



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Galça Freire Costa de Vasconcelos Carneiro

**Estudo Comparativo dos Processos de Separação do
Cardanol a partir do Líquido da Castanha de Caju (LCC)**

Orientador: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca

Fortaleza-Ceará

2005

GALÇA FREIRE COSTA DE VASCONCELOS CARNEIRO

**ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DO
CARDANOL A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA
DE CAJU (LCC)**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca

FORTALEZA

2007

C288e Carneiro, Galça Freire Costa de Vasconcelos

Estudo comparativo dos processos de separação do cardanol a partir do líquido da castanha de caju (LCC) / Galça Freire Costa Vasconcelos Carneiro.

87 f., il. enc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
Área de Concentração : Engenharia Química
Orientador: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca

1. Cardol 2. Purificação 3. Cromatografia I. Carioca, José Osvaldo Beserra (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Pós-Graduação em Engenharia Química III. Título

CDD 660

GALCA FREIRE COSTA DE VASCONCELOS CARNEIRO

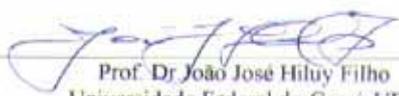
**ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DO
CARDANOL A PARTIR DO LCC-TÉCNICO: LÍQUIDO
DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU**

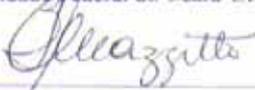
Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Química, da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química a qual teve o
Químico Raimundo Guilherme Campos
Corrêa como co-orientador (M. Sc.).

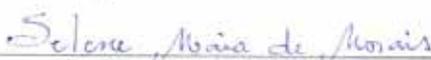
Aprovada em 31/08/2005

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca (Orientador)
Universidade Federal do Ceará-UFC


Prof. Dr. João José Hiluy Filho
Universidade Federal do Ceará-UFC


Prof. Dra. Selma Elaine Mazzetto
Universidade Federal do Ceará-UFC


Prof. Dra. Selene Maia de Moraes
Universidade Estadual do Ceará-UECE

Dedico esta dissertação a minha filha Júlia Costa Carneiro e ao meu esposo José
Alves Carneiro Neto pela família abençoada.
Aos meus pais, Raimundo Freire da Costa e Maria Cleide de Vasconcelos Costa
pelo incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela proteção e pelas promessas sempre honradas.

Ao meu querido marido, Alves Neto, pelo amor e apoio durante todos os momentos da minha vida.

A minha filha Júlia, que trouxe o ânimo e a determinação que se renovam a cada sorriso seu. Estímulos tão necessários para a conclusão deste trabalho.

Ao meu pai Raimundo Freire que sempre será meu espelho e meu guia por toda a vida.

A minha mãe pela doçura, amor, bondade e determinação. Dedico-lhe todo o meu amor.

Aos meus irmãos Izabelle, Raquel, José Pacífico e Suzana por todo amor e companheirismo.

Ao meu cunhado querido, Rafael, pela amizade, apoio e carinho.

Aos meus avós: José Sátiro, Terezinha, Enedina e Raimundo Benício (in memoriam) pelo grande exemplo de força, garra e fé.

A Dona Silvelena, Vanda e a minha mãe por terem sido o consolo da minha filha na minha ausência.

Ao Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca pela orientação e pelo grande apoio no curso deste mestrado.

Ao prof. Ms. Raimundo Guilherme Campos Corrêa, à Profa. Dra. Selma Elaine Mazzeto, ao Prof. Dr. João José Hiluy Filho e à Prof. Dra. Selene Maia de Moraes pelo apoio e pelo aprendizado.

À Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo coordenadora do Mestrado

À Ms. Rosa Ferreira Araújo de Abreu pela orientação e pela ajuda mesmo nos momentos de correria do seu mestrado.

Ao Prof. Dr. Sérgio Hollanda pela grande e admirável pessoa que tem sido para todos nós do laboratório.

