74

Figura IV.17 FTIR dos nitrocompostos derivados do cardanol bruto (1) 75

Figura IV.18 Espectro de RMN-^{1}H do nitrocomposto derivado com cardanol hidrogenado (2a) 76

Figura IV.19 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos dos nitrocompostos derivados do cardanol hidrogenado (2a) 77

Figura IV.20. FTIR dos nitro compostos derivados do cardanol hidrogenado (2a). 78

Figura IV.21 Espectro de RMN-^{1}H dos nitrocompostos derivados com cardanol técnico (2b). 79

Figura IV.22 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos dos nitrocompostos derivados do cardanol técnico (2b) 80

Figura IV.23 FTIR dos nitro compostos derivados do cardanol técnico (2b) 81

Figura IV.24 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos e olefinas do cardanol bruto (1) 82

Figura IV.25 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos e olefinas do cardanol bruto sulfonado 83

Figura IV.26 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfonado derivado do cardanol bruto (1) 84

Figura IV.27 FTIR do cardanol sulfonado derivado do cardanol bruto.....85

Figura IV.28 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfonado derivado do cardanol hidrogenado (2a).....86

Figura IV.29 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos do cardanol hidrogenado sulfonado. 87

Figura IV.30 FTIR do cardanol sulfonado derivado do cardanol hidrogenado (2a). 88

Figura IV.31 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfonado derivado do cardanol técnico (2b). 89

Figura IV.32 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos e do cardanol técnico sulfonado. 90

Figura IV.33 FTIR do cardanol sulfonado derivado do cardanol técnico (2b). 91

Figura IV.34 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfatado derivado do cardanol hidrogenado (2a). 92

Figura IV.35 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos do cardanol sulfatado derivado do cardanol hidrogenado (2a). 93

Figura IV.36 FTIR do cardanol sulfatação derivado do cardanol hidrogenado (2a). 94

Figura IV.37. Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfatado derivado do cardanol técnico (2b).....95

Figura IV.38 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos do cardanol sulfatado derivado do cardanol técnico (2b). 96

Figura IV.39 FTIR do cardanol sulfatação derivado do cardanol técnico (2b). 97

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 Composição dos compostos fenólicos do LCC natural e LCC técnico.....29

Tabela III.1. Reagentes utilizados. 74

Tabela IV.1 Relação dos picos do CG relacionados ao cardanol bruto (1) 60

Tabela IV.2 Relação dos picos do CG do cardanol hidrogenado (2a) 66

Tabela IV.3 Relação dos picos do CG relacionados ao cardanol técnico (2b). 70

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema III.1.....48

Esquema III.2.....49

Esquema III.3.....49

Esquema III.4.....50

Esquema III.5.....50

Esquema III.6.....51

Esquema III.7.....51

Esquema III.8.....52

Esquema III.9.....52

Esquema III.10.....53

Capítulo I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 INTRODUÇÂO

Com o crescimento global, principalmente após a segunda guerra mundial, houve um aumento do desenvolvimento de diversos produtos para os mais variados propósitos. Dentro dessa ótica, cada vez mais vem sendo lançado olhares sobre a contaminação ambiental desses produtos.

A crescente preocupação com este aspecto gerou um aumento da pressão sobre as indústrias químicas e petroquímicas para desenvolver processos e materiais que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente e aos seres humanos. Uma vez que que o desenvolvimento econômico é inevitável e necessário, torna-se imprescindível uma nova conduta visando a geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos objetivando, o desenvolvimento sustentável.

O desenvolvimento sustentável ou “sustentabilidade” é aquele que satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazer suas próprias necessidades. Um movimento muito difundido nessa direção é a implementação de tecnologias sustentáveis ou tecnologias verdes. Na química esse desenvolvimento é conhecido com química verde. A química verde tornou-se foco da EPA (Environmental Protection Agency) norte americana em 1991, ajudando a criar uma seria de novos objetos para encorajar empresas a buscarem opções para reduzir as consequências ambientais de suas atividades.

Por química verde (limpa ou sustentável) entende-se a criação, o desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para produzir ou eliminar o uso e a geração de substancias nocivas à saúde humana e ao ambiente.

Tendo em vista as principais diretrizes da química verde criada na década de 90, que buscam reduzir ou evitar a produção de resíduos principalmente tóxicos,

diminuir o consumo de recursos, usar fontes renováveis e reduzir o consumo de energia, esse trabalho buscou enfocar principalmente o aspecto referente ao uso de matéria prima renovável (7º principio).

O cajueiro é uma espécie nativa do Brasil que entra-se ainda em alguns outros países como Índia, Moçambique, Vietnã e Indonésia. O fruto do cajueiro é a castanha do caju cuja a maior produção e exportação nacional é proveniente do ceara seguida do Piauí e Rio Grande do Norte devido as condições do solo e do clima nessa região. Essa espécie foi descrita na literatura como uma excelente fonte medicinal havendo relatos de sua aplicação como analgésico, diurético e cicatrizante etc. Também é utilizados na fabricação sucos, vinhos, licores e compotas. Além disso, após o processamento, a amêndoa pode ser comida como castanha, torrada e farinha. Além desta vasta utilização, a casca da castanha de caju produz o LCC de uso industrial (resinas) e medicinal (anticéptico e vermífugos).

O LCC é considerado um subproduto do agronegócio do caju que apresenta um baixo custo de produção e é considerado uma fonte de matéria-prima renovável. O LCC é uma mistura de quatro compostos fenólicos extraídos da casta da castanha de caju. Esses compostos são o ácido anacárdico, cardanol, cardol e 2-metilcardol. Vários processos podem ser utilizados para obtenção do LCC, entre eles, destacam-se a extração a frio (LCC natural) cujo o composto majoritário é o ácido anacárdico, e o processo térmico mecânico (LCC técnico) que apresenta o cardanol como principal produto. O processo mais utilizado no Brasil é o termo mecânico, no entanto esse processo apresenta quantidades apreciáveis de cardol e 2-metilcardol, substâncias tóxicas, inviabilizando, portanto, o uso do cardanol para muitas aplicações. Essas impurezas estão associadas a diferentes tipos de cultivo e alterações climáticas. É possível obter o cardanol puro, livre dessas toxinas, no entanto, este é um método dispendioso tanto em termos financeiros como em termos de tempo, tornando inviável seu uso em escala industrial. Por esse motivo se mostra necessária a investigação do efeito dessas impurezas sobre a qualidade do produto final buscando viabilizar a sua utilização em larga escala.

Por ser uma fonte renovável de grande abundancia em nosso pais, e por sua estrutura ser similar à de produtos de origem petroquímica, o cardanol tem se mostrado um excelente candidato para substituir os derivados petroquímicos. Além desses aspectos sua não toxicidade garante as propriedades verdes necessárias as exigências ambientais da nossa sociedade.

O cardanol e seus derivados podem ser utilizados para diversos fins, entre eles, aditivos, antioxidantes, óleos lubrificantes, resinas, pesticidas e tensoativos.

Na indústria química os tensoativos tem uma grande importância pois são usados como emulsificantes, dispersantes, detergentes, desemulsificantes e agentes de flotação. Nas últimas décadas vem sendo exigido cada vez mais a biodegradabilidade dos tensoativos em condições naturais o que acabou por aumentar a busca por derivados verdes.

Quando comparado com os tensoativos comerciais como, por exemplo, o nonilfenol, os derivados do cardanol são mais biodegradáveis.

O nonilfenol e seus derivados como o dodecilbenzeno sulfonato de sódio, são os tensoativos mais utilizados no mundo no entanto sua utilização leva a liberação de materiais tóxicos e moderadamente bioacumulativos no meio ambiente. Por este motivo sua utilização foi proibida em diversos países.

Tendo em vista a busca crescente por fontes renováveis e biodegradáveis e a grande quantidade de LCC técnico produzida no Brasil e, portanto, o notável volume de cardanol resultante desse processo, é inegável a necessidade de utilizar, de maneira sustentável e menos dispendiosa, o cardanol e seus derivados. Dessa forma, viabilizando um desenvolvimento sustentável e uma autonomia tecnológica por parte de nosso pais.

I.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a reatividade do cardanol oriundo de diferentes fontes.

Foram motivos de estudo o cardanol bruto**,** seu derivado hidrogenado, e o cardanol técnico.

I.2.1 Objetivos Específicos

- Estudar os processos de nitração e sulfonação do cardanol e derivados, visando a influência da natureza da matéria prima na qualidade do produto final.

- Caracterizar os produtos formados por meio de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear - ^{1}H-RMN e Espectroscopia de Infravermelho - FTIR.

I.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em seis capítulos, sendo este o primeiro capítulo (Introdução e Objetivo) que descreve o panorama geral do assunto a ser abordado e os objetivos gerais e específico. O Capítulo II (Revisão Bibliográfica), apresenta o embasamento teórico no qual foi utilizado como suporte técnico ao desenvolvimento do trabalho. O Capítulo III (Metodologia Experimental), abrange a descrição de toda a metodologia experimental empregada para a obtenção dos produtos propostos com os temas abordados nessa dissertação. O Capítulo IV, (Resultados e discussão), aborda todos os resultados obtidos no capítulo III e uma análise, em paralelo, destes resultados. E os Capítulos V e VI, (Conclusões e sugestões) agrupa as considerações obtidas neste trabalho e propõe sugestões para trabalhos futuros na linha de pesquisa em questão.

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Química Verde

A Química Verde surgiu no início da década de 90, quando a agencia ambiental norte americana EPA (Environmental Protection Agency) deu início a um programa de prevenção de poluentes chamado “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluentes” para apoiar o desenvolvimento de pesquisa para evitar a poluição quando da produção de compostos sintéticos, dando início a essa nova tendência mundial (LENARDÃO et al, 2003; CORREA e ZUIN 2009).

Em 1993, este programa foi expandido para incluir outros temas, tais como solventes ecológicos e produtos químicos mais seguros (FARIAS et al, 2011). Neste mesmo ano, na Itália, foi estabelecido o Consorcio Universitário Química para o Ambiente (“Interuniversity Consortium Chemistry for Envionment”, INCA) com a finalidade de reunir pesquisadores envolvidos em questões químicas e ambientais para disseminação dos princípios e tópicos de interesse da Química Limpa ou ambientalmente correta (LENARDÃO et al, 2003; FARIAS et al, 2011).

Em 1995, o governo norte americano instituiu o programa “The Presidental Green Chemistry Challenge”, com finalidade de premiar empresas que busquem a inovação tecnológica para ser implementada na indústria, visando a redução de resíduos em diferentes setores da produção. Desde então a agora denominada Química Verde vem ganhando seu espaço em todo mundo, tanto na indústria quanto nas universidades e organizações não governamentais (FARIAS et al, 2011; EPA).

Em 1997, a IUPAC ("International Union for Pure and Applied Chemistry") organizou sua primeira Conferência Internacional em "Green Chemistry", em 2001 aprovou a criação do Sub-Comitê Interdivisional de "Green Chemistry" e

no mesmo ano foi realizado o Workshop sobre Educação em "Green Chemistry" da IUPAC (LENARDÃO et al, 2003; FARIAS et al, 2011).

II.1.1 Conceitos de Química Verde

A Química Verde pode ser definida de diversos modos, variando de autor para autor, mas sempre com o mesmo conceito. Ela também é conhecida como química sustentável, química limpa, etc.

Segundo Tundo (2000), química verde pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente.

Embora esta definição curta pareça simples, ela marca uma posição significativa do modo em que questões ambientais foram considerados ou ignorados no planejamento inicial das moléculas e transformações moleculares que são o coração da indústria química.

Contudo, a química verde, química ambiental ou química para o desenvolvimento sustentável é um campo emergente que tem como objetivo final conduzir as ações científicas e/ou processos industriais ecologicamente corretos (CGEE, 2010).

II.1.2 Relação dos 12 Princípios da Química Verde:

Na década de 90, Paul Anastas e John Warner criaram as principais diretrizes da Química Verde voltada para a sustentabilidade (CORREA e ZUIN 2009):

1. **Prevenção**. Evitar a produção do resíduo é melhor do que trata-lo ou "limpá-lo" após sua geração.

2. **Economia de Átomos**. Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.

3. **Síntese de Produtos Menos Perigosos**. Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

4. **Desenho de Produtos Seguros**. Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.

5. **Solventes e Auxiliares mais Seguros**. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) deve ser, sempre que possível evitado, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.

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

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

8. **Evitar a Formação de Derivados**. A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por

processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.

9. **Catálise**. O uso de reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) é melhor que o de reagentes em quantidades estequiométricas.

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

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

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

Entre os 12 princípios da Química Verde, este trabalho tem como seu principal foco o uso de matéria prima renovável (7º princípio). Este é de grande interesse industrial, pois irá possibilitar uma diminuição de poluentes.

O uso da castanha de caju é estudado há muitos anos como fonte de substituintes de derivados petroquímicos para indústria e será discutido em maiores detalhes a seguir.

II.2 Cajueiro

O cajueiro *(Anacardium occidentale L.)* é uma espécie botânica nativa do Brasil que pertence à família Anacardiaceae. Há fortes indícios que ele seja original do Brasil, atualmente, se encontra em países como Índia, Moçambique, Vietnã e Indonésia (THEVET et al, 1978; MAZZETTO, 2009).

O caju é tido como o fruto do cajueiro, quando, na verdade trata-se de seu pseudofruto: um pedúnculo floral superdesenvolvido, piriforme, com cores variadas entre amarelo e vermelho. O fruto do cajueiro é na verdade a castanha de caju (MAZZETTO, 2009).

A produção anual de castanha, depende fortemente do clima e da quantidade de chuva, condições do solo entre outros fatores. No Brasil, o cajueiro se adapta melhor ao solo e clima nordestino. Nessa região ocupa uma área de 710 mil hectares, representando 99,5 % da área com caju. Os estados que mais se destacam na produção de caju são o Ceará, Rio Grande do Norte e Piaui (IBGE, 2006).

Atualmente no Brasil pela possibilidade de exploração desta matéria prima e seu baixo custo, o parque do agronegócio do caju é composto por 12 empresas (8 no Ceará, 3 no Rio grande do Norte e 1 no Piauí) onde, se exporta amêndoa de castanha de caju. Essas empresas são capazes de processar até 360 mil toneladas/ano de castanha, gerando 70 mil toneladas de amêndoa e 45 toneladas de Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) por ano (MAZZETTO, 2009).

II.3 Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC)

II.3.1 Aspectos Gerais

O LCC é um subproduto da agricultura do caju e uma importante fonte de matéria prima renovável. Esta fonte vegetal é um liquido viscoso, de cor castanha escura e composta por alquilfenóis substituídos (Figura 1), cujo anel aromático possui cadeia lateral alifática na posição meta em relação ao grupo fenólico com 15 átomos de carbono, podendo ser saturada ou ainda possuir uma, duas ou três insaturações (MAZETTO et al, 2009; MNONGOYO, 2012).

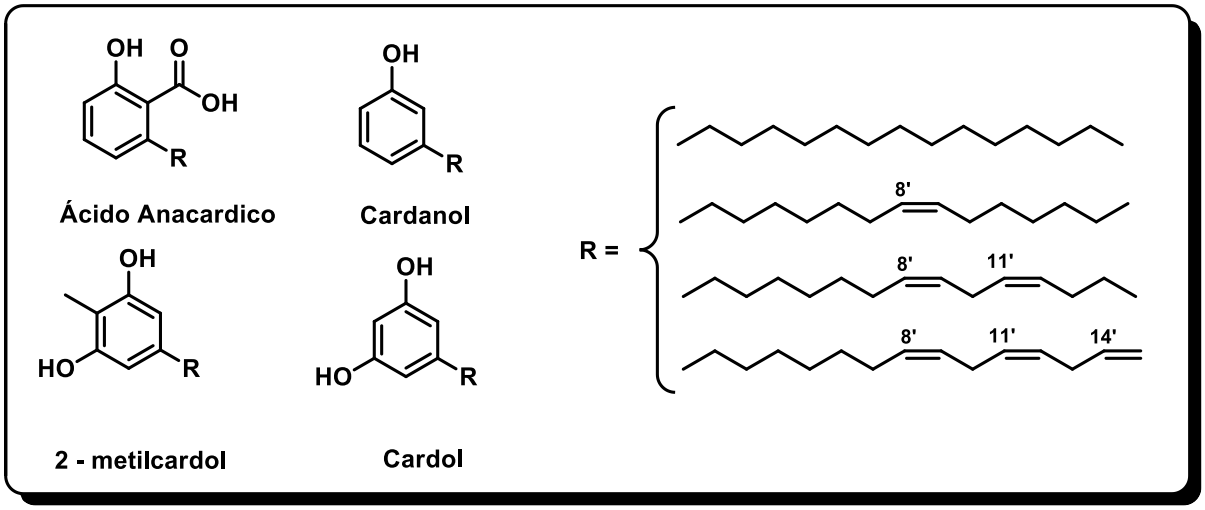


Figura II.1 Principais constituintes do LCC (MAZZETTO et al, 2009).

O LCC é uma mistura de quatro compostos fenólicos extraídos da casca da castanha de caju, cuja composição química é ácido anacárdico (ácido 3-pentadecilsalicilico), cardanol (3-pentadecilfenol), cardol (3-pentadecilresorcinol) e o 2 metilcardol (2-metil-5- pentadecilresorcinol). O radical R mostrado na figura 1 representa a cadeia lateral alifática, que consiste em uma mistura de 3-(n-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(-n-pentadeca-8, 11-dienil) fenol, 3-(n-pentadeca 8, 11, 14-trienil) fenol (MOREIRA et al, 1998; AMORATI et al, 2001, 2011; MELE et al, 2008; RODRIGUES, et al, 2009).

II.3.2 Obtenção do LCC

Na literatura existem diversos processos para obtenção do LCC, sendo os principais:

- Extração a frio (solvente e pressão, LCC natural).

- Extração a quente (processo térmico-mecânico, LCC técnico).

O processo de extração a frio, ou seja, uso de solventes orgânicos, produz o LCC natural, e nesse processo os principais componentes são: Ácido anacárdico (60-65%), cardol (15 – 20%), cardanol (10%) e traços de 2 metilcardol (tabela 1). Diferente do processo de extração do LCC natural, a própria castanha é aquecida em um processo de extração térmico, levando ao LCC técnico. Nesse processo é obtido: cardanol (60 – 65%), cardol (15 – 20%) traços de 2 metilcardol e materiais poliméricos (10%) (TYMAN, 1979; PARAMASHIVAPPA et al, 2001; KUMAR *et al*, 2002; TYMAN, 2003; PATEL et al, 2006).

Contudo o material polimérico presente no LCC técnico é consequência do processo de aquecimento. Durante o processo de extração a quente uma técnica usada para avaliar o grau de polimerização é a medida de viscosidade (MENON, 1985).

Tabela II.1 Composição dos compostos fenólicos do LCC natural e LCC técnico.

Componentes Fenólicos	LCC natural (%)	LCC técnico (%)
Ácido Anacárdico	60 – 65	1 - 2
Cardanol	10	60 – 65
2-metilcardol	traços	10
Cardol	15 – 20	15 – 20
Material Polimérico	-	10

Fonte: KUMAR *et al*, 2002

Entretanto existem outros métodos de extração: por pressão mecânica, extração supercrítica com CO_2 e combinações destes (ATTANASI et al, 2006)

Conforme a figura 2, o ácido anacárdico, produto majoritário do processo de extração do LCC natural,é facilmente descarboxilado na presença de calor (180 – 200ºC). Por este motivo o cardanol é o produto majoritário no processo de extração do LCC técnico (ATTANASI et al, 2006; MAZZETTO et al, 2009).

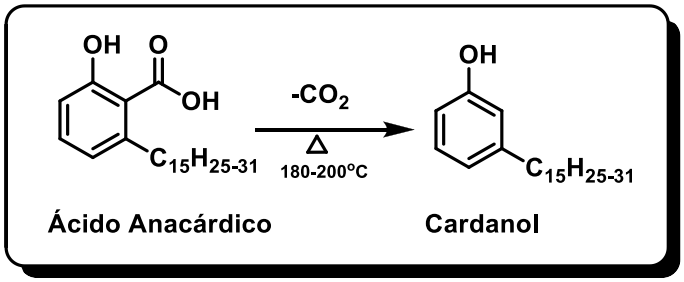


Figura II.2 Processo de descarboxilação do ácido anacárdico (Fonte: MAZZETTO et al, 2009).

Infelizmente, o cardanol técnico obtido por esse processo térmico-mecânico, apresenta quantidades apreciáveis de cardol e 2 metilcardol, os quais são tóxicos e inviabilizam o uso do cardanol para muitas aplicações (TYMAN, 1978).

Cardanol puro, livre de cardol, pode ser obtido por coluna cromatográfica utilizando sílica como fase fixa. Este método, entretanto, é caro além de consumir bastante tempo o que torna inviável o seu uso em escala industrial (Tyman et al; UK. Patent application. GB 2152925A, 1985).

II.4 Cardanol (3-pentadecilfenol)

O cardanol (figura 3) apresenta cadeia lateral alifática com 15 átomos de carbono em posição meta em relação à hidroxila. Esta substância não possui cheiro agressivo, tem baixa volatilização e ponto de ebulição mais alto do que seus derivados petroquímicos. Sua estrutura química tem sido alvo de uma variedade de modificações (PARAMASHIVAPPA, et al, 2001; MAZZETTO et al, 2009; MMONGOYO et al, 2012).

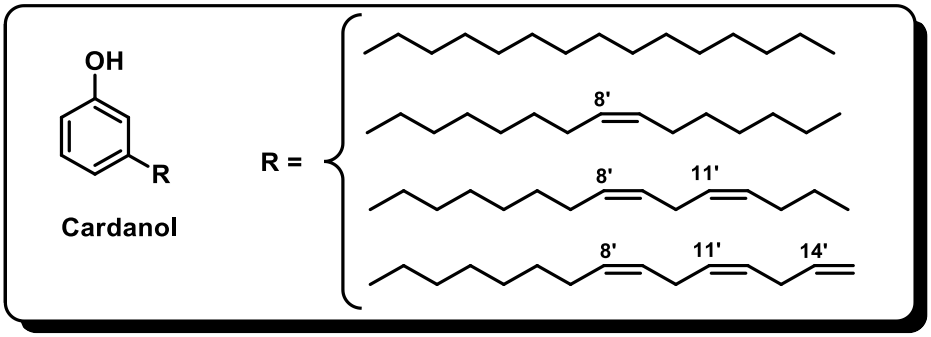


Figura II.3 Estrutura do cardanol. (Fonte: MAZZETTO et al, 2009)

Este composto apresenta componentes insaturados mono/di/tri, assim possuindo flexibilidade funcional devido às suas características estruturais. A hidroxila da estrutura fenólica é um grupo ativador responsável pela orientação (*orto* e *para*) nas reações de formação de moléculas-chave via Substituição Eletrofílica Aromática. As suas ligações duplas por outro lado, podem sofrer reações de Adição Eletrofílica (BALACHANDRAN et al, 2013). Estão presentes isômeros *cis* e *trans* nessa mistura, sendo os isômeros cis, os principais componentes. Vários tipos de reações podem ser realizadas nesta estrutura envolvendo o anel aromático, a hidroxila do grupo fenila, as olefinas da cadeia alifática. Os átomos de hidrogênio bis-alílicos figura 4 tornam os derivados di e tri-insaturados reativos ao oxigênio, tal qual ocorre com os ácidos graxos insaturados da manteiga (VASAPOLLO, 2011).

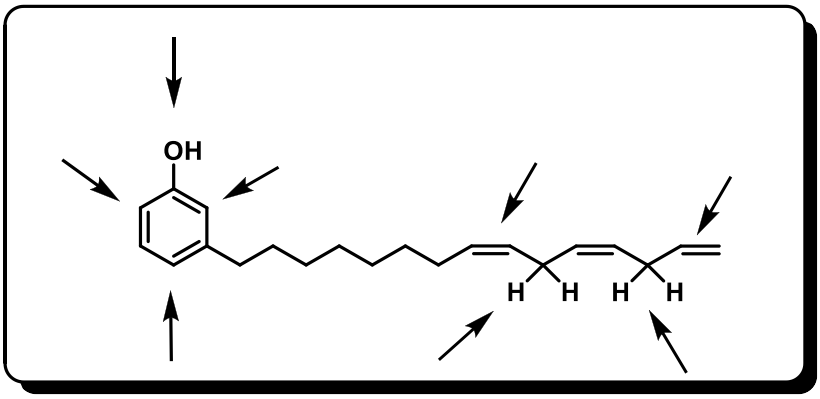


Figura II.4 Principais sítios reacionais do cardanol. (VASAPOLLO, 2011; MAZZETTO, 2009)

Sendo assim, o cardanol é uma ótima estrutura para a síntese de compostos químicos e intermediários (ATTANASI, 2006), encontrando aplicações na química fina, onde o preço dos produtos é elevado, como fontes de polímeros (FERREIRA et al, 2012), tensoativos (TYMAN, 2004; PEUNGJITTON et al, 2009), aditivos (LOPES et al, 2008), antioxidantes (TREVISAN et al, 2006; LOMONACO et al, 2012) entre outros.

Segundo a *Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)*, uma das principais características do cardanol como matéria-prima renovável e intermediário químico é sua não toxicidade. Os principais testes realizados comprovam sua biodegrabilidade: 96% (28 dias) – (OECD-302C); solubilidade em água igual a 1,0 g/L; ecotoxicidade (96 h) - peixe < 11 g/L; dáfnias < 66 g/L; algas < 1 g/L – (OECD-425) e genotoxicidade negativo em testes empregando *Ames salmonela*.

Por sua estrutura ser similar a produtos de origem petroquímica, o cardanol apresenta propriedades “verdes” por vir de uma fonte de matéria prima renovável e ser biodegradável, sendo assim um provável candidato para substituir os derivados petroquímicos. Dentro deste contexto, existe uma variedade de matérias- primas que se adequam a esse perfil industrial, no Brasil, onde as indústrias químicas estão voltadas para as fontes renováveis/biodegradáveis, assim possibilitando um desenvolvimento sustentável (MAZZETTO et al, 2009; KATTIMUTTATHU et al, 2012).

Com todas essas qualidades e qualificações, o LCC e seus derivados principalmente, o cardanol, vem sendo usado em diversos estudos.

II.4.1 Derivados do cardanol

Aditivos antioxidantes e multifuncionais derivados do cardanol já são muito bem descritos na literatura (DANTAS et al, 2003).

Uma série de antioxidantes fenólicos sintetizados a partir do cardanol hidrogenado via reação de Friedel-Crafts são descritos por Dantas e seus colaboradores (2003). Compostos derivados do LCC foram sintetizados (figura 5) e mostraram uma maior eficiência comparada ao aditivo comercial parafenilenodiamina (FDE), usado nas refinarias de petróleo.

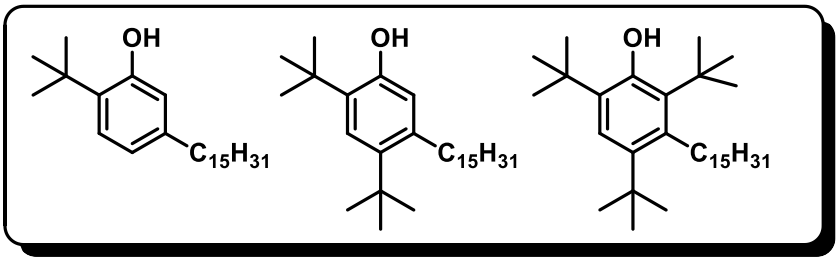


Figura II.5 Novos antioxidantes derivados do cardanol: Compostos: (2,4,6-Tri-t-butil penta decilfenol)

O estudo da substituição do anel fenólico sobre sua atividade tem sido alvo de várias pesquisas nos últimos anos. O poder do grupo fenol como inibidor de oxidação é aumentado pela substituição de grupos volumosos, nesse caso o butil terciário, nas posições *orto* e *para*. Com essa substituição a molécula tem facilidade de remoção de átomo de hidrogênio da doação de elétron, estabilizando o radical. Sendo assim esses grupos também reduzem a oxidação direta do fenol pelo oxigênio que pode diminuir a vida do inibidor (RAMALHO e JORGE, 2006)

Na linha de aditivos e antioxidantes, não pode-se deixar de citar os derivados organofosforados. Na indústria química, ésteres de fosfato possuem aplicação na formulação de óleos lubrificantes, atuando como antioxidantes, com o objetivo de decompor peróxidos e hidroperóxidos, responsáveis pela degradação do óleo, assim, podendo atuar como aditivos. Pesquisadores como Mazzetto, Carioca e colaboradores têm nos últimos anos estudado essa química de derivados fosforados do cardanol, mostrando que há uma grande relevância nessa linha. Uma série de compostos derivados do cardanol foi sintetizada por este grupo (figura 6) (FAÇANHA, 2007; RIOS et al, 2009; LOPES et al, 2008).

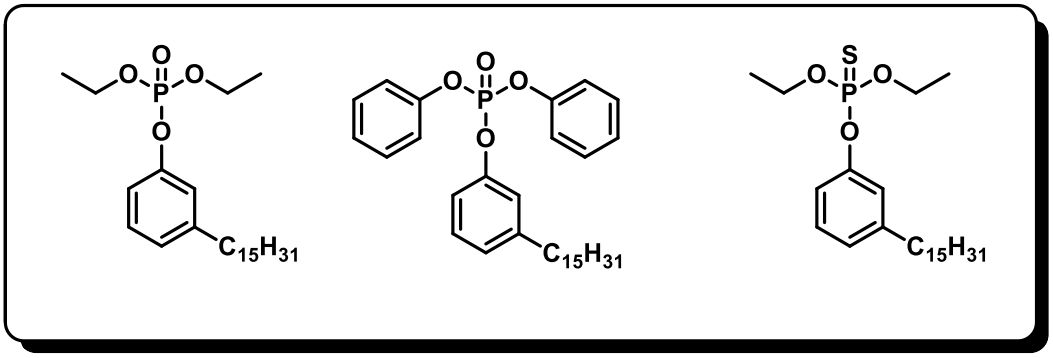


Figura II.6 Aditivos antioxidantes organofosforados.

Attanasi e colaboradores (2006) sintetizaram um série de moléculas nitradas derivadas do cardanol, as quais são semelhantes a Benzoxazolidinona (figura 7), que é comercialmente utilizada na agricultura e na indústria de pesticidas.

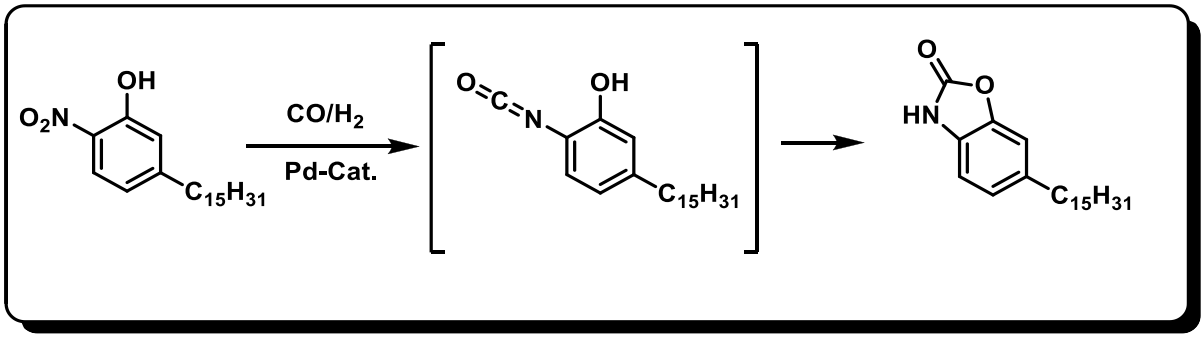


Figura II.7 Benzoxazolidinonas derivadas do cardanol.

Rao e Palanisamy (2011) sintetizaram um bio-composito derivado do cardanol, pela reação de condensação de anilina e formaldeido com cardanol, formando assim o monômero benzoxazinona mono funcional (figura 8). Após o aquecimento há uma clivagem abrindo o anel benzoxazina, a cadeia aberta intermediária reage com outro monômero e quebra uma ligação C-H em *orto*. Neste processo, o anel de benzeno tri-substituído se torna tetra-substituído, levando a formação de polibenzoxazina. Esta molécula pode ser um candidato

promissor para composições de base biológica, e pode ser usada sozinha ou como um diluente com outras resinas benzoxazinas.

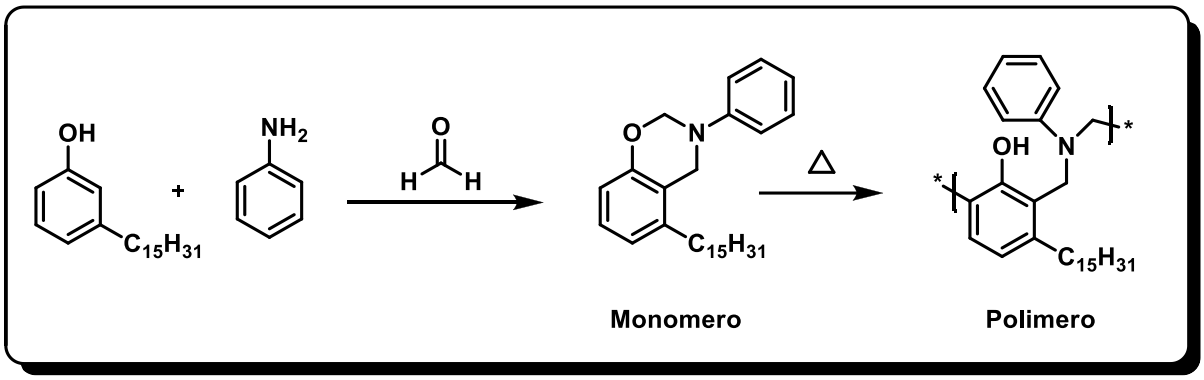


Figura II.8 Formação do monômero benzoxazina e conversão a polibenzoxazina.

Em 2008 Dai e colaboradores representados pela empresa Cardolite Corporation, patentearam (US 8410237 B2) uma série de moléculas derivadas do cardanol, cuja principal função é substituir moléculas bis-fenolicas usadas para partículas de fricção. Essas estruturas são dímeros derivados do cardanol onde são usados silano e polisinanos para formação desses dímeros conforme figura 9.

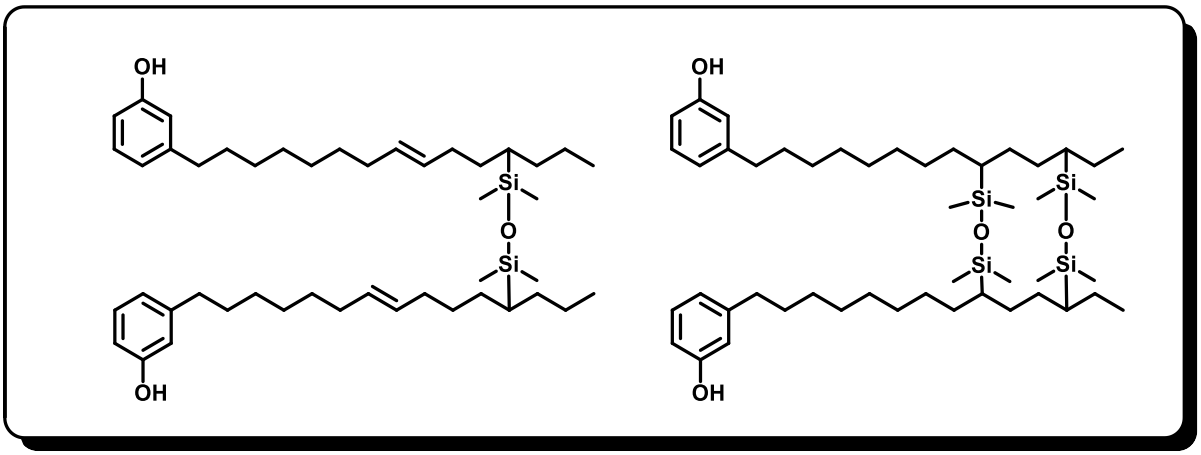


Figura II.9 Dimeros derivados do cardanol.

Seidl e colaboradores, patentearam (EP 1058676, 2003 e US 6673696-B2, 2004) uma nova mistura de Oximas usada para extração de metais. Estas foram preparadas a partir de produtos naturais contendo fenóis alquilados como o cardanol em condições de reações brandas. Esse produto pode ser utilizado para separação e recuperação de metais e para extração de misturas contendo cobre, niquel, prata paládio e outros íons metálicos, conforme figura 10.

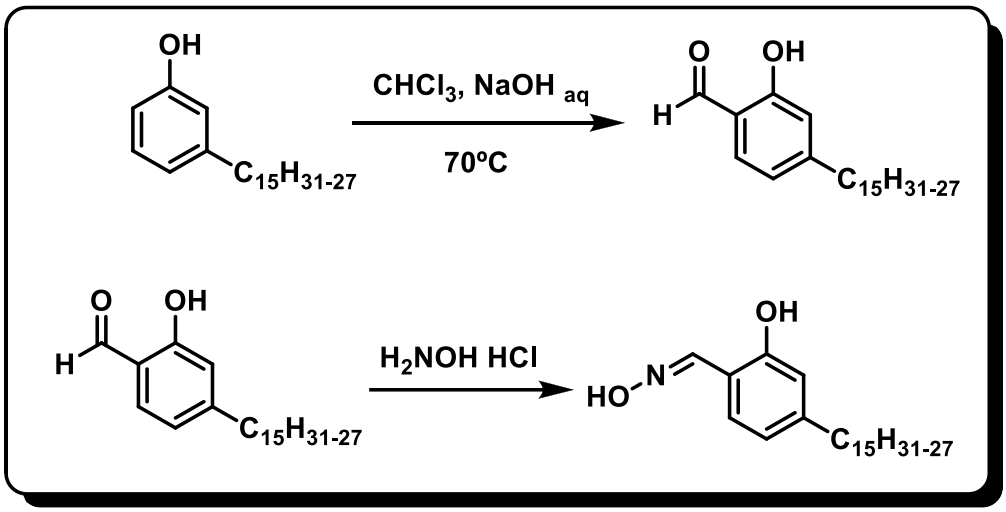


Figura II.10 Preparação de oximas derivadas do cardanol.

Shinde e Jayakannan (2013) relataram novas estruturas anfifílicas contendo grupos polares de ácido sulfônico, com o objetivo de estudar o papel desses tensoativos na polimerização e nas propriedades de nanomateriais de polianilina. Esses autores utilizaram o cardanol e nonilfenol como matéria prima, reagindo com sultonas em meio básico para formação de novos compostos anfifílicos de cadeia alifática longa. Essas novas moléculas são utilizadas como dopantes na polimerização de anilina (figura 11).

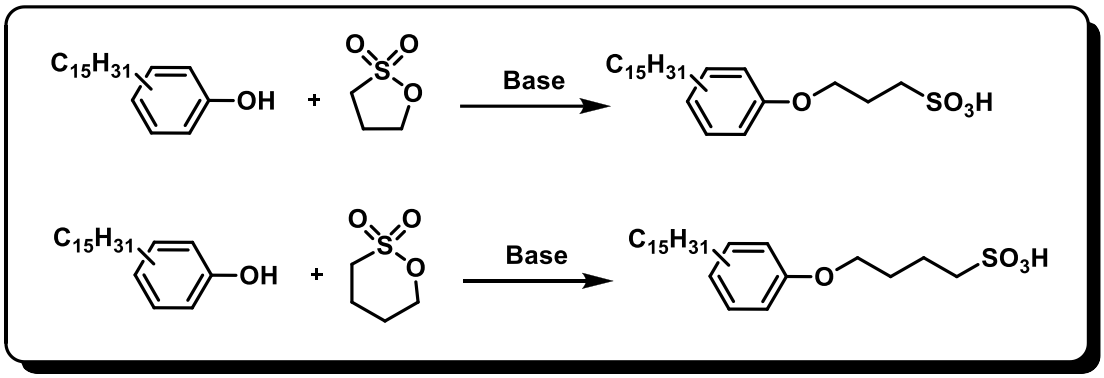


Figura II.11 Síntese de tensoativos anfifílicos contendo ácidos sulfônicos por meio de abertura de anel.

Uma área que vem crescendo são os tensoativos derivados do LCC e seu maior interesse vem da busca por um substituinte do nonilfenol, um dos mais usados tensoativos do mundo, aqui no Brasil fabricado pela OXITENO. Tanto o nonilfenol quanto seus derivados polietoxilados, possuem uma alta toxicidade assim a busca por um derivado renovável e de baixo custo vem aumentando.

Em busca desse objetivo, Tyman e Bruce (2004) sintetizaram um novo composto derivado do cardanol. Nesse trabalho eles sintetizaram e compararam a biodegradação desse derivado com o tensoativo comercial, o nonilfenol polietoxilado, mostrando que os derivados preparados com derivados do LCC são mais biodegradáveis do que os comerciais, figura 12.

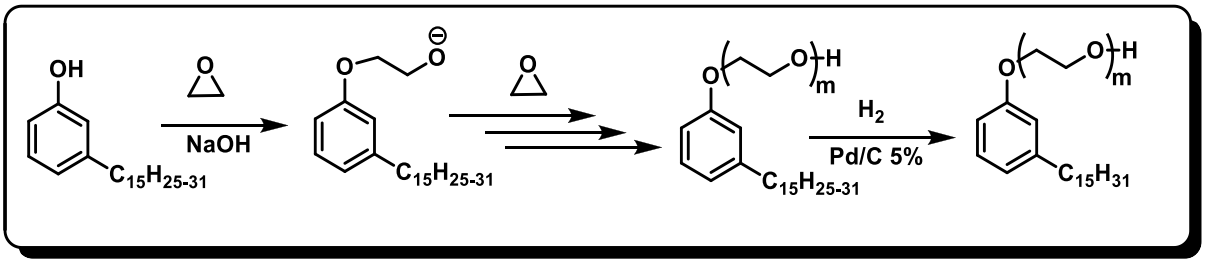


Figura II.12 Síntese do tensoativo derivado do cardanol.

II.5 Tensoativo

II.5.1 Definição:

"Tensoativos são substâncias que pela sua estrutura e propriedades tem capacidade de reduzir as tensões interfaciais e superficiais dos líquidos onde estes se encontram" (PENTEADO et al, 2006). Em sua estrutura possuem regiões distintas, uma cabeça polar (hidrofílica), em geral constituída por grupos iônicos ou não iônicos e uma cauda apolar (hidrofóbica) composta por cadeias alifáticas, contando 10 há 18 átomos de carbonos, figura 13.

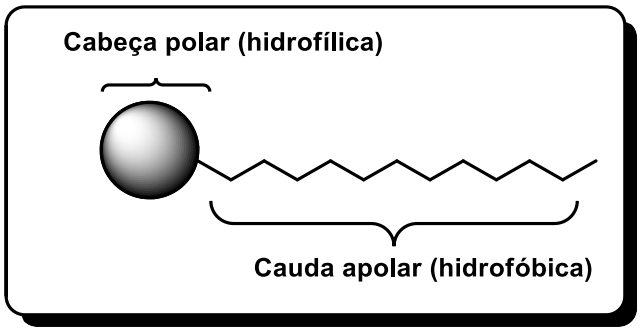


Figura II.13 Estrutura exemplificada de um tensoativo.

Devido a presença de dois grupos, polar e apolar, na mesma molécula, o tensoativo tendem a se distribuir na interface entre água e óleo, assim reduzindo a tensão interfacial e superficial das moléculas (NITSCHKE et al, 2002).

No setor industrial, os tensoativos possuem uma grande importância em relação a sua aplicabilidade, podendo ser utilizados como: Emulsificantes, dispersantes, detergentes, desemulsificantes e agentes de flotação (MASTROTI et al, 1998; OVALLES et al, 2001).

II.5.2 Classificação Química dos tensoativos:

Os tensoativos podem ser classificados de diversas formas de acordo com o grupo polar da molécula (VALE, 2009).

- **Tensoativos Iônicos:** Possuem características das cargas elétricas da parte polar (hidrofílica). Em destaque dois grupos: Tensoativos Iônicos (aniônicos, catiônicos e anfóteros) e não iônicos.

- **Tensoativos Aniônicos:** Estes possuem um ou vários grupos Ionizáveis em fase aquosa, fornecendo Íons com carga negativa, este tensoativo é um dos mais numerosos.

Ex: Compostos sulfonados e sulfatados (dodezilbenzeno sulfonato de sódio)

- **Tensoativos Catiônicos**: Estes possuem um ou vários grupos Ionizáveis em fase aquosa, fornecendo Íons com carga positiva.

Ex: Sais de amônia quaternária

- **Tensoativos Anfóteros**: Estes possuem caráter iônico duplo, ou seja, propriedades dos tensoativos aniônicos e dos tensoativos catiônico.

Ex: Aminoácidos e Betaínas.

- **Tensoativos não-iônicos**: Estes não fornecem íons em solução aquosa, apresentando características particulares, pois são compatíveis com a maioria dos outros tensoativos, por este motivo, há uma grande procura destes pelas indústrias químicas.

Ex: Tensoativos Etoxilados (nonilfenol etoxilado), ésteres graxos, etc.

Dentre as principais propriedades, estes possuem a capacidade de emulsionar dois líquidos imiscíveis. A importância econômica dos tensoativos não-iônicos para formulações de detergentes tem aumentado consideravelmente nas últimas três décadas, exigindo testes de sua

biodegradabilidade em condições naturais, e aumentando o interesse do setor industrial (TYMAN et al, 2003).

Atualmente há um grande interesse no uso de matérias primas renováveis para síntese de tensoativos não iônicos por serem compatíveis com outros tensoativos, possuindo solubilidade em água, óleos e em solventes orgânicos. Um produto muito usado na indústria é o nonilfenol e seus derivados (SILVA et al, 2007; FOLEY et al, 2012).

II.6 Nonilfenol e nonilfenol etoxilado

Nonilfenol é um composto utilizado na fabricação de antioxidantes, óleos de lubrificação, aditivos e na produção do tensoativo nonilfenol etoxilado, que é a sua principal utilização (USEPA, 1990; SOARES et al, 2008). Sua estrutura é composta de um alquilfenol com uma cadeia alifática em posição meta contendo nove átomos de carbono, podendo variar sua estrutura lateral conforme figura 14.

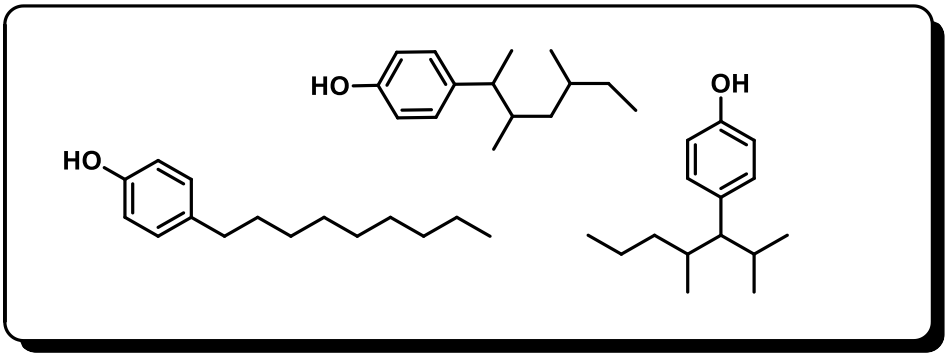


Figura II.14 Estruturasdo nonilfenol. (fonte: SOARES et al, 2008)

O nonilfenol foi primeiramente sintetizado em 1940 e seu uso e produção vêm aumentando continuamente, até hoje é mais utilizado na indústria química e seu volume de produção já passa de 370.000 Toneladas. A produção anual de nonilfenol nos USA passa de 154,200 t., na Europa 73,500 t., no Japão 16,500 t. e na China 16,00 t. (MANZANO et al,1998; SOARES et al, 2008).

Esse produto é sintetizado industrialmente através do processo de alquilação de fenóis, reação entre o fenol petroquímico e o noneno. Por serem de origem sintética, ou seja, não encontrado na natureza são conhecidos como xenobióticos e poluentes (STAPLES et al, 2008)

Segundo a agencia ambiental norte americana (2010) (U.S. Environmental Protection Agency - EPA), o nonilfenol é produzido em grandes

volumes e seu uso leva a liberação generalizada de materiais tóxicos para os organismos aquáticos além de ser moderadamente bio-acumulativo e persistente em ambientes aquáticos. O principal uso do nonilfenol é na produção de nonilfenol etoxilado.

II.6.1 Estruturas derivadas do nonilfenol

O nonilfenol também pode reagir para formar o tri(4-nonilfenil) fosfato (TNPP) (figura 15) que é um antioxidante utilizado para proteger polímeros como borracha, polímeros vinilicos e poliolefinas, além disso é usado como estabilizador de embalagem de comidas. Apesar de conter resíduos de nonilfeno o TNPP foi aprovado para esse uso pela Food and Drug administration (FDA) (SEIDEL et al, 2004).

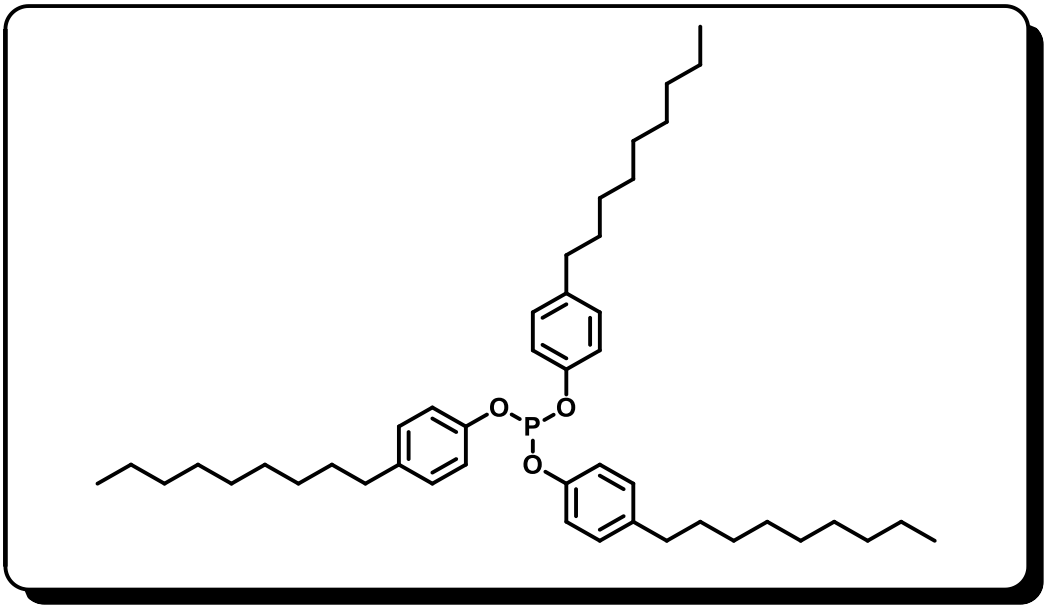


Figura II.15 Estrutura da tri(4-nonilfenil) fosfato (TNPP) (fonte:SEIDEL et al, 2004).

O nonilfenol etoxilado é feito a partir da reação entre nonilfenol e oxido de etileno sobre certas condições. O grau de etoxilação depende da razão molar de nonilfenol para oxido de etileno (figura 16). Este é um tensoativo não-iônico usado em uma variedade de aplicações industriais e em produtos para consumo (SILVA et al, 2007).

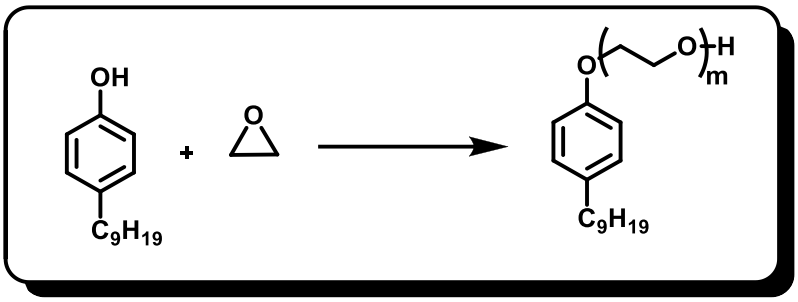


Figura II.16 Nonilfenol etoxilado.

O nonilfenol etoxilado foi utilizado durante 40 anos como detergente doméstico em lavagem de roupa até que a EPA e os fabricantes de detergentes se uniram para eliminar esse uso. No entanto nas lavanderias industriais esse produto ainda é utilizado como detergente. Por esse motivo a agência ambiental americana criou um plano de ação com o objetivo de mostrar os potenciais efeitos ambientais da manufatura, processamento e distribuição deste produto, tanto o nonilfenol quanto o nonilfenol etoxilado. Além disso esta agência mostrou preocupação com os possíveis riscos para a saúde humana (EPA, 2007; ZGOŁA et al, 2009).

A exposição da população em geral ao nonilfenol e ao nonilfenol etoxilado foi confirmada através da biomonitoração de dados recolhidos do leite materno (ADEMOLLO et al, 2008), sangue do cordão umbilical (CHEN et al, 2008) e urina (CALAFAT et al, 2008). Esta exposição é resultado da presença do nonilfenol e nonilfenol etoxilado em detergentes, produtos de limpeza, produtos usados na agricultura, pesticidas domésticos, pacotes de alimentos e cosméticos.

Estudos anteriores utilizando cardanol e nonilfenol foram realizados e estes compostos foram utilizados como estabilizantes, tendo em vista suas similaridades. O cardanol apresentou desempenho comparável ao nonilfenol (MOREIRA et al, 1998, 1999).

Por não serem tóxicos estes produtos à base de fontes de óleos renováveis, ainda que não sejam necessariamente melhores do que aqueles obtidos a partir de produtos derivados do petróleo, e fontes de matéria-prima renováveis de baixo custo tem sido muito estudados (FRANÇA, 2007).

Atualmente, a indústria química vem procurando um modo de substituir derivados petroquímicos por derivados verdes. É o caso do tensoativo aniônico dodecilbenzeno sulfonato de sódio representado na figura 17, um derivado do petróleo onde tem no cardanol sulfonato de sódio um provável substituinte (PEUNGJITTON et al, 2009).

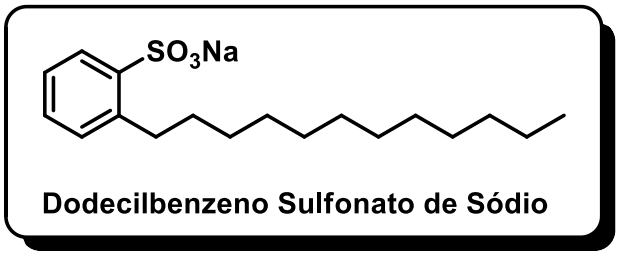


Figura II. 17 Estrutura de tensoativo derivado do petróleo.

Os derivados sulfonados do cardanol produzem excelentes resinas e membranas para troca iônica como, por exemplo, resinas aldeídicas além de pigmentos, corantes. A partir do cardanol, sais de amônio quaternário foram preparados e já utilizados como desinfetantes, germicidas e agentes sanitários na indústria de alimentos e de limpeza, por mais de meio século (WASSERMAN, 1945).

Essa procura vem crescendo cada vez que a tecnologia de processos verdes vem aumentando, e se tornando essencial para a diminuição do impacto ambiental e da toxicidade. Em alguns países como nos da União Europeia,

desde 2003, esses produtos já foram retirados de circulação para serem substituídos por derivados biodegradáveis (ZGOŁA et al, 2009)

Contudo as indústrias químicas vêm esbarrando com certas dificuldades nos processos, como o elevado custo de solventes, reagentes e contaminação de outros subprodutos. No caso o cardanol, um dos derivados de maior procura sofre contaminação com cardol e material polimérico, tornando mais trabalhoso o processo de novos produtos em larga escala, devido a presença de impurezas o torna economicamente inviável (MAZZETTO et al, 2009; KUMAR et al, 2002).

O LCC é um produto natural obtido de diferentes espécies de caju e com isso sujeito as variações de concentração dos produtos obtidos. Fatores como tempo de exposição ao sol, tipo de solo e competição entre as espécies vegetais são fatores reconhecidamente associados a variações significativas na concentração dos produtos do metabolismo secundário, fazendo com que os produtos originais destas rotas biossintética apresentem grande variação na sua concentração e diversidade estrutural. Estes fatores fazem com que o cardanol apresente uma grande diversidade de impurezas associadas à fonte vegetal e o tipo de cultivo utilizado. Desta forma se torna fundamental estudar e classificar os diferentes tipos de impurezas presentes no cardanol, bem como a influência destes no produto final (CORREIA et al, 2006; DEWICK, 2002).