Ao Thiago Monteiro pelo apoio e amizade e pela ajuda tão essencial para a realização deste trabalho.

Aos colegas de Mestrado: Cássia, Mona Lisa, José Gil, Éder, Telmo, Adriano, Wellington, Crisóstomo e em especial a Ada, Manu e Dasciana por terem sido amigas fiéis, dando-me apoio e incentivo nesta trajetória.

Aos meus amigos de laboratório, Glauber, Helder, Milena, Joana, Arthur, Lincoln, Elke, Fabíola, Elizabete, Vandemir, Clebiana, Alexsandra e Andréa.

As minhas sempre amigas Luiza, Francimeyre, Arlange, Ana Karine, Dasciana, Regina e Josemary pelos tantos momentos felizes e por terem feito parte de um dos melhores anos de minha vida.

Ao Sr. Manoel pelo grande amigo que tem sido.

A Dona Toinha em especial, pela paz e seriedade que transmite a todos.

Ao programa de Pós- Graduação em Engenharia Química.

Aos professores da Pós- Graduação em Engenharia Química pelos ensinamentos.

À Sra. Olga pela amizade e pelas análises de Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massa

A Tércia, Flávia e Cláudio por toda a ajuda nos experimentos da quitosana.

Ao Ricardo pelas análises no Infravermelho e pelas liofilizações.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

"Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam, e a prova das coisas que ainda não existem"

(Hb.11.1)

RESUMO

O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) é composto por Ácido anacárdico, Cardol, 2-Metil-cardol e Cardanol. Quando submetido a um processo de descarboxilação esta mistura torna-se rica em Cardanol, recebendo a designação de Cardanol - técnico. Todos estes compostos possuem uma cadeia lateral, insaturada de 15 átomos de carbono, meta – substituída. De todos estes componentes o Cardanol é o que se apresenta com maior potencial de aplicabilidade. Normalmente, o Cardanol disponível no mercado internacional é obtido tanto por destilação em batelada como por destilação em película cadente. Em ambos os processos, o Cardanol contém quantidades apreciáveis de Cardol, 2- Metil-cardol, além de polimerizados. Um grande número das aplicações do Cardanol requer um produto com elevado grau de pureza, uma vez que os compostos dihídricos apresentam toxicidade. Para tanto, vários métodos tem sido propostos para se realizar esta purificação.

Este trabalho se propôs a realização de um estudo comparativo entre os métodos de Kumar e Tyman, bem como, sugerir método que apresente vantagens em relação a estes métodos, os quais tem como objetivo a purificação do Cardanol. Deve ser levado em consideração que tanto no método de Kumar como no de Tyman, aminas são empregadas com a finalidade de proporcionar a separação dos compostos dihídricos e dos polimerizados do Cardanol, através do uso de solventes.

Os resultados dos trabalhos desenvolvidos indicam que houve reprodutibilidade em relação ao método de Tyman, o que não aconteceu em relação ao método de Kumar que prevê a separação completa dos compostos dihídricos.

Um novo método foi proposto para a completa separação dos compostos dihídricos, inclusive dos polimerizados a partir do LCC técnico, utilizando-se a quitosana como um biopolímero renovável e biodegradável através do uso de solventes. Os resultados deste trabalho comprovam a superioridade do método proposto em relação aos métodos de Kumar e Tyman.

Palavras Chave: LCC, Cardanol e Purification

ABSTRACT

The cashew nut shell Liquid (CNL) is composed by Anacardic acid, cardol, 2-Metil-Cardol and Cardanol. Nce applied to it the descarboxilation process, this mixture becomes rich in Cardanol, and it is denominated as technical Cardanol. All these components has a lateral insaturated chain with 15 caron atoms, meta substituted. Among all of these components, Cardanol presents the largest potential applicability. Normally, the available Cardanol in the international market is produced by bath distillation as well as thin film distillation processes. N both process, the Cardanol contains reasonable quantities of Cardanol applications requires a product with a high purity degree, once the dihidrics components present toxicity. O, various methods have been proposed to obtain this performace.