Capítulo III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

III.1 Materiais utilizados:

III.1.1 Cardanol (3-pentadecilfenol)

O cardanol bruto **(1)** foi proveniente do Ceará (UFC), o cardanol hidrogenado **(2a)** foi produzido a partir da hidrogenação do cardanol bruto **(1)**. Nesse processo foi utilizado um hidrogenador (Hydrogenation Apparatus 3900 Series – Parr Instrument Company). O cardanol técnico **(2b)** foi proveniente da Sigma-Aldrich, conforme a figura III.1

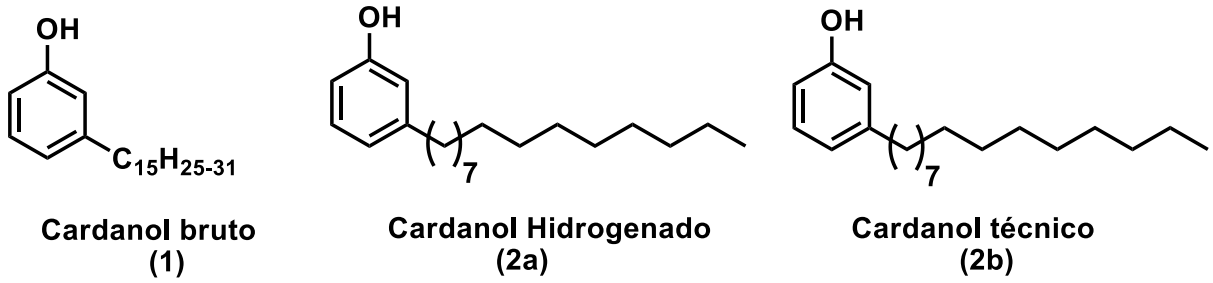


Figura III.1 Compostos utilizados na dissertação.

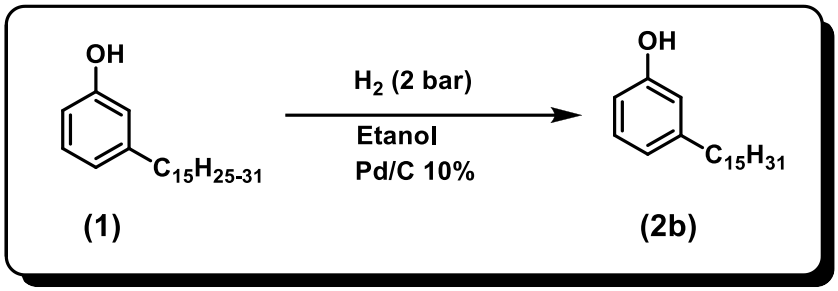
As reações e análises descritas nesse trabalho foram tratadas em parceria com o Laboratório de Química Bioorgânica - LQB no Núcleo de Pesquisas de Produtos naturais (NPPN) da UFRJ e Instituto de Química da UERJ.

Tabela III.1. Reagentes utilizados.

Reagentes/Solventes	Origem
Cardanol bruto	Universidade Federal do Ceará
Cardanol técnico	Sigma-Aldrich
Ácido Nitrico 65%	Sigma-Aldrich
Oleum 20%	Sigma-Aldrich
NaOH 5M	Vetec
Hexano	Vetec
Etanol	Vetec
Metanol	Vetec
Pd/C 10%	Acros
Acetona	Vetec

III.2 Preparação do cardanol hidrogenado (2a)

Em um hidrogenador o cardanol bruto **(1)** (17,77g) foi dissolvido em etanol (60 mL) e o catalisador contendo 10% de Pd/C (1,77g) foi adicionado. A mistura foi hidrogenada sob pressão a 2 bar (30 PSI) por 72 h, seguindo o protocolo de Lomonaco (2009). Após a remoção do catalisador o etanol foi evaporado dando origem a um sólio branco com 80% de rendimento. (Esquema III.1)



(III.1)

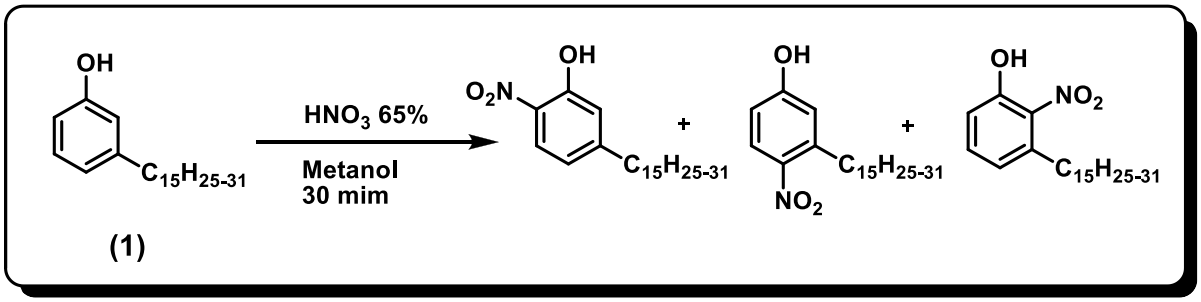
A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa e o produto caracterizado pelo uso da Ressonância Magnética Nuclear – RMN-^{1}H, Infravermelho – FTIR e espectrometria de massas - EM.

Os espectros de RMN-^{1}H foram obtidos no Laboratório Multiusuário de Análises por RMN (LAMAR), no NPPN, em um equipamento de 400 MHz e os FTIR no departamento de Química da UERJ.

A análise de CG-MS foi feita em coluna DB-5ms, temperatura de injeção 270ºC, temperatura de interface 203ºC e temperatura de coluna de 60 a 300ºC, com rampa de aquecimento de 10ºC/mim.

III.3 Preparação do nitrocomposto derivado do cardanol bruto (1)

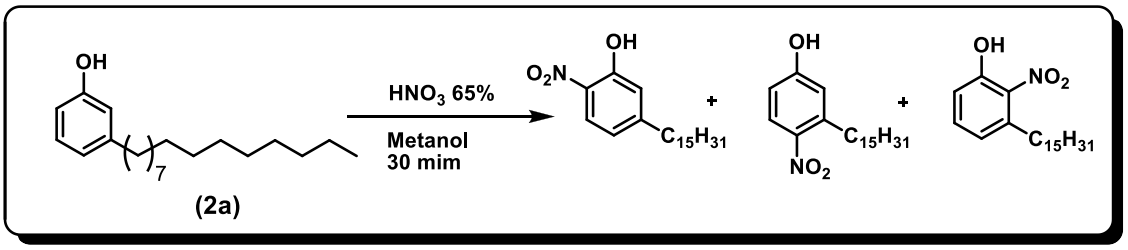
O processo de nitração foi iniciado com uma solução de cardanol bruto **(1)** (1 g, 3.3 mmol) em metanol (62 mL) onde foi adicionada gota a gota de ácido nítrico 65% (0,14 ml, 1 mmol) em metanol (30 mL) durante 30 min à temperatura ambiente. A mistura da reação foi seca sobre sulfato de sódio anidro, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e, em seguida, extraída com acetato de etila (40 mL x 3) dando origem a um óleo negro, como descrito pela literatura. A camada orgânica foi lavada com água e seca com sulfato de sódio. Após evaporação do solvente, foi obtido um óleo preto com 0,97 g de massa com rendimento de 84 %. A reação foi repetida 3 vezes em diferentes escalas, mostrando em todos os casos bons rendimentos e uma ótima reprodutibilidade. (Esquema III.2)



(III.2)

III.4 Preparação do nitrocomposto derivado do cardanol hidrogenado (2a)

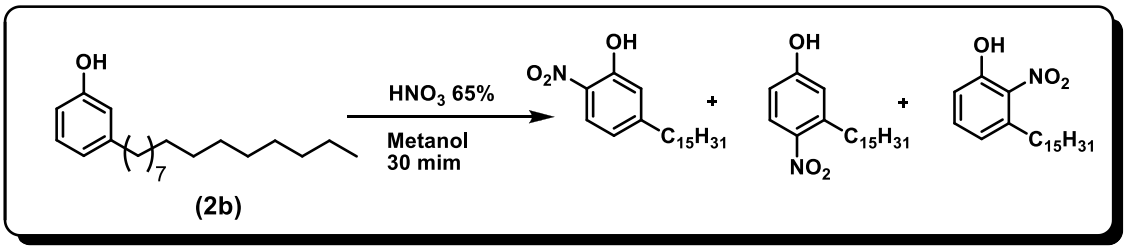
Utilizando o protocolo anterior, foi obtido um óleo preto com 1,14 g de massa com rendimento de 100 %. (Esquema III.3)



(III.3)

III.5 Preparação do nitrocomposto derivado do cardanol técnico (2b)

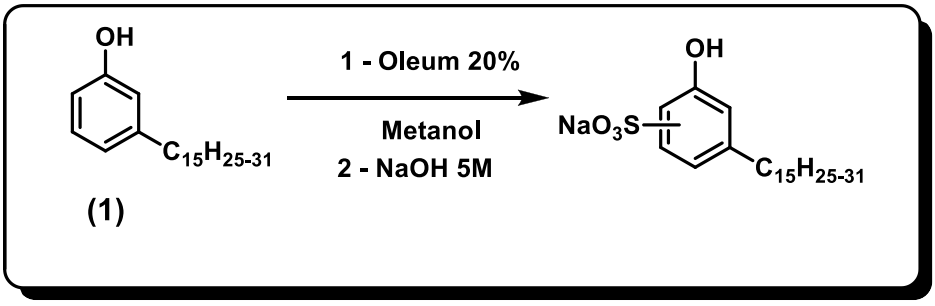
Utilizando o protocolo anterior, foi obtido um óleo preto com 1,05 g de massa com rendimento de 92 %. (Esquema (III.4)



(III.4)

III.6 Preparação do composto sulfonado derivado do cardanol bruto (1)

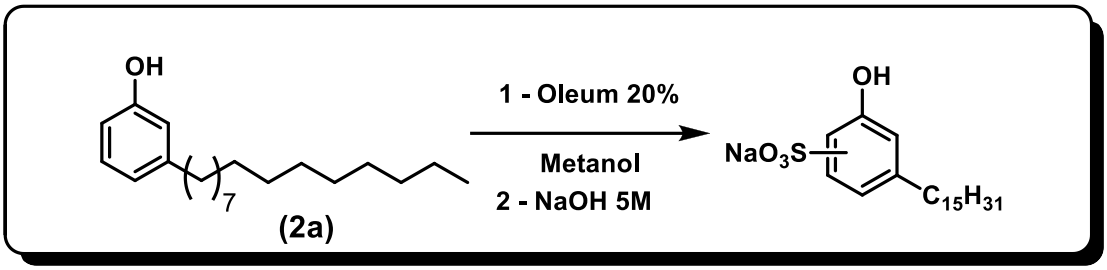
O processo de sulfonação foi iniciado com uma solução de cardanol bruto **(1)** (1.0 g 3.3 mmol) em 5.0 mL de metanol em um balão de fundo redondo (100 mL) foi resfriada em banho de gelo. Para esta solução, foram adicionados oleum (SO_3 (20 %) em H_2SO_4, 1,0 mL) gota a gota usando um funil por mais de 2 horas. A mistura foi mantida em temperatura ambiente por 3 horas e então neutralizada pela adição cuidadosa de NaOH 5M (7,6 mL), agitando durante 1 hora. O sólido marrom formado foi suspenso em hexano (5,5mL) filtrado e seco durante a noite, gerando um sólido pó bege com 1,8 g, rendimento de 78 %. (Esquema III.5)



(III.5)

III.7 Preparação do composto sulfonado derivado do cardanol hidrogenado (2a)

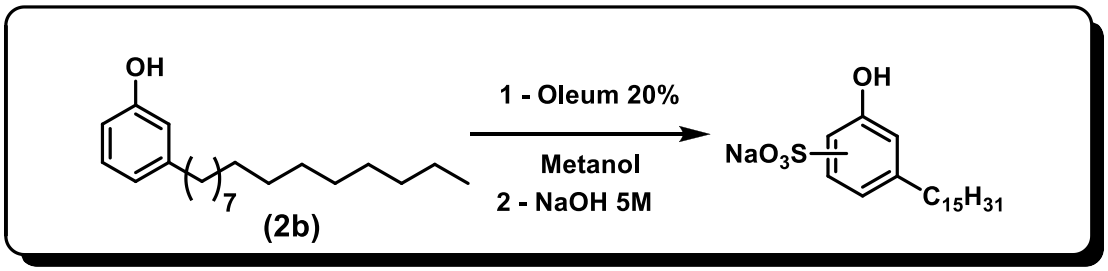
Utilizando o protocolo anterior, foi obtido um sólido pó bege com 0,798 g, rendimento de 60 %. (Esquema III.6)



(III.6)

III.8 Preparação do composto sulfonado derivado do cardanol técnico (2b)

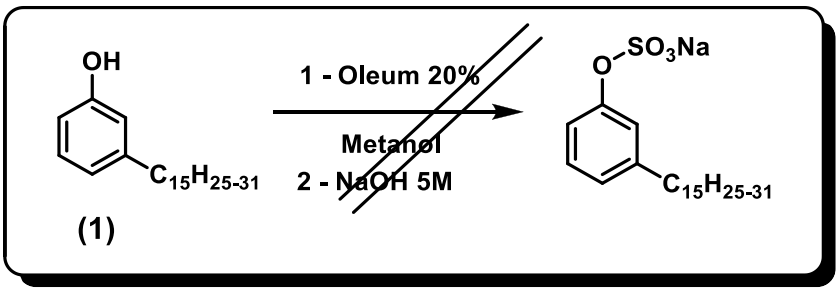
Utilizando o protocolo anterior, foi obtido um sólido pó bege com 0,877 g, rendimento de 66 %. (Esquema.7)



(III.7)

III.9 Preparação do composto sulfatado derivado do cardanol bruto (1)

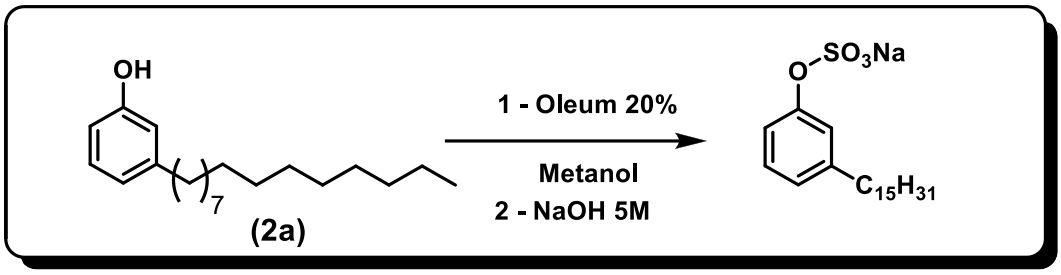
Uma solução de cardanol bruto **(1)** (1.0 g 3.3 mmol) em 10.0 mL de metanol em um balão de fundo redondo (100 mL) foi resfriada em banho de gelo. Para esta solução, foram adicionados oleum (SO_3 (20 %) em H_2SO_4, 0,55 mL) gota a gota usando um funil por mais de 2 horas. A mistura foi mantida em temperatura ambiente por 3 horas e então neutralizada pela adição cuidadosa de NaOH 5M (6 mL), agitando durante 1 hora. O sólido marrom formado foi suspenso em Hexano (40 ml) tal que todos os sólidos estabeleceram-se na parte inferior do funil de separação, e lavados com acetona. Os sólidos foram filtrados e secos durante a noite gerando um produto pastoso com 1 g, rendimento de 74%. (Esquema III.8)



(III.8)

III.10 Preparação do composto sulfatado derivado do cardanol hidrogenado (2a)

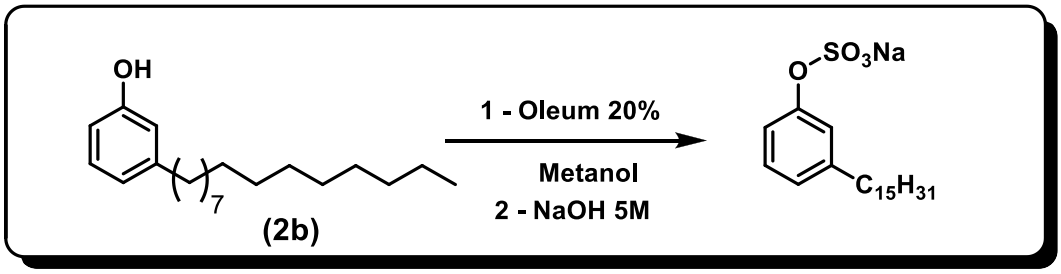
Os sólidos foram filtrados e secos durante a noite gerando um sólido bege com 1,06 g, rendimento de 80 %. (Esquema III.9)



(III.9)

III.11 Preparação do composto sulfatado derivado do cardanol técnico (2b)

Os sólidos foram filtrados e secos durante a noite gerando um sólido bege com 1,18 g, rendimento de 89 %. (Esquema III.10)



(III.10)

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Reações orgânicas são profundamente influenciadas pela pureza da matéria prima**.** Mesmo pequenas quantidades de impurezas são capazes de redirecionar o curso reacional inviabilizando processos sintéticos e metodologias (TYMAN, 1978).

O LCC é um produto natural bruto oriundo do agronegócio e devido a sua natureza, a concentração de seus constituintes químicos está sujeita a variáveis como o tipo de cultura empregado, a exposição ao sol, o solo e o tipo de extração utilizada (CORREIA et al, 2006). Face a diversidade de fontes empregadas na produção do LCC bruto disponível comercialmente torna-se fundamental estudar a influência desta diversidade química em reações de derivatização. Nesta dissertação as reações de nitração e sulfonação foram escolhidas por representarem adequadamente as principais reações de processos orgânicos envolvendo matérias-primas de origem fenólica como o LCC.

A nitração e a sulfonação do anel aromático do cardanol podem ser classificadas como reações de substituição eletrofílica de anéis aromáticos ativados, contendo grupos fenólicos e podendo ocorrer em condições brandas (CLAYDEN, 2007). Como as reações escolhidas para avaliar o desempenho do cardanol envolvem condições fortemente ácidas e as insaturações presentes nas moléculas podem estar envolvidas em reações colaterais, preparamos amostras perhidrogenadas para fins comparativos. Nesta dissertação este produto será denominado cardanol hidrogenado.

O processo de hidrogenação do cardanol bruto **(1)** ocorreu em boas condições, dando origem a um sólido branco com 80% de rendimento em concordância com o que encontra-se na literatura.

Os dados obtidos pelo RMN-^{1}H, FTIR e EM demostraram estar em conformidade com a literatura sobre o tema em relação a caracterização dos produtos (YADAV, et al, 2009; SURECH e KISHANPRASAD, 2005; RISFAHERI et al, 2009).

IV.1 Caracterizações do Cardanol bruto (1)

O espectro de RMN-^{1}H do cardanol bruto **(1)**, contendo como solvente $CDCl_3$, foi caracterizado pela presença de um tripleto a 0,90 ppm referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila, e um multipleto, entre 1,2 e 1,4 ppm, referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral. Entre 1,5 e 1,7 ppm um multipleto referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia alifática, em 2,04 ppm um multipleto referente aos hidrogênios alilicos, em 2,55 ppm um sinal referente aos prótons benzílicos ligados ao anel aromático, em 2,80 ppm um multipleto referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos bis-alílicos e em torno 4,8 ppm um sinal largo referente ao deslocamento químico da hidroxila fenólica.

Entre 5,3 e 5,5 ppm pode-se observar um multipleto referente ao deslocamento químico dos hidrogênios das olefinas não terminais e entre 4,9 e 5,1 ppm e 5,75 e 5,85 ppm multipletos atribuídos ao deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos de insaturações terminais. Os sinais relativos ao anel aromático, hidrogênio em *meta*, sinal triplo (7,14 ppm; *J*= 7,6 Hz), em *para* um dubleto a 6,76 ppm e os hidrogênios em *orto* como um sinal múltiplo entre 6,66 – 6,64 ppm.

Como exemplo representativo apresenta-se a seguir o espectro do cardanol bruto **(1)**, oriundo do mercado nacional acrescido de uma

representação geral dos assinalamentos das faixas de deslocamento químico, observado para esta família de produtos naturais, figura IV.1.

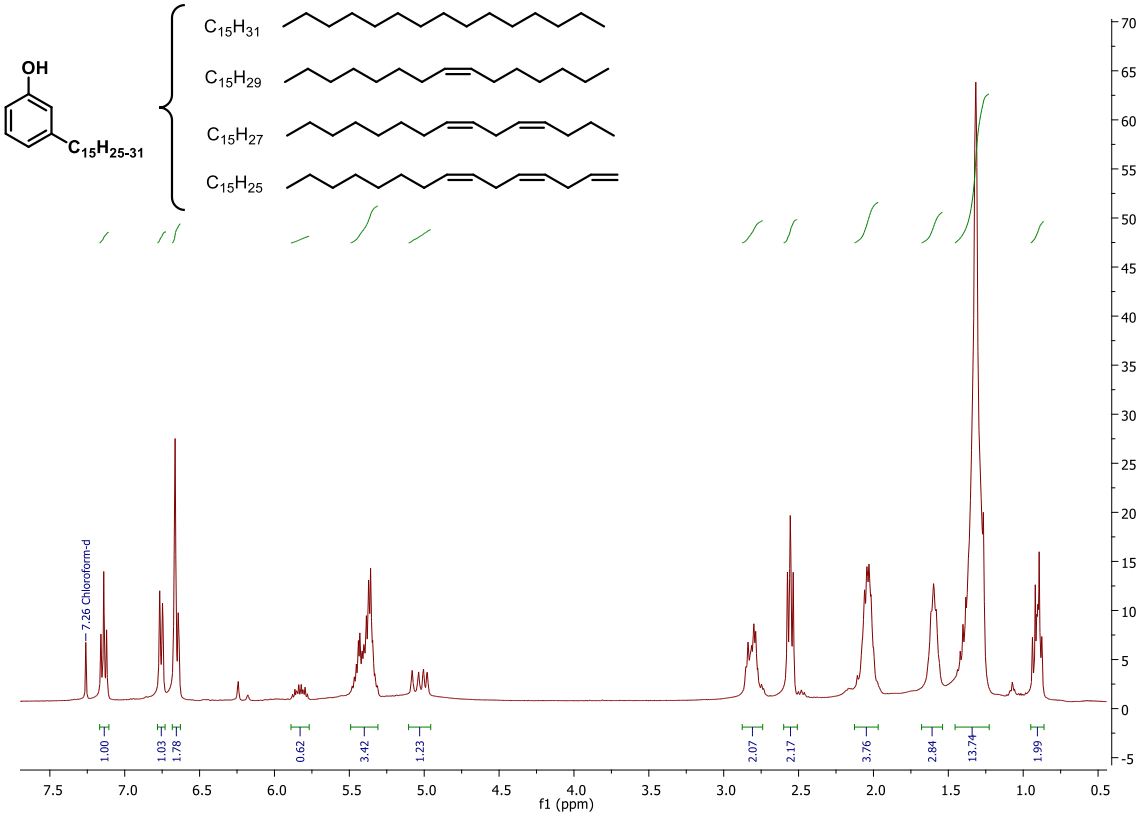


Figura IV.1 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol bruto **(1)**.

Observando o a região dos aromáticos, pode-se observar os sinais relativos aos hidrogênios do fenol, figura **IV.2**.

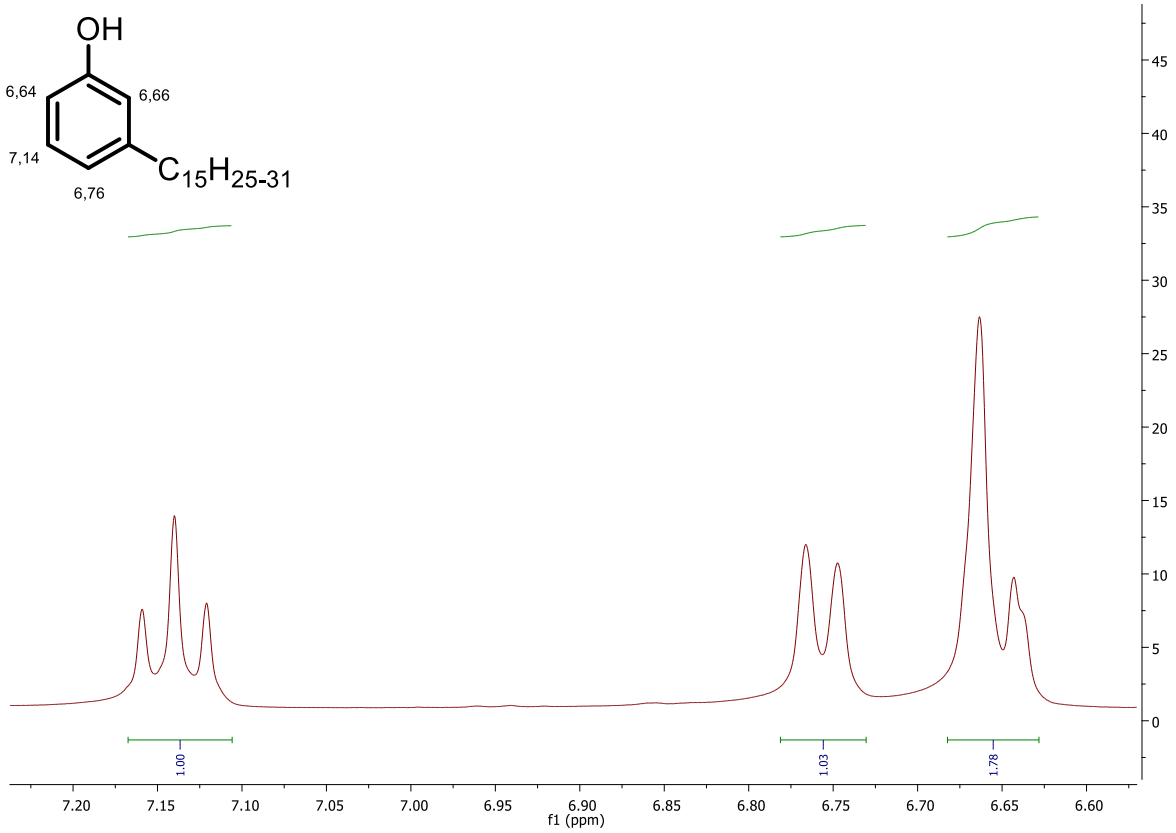


Figura IV.2 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos do cardanol bruto **(1)**.

A análise do espectro de FTIR (figura IV.3) do cardanol bruto **(1)** permitiu a identificação da banda larga, característica de deformação axial O-H de fenóis em torno de 3392 cm^{-1} e de um sinal em 3025 cm^{-1}, atribuído às deformações axiais das ligações C-H aromáticas e olefínicas.

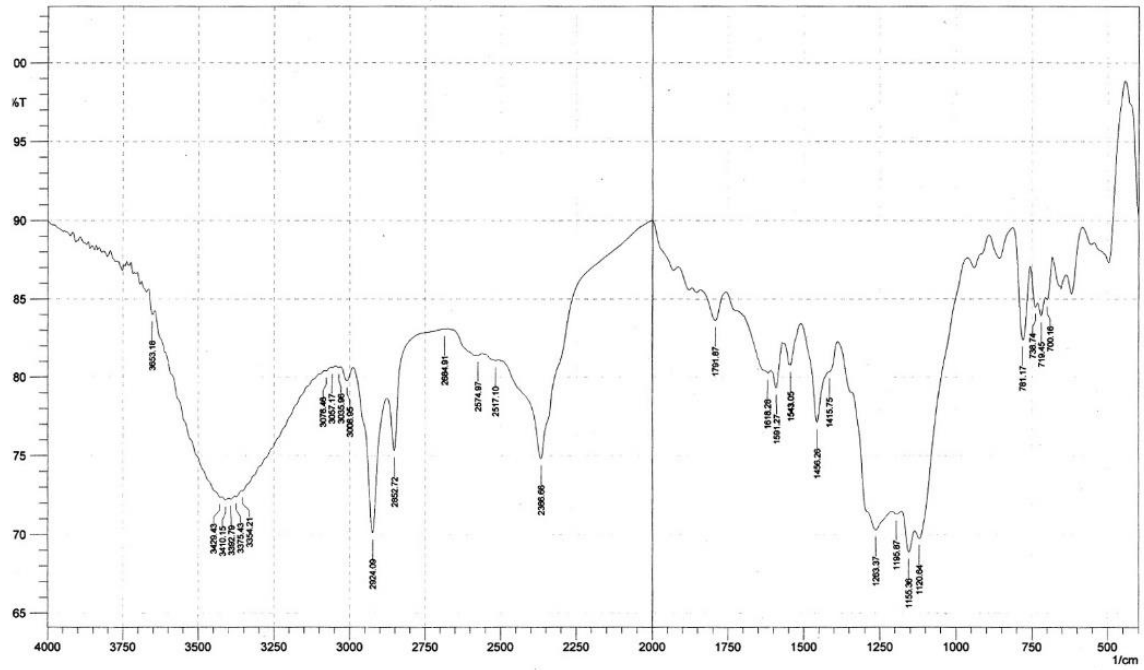


Figura IV.3 Espectro de FTIR do cardanol bruto **(1)**.

O espectro de massa do pico majoritário do cardanol bruto **(1)**, 91,1 %, apresentou o pico de íon molecular (*m/z*) = 302, com 10 % de abundância, condizente com a presença de uma instauração na cadeira alifática e como íon principal, (*m/z*) = 108, o estável íon hidroxi tropilio, fruto de uma cisão benzílica seguida de rearranjo.

A comparação das análises indicam que a cromatografia gasosa aplicada ao cardanol bruto **(1)** não foi capaz de separar de maneira eficaz seus constituintes. O espectro de massas obtido indica a presença de um produto com somente uma instauração, m/z = 302, figura 20. O espectro de RMN-^{1}H da mesma amostra *in natura* indica a presença de uma mistura de produtos insaturados onde o produto majoritário apresenta mais de uma instauração, vide a comparação da integração dos sinais relativos a hidrogênios olefínicos não terminais 5,3 – 5,5 ppm versus a integração relativa ao hidrogênio metínico insaturado em 5,75 – 5,85 ppm.

Desta forma pode-se afirmar que o produto que originou o espectro de massas (figura IV.4) é na verdade o de uma fração cromatográfica enriquecida de um de seus componentes monoinsaturado.

Foi possível também identificar a presença de 2-metilcardol, 1,14 %, com 2 insaturações. Esta impureza foi descrita por Tyman em 1978.

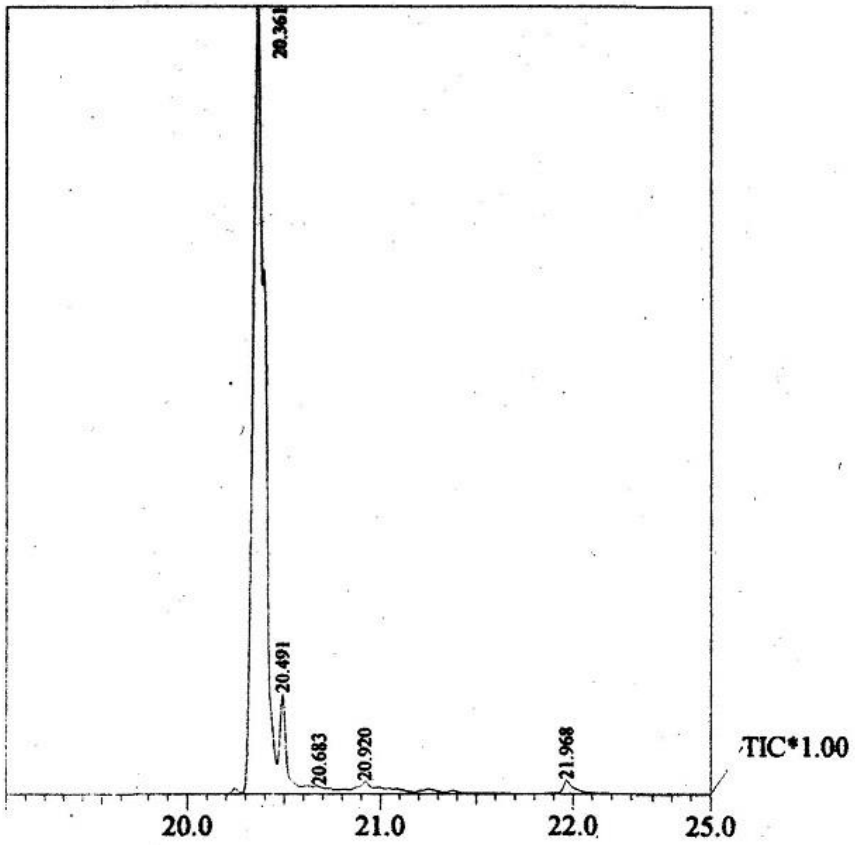


Figura IV.4 Cromatografia gasosa do cardanol bruto **(1)**.

A tabela IV.1, apresenta os resultados obtidos da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, para o cardanol bruto **(1)**.

Tabela IV.1 Relação dos picos do CG relacionados ao cardanol bruto **(1)**.

Pico	Tempo de corrida	%	MM	Número de Insaturações	Produto
1	20,36	**91,09**	302	1	
2	20,49	6,43	300	2	
3	20,68	0,48	304	0	
4	20,92	0,58	304	0	
5	21,96	1,14	330	2	2-metil cardol

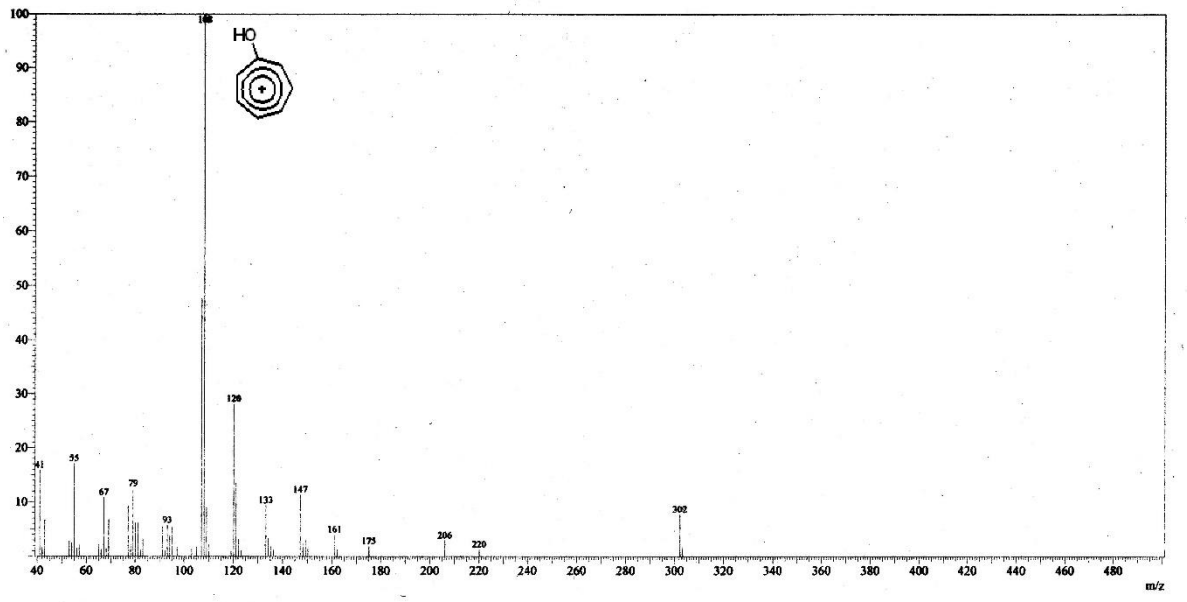


Figura IV.5. Espectro de massas do cardanol bruto **(1)**.

IV.2 Caracterizações do cardanol hidrogenado (2a)

O cardanol hidrogenado **(2a)** (figura IV.6) foi confirmado através do espectro de RMN-^{1}H, contendo como solvente $CDCl_3$, onde foi observado o desaparecimento do sinal em 2,04 ppm um multipleto referente aos hidrogênios alilicos, sinal em 2,80 ppm, um multipleto referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos bis-alílicos, junto com os sinais em 5,3 e 5,5 ppm multipletos referente ao deslocamento químico dos hidrogênios das olefinas não terminais e entre 4,9 e 5,1 ppm e 5,75 e 5,85 ppm multipletos atribuídos ao deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos de insaturações terminais referentes ao RMN-^{1}H do cardanol bruto **(1)**.

Comprovando a hidrogenação do produto, foi observado um tripleto em 0,88 ppm, referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila, entre 1,15 e 1,4 ppm sinal referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral; sinal em 1,6 ppm, referente aos hidrogênios homobenzílico, em 2,55 ppm, um sinal referente aos prótons benzílicos ligados ao anel aromático; em 4,7 ppm, sinal referente ao deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila. Os sinais relativos ao anel aromático, hidrogênio em *meta*, sinal triplo (7,14 ppm; *J*= 7,6 Hz); *para* como um dubleto a 6,75 ppm e os hidrogênios em *orto* como um sinal múltiplo entre 6,66 – 6,63 ppm.

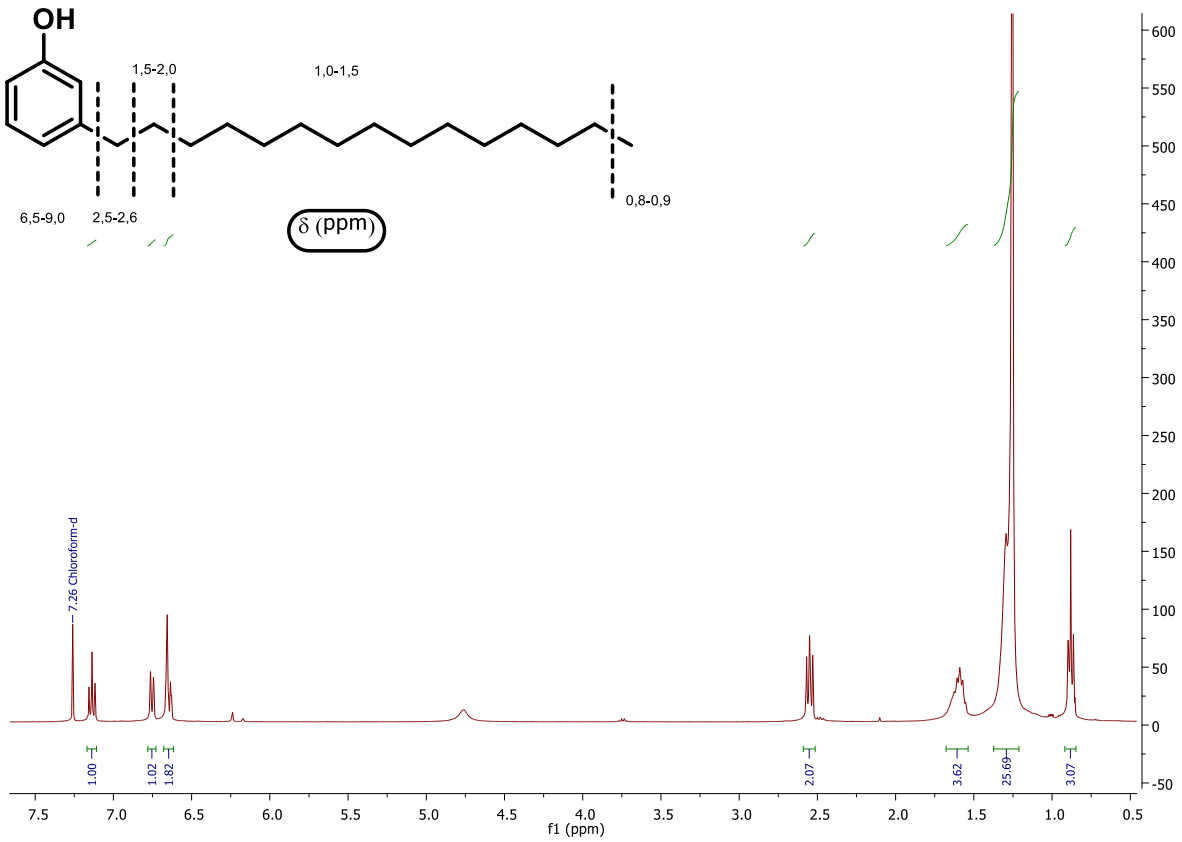


Figura IV.6 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol hidrogenado **(2a)**.

Observando a região dos aromáticos, pode-se observar os sinais relativos aos hidrogênios do fenol, figura IV.7.

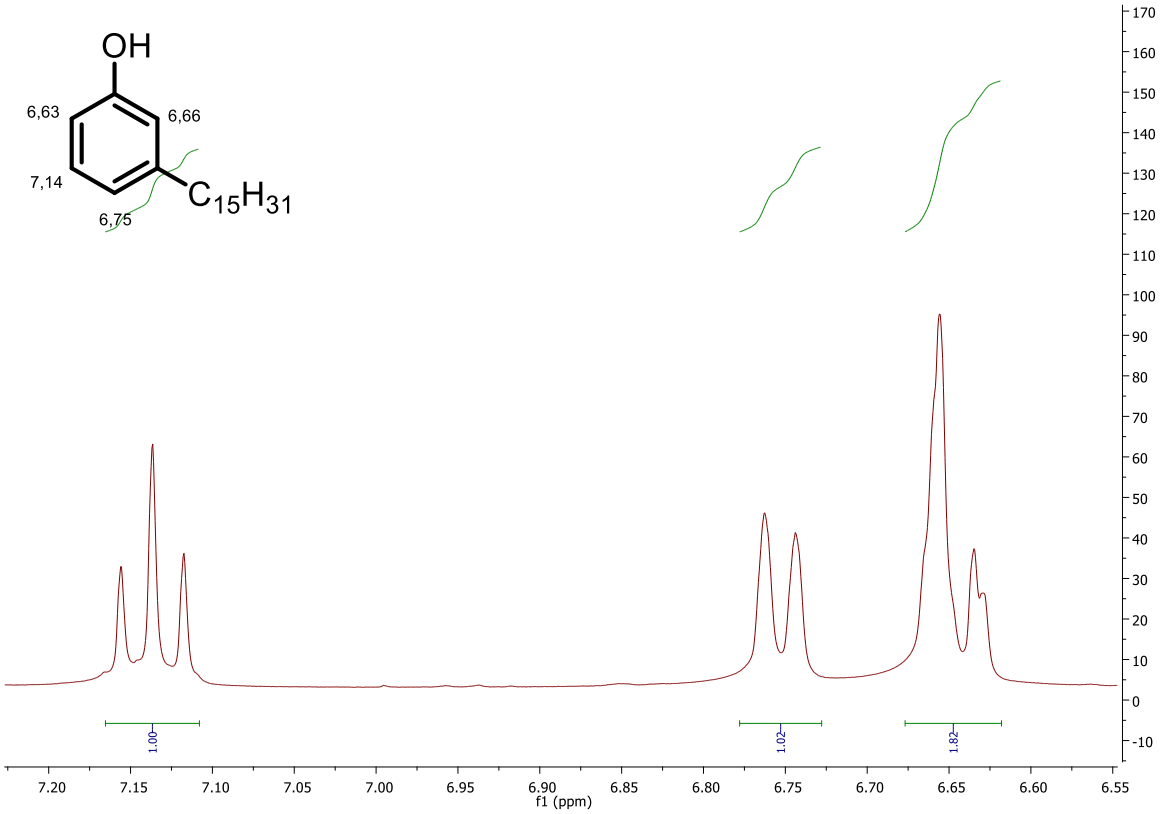


Figura IV.7. Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos do cardanol hidrogenado **(2a)**

A análise do espectro de FTIR (figura IV.8) do cardanol hidrogenado **(2a)**, permitiu a identificação de uma banda larga, característica de deformação axial O-H em 3365 cm^{-1}, bandas em 2916 e 2849 cm^{-1}, atribuídas a deformação axial de ligações C-H de carbonos sp^3, bandas relativas à deformação axial C=C do anel aromático em 1587 cm^{-1} e uma banda em 1264 cm^{-1} associada a deformação axial de ligação C-O do fenol. O aparecimento do sinal relativo a deformação axial C-H de carbono sp^2 do anel aromático a 3027 cm^{-1}.

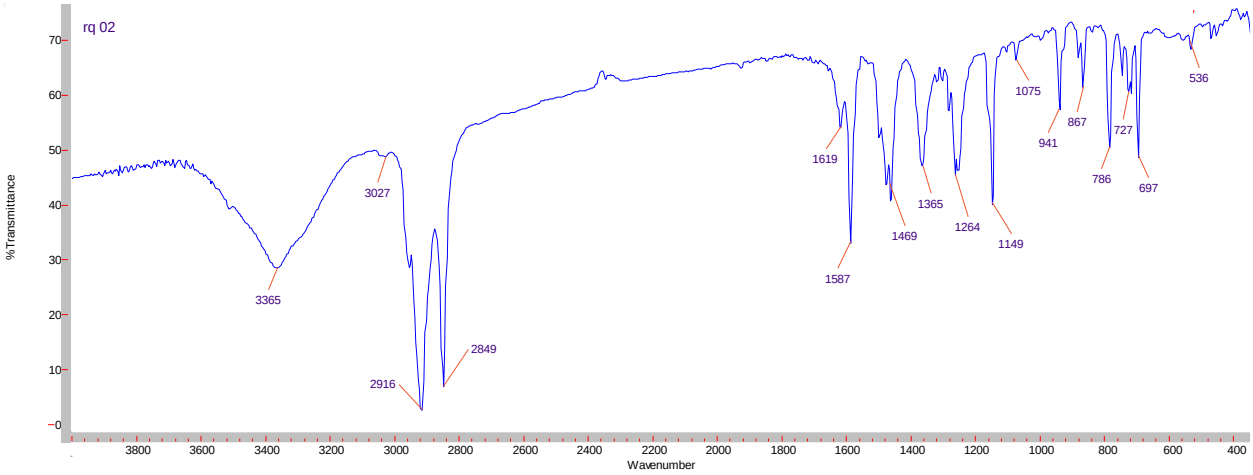


Figura IV.8 Espectro de FTIR do cardanol hidrogenado **(2a)**.

Foi possível observar uma grande semelhança nos FTIR do cardanol bruto **(1)** preparado em nosso laboratório com o produto disponibilizado comercialmente pela Aldrich (Sigma-Aldrich, 2013).

O espectro de massa (figura IV.9) da fração majoritária do cardanol hidrogenado, 92,7%, apresentou o pico de íon molecular (*m/z*) = 304, com 13 % de abundância, condizente com a hidrogenação e com o íon principal, (*m/z*) = 108, o estável íon hidroxi tropilio, fruto de uma cisão benzílica seguida de rearranjo.

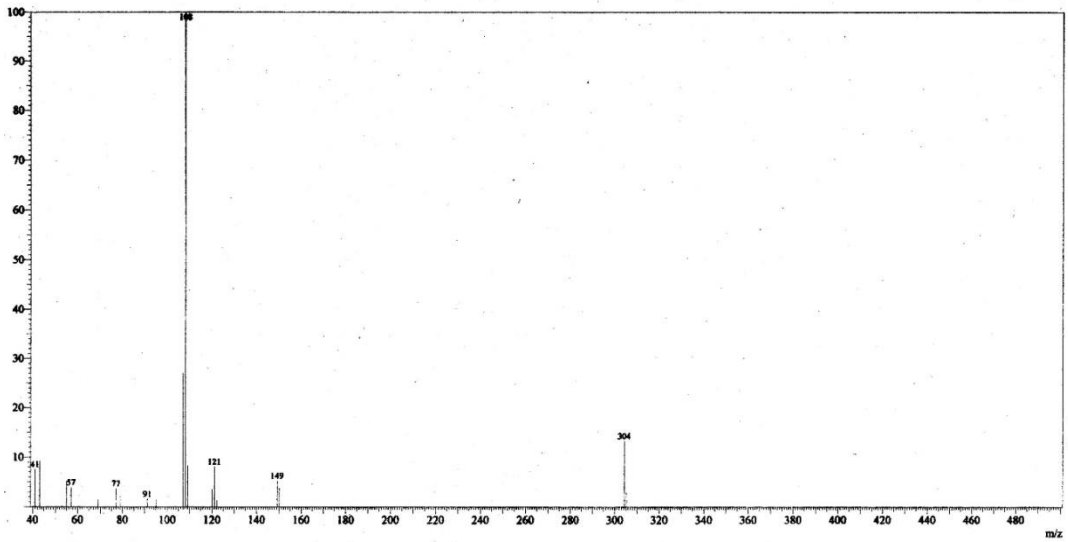


Figura IV.9 Espectro de massa do cardanol hidrogenado **(2a)**.

A análise das frações minoritárias do cromatograma permitiu a identificação de algumas impurezas como o 2-metilcardol (0,14%) contendo uma insaturação. O espectro de massas indicou também a presença de um produto saturado, m/z = 304 e uma pequena porcentagem de produtos monoinsaturados tabela 3. A análise de RMN-^{1}H confirmou a hidrogenação. O emprego conjunto destas duas técnicas foi capaz de afirmar que o produto majoritário (96,14%) é o cardanol saturado, figura IV.10.

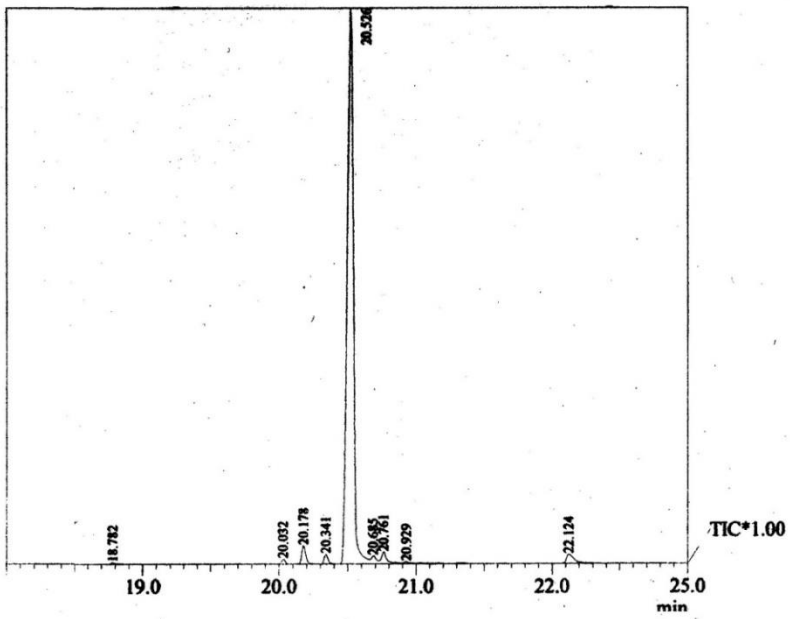


Figura IV.10 Cromatografia gasosas do cardanol hidrogenado **(2a)**.

Tabela IV.2 Relação dos picos do CG do cardanol hidrogenado **(2a)**.

Cardanol Hidrogenado					
Pico	**Tempo de corrida**	**%**	**MM**	**Insaturações**	
1	20,17	2,09	304	0	
2	20,34	1,04	302	1	
3	20,52	**92,79**	**304**	**0**	
4	20,68	0,39	302	1	
5	20,76	1,04	302	1	
6	20,92	0,14	332	1	2-metilcardol

IV.3 Caracterizações do cardanol técnico (2b)

O cardanol técnico **(2b)** da companhia Sigma Aldrich foi utilizado como padrão de pureza. Utilizando o RMN-^{1}H pode-se comparar o cardanol hidrogenado **(2a)** derivado do cardanol bruto **(1)**.

Observa-se em 0,88 ppm os hidrogênios pertencentes aos grupos metila, entre 1,1 e 1,35 ppm sinal referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral; sinal em 1,6 ppm referente aos hidrogênios homobenzílico, em 2,5 ppm um sinal referente aos prótons benzílicos ligados ao anel aromático; em 4,7 ppm sinal referente ao deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila. Os sinais relativos ao anel aromático, hidrogênio em meta, sinal triplo (7,13 ppm; *J*= 7,7 Hz); para como um dubleto a 6,75 ppm e os hidrogênios em orto como um sinal múltiplo entre 6,65 – 6,63 ppm, figura IV.11.

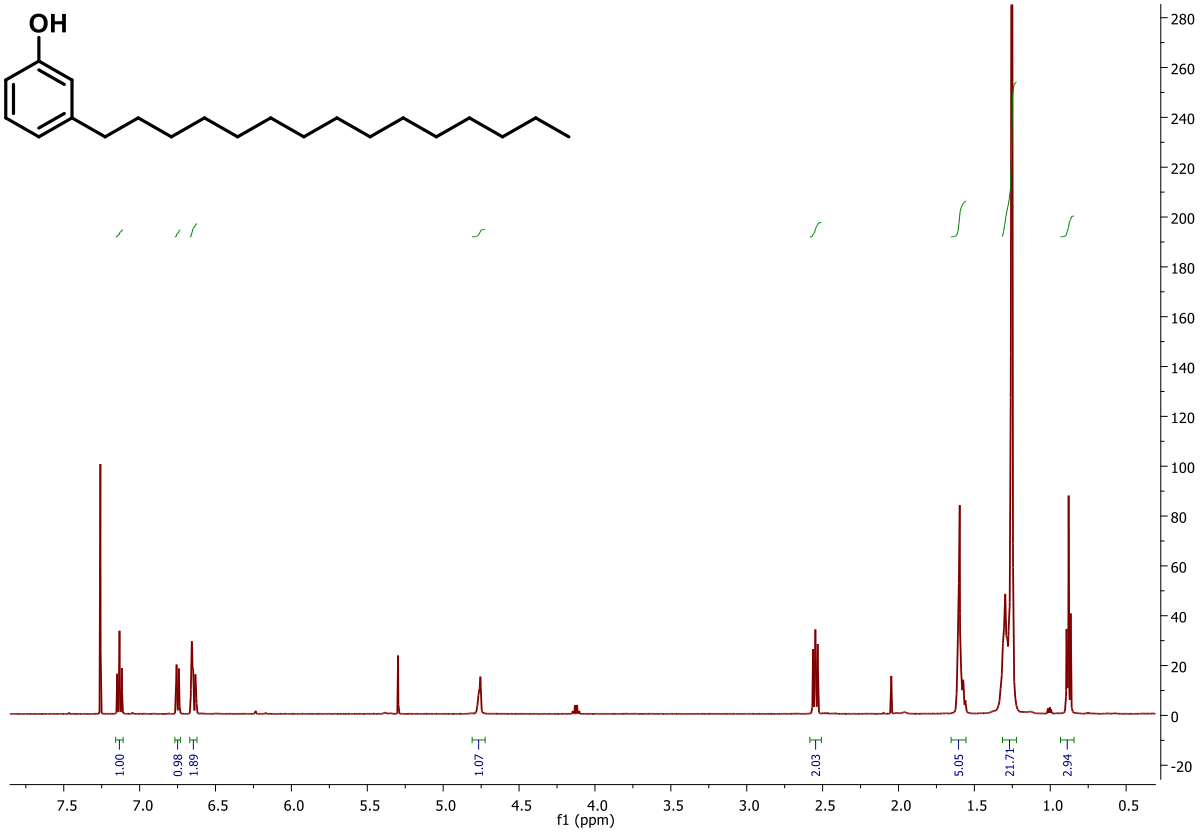


Figura IV.11 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol técnico **(2b)**.