This work proposes to compore of a comparative study between Kumar's and Tyman's methods, as well as, suggest a new method with presents advantages in relation to these ones, which has as main objective the Cardanol purification. T should be stresses that in both methods, amines are employed in order to separate dihidrics and polymerized components from cardanol through the use of solvents.

The results of this work indicates that it has been obtained reproductibility in relation to the Tyman's methos, which has not not been observed in relation to the Kumar's method, that foresees a complete separation of the dihidrics components.

A new methos has been proposed to obtain a complete separation of the dihidrics components, including the polymerized from the technical Cardanol, using uitosana a sa renewable an biodegradable biopolymer through the use of solvent. The results from this work support the superiority of the new method in relation to the Kumar an Tyman methods.

Keywords: CNL, Cardanol e Purification

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Reação de descarboxilação do Ácido Anacárdico	21
FIGURA 2	Molécula de Cardanol	24
FIGURA 3	Molécula de Cardol	25
FIGURA 4	Molécula de 2-Metil-cardol.	26
FIGURA 5	Competição entre cardanol e cardol para combinar-se com amina.	30
FIGURA 6	Reação do cardol com Dietilenotriamina	31
FIGURA 7	Reação do cardol com n-butilamina	32
FIGURA 8	Sistema com duas fases, α e β , em equilíbrio.	34
FIGURA 9	Esquema ilustrativo de uma operação de extração líquido – líquido.	40
FIGURA 10	Estrutura da quitina	42
FIGURA 11	Unidades poliméricas da molécula de quitosana	43
FIGURA 12	. Espectro de infravermelho correspondente a quitosana	48
FIGURA 13	Etapas do processo de formação das microesferas de quitosana.	51
FIGURA 14	Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Kumar: LCC técnico	58

FIGURA 15	Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Kumar: LCC técnico despolimerizado	60
FIGURA 16	Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Kumar: variação da proporção de LCC técnico	62
FIGURA 17	Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Kumar: quando se variou a proporção da mistura	64
FIGURA 18	Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Tyman: LCC técnico	66
FIGURA 19	Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Tyman: LCC técnico despolimerizado	68
FIGURA 20	Cromatografia do LCC-técnico referente ao processo proposto: utilizando microesferas de quitosana.	70
FIGURA 21	Cromatografia do LCC-técnico referente ao processo proposto: utilizando microesferas de quitosana reticulada	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Análise físico-química do LCC- técnico	22
TABELA 2	Composição Química do LCC Natural	22
TABELA 3	Composição Química do LCC Técnico	23
TABELA 4	Constante de basicidade para diferentes aminas relacionados com sua efetividade na separação do Cardol	31
TABELA 5	Relação de reagentes e solventes utilizados	45
TABELA 6	Tipos de sílicas utilizadas	46
TABELA 7	Freqüências vibracionais características para a quitosana	48
TABELA 8	Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação de Kumar: LCC-técnico	57
TABELA 9	Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação de Kumar: LCC-técnico despolimerizado	60
TABELA 10	Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação de Kumar: quando se variou a proporção do LCC-técnico	61
TABELA 11	Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação de Kumar: quando se variou a proporção do LCC-técnico despolimerizado	64
TABELA 12	Composição percentual dos produtos oriundos do processo de	66

separação de Tyman: LCC-técnico

TABELA 13 Composição percentual dos produtos oriundos do processo de 67
separação de Tyman: LCC-técnico despolimerizado

TABELA 14 Composição percentual dos produtos oriundos do processo de 70
separação proposto: utilizando microesferas de quitosana

TABELA 15 Composição percentual dos produtos oriundos do processo de 72
separação proposto: utilizando microesferas de quitosana reticulada.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Cajueiro	20
2.2	Líquido da Casca da Castanha de Caju – LCC	20
2.3	LCC natural e técnico	20
2.4	Principais constituintes do LCC-técnico	23
2.4.1	Cardanol	24
2.4.1.1	Propriedades relevantes para o Cardanol	24
2.4.2	Cardol	25
2.4.2.1	Propriedades relevantes para o Cardol	26
2.4.3	2- Metil-cardol	26
2.5	Aplicações do Cardanol	27
2.6	Processos de separação do Cardanol a partir do LCC	28
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	33
3.1	Introdução	33
3.2	Fundamentos da termodinâmica de sistemas homogêneos abertos	34
3.2.1	Equilíbrio em sistema heterogêneo fechado com múltiplas fases	35
3.3	Potencial químico	37
3.4	O Equilíbrio envolvendo duas fases líquidas	38
3.5	Extração líquido-líquido	39
3.6	Separação de compostos fenólicos	41
3.7	Complexação dos compostos dihidroxilados do LCC com (Quitosana)	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	Reagentes e Solventes	45
4.1.1	Sílicas	45

4.2	Métodos instrumentais de Análise Química	46
4.2.1	Cromatografia em Camada Delgada	46
4.2.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	46
4.2.3	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (CG/EM)	47
4.2.4	Espectrofotometria de Absorção Atômica	47
4.3	Caracterização da quitosana	47
4.3.1	Análise da quitosana	47
4.3.2	Umidade	49
4.3.3	Cinzas	49
4.3.4	Grau de desacetilação (GD)	49
4.3.5	Potencial Hidrogeniônico (pH)	50
4.3.6	Viscosidade	50
4.4	Solução Coagulante	50
4.5	Preparo das microesferas de quitosana	51
4.6	Reticulação das microesferas de quitosana	52
4.7	Metodologia dos métodos de separação	52
4.7.1	Método de Kumar	53
4.7.2	Método de Tyman	54
4.7.3	Método proposto	55
4.7.3.1	Microesferas de quitosana	55
4.7.3.2	Microesferas de quitosana reticuladas	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Método de Kumar	56
5.1.1	Método de Kumar com LCC-técnico despolimerizado.	59
5.1.2	Método de Kumar: Estudo da influência da quantidade de LCC-Técnico	61
5.1.3	Método de Kumar: Estudo da influência da quantidade de LCC-técnico despolimerizado	62
5.2	Método de Tyman	64
5.2.1	Método de Tyman: LCC-técnico despolimerizado	66
5.3	Método Proposto: LDPP	68
5.3.1	Método Proposto pelo LDPP, com Microesferas de Quitosana	69

5.3.2	Método Proposto pelo LDPP, com Microesferas de quitosana reticulada	71
6	Conclusões	73
7	Referências bibliográficas	75
8	Anexos	79

1 - INTRODUÇÃO

Grandes esforços vêm sendo feitos para minimizar o impacto dos processos químicos sobre o meio ambiente. Nesse sentido, a IUPAC (1) promove o desenvolvimento de um programa no sentido de difundir os princípios da Química Verde cujo objetivo é diminuir os impactos negativos causados pelos processos químicos no meio ambiente.

Neste sentido, o uso da biomassa como fonte de matéria-prima renovável e biodegradável vem assumindo grande destaque tanto no meio acadêmico como no industrial (2).

Em consonância com esta tendência global, o Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos- LDPP do PADETEC vem desenvolvendo novas rotas de processos baseados no Líquido da Casca da Castanha de Caju-LCC, bem como em outras matérias-primas renováveis para a produção de aditivos ecológicos para uso em combustíveis e lubrificantes.

O LCC (3) é uma mistura de vários compostos fenólicos insaturados, cuja característica principal é a facilidade de se polimerizar quando submetidos a temperaturas superiores a 50°C.

Dentre os vários componentes do LCC, o Cardanol, se apresenta como o de maior aplicabilidade requerendo para sua separação o uso de destilação em película cadente para não sofrer grandes mudanças nas suas características físico-químicas (4).