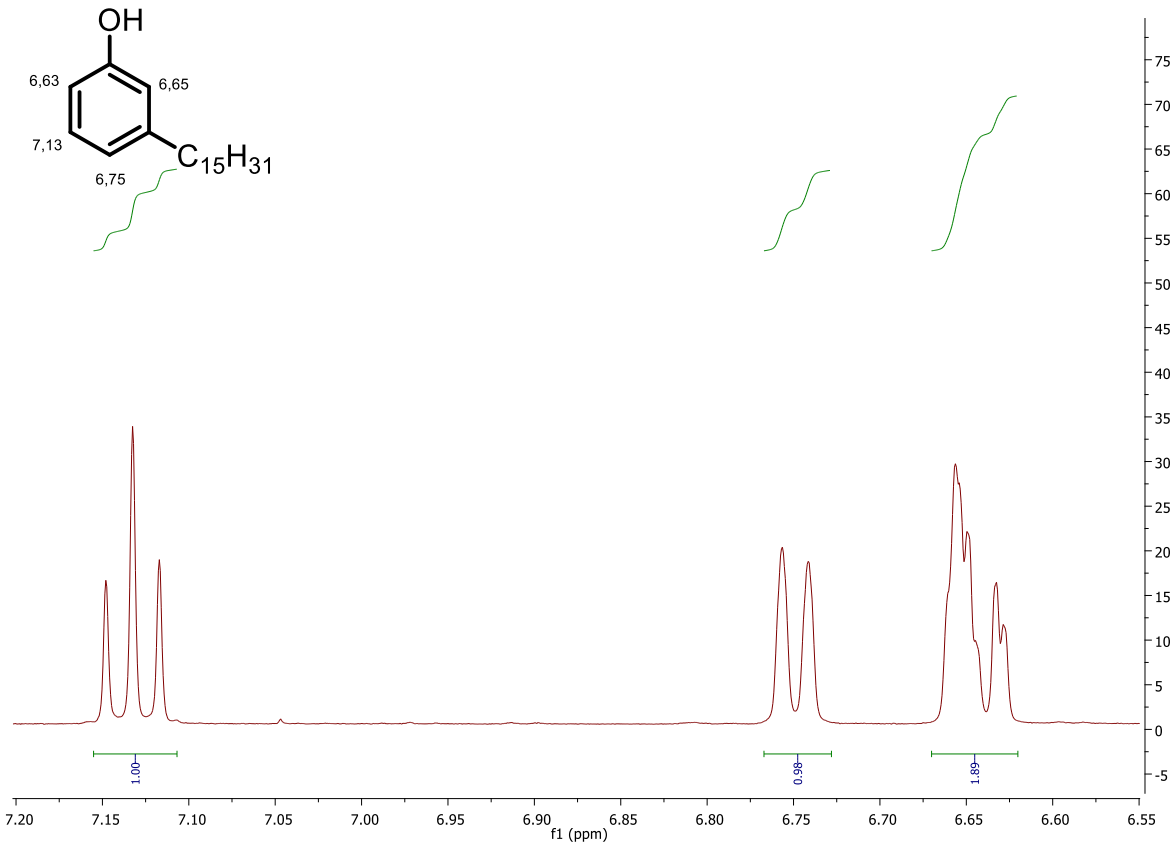


Figura IV.12 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos do cardanol técnico **(2b)**.

A análise do espectro de FTIR (figura IV.13) permitiu a identificação de uma banda larga, característica de deformação axial O-H em 3363 cm^{-1}, bandas em 2916 e 2848 cm^{-1}, atribuídas a deformação axial de ligações C-H de carbonos sp^{3}, bandas relativas à deformação axial C=C do anel aromático em 1587 cm^{-1} e uma banda em 1264 cm^{-1} associada à deformação axial de ligação C-O.

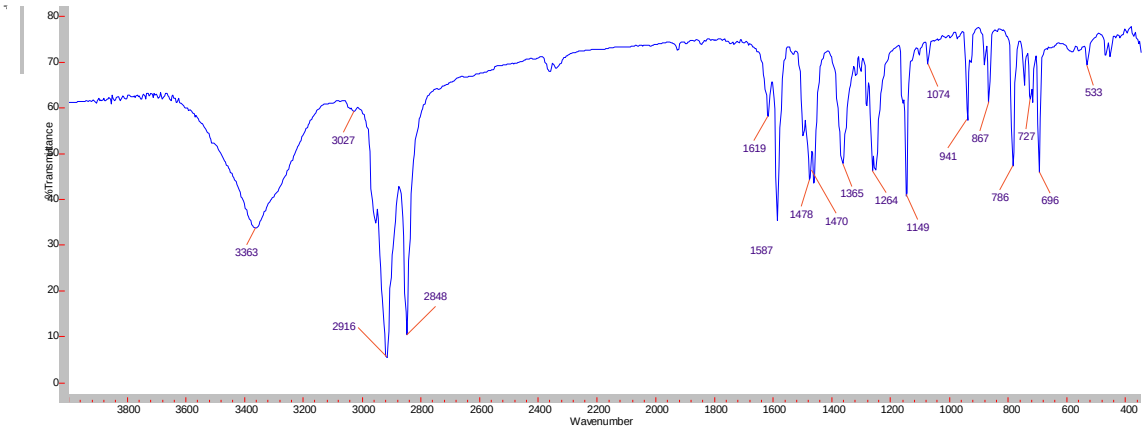


Figura IV.13 Espectro de FTIR do cardanol técnico **(2b)**.

O espectro de massa (figura IV.14) do pico majoritário do cardanol técnico **(2b)**, 95,8%, apresentou o pico de íon molecular (*m/z*) = 304, com 13 % de abundância, pequena porcentagem de cardanol insaturado, e como íon principal, (*m/z*) = 108, o estável íon hidroxi tropilio fruto de uma cisão benzílica seguida de rearranjo.

As análises das frações confirmam a eficiência da cromatografia gasosa aplicada ao cardanol técnico **(2b)**, sendo capaz de comprovar o elevado grau de pureza desse composto. O espectro de massas obtido para fração majoritária (tr; 95,80 %) indica a presença de um produto saturado, m/z = 304 e uma pequena porcentagem de produtos com uma instauração, tabela IV.3.

Tanto o RMN-^{1}H, FTIR quanto o CG-MS mostraram uma grande semelhança entre o cardanol hidrogenado **(2a)** produzido nesta dissertação, a partir da matéria-prima disponível no mercado nacional, cardanol bruto **(1)**, e o cardanol técnico **(2b)** da sigma-aldrich.

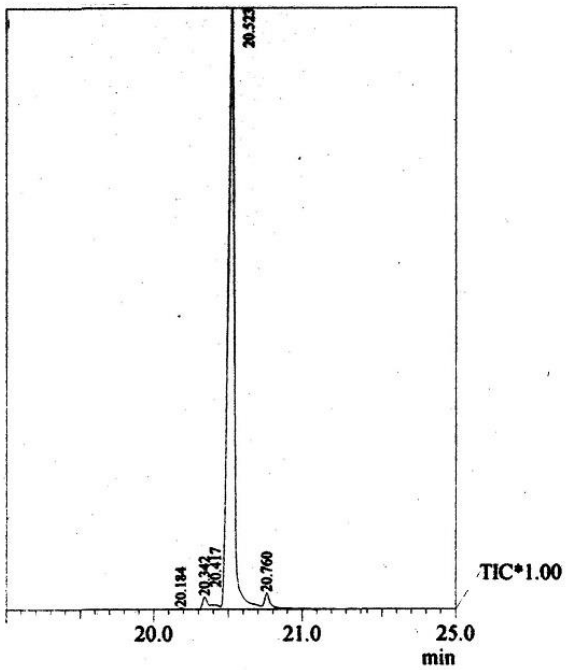


Figura IV.14 Cromatografia gasosas do cardanol técnico **(2b)**.

Tabela IV.3. Relação dos picos do CG relacionados ao cardanol técnico **(2b)**.

Cardanol técnico (Sigma- Aldrich)					
Pico	**Tempo de corrida**	**%**	**MM**	**Insaturações**	
1	20,18	0,16	304	0	
2	20,34	1,46	302	1	
3	20,41	0,90	302	1	
4	20,52	**95,80**	**304**	0	

NITRAÇÃO DO CARDANOL

Após a caracterização do cardanol empregados nesta dissertação, utilizou-se o protocolo do Attanasi (2006) para o estudo da reação de nitração. Não há na literatura outros trabalhos que citam a nitração do cardanol, somente algumas patentes (U.S. Patent 4347148, 1982). É importante destacar alguns trabalhos de nitração de fenóis com o objetivo de ajudar o entendimento desse processo sintético.

Em 2000, Imamura e Baptistella descreveram um método fácil e prático de nitração de fenóis em 4 horas utilizando fenol, água e ácido nítrico (1:1). Com o objetivo de melhorar o entendimento da reação de nitração, Cardoso e Carneiro (2001) publicaram um trabalho que descreve os possíveis métodos mecanísticos de nitração.

Reações de nitração em fenóis como utilidade sintética e outros produtos do processo de nitração, são descritas em algumas patentes (U.S. Patent 2502708, 1950; U.S. Patent 4347148, 1982)

IV.4 Caracterização do nitrocomposto derivado do cardanol bruto (1).

Os produtos nitrogenados derivados do cardanol bruto **(1)** foram caracterizados por RMN-^{1}H (figura IV.15) contendo como solvente $CDCl_3$, onde foi observado a presença de uma mistura de isômeros dos compostos nitrados. O espectro de RMN-^{1}H dos nitrocompostos derivados do cardanol bruto foi caracterizado pela presença de um tripleto a 0,89 ppm referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila, e um multipleto, entre 1,2 e 1,4 ppm, referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral. Entre 1,5 e 1,7 ppm sinal referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos alílicos da cadeia alifática; em 2,55 ppm um sinal referente aos prótons benzílicos ligados ao anel aromático; em 2,80

ppm um multipleto referente aos hidrogênios dos grup5os metilênicos bis-alílicos, em torno 4,8 ppm um sinal largo referente ao deslocamento químico da hidroxila fenólica.

Entre 5,3 e 5,5 ppm pode-se observar um multipleto referente ao deslocamento químico dos hidrogênios das olefinas não terminais e entre 4,9 e 5,1 ppm e 5,75 e 5,85 ppm multipletos atribuídos ao deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos de insaturações terminais.

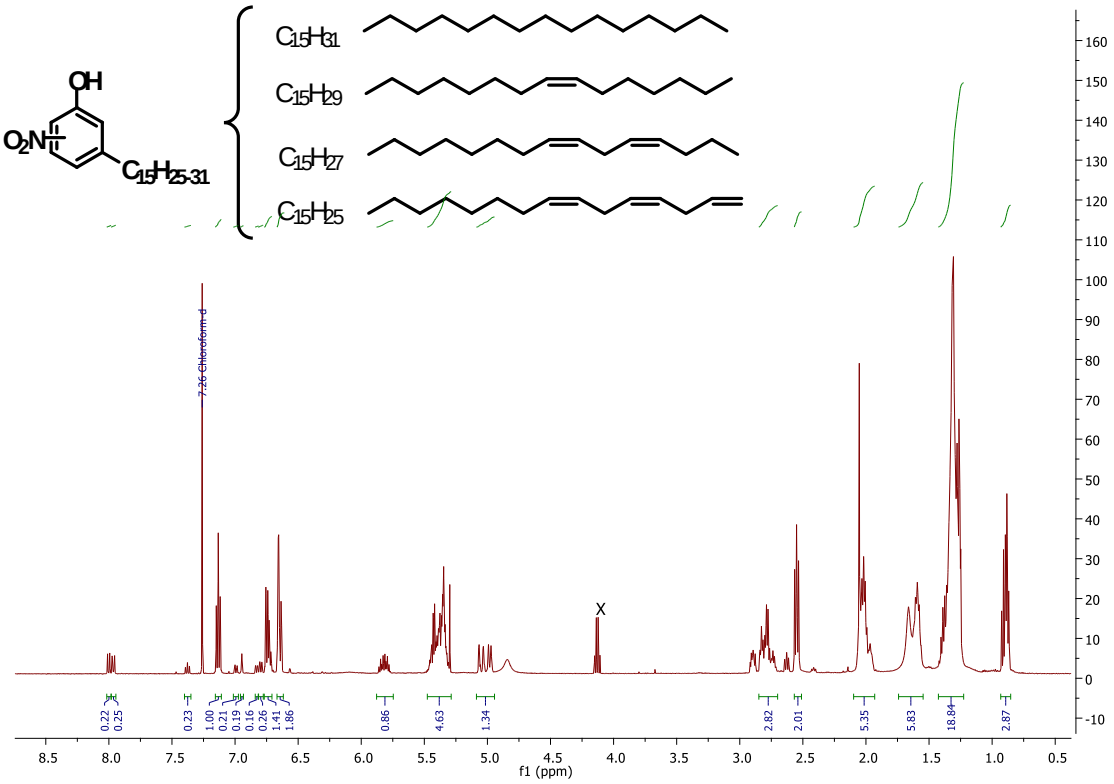
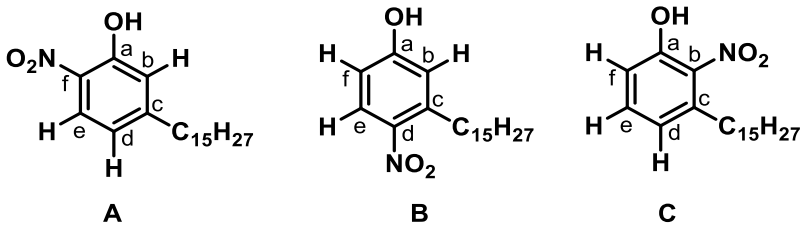


Figura IV.15 Espectro de RMN-^{1}H dos nitocompostos derivados do cardanol bruto **(1)**.

Observando a região dos aromáticos do espectro bruto da reação é possível identificar a proporção dos isômeros *orto* e *para* obtidos. Para essa análise foram empregados os sinais descritivos dos compostos isolados por

Attanasi, e colaboradores (2006), 7,99 e 7,97 ppm (sd, J 8.8 e sd, J 9.6, respectivamente).



Para nossa reação, o nitrocomposto orto A pode ser observado como um sinal duplo em 8,0 ppm relacionado ao hidrogênio mais desblindado *H-e*, na região em 6,94 ppm sinal do hidrogênio *H-d* e em 6,80 ppm sinais referentes ao hidrogênio *H-b.* no nitro composto B, se identificou um sinal duplo em 7,96 ppm proporcional ao hidrogênio *B-e,* multipletos entre 6,69 e 6,77 ppm relacionados aos hidrogênio *H-b* e *H-j.* Sendo o de menos probabilidade pelo seu impedimento estéreo o nitro composto C, possui um tripleto em 7,38 ppm relativo ao Hidrogênio *H-e,* um dupleto em 6,89 ppm e 6,83 ppm relacionado aos hidrogênios *H-d* e *H-f* respectivamente. Os sinais referentes a 7,13 (t, J=7,7), 6,65 e 6,63 ppm são sinais relativos ao cardanol, figura IV.16.

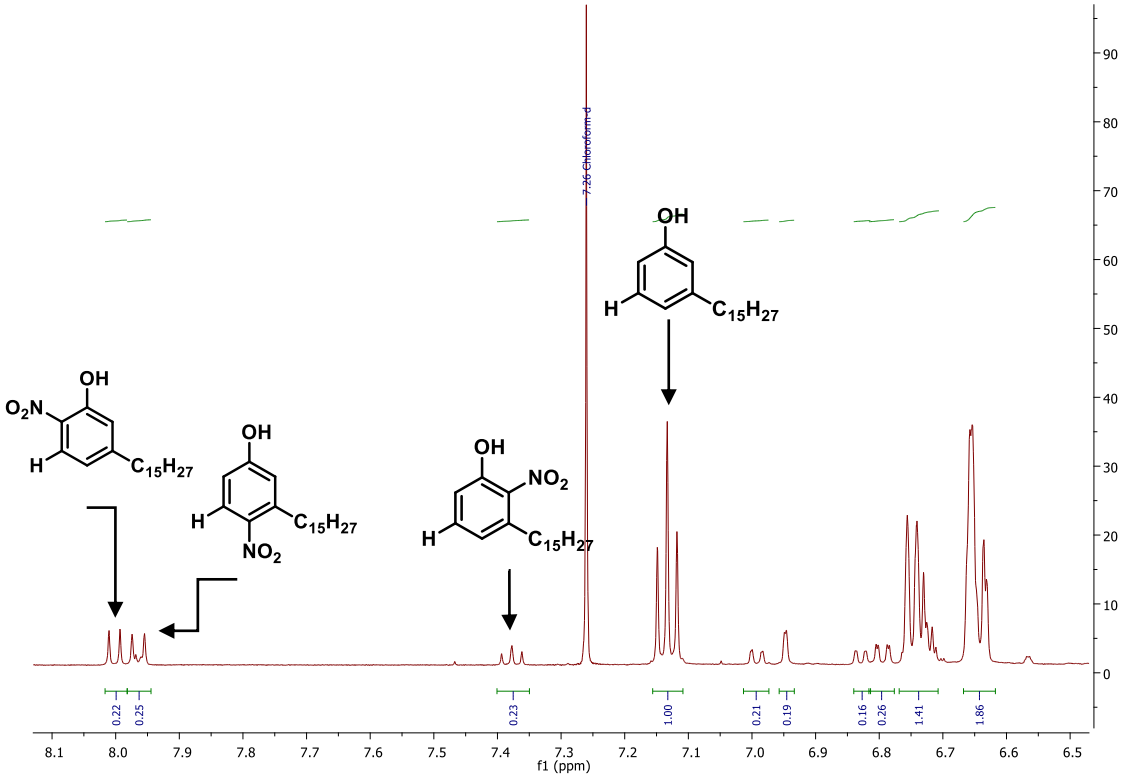


Figura IV.16 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos dos nitrocompostos derivados do cardanol bruto **(1)**.

A análise do espectro de FTIR (figura IV.17) do nitro composto derivado do cardanol bruto **(1)** permitiu a identificação da banda larga, característica de deformação axial O-H de fenóis em 3429 cm^{-1} e de um sinal em 3039 cm^{-1}, atribuídas as deformações axiais das ligações C-H aromáticas e olefínicas. Foi observado sinal em 1624 cm^{-1} atribuído a olefinas não conjugadas. Os picos em 1560 e 1350 cm^{-1} não foram observados no espectro, por serem uma mistura de compostos de diferente isômeros. Mas foram observados sinais em 1546 e 1296 cm^{-1} como sinais mais próximos. Sinais entre 1200 e 1050 atribuídos a C-O de fenóis.

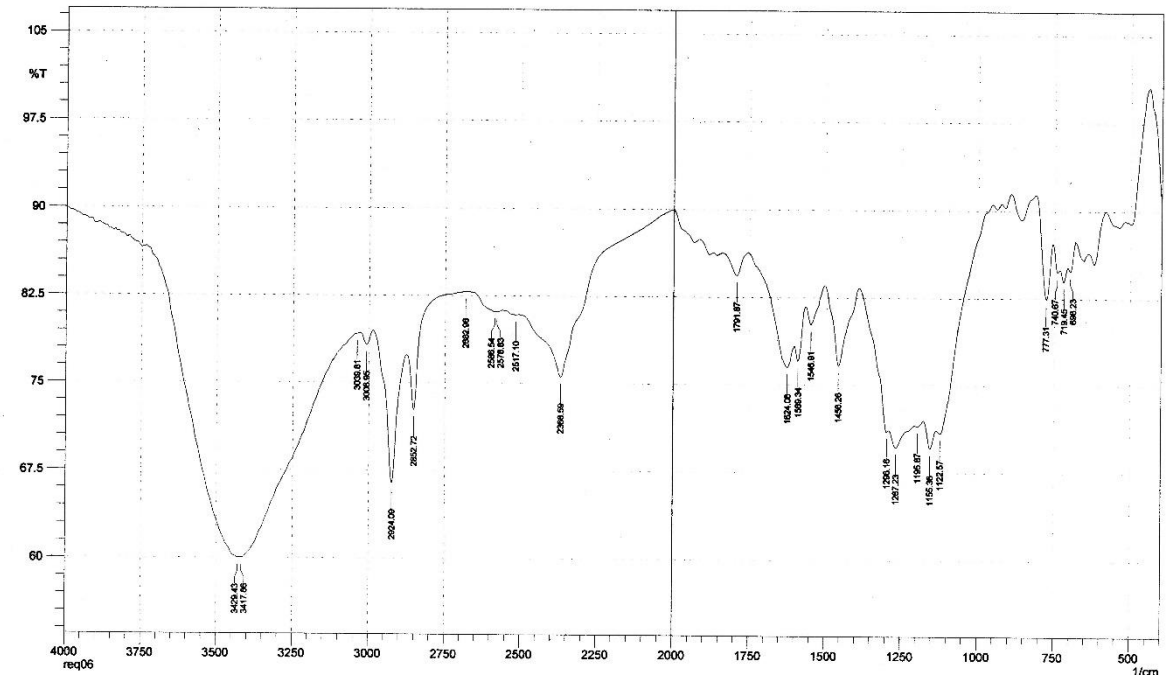


Figura IV.17 FTIR dos nitrocompostos derivados do cardanol bruto **(1)**.

IV.5 **Caracterização do nitrocomposto derivado do cardanol hidrogenado (2a).**

Os produtos nitrogenados derivados do cardanol hidrogenado foram caracterizados por RMN-^{1}H (figura IV.18) contendo como solvente $CDCl_3$, onde foi observada a presença de uma mistura de isômeros dos compostos nitrados. O espectro de RMN-^{1}H dos nitrocompostos derivados do cardanol bruto foi caracterizado pela presença de um tripleto a 0,87 ppm referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila, e um multipleto, entre 1,2 e 1,4 ppm, referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral. Entre 1,5 e 1,7 ppm sinal referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos alílicos da cadeia alifática; em 2,55 ppm um sinal referente aos prótons benzílicos ligados ao anel aromático; em torno 4,7 ppm um sinal largo referente ao deslocamento químico da hidroxila fenólica.

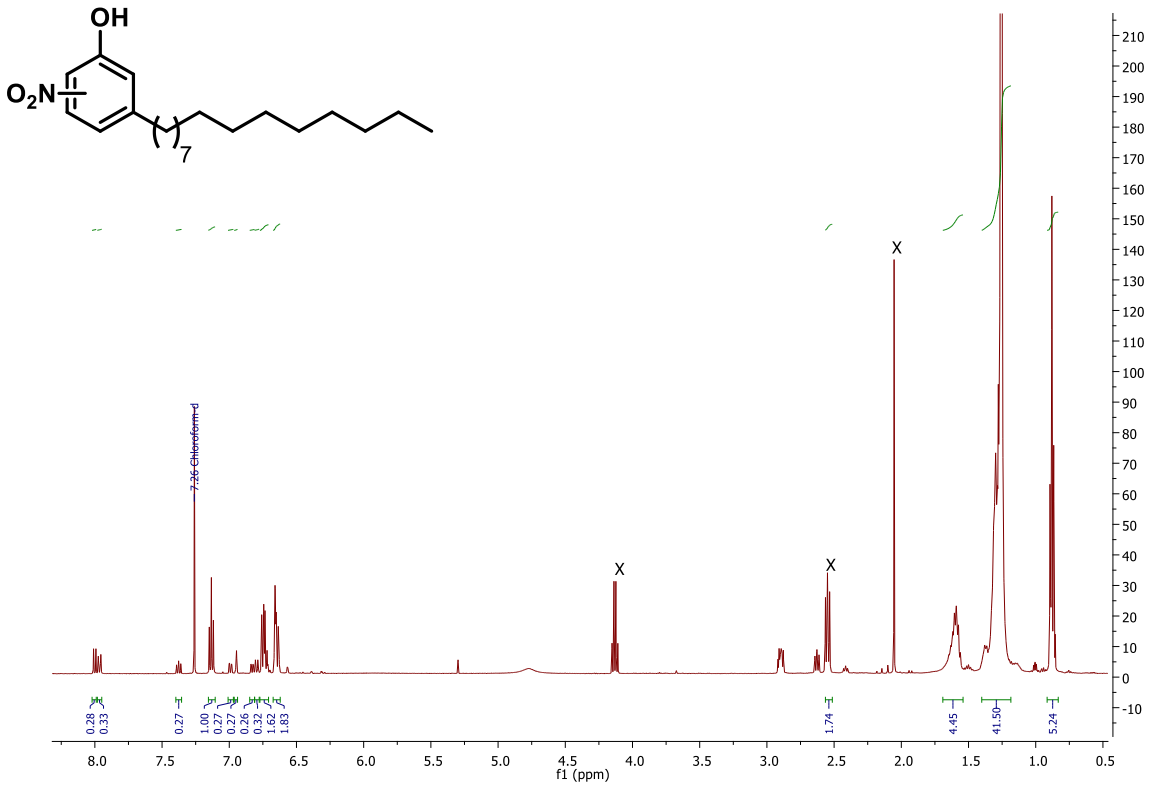
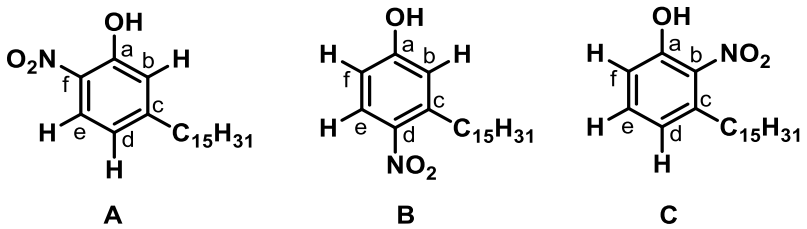


Figura IV.18 Espectro de RMN-^{1}H do nitrocomposto derivado com cardanol hidrogenado (**2a).**



Para nossa reação o nitrocomposto *orto* A pode ser observado como um sinal duplo em 8,0 ppm relacionado ao hidrogênio mais desblindado *H-e*, na região em 6,94 ppm sinal do hidrogênio *H-d* e em 6,79 ppm sinais referentes ao hidrogênio *H-b. no* nitro composto B, se identificou um sinal duplo em 7,96 ppm proporcional ao hidrogênio *B-e,* multipletos entre 6,70 e 6,77 ppm relacionados aos hidrogênio *H-b* e *H-j.* Sendo o de menos probabilidade pelo seu impedimento estéreo o nitro composto C, possui um tripleto em 7,37 ppm relativo ao

Hidrogênio *H-e,* um dupleto em 6,99 ppm e 6,83 ppm relacionado aos hidrogênios *H-d* e *H-f* respectivamente. Os sinais referentes a 7,13 (t, J=7,7), 6,66 e 6,63 ppm são sinais do referentes ao cardanol, figura IV.19.

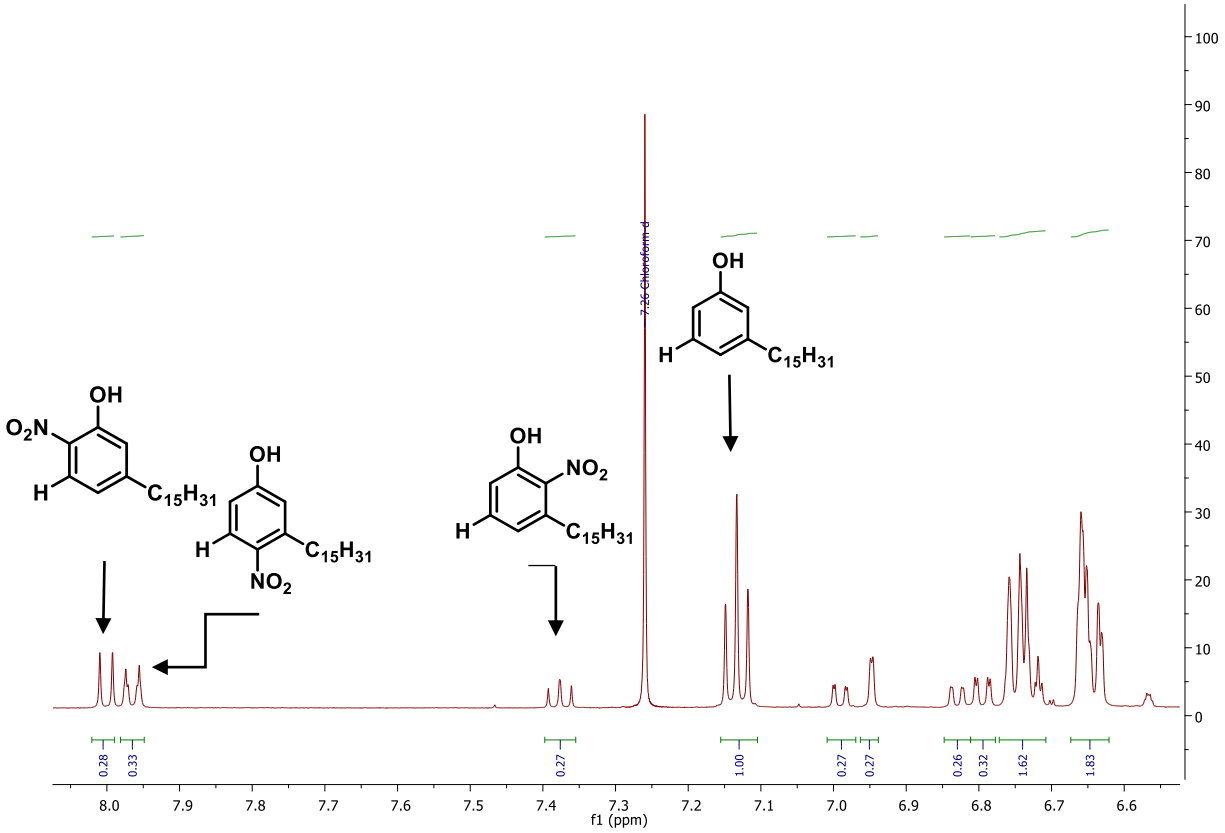


Figura IV.19 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos dos nitrocompostos derivados do cardanol hidrogenado **(2a)**.

A análise do espectro de FTIR (figura IV.20) do nitro composto derivado do cardanol hidrogenado **(2a)** permitiu a identificação da banda larga, característica de deformação axial O-H de fenóis em torno de 3442 cm^{-1} e de um sinais em 2922 e 2852 cm^{-1}, atribuídas as deformações axiais das ligações C-H de carbonos sp^3. Os picos em 1560 e 1350 cm^{-1} não foram observados no espectro, por serem uma mistura de compostos de diferente isômeros. Mas foram observados sinais em 1543 e 1298 cm^{-1} como sinais mais próximos.

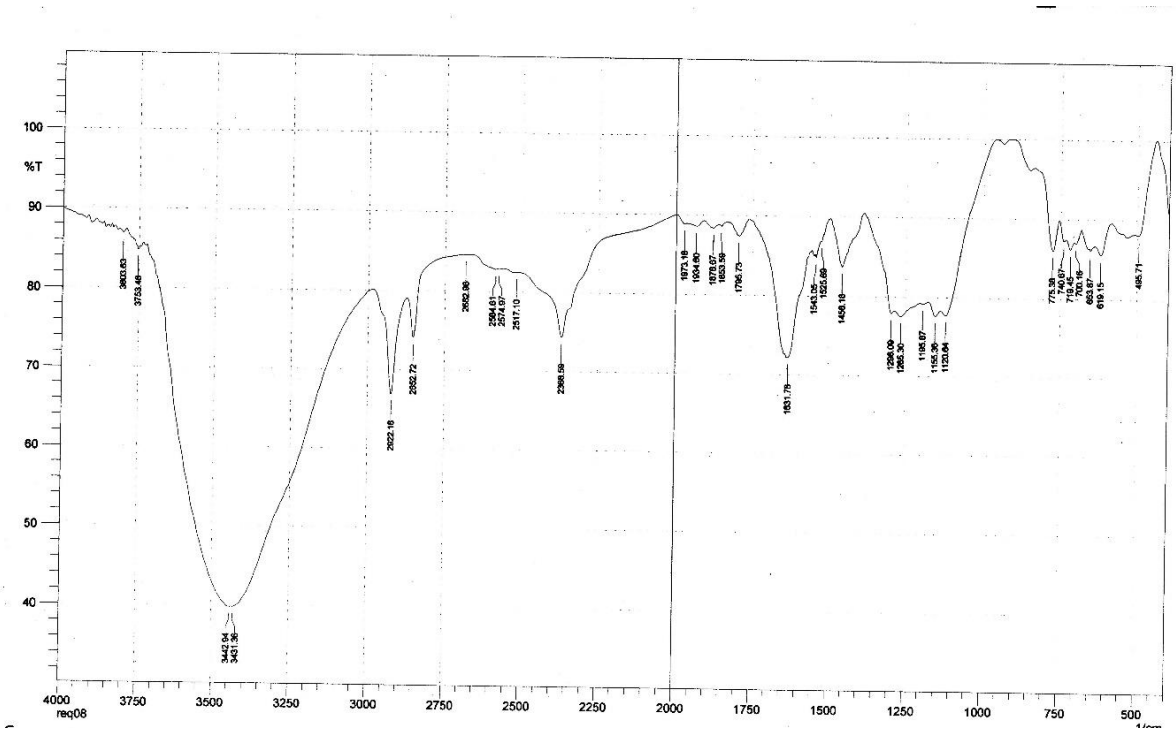


Figura IV.20. FTIR dos nitro compostos derivados do cardanol hidrogenado **(2a)**.

Para o processo de nitração do cardanol técnico **(2b),** foi utilizado o mesmo protocolo do anterior, também obtendo bons rendimentos.

IV.6 **Caracterização do nitrocomposto derivado do cardanol técnico (2b).**

O espectro de RMN-^{1}H (figura IV.21) dos nitrocompostos derivados do cardanol técnico **(2b)** tenso como solvente $CDCl_3$, foi caracterizado pela presença de um tripleto a 0,88 ppm referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila, e um multipleto, entre 1,2 e 1,4 ppm, referente aos hidrogênios

alifáticos da cadeia lateral. Entre 1,5 e 1,65 ppm sinal referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos alílicos da cadeia alifática; em 2,55 ppm um sinal referente aos prótons benzílicos ligados ao anel aromático; em torno 4,7 ppm um sinal largo referente ao deslocamento químico da hidroxila fenólica.

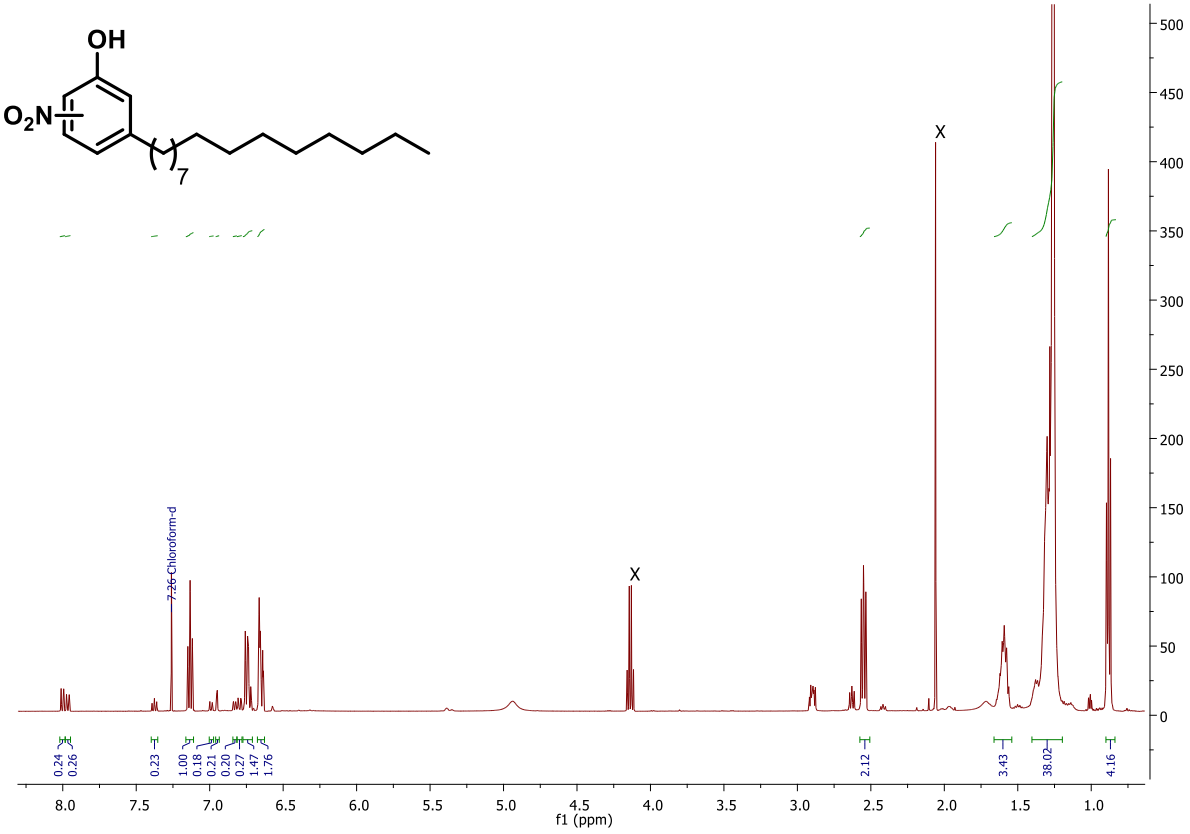
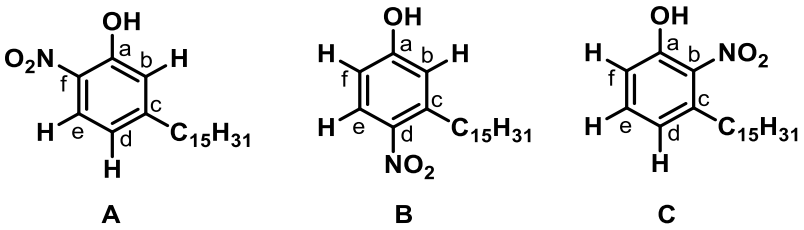


Figura IV.21 Espectro de RMN-^{1}H dos nitrocompostos derivados com cardanol técnico **(2b)**.



Para nossa reação o nitrocomposto *orto* A pode ser observado como um sinal duplo em 8,0 ppm relacionado ao hidrogênio mais desblindado *H-e*, na região em 6,94 ppm sinal do hidrogênio *H-d* e em 6,79 ppm sinais referentes ao

hidrogênio *H-b. No* nitrocomposto B, se identificou um sinal duplo em 7,96 ppm proporcional ao hidrogênio *B-e,* multipletos entre 6,70 e 6,77 ppm relacionados aos hidrogênio *H-b* e *H-j.* Sendo o de menos probabilidade pelo seu impedimento estéreo o nitro composto C, possui um tripleto em 7,37 ppm relativo ao Hidrogênio *H-e,* um dupleto em 6,99 ppm e 6,83 ppm relacionado aos hidrogênios *H-d* e *H-f* respectivamente. Os sinais referentes a 7,12 (t, J=7,7), 6,68 e 6,62 ppm são sinais referentes ao cardanol, figura IV.22.

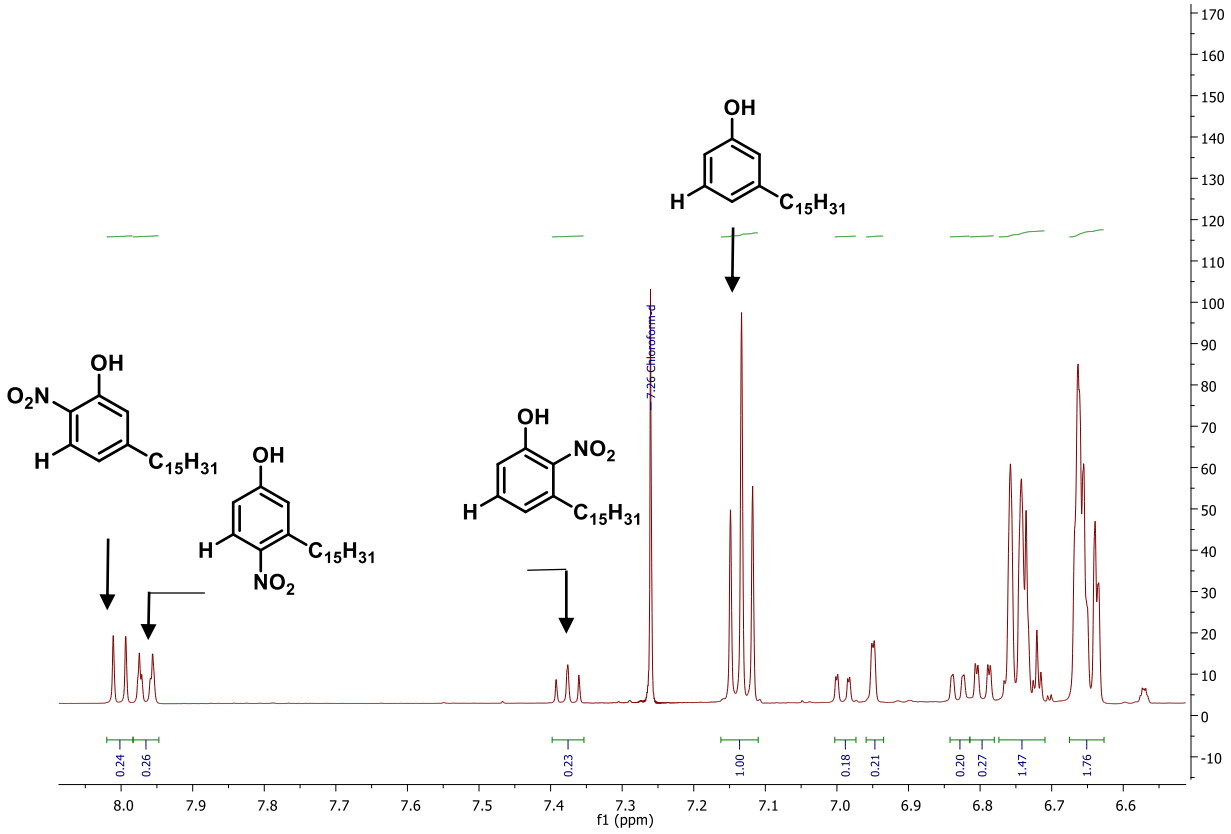


Figura IV.22 Espectro de RMN-^{1}H na região dos aromáticos dos nitrocompostos derivados do cardanol técnico **(2b)**.

O espectro de FTIR (figura IV.23) do nitro composto derivado do cardanol técnico **(2b)**, permitiu a identificação da banda larga, característica de deformação axial O-H de fenóis em 3429 cm^{-1} e de sinais em 2924 e 2852 cm^{-1}, atribuído as deformações axiais das ligações C-H de carbonos sp^3. Os picos em 1560 e 1350 cm^{-1} não foram observados no espectro, por ser uma mistura de

compostos de diferentes isômeros. Mas foram observados sinais em 1543 e 1296 cm^{-1} como sinais mais próximos.

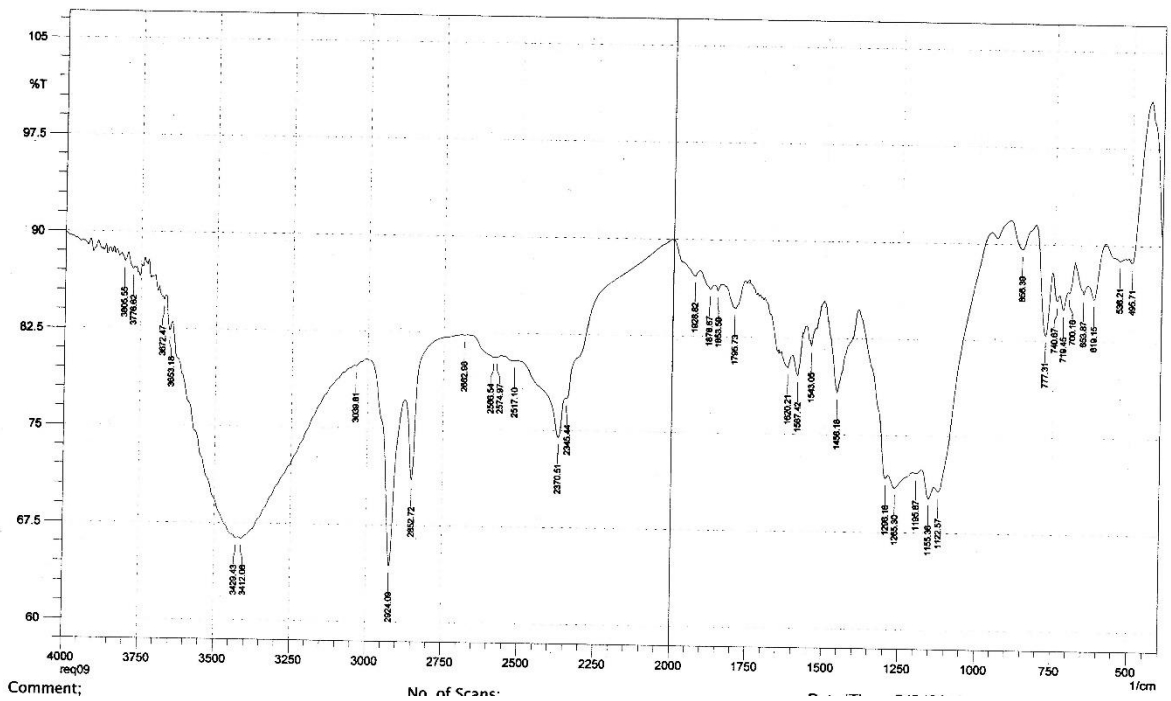


Figura IV.23 FTIR dos nitro compostos derivados do cardanol técnico **(2b)**.

SULFONAÇÃO DO CARDANOL

Na literatura há poucos trabalhos que descrevem o processo de sulfonação aplicado ao cardanol sob condições brandas, sem aquecimento e, baseado no emprego do Oleum. Em 2009 Peungjitton e colaboradores descreveram o processo de sulfonação do cardanol bruto oriundo do mercado local Tailandês, utilizando Oleum 20% obtendo um rendimento de 86,47 %.

Recentemente Mmongoyo e colaboradores, empregaram o dobro do Oleum descrito por Peungjitton em seu trabalho, utilizou condições semelhantes e obtiveram 96,1% de rendimento.

Neste trabalho empregamos o oleum 20% ou ácido sulfúrico fumegante buscando condições mais brandas com o objetivo de minimizar reações colaterais associado ao aumento da temperatura e do tempo de reação.

IV.7 Caracterização do composto sulfonado derivado do cardanol bruto (1).

A comparação dos espectros de RMN-H[1] do cardanol bruto **(1)** (figura IV.24) e do produto sulfonado mostrou o consumo das ligações duplas e o surgimento de sinais na região de aromáticos relativos a sulfonação, figura IV.25.

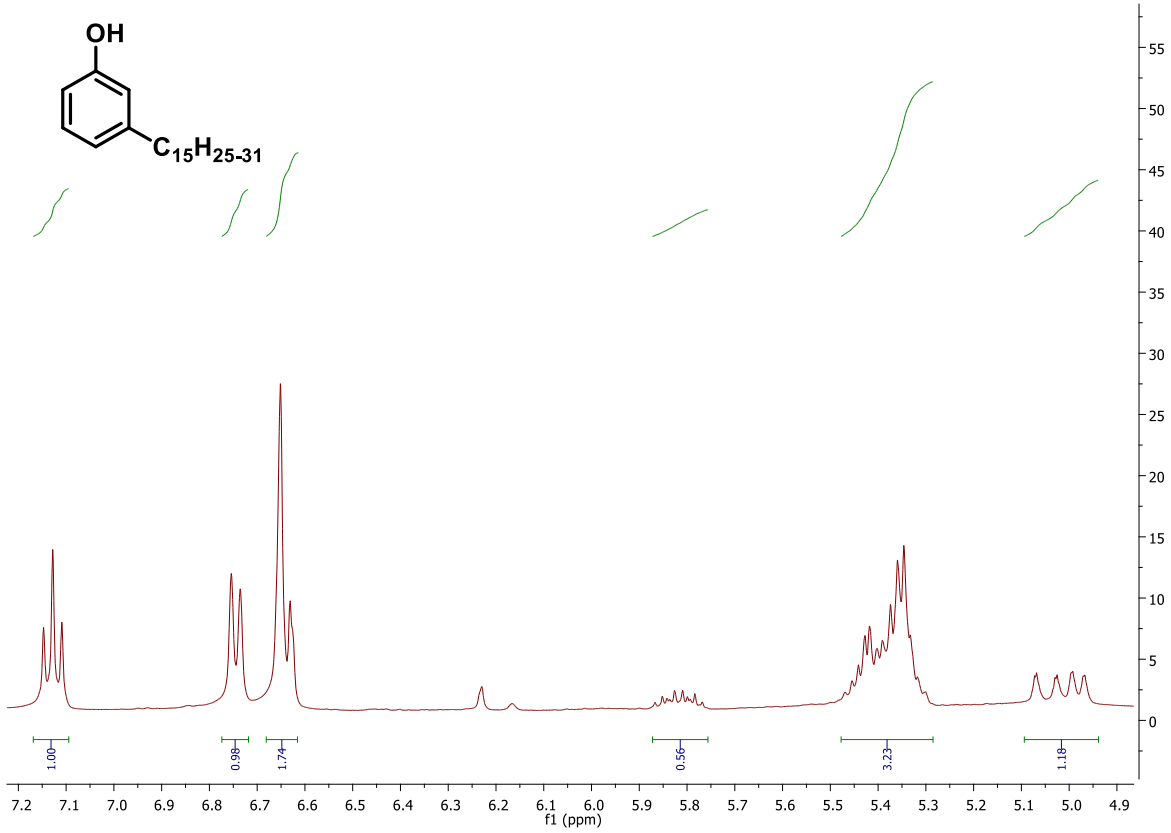


Figura IV.24 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos e olefinas do cardanol bruto **(1)**.

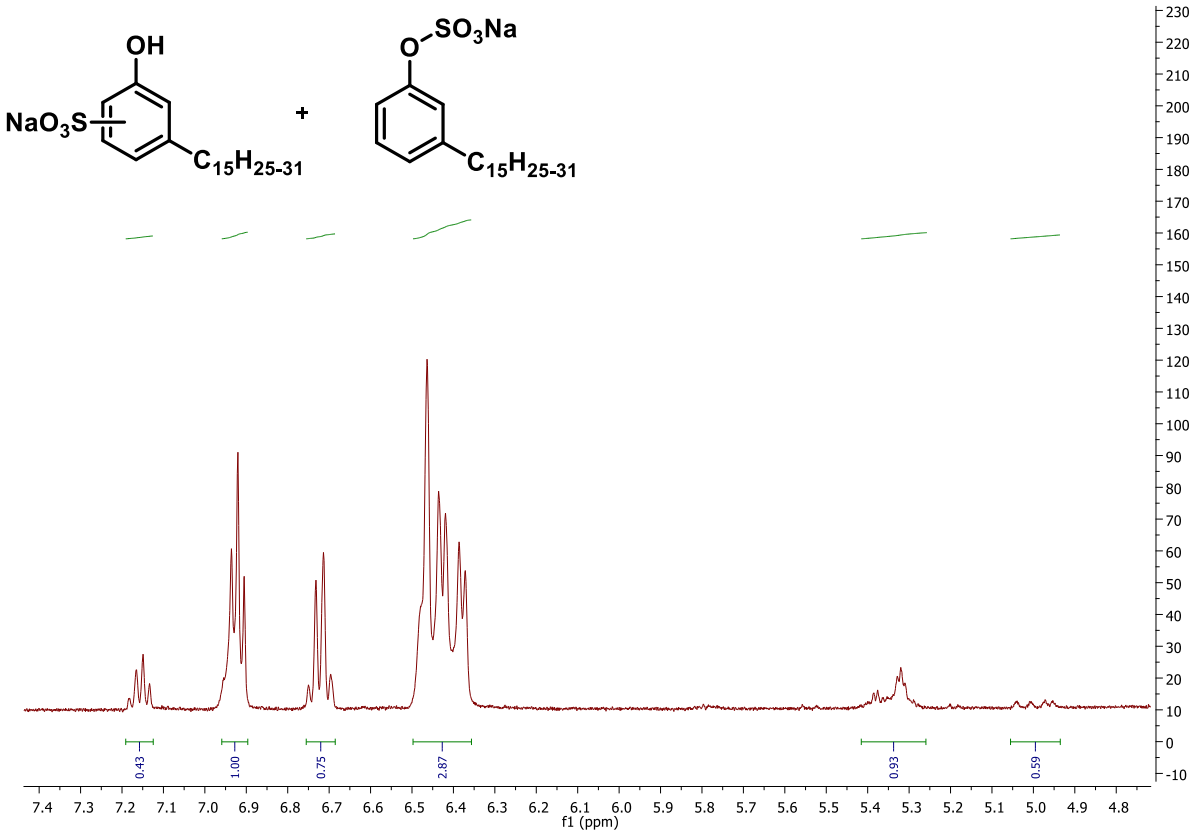


Figura IV.25 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos e olefinas do cardanol bruto sulfonado.

Analisando o produto sulfonado derivado do cardanol bruto **(1)** (figura IV.26) observa-se o consumo das ligações duplas em 5,35 e 4.97 ppm o desaparecimento dos sinais em 2,0 ppm referente aos hidrogênios alilicos e 2,8 ppm referente aos hidrogênios bis-alilicos.

Na região dos aromáticos pode-se observar uma mistura de sinais referentes aos hidrogênios do fenol, neste espectro é possível observar uma provável mistura de produtos sulfonados e sulfatados. Isso é possível pois o eletrófilo ataca primeiramente a hidroxila do fenol e posteriormente é migrado para o anel aromático. Um fator crucial é a temperatura da reação que direciona o ataque.

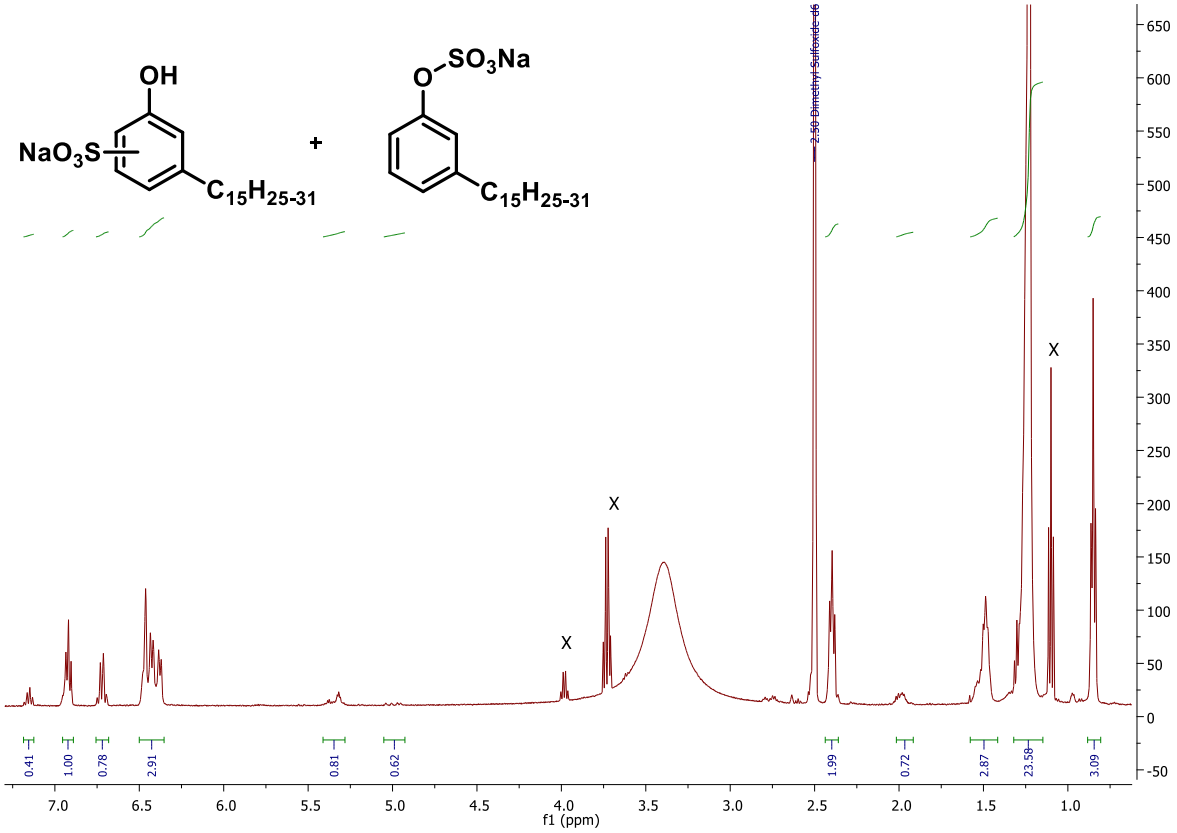


Figura IV.26 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfonado derivado do cardanol bruto **(1)**.

A análise do espectro de FTIR (figura IV.27) do cardanol sulfonado bruto permitiu a identificação de uma banda larga, característica de deformação axial O-H em 3450 cm^{-1} e bandas em 2924 e 2853 cm^{-1}, atribuídas a deformação axial de ligações C-H de carbonos sp^3, bandas relativas já deformação axial C=C do anel aromático em 1457 cm^{-1}. Foi observado um sinal em 1624 cm^{-1} atribuído a olefinas não conjugadas e em 1117 cm^{-1} foi observada a deformação axial de ligação C-O do grupo fenol e o sinal relativo à deformação S=O entre 1128 e 1037 cm^{-1}.