A destilação do LCC para promover a separação do Cardanol é um processo que se realiza em altas temperaturas e em alto vácuo, da ordem de 2-3 mmHg. Além deste fato, a grande semelhança química entre o Cardanol, o Cardol e 2-metil-cardol fazem com que o Cardanol destilado contenha quantidades

apreciáveis destes componentes, os quais são considerados tóxicos e, portanto, limitam o uso do Cardanol para muitas aplicações industriais como, por exemplo, surfactantes (3).

Este fato requer, portanto a necessidade de se desenvolver novos processos de separação baseados nas diferenças específicas entre algumas propriedades físico-químicas destes componentes, como por exemplo, a seletividade do Cardanol em determinados solventes e/ou dos outros derivados em outros solventes.

Nestes termos, este trabalho se propõe a realizar um estudo experimental de alguns métodos propostos na literatura, bem como, sugerir novos processos de separação.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Cajueiro

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) pertence à família botânica *Anacardiaceae* (5). É uma árvore originária do Brasil, mais precisamente da zona arenosa litorânea de campos e dunas encontradas no Nordeste (6). Atualmente, o cultivo do cajueiro já se estende para regiões do Centro-Oeste e até mesmo no Sudeste brasileiro. Vale ressaltar que esta planta se encontra disseminada nas regiões tropicais da Ásia e África.

2.2 – Líquido da Casca da Castanha de Caju – LCC

O Líquido da Casca da Castanha de Caju é um subproduto da agro-indústria do caju que apresenta como principal característica a ocorrência de fenóis, os quais possuem uma cadeia lateral com insaturação variável ligado ao anel aromático na posição meta, facilmente polimerizáveis (7).

Tem-se verificado que a composição do LCC depende do tipo de extração utilizado, bem como de idade e do tipo da castanha (3).

2.3 – LCC natural e técnico

Fundamentalmente, o LCC pode ser obtido através de duas técnicas: na primeira, utiliza-se um solvente orgânico (hexano, ciclohexano) para a sua extração, razão pela qual o produto obtido recebe a denominação de LCC-natural, enquanto na segunda, o líquido é obtido através do cozimento de castanha num banho de óleo (o próprio LCC), razão pela qual é denominado de LCC-técnico. Entretanto, vale ressaltar que existem outros métodos de extração do LCC como por exemplo, o uso de prensa mecânica, processo considerado obsoleto (8).

As composições do LCC natural e técnico estão descritas em vários trabalhos que usaram principalmente técnicas cromatográficas, conforme mostram as Tabelas 2 e 3 elaboradas por Gedam (9), as quais revelam pequenas diferenças na composição do LCC, dependendo do método utilizado. Além deste fato, ainda se observa a presença de materiais poliméricos em quantidades suficientes tanto no LCC-natural como no técnico.

A principal diferença entre estes dois tipos de LCC diz respeito ao teor de Ácido anacárdico que no LCC-natural é muito elevado, enquanto que no LCC-técnico é muito baixo. Este fato ocorre devido às altas temperaturas (250-280°C) empregadas no processo de extração do LCC-técnico ocasionando a descarboxilação do Ácido anacárdico, conforme indicado na Figura 1 que se segue (9).

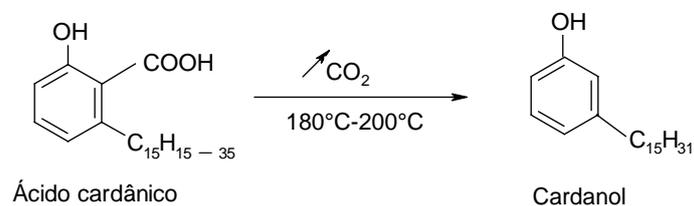


Figura 1: Reação de descarboxilação do Ácido Anacárdico

Além da descarboxilação, podem ocorrer ainda reações de polimerização, fatos estes que ocasionam mudanças relativas na composição nos demais componentes