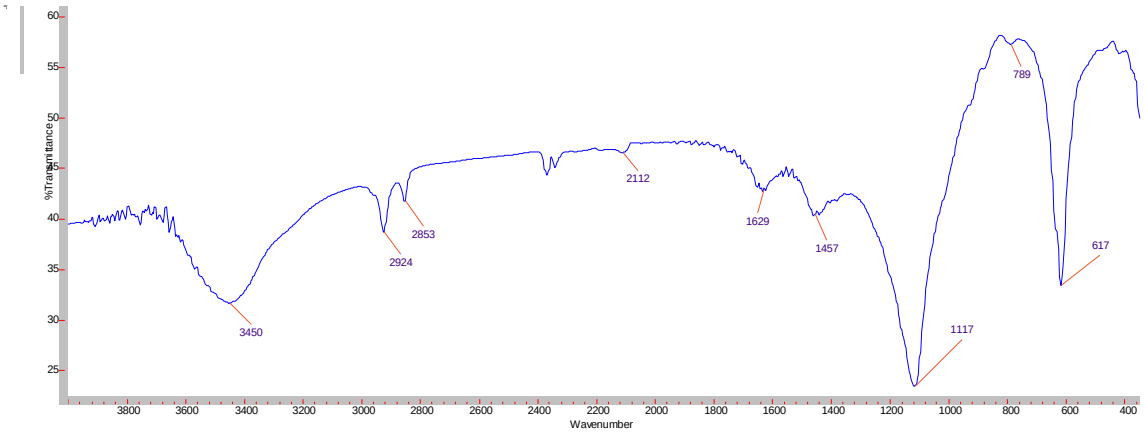


Figura IV.27 FTIR do cardanol sulfonado derivado do cardanol bruto.

Face aos problemas envolvendo a reatividade das insaturações, para este estudo foi utilizado apenas o cardanol técnico **(2b)** e cardanol hidrogenado **(2a)** sintetizado.

O processo de sulfonação do cardanol hidrogenado **(2)** foi iniciado utilizando a mesma metodologia descrita por Mmongoyo, et al (2012).

IV.8 Caracterização do composto sulfonado derivado do cardanol hidrogenado (2a).

O material foi caracterizado por RMN-H^1, usando como solvente DMSO. A baixa solubilidade do material demandou cuidados especiais para sua análise. O sólido foi deixado na presença do solvente por longos períodos (2 – 4 horas) até sua total dissolução.

No espectro de RMN-H^1 obtido (figura IV.28) foi observado um tripleto em 0,85 ppm referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila, entre 1,20 e 1,30 ppm referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral. Em 1,51 ppm um multipleto referentes aos hidrogênios homobenzílico e em 2,45 ppm um sinal referente aos prótons benzílicos ligados ao anel aromático. Os sinais relativos

ao anel aromático, hidrogênio em meta, sinal triplo (7,02 ppm; *J*= 7,8 Hz) e um sinal múltiplo entre 6,51 – 6,57 ppm.

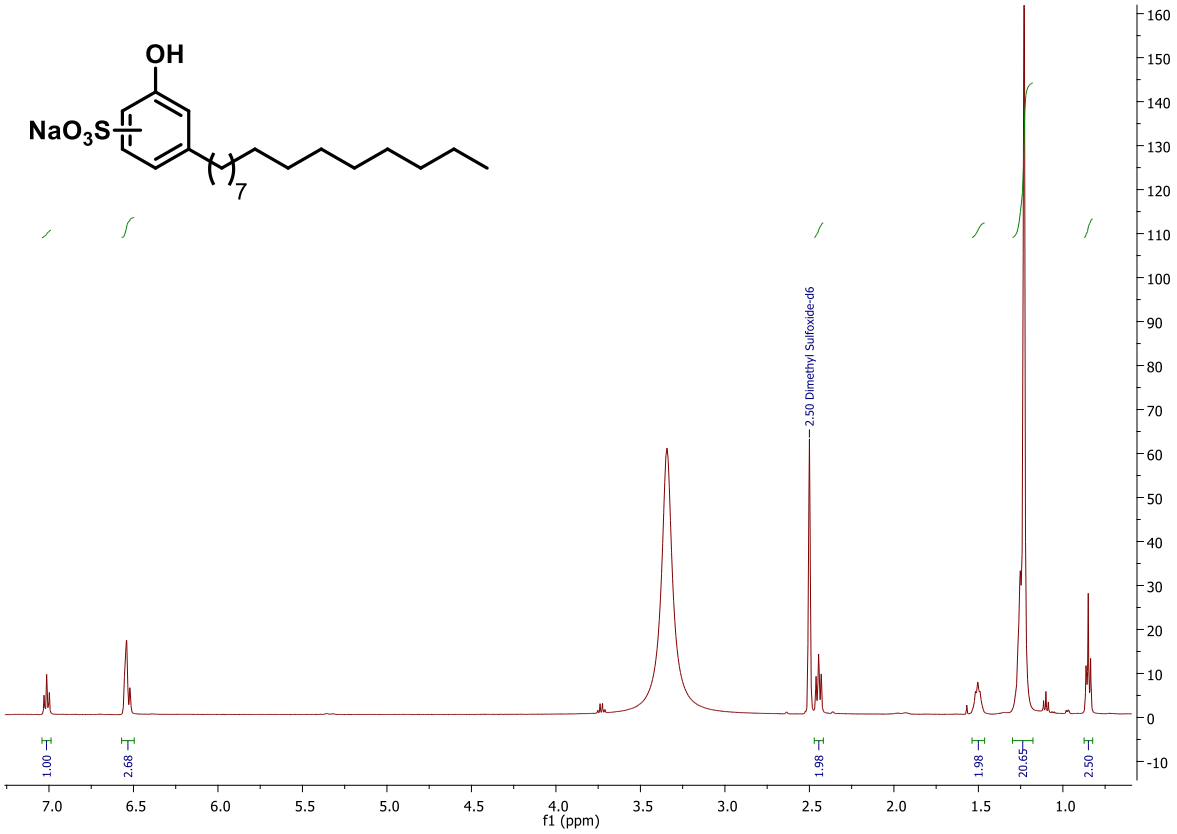


Figura IV.28 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfonado derivado do cardanol hidrogenado **(2a)**.

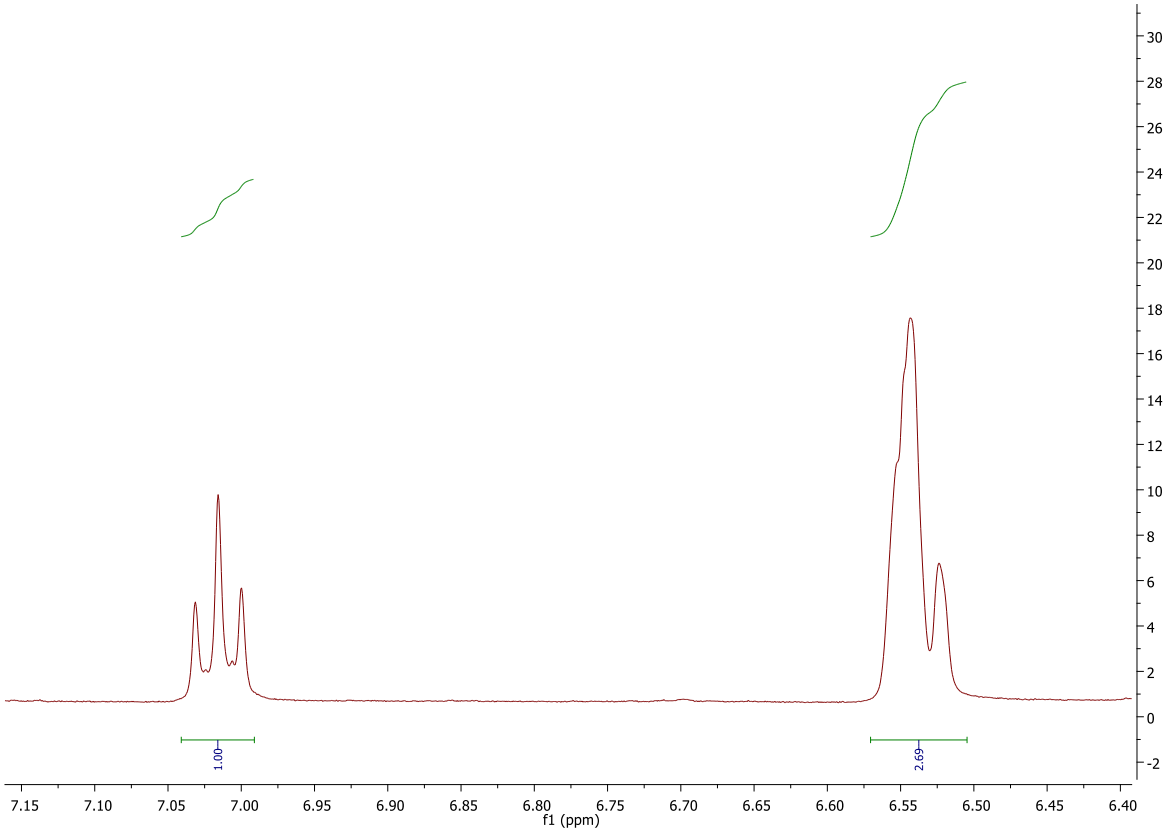


Figura IV.29. Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos do cardanol hidrogenado sulfonado.

A análise do espectro de FTIR (figura IV.30) do cardanol sulfonado hidrogenado permitiu a identificação de uma banda larga, característica de deformação axial O-H em 3450 cm^{-1} e bandas em 2921 e 2852 cm^{-1}, atribuídas a deformação axial de ligações C-H de carbonos sp^3, bandas relativas à deformação axial C=C do anel aromático em 1461 cm^{-1}. Em 1108 cm^{-1} foi observada a deformação axial de ligação C-O do grupo fenol e o sinal relativo à deformação S=O entre 1128 e 1037 cm^{-1}.

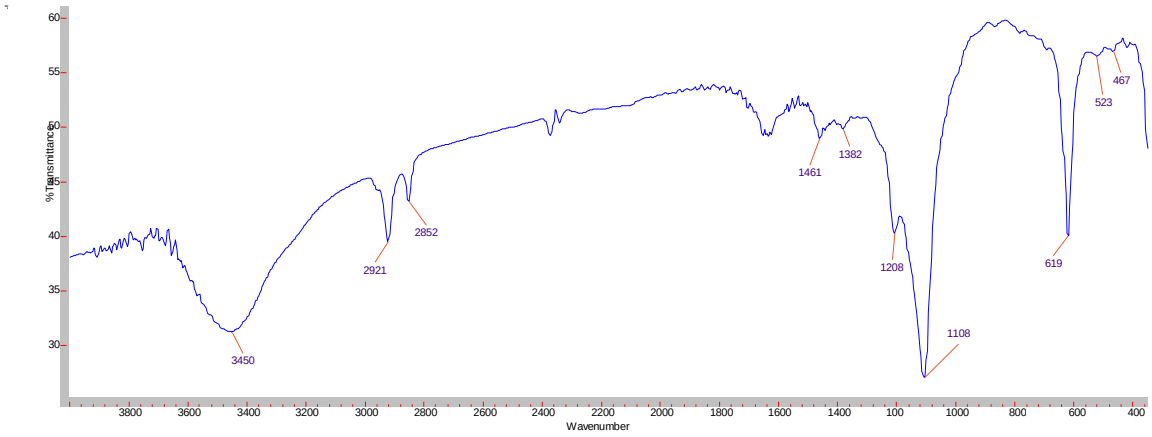


Figura IV.30 FTIR do cardanol sulfonado derivado do cardanol hidrogenado **(2a)**.

Para o cardanol técnico **(2b)**, o processo de sulfonação iniciou-se com a mesma metodologia descrita por Mmongoyo, et al (2012) já relatada anteriormente nessa dissertação.

IV.9 **Caracterização do composto sulfonado derivado do cardanol técnico (2b).**

No espectro de RMN-^{1}H obtido (figura IV.31) foi observado um tripleto em 0,85 ppm referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila, entre 1,15 e 1,35 ppm um sinal referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral. Em 1,54 ppm um multipleto referentes aos hidrogênios melitenico ligados ao carbono benzílico, e em 2,5 ppm um sinal referente aos prótons benzílicos ligados ao anel aromático. Em 4,7 ppm sinal referente ao deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila. Os sinais relativos ao anel aromático, hidrogênio em meta, um tripleto (7,17 ppm; *J*= 7,9 Hz) e um sinal entre múltiplo entre 6,70 – 6,80 ppm.

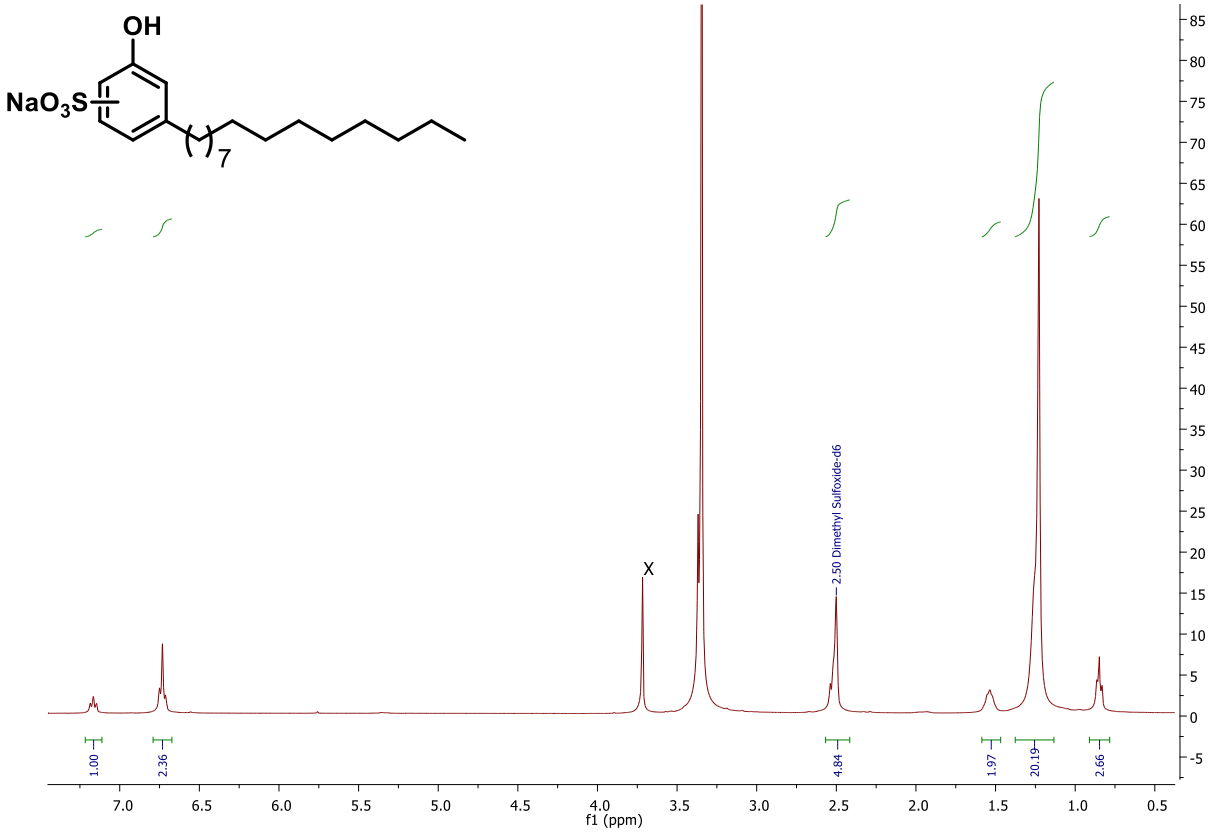


Figura IV.31 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfonado derivado do cardanol técnico **(2b)**.

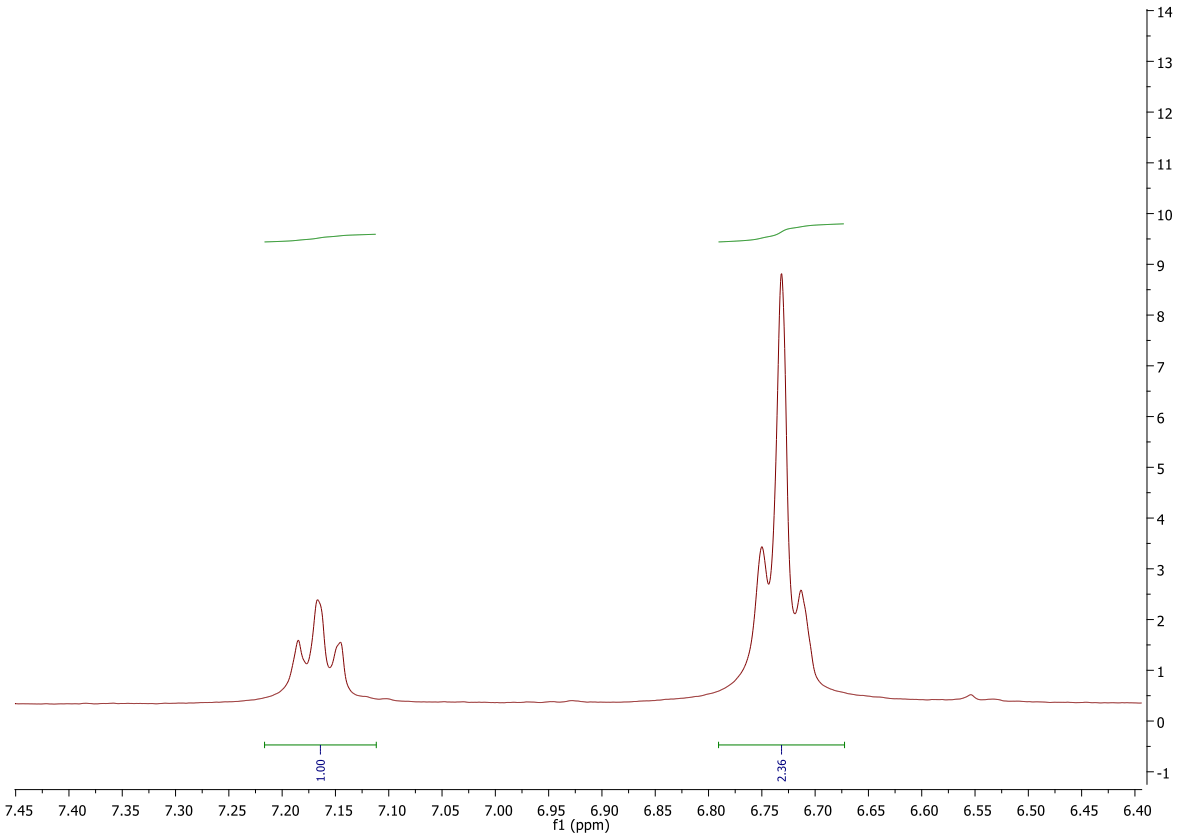


Figura IV.32 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos e do cardanol técnico sulfonado.

A análise do espectro de FTIR (figura IV.33) do cardanol técnico sulfonado permitiu a identificação de uma banda larga, característica de deformação axial O-H em 3485 cm^{-1} e bandas em 2925 e 2854 cm^{-1}, atribuídas à deformação axial de ligações C-H de carbonos sp^3, bandas relativas à deformação axial C=C do anel aromático em 1600 cm^{-1}. Em 1137 cm^{-1} foi observada a deformação axial de ligação C-O do grupo fenol e o sinal relativo à deformação S=O em 1014 cm^{-1}.

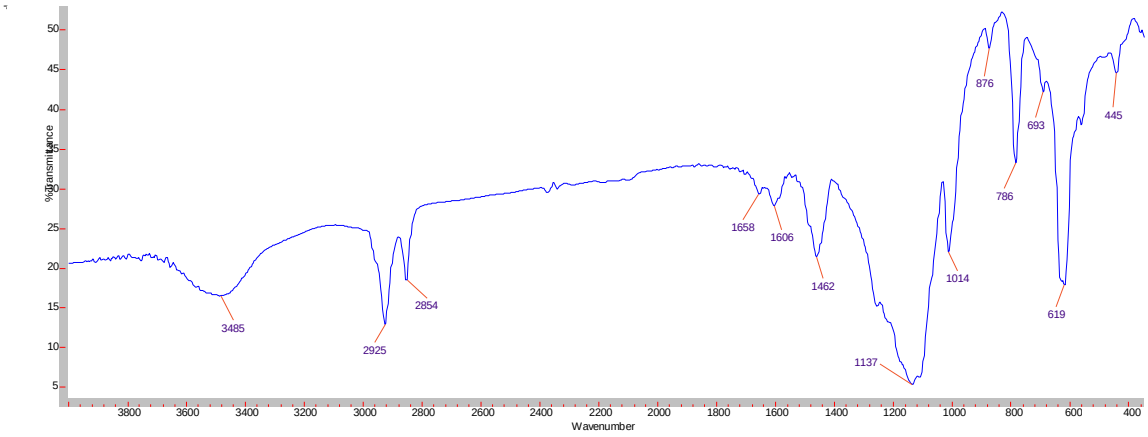


Figura IV.33 FTIR do cardanol sulfonado derivado do cardanol técnico **(2b).**

Utilizando o protocolo descrito por Peungjitton e colaboradores (2009), nesta dissertação, não foi possível reproduzir os resultados descritos pelo autor. No artigo foi relatado a reação de sulfonação do cardanol bruto **1** dando origem ao composto sulfonado onde o grupo (-SO_3Na) se localiza em posição *para* com 86% de rendimento.

Foi observado em meus experimentos a reação de sulfatação do cardanol, caracterizada por RMN-^{1}H e FTIR

Neste primeiro experimento não foi possível observar o produto de sulfatação do cardanol bruto **1**. Por ser pastoso o produto possuiu baixa solubilidade em DMSO, dificultando a análise de RMN-^{1}H e FTIR.

O processo de sulfatação do cardanol hidrogenado **(2a)** foi iniciado utilizando a mesma metodologia descrita por Peungjitton, et al (2009) explicita nesse trabalho.

IV.10 Caracterização do composto sulfatado derivado do cardanol hidrogenado (2a).

No espectro de RMN-H^1 obtido (figura IV.34) foi observado um tripleto em 0,82 ppm referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila, entre 1,15

e 1,30 ppm sinal referente aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral. Em 1,44 ppm um muiltipleto referentes aos hidrogênios homobenzílicos e em 2,34 ppm um sinal referente aos prótons benzílico ligados ao anel aromático. Os sinais relativos ao anel aromático, hidrogênio em meta, um tripleto (6,89 ppm; *J*= 7,7 Hz) um simpleto em 6,55 ppm e dupletos em 6,46 e 6,30 ppm.

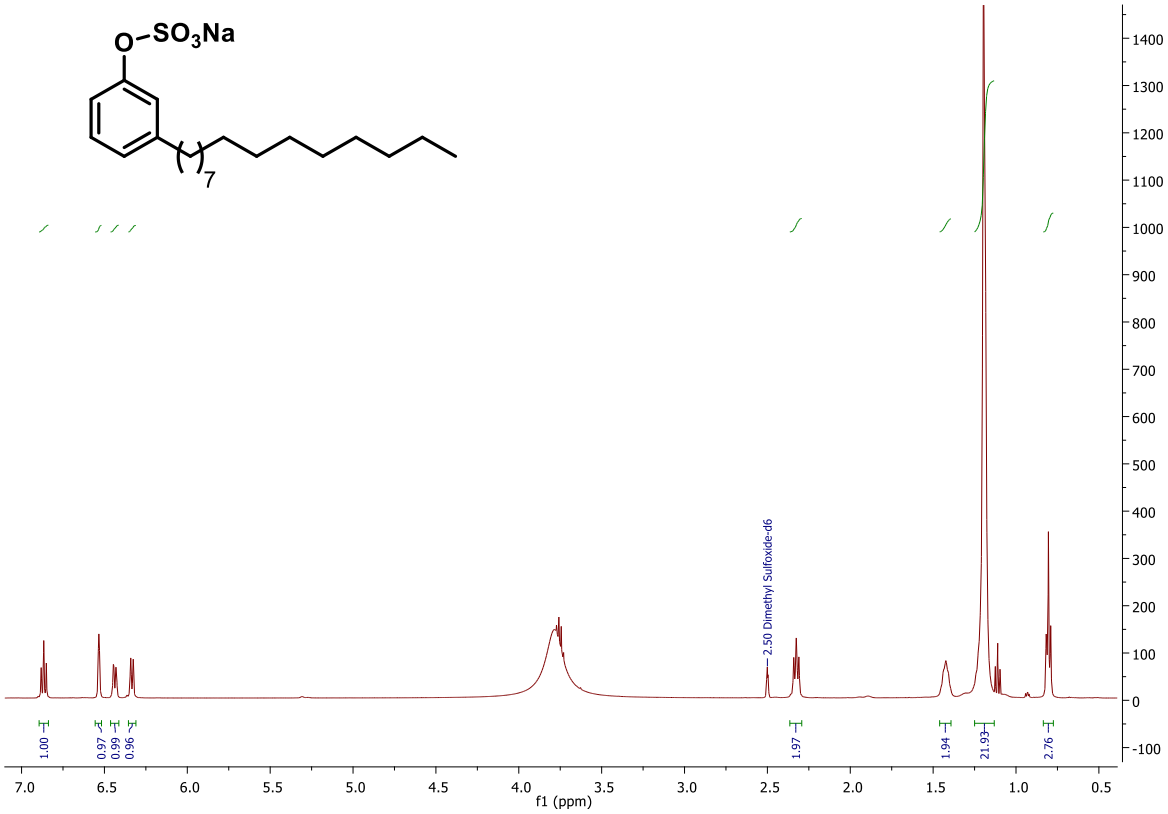


Figura IV.34 Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfatado derivado do cardanol hidrogenado **(2a)**.

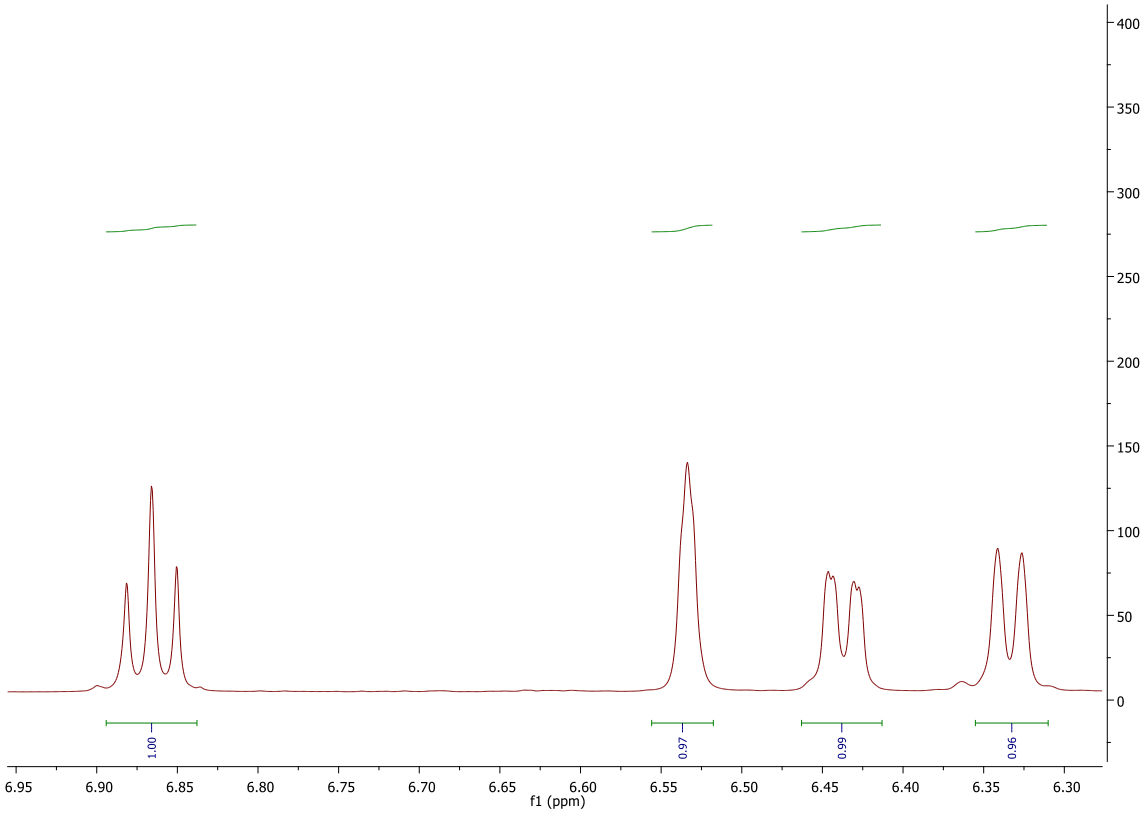


Figura IV.35 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos do cardanol sulfatado derivado do cardanol hidrogenado **(2a)**.

A análise do espectro de FTIR (figura IV.36) do cardanol sulfatado técnico permitiu a identificação do sinal de deformação axial O-H em 3426 cm^{-1} e bandas em 2920 e 2850 cm^{-1}, atribuídas à deformação axial de ligações C-H de carbonos sp^3, bandas relativas à deformação axial C=C do anel aromático em 1592 e 1464 cm^{-1}. Em 1155 cm^{-1} foi observada a deformação axial de ligação C-O do grupo fenol e o sinal relativo à deformação S=O em 1014 cm^{-1}.

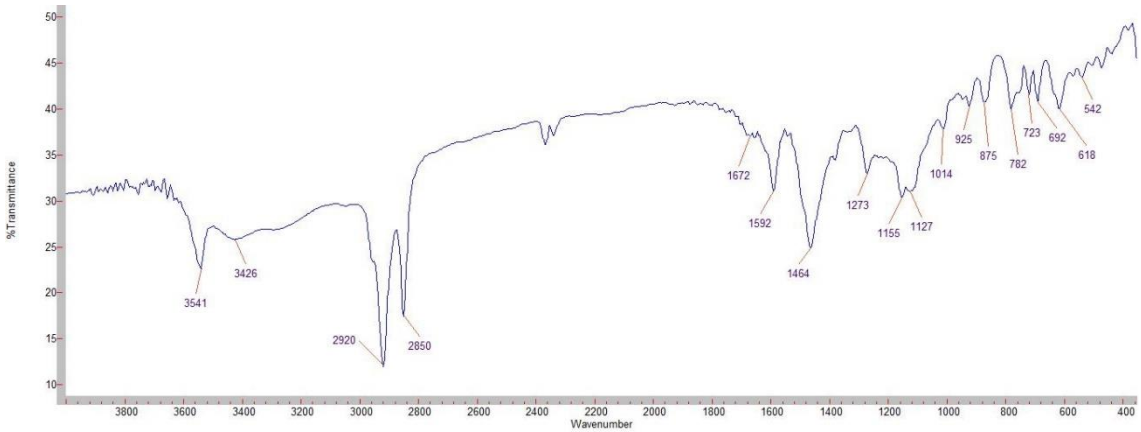


Figura IV.36 FTIR do cardanol sulfatação derivado do cardanol hidrogenado **(2a)**.

O processo de sulfatação do cardanol técnico **(2b)** foi iniciado utilizando a mesma metodologia descrita por Peungjitton, et al (2009) anteriormente relatada nessa dissertação.

IV.11 Caracterização do composto sulfatado derivado do cardanol técnico (2b).

No espectro de RMN-^{1}H (figura IV.37) os grupos metila, apareceu entre 1,15 e 1,30 ppm, cujo sinal refere-se aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral. Em 1,48 ppm um multipleto referentes aos hidrogênios homobenzílico, em 2,38 ppm um sinal referente aos prótons benzílico ligados ao anel aromático. Os sinais relativos ao anel aromático, hidrogênio em meta, um tripleto (6,90 ppm; *J*= 7,6 Hz) e um singleto em 6,46 ppm e dupletos em 6,41 e 6,34 ppm.

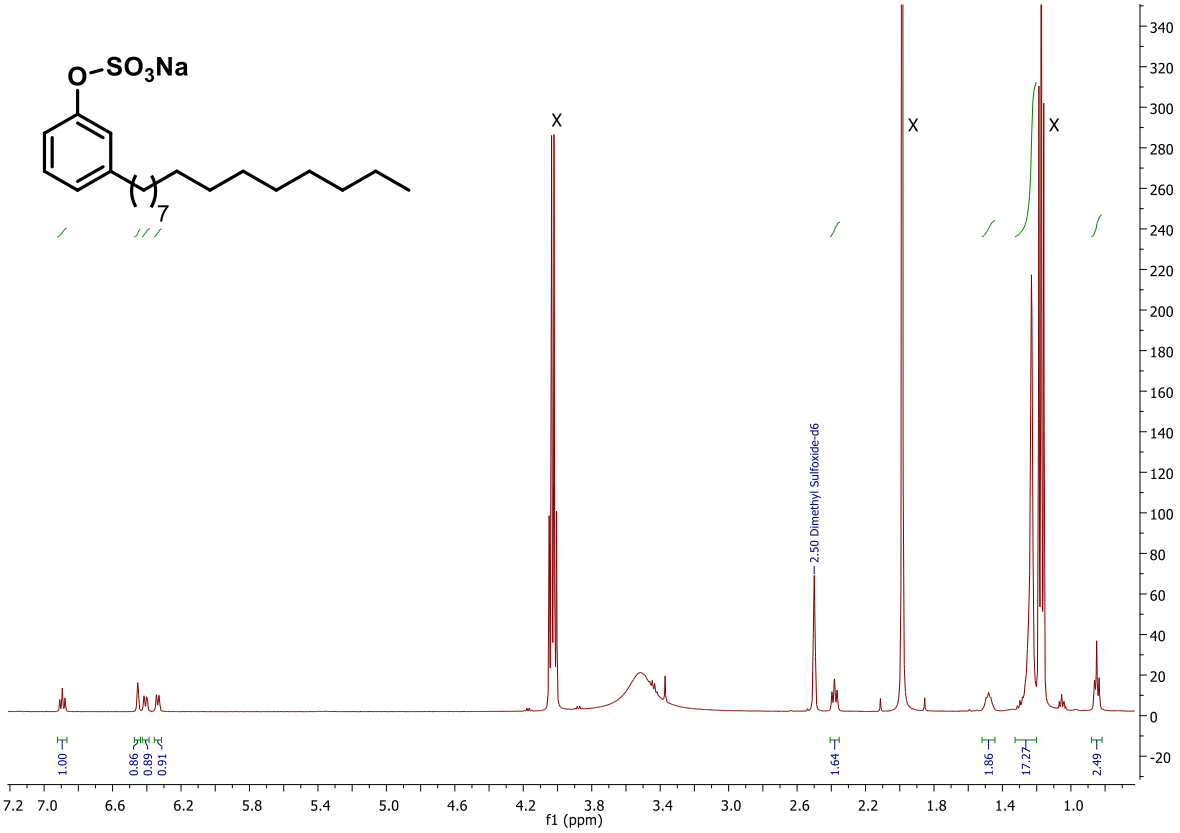


Figura IV.37. Espectro de RMN-^{1}H do cardanol sulfatado derivado do cardanol técnico **(2b)**.

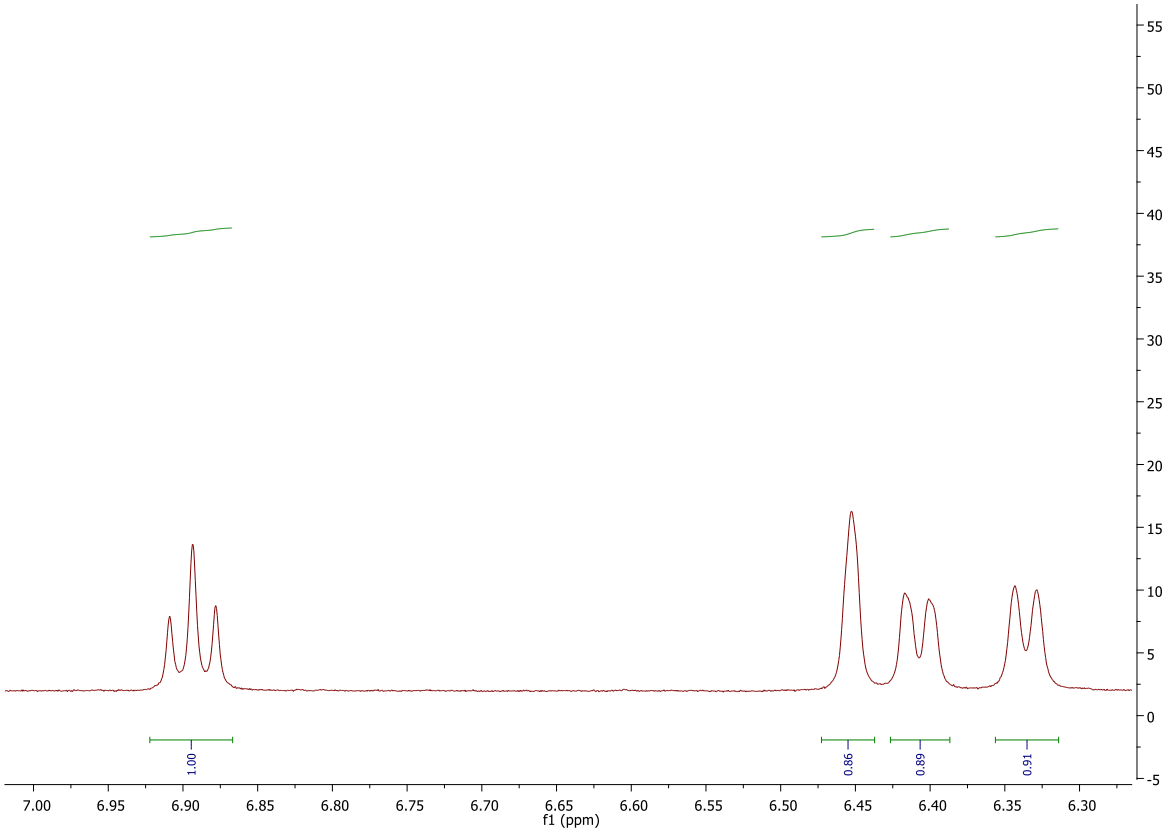


Figura IV.38 Espectro de RMN-^{1}H da região dos aromáticos do cardanol sulfatado derivado do cardanol técnico **(2b)**.

A análise do espectro de FTIR (figura IV.39) do cardanol sulfatado técnico permitiu a identificação de uma pequena banda larga, característica de deformação axial O-H em 3485 cm^{-1} e bandas em 2919 e 2850 cm^{-1}, atribuídas à deformação axial de ligações C-H de carbonos sp^{3}, bandas relativas à deformação axial C=C do anel aromático em 1467 cm^{-1}. Em 1124 cm^{-1} foi observada a deformação axial de ligação C-O do grupo fenol e o sinal relativo à deformação S=O entre 1128 e 1037 cm^{-1}.

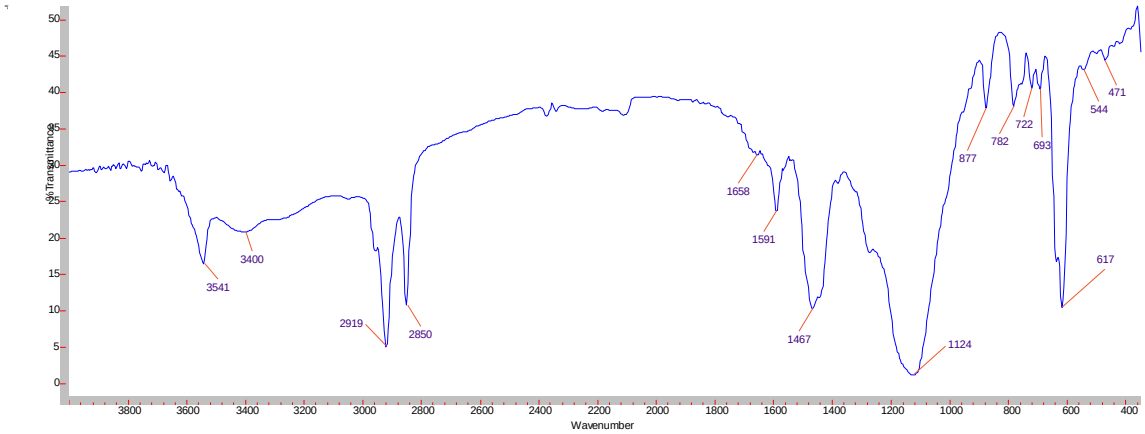


Figura IV.39 FTIR do cardanol sulfatação derivado do cardanol técnico **(2b)**.

Capítulo V

CONCLUSÕES

Através da espectroscopia de RMN-^{1}H foi possível caracterizar a presença de duas insaturações na cadeia alifática do cardanol bruto **(1)** oriundo do agronegócio do Ceará. A partir dos dados da análise por CG-EM verificou-se que o cardanol bruto **(1)** possui traço de 2-metilcardol em baixa porcentagem (<1%).

O processo de hidrogenação do cardanol bruto **(1)** utilizando o protocolo de Lomonaco e colaboradores (2009) funcionou com rendimento de 80%, valor que se aproxima do cardanol técnico **(2b)**, disponibilizado comercialmente pela Sigma-Aldrich. Tanto os resultados obtidos através de análises de RMN quanto aqueles obtido por análises de FTIR se mostraram compatíveis com a literatura. Os dados de CG-EM revelaram a presença de 2-metilcardol no produto.

O processo de nitração do cardanol (**1, 2a, 2b**) ocorreu em condições brandas com altos rendimentos e, a partir da análise de RMN-^{1}H, foi possível identificar a mistura de compostos, sob a forma de diferentes isômeros, exibindo a proporção de isômeros *orto, para* e *orto* de (1:1:1). Esta proporção foi encontrada também no trabalho de Attanasi e colaboradores em 2006, empregando o cardanol hidrogenado.

A pequena quantidade de 2-metilcardol presente no cardanol bruto **(1)** e cardanol hidrogenado **(2a)** não interferiram no processo de nitração. O produto derivado da nitração do cardanol hidrogenado e técnico foi comparado e caracterizado por meio de análises de RMN-^{1}H e FTIR, e mostrou-se de acordo com os dados encontrados na literatura.

As reações de sulfonação do cardanol não apresentaram bons rendimentos comparados com os dados extraídos da literatura.

Quando realizada uma busca no banco de dados da Capes foram encontrados poucos artigos sobre o tema.

Todas as tentativas de reprodução da reação de sulfonação descrita por Peungjitton (2009) não deram origem aos produtos da sulfonação e sim a sulfatação do cardanol, com pouca reprodutibilidade.

Utilizando a variante da metodologia de Peungjitton descrita por Mmongyo (2012) foi possível observar o produto da sulfonação do cardanol bruto. Observou-se, por meio da análise de RMN-^{1}H, que a reação não se mostrou seletiva ao anel aromático alterando também as ligações duplas da olefina.

Embora os processos de sulfonação e sulfatação do cardanol não tenham tido uma boa reprodutibilidade o processo de nitração apresentou bons resultados, foi possível perceber, nesse trabalho, que as impurezas representadas por 2-metilcardol não influenciaram na reatividade destas reações.

Capítulo VI

SUGESTÕES

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

Utilizar diferentes metodologias de sulfonação, variando a quantidade do reagente, tempo e temperatura de reações com o cardanol.

Estudar outros processos utilizando o cardanol de fontes variadas.

Comparar os processos de sulfonação e nitração utilizando o cardanol e o nonilfenol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEMOLLO, N.; FERRARA, F.; DELISE, M. et al, E. Nonylphenol and octylphenol in human breast milk. **Environment International**. 34: 984-987, 2008

ATTANASI, O. A.; BERRETTA, S.; FIANI, C. et al. Synthesis and reactions of nitro derivatives of hydrogenated cardanol. **Tetrahedron**, v. 62, n. 25, p. 6113-6120, 19, 2006.

AMORATI, R.; ATTANASI, O. A; FAVI, G. et al. Amphiphilic antioxidants from “cashew nut shell liquid” (CNSL) waste. **Organic & biomolecular chemistry**, v. 9, n. 5, p. 1352-5, 7, 2011.

AMORATI, R.; PEDULLI, G. F.; VALGIMIGLI, L. et al. Absolute rate constants for the reaction of peroxyl radicals with cardanol derivatives. **Journal of the Chemical Society**, Perkin Transactions 2, n. 11, p. 2142-2146, 2001.

BALACHANDRAN, V. S.; JADHAV, S. R.; VEMULA, P. K.; JOHN, G. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials. **Chemical Society reviews,** v. 42, n. 2, p. 427-38, 17, 2013.

CALAFAT, A.; KUKLENYIK, Z.; REIDY, J.; et al. Urinary concentration of Bisphenol A and 4-Nonylphenol in a human reference population. **Environmental Health Perspectives**. 113:391-395, 2008

CARDOLITE CORPORATION (Newark, NJ). Zhisheng Dai; Adarsh Dalal; Donald C. Lawson III; Jinbao He; **Cardanol Based Dimers and uses therefor**., US 8410237 B2, 2008

CARDOSO, S.; CARNEIRO, J. DE M. Nitração aromática: substituição eletrofílica ou reação com transferência de elétrons? **Quimica Nova**, v. 24, n. 3, p. 381-389, 2001.

Charles R. Dawson. **Nitro-hydrogenated cardanols and process for preparing same**. U.S. Patent 2502708, 1950

Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; **Organic Chemistry**, Oxford: New York, 2007;

CHEN, M.; CHANG, C.C.; SHEN, Y.J.; Hung, et al. Quantification of prenatal exposure and maternal-fetal transfer of nonylphenol. **Chemosphere**. 73: 5349-5245, 2008

Corrêa, A. G.; Zuin, V.G., Eds.; **Química Verde: Fundamentos e aplicações**, EdUFSCar; São Carlos, 2009, cap1.

CORREIA, S. J.; DAVID, Juceni P.; DAVID, Jorge M., Metabólitos secundários de espécies de Anacardiaceae. **Química Nova**, v. 29, 6,p. 1287-1300, 2006.

DANTAS, T. N.; DANTAS, M. S.; DANTAS NETO, A.; D'ORNELLAS, C.; QUEIROZ, L..Novel antioxidants from cashew nut shell liquid applied to gasoline stabilization. **Fuel**, v. 82, n. 12, p. 1465-1469, 2003.

Dewick, P. M. **Medicinal Natural Products A Biosynthetic Approach.** Second Edition, 2002 by John Wiley & Sons Ltd.

EPA. 2010. Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates Action Plan (http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/np-npe.html) Acessada em maio 2013

EPA. 2007. TSCA Section 21 Petition on Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates; Response to Citizens' Petition. Federal Register (72 FR 50954, September 5, 2007) (http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2007-09-05/pdf/E7-17542.pdf) Acessada em maio 2013

FARIAS, L. A.; FEDERAL, U.; PAULO, D. S. et al. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1089-1093, 2011.

FACANHA, M. A. R.; MAZZETTO, S.; CARIOCA, J. B.; DEBARROS, G. Evaluation of antioxidant properties of a phosphorated cardanol compound on mineral oils (NH10 and NH20). **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2416-2421, 2007.

FERREIRA, J.; TEIXEIRA, A.; ESTEVES, P. A polyether glycol derived from cashew nutshell as a kinetic inhibitor for methane hydrate formation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 1, p. 11-13, 2012.

FRANÇA, F.C.F. **Síntese e caracterização de surfactantes glicosídico a partir de amilose e alquilfenois extraídos do LCC.** Fortaleza/CE. 2007. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará.

FOLEY, P.; KERMANSHAHI POUR, A.; BEACH, E. S.; *et al.*Derivation and synthesis of renewable surfactants. **Chemical Society reviews**, v. 41, n. 4, p. 1499-518, 21, 2012.

IMAMURA, L. P. M.; BAPTISTELLA, L. H. B. Nitração do fenol, um método em escala semi-micro para disciplina prática de 4 horas. **Química Nova,** v. 23, n p. 5-7, 2000.

KATTIMUTTATHU I, S.; FOERST, G.; SCHUBERT, R.; *et al.* Synthesis and Micellization Properties of New Anionic Reactive Surfactants Based on Hydrogenated Cardanol. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 15, n. 2, p. 207-215, 22, 2012.

KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA, R.; VITHAYATHIL, P. J *et al.* Process for isolation of cardanol from technical cashew (Anacardium occidentale L.) Nut Shell lLiquid. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 50, n. 16, p. 4705-8, 31, 2002.

LENARDÃO, E. J.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, C. F. “Green chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quimica Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LOMONACO, D.; SANTIAGO, G. M. P.; FERREIRA, Y. S. *et al.*Study of technical CNSL and its main components as new green larvicides. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 31, 2009.

LOMONACO, D.; MAIA, F. J. N.; CLEMENTE, C. S. et al. Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid**. Fuel**, v. 97, p. 552-559, 2012.

LOPES, A. A. S.; CARNEIRO, E. A.; RIOS, M. A. S., et al. Study of antioxidant property of a thiosphorated compound derived from cashew nut shell liquid in hydrogenated naphthenics oils. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 01, p. 119-127, 2008.

MASTROTI, R. R.; SOUSA, E. C. P. M. DE; ABESSA, D. M. D. S.; SASS, V. Avaliação preliminar da biodegradabilidade de tensoativos aniônicos em água do mar**. Brazilian Journal of Oceanography**, v. 46, n. 2, p. 187-193, 1998.

MANZANO, M. A; PERALES, J. A; SALES, D.; QUIROGA, J. M. Effect of concentration on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 61, n. 4, p. 489-96, 1998.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.

MELE, G.; VASAPOLLO, G. Fine Chemicals and New Hybrid Materials From Cardanol. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, n. 5, p. 243-253, 2008.

MENON, A. R. R.; Pillai, C. K. S.; Sudha, J. D.; Mathew, A. G. Cashew nut shell liquid-its polymeric and other industrial products. **J. Sci. Ind. Res**., 44, 324-338. 2381-2383, 1985.

MMONGOYO, J. A. *et al.*; Synthesis of a kairomone and other chemicals from cardanol, a renewable resource. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, n. 3, p. 143-144, 2012.

MOREIRA, L. F. B.; GONZÁLEZ, G. Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfaltênicas e Compostos Estabilizantes : LCC e Cardanol . **Polímeros**, 1998.

MOREIRA, L. F. B., LUCAS, F. L., GONZALEZ, G. Stabilization of asphaltenes by phenolic compounds extracted from cashewâ• nut shell liquid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, p. 29-34, 1999.

NITSCHKE, M.; PASTORE, M.Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações.**Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772-776, 2002**.**

Organisation for Economic Co-operation and Development – OECD,USEPA, Test Plan for CNSL. High Production Value (HPV), Chemical Challenge Program, 2002; Test Plan for Cashew Nut Shell Liquid, Submitted to the US EPA by Cardolite Corporation Inc. 2002)

OVALLES, C.; BOLIVAR, R.; COTTE, E. *et al.* Novel ethoxylated surfactants from low-value refinery feedstocks. **Fuel**, v. 80, p. 575-582, 2001.

PARAMASHIVAPPA, R.; KUMAR, P. P.; VITHAYATHIL, P. J.; RAO, A S. Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (Anacardium occidentale L.) nut shell liquid. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 49, n. 5, p. 2548-51, 2001.

PATEL, R. N.; BANDYOPADHYAY, S.; GANESH, A. Extraction of cashew (Anacardium occidentale) nut shell liquid using supercritical carbon dioxide. **Bioresource technology**, v. 97, n. 6, p. 847-53, 2006.

PENTEADO, J. C. P. et al. ALQUILBENZENO SULFONATO LINEAR: UMA ABORDAGEM AMBIENTAL E ANALÍTICA. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.

PEUNGJITTON, P.; SANGVANICH, P.; PORNPAKAKUL, S.; *et al.* Sodium Cardanol Sulfonate Surfactant from Cashew Nut Shell Liquid. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 12, n. 2, p. 85-89, 22, 2009.

Química Verde no Brasil: 2010 – 2030; Ed. CGEE, Brasília –DF, 2010.

RAO, B. S.; PALANISAMY, A. Monofunctional benzoxazine from cardanol for bio-composite applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 2, p. 148-154, 2011.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**. v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RIOS, M. A.; NASCIMENTO, T. L.; SANTIAGO, S. N.; MAZZETTO, S. E. Cashew Nut Shell Liquid: A Versatile Raw Material Utilized for Syntheses of Phosphorus Compounds. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 11, p. 5432-5437, 2009.

RISFAHERI, T. T. I.; NUR, M. A.; SAILAH, I. Isolation of cardanol from cashew nut shell liquid using. **Indonesian Journal of Agriculture**, v. 2, n. 1, p. 11-20, 2009.

RODRIGUES FILHO, M. G,; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; et al. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV/VIS. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** v. 97, n. 2, p. 605-609, 2009.

Seidl, P.R., Pinto, A.C., Menzel, A.R.,Couto, R.O.P., **Process for Preparation of Oximes and Resulting Products**, European Patent EP 1 058 676, 2003.

Seidl, P.R., Pinto, A.C., Menzel, A.R.,Couto, R.O.P., **Process for Preparation of Oximes and Resulting Products**, US Patent 6673696-B2, 2004

Seidel, A. Kirk-Othmer **Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, Inc. 2: 225. 2004

SILVA, F. V.; RODRIGUES, J. L.; BATISTA, B. L.; OLIVEIRA, D. P. Alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados: uma visão ambiental. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 2, p. 1-12, 2007.

SHINDE, S. D.; JAYAKANNAN, M. New amphiphilic sulfonic acid dopant-cum-templates for diverse conducting polyaniline nanomaterials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 3, p. 1781-1793, 2013.

SOARES, A; GUIEYSSE, B.; JEFFERSON, B.; CARTMELL, E.; LESTER, J. N. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. **Environment international,** v. 34, n. 7, p. 1033-49, out 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007

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

SURESH, K. I.; KISHANPRASAD, V. S. Synthesis, Structure, and Properties of Novel Polyols from Cardanol and Developed Polyurethanes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 44, p. 4504-4512, 2005.

The Lubrizol Corporation, Davis, K. E.**Full and lubricant compositions containing nitro phenols.**U.S. Patent 4347148 A, 1982

Thévet, A.; **Singularidades da França Antártica**, Edusp: São Paulo, 1978.

TREVISAN, M. T. S.; PFUNDSTEIN, B.; HAUBNER, R. *et al.* Characterization of alkyl phenols in cashew (Anacardium occidentale) products and assay of their antioxidant capacity. **Food and chemical toxicology**, v. 44, n. 2, p. 188-97, 2006.

TYMAN, J.; KIONG, L. Long chain phenols: Part XI. Composition of natural cashew nutshell liquid (Anacardium occidentale) from various sources. **Lipids**, v. 13, p. 525, 1978.

Tyman, J. H. P.; GB Pat. 2152925A, 1985

TYMAN, J. H. P. Non-isoprenoid Long Chain Phenols**. Chem. Soc. Rev.**, n. 8, p. 499 - 537, 1979.

TYMAN, J. H. P.; BRUCE, I. E. Synthesis and characterization of polyethoxylate surfactants derived from phenolic lipids. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 6, n. 4, p. 291-297, 2003.

TYMAN, J. H. P.; BRUCE, I. E. Surfactant properties and biodegradation of polyethoxylates from phenolic lipids. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 7, n. 2, p. 169-173, 2004.

TUNDO, P.; ANASTAS, P.; BLACK, D. S. et al. Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1207-1228, 2000.

VALE, T. Y. F., **Desenvolvimento de tensoativos e sistemas midroemulsifionados para recuperação de petróleo**. Natal/RN. 2009. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

VASAPOLLO, G.; MELE, G.; SOLE, R. DEL. Cardanol-Based Materials as Natural Precursors for Olefin Metathesis. **Molecules**, v. 16, n. 12, p. 6871-6882, 2011.

WASSERMAN, D., DAWSON, C. R. Cashew NutShel: Liquid Comparison of the Monophenol Isolated from Commercial Raw Liquid and from Commercial Cardanol. **Industrial & Engineering Chemistry**, V.37, 1945.

YADAV, R.; SRIVASTAVA, D. Synthesis and Properties of Cardanol-Based Epoxidized Novolac Resins Modified with Carboxyl-Terminated Butadiene –

Acrylonitrile Copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 3, p. 1670-1681, 2009.

ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK A.; et al. Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 513-8, 2009.

http://www.epa.gov/greenchemistry. Acessada em maio 2013 Acessada em maio 2013

http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/np-npe.html Acessada em maio 2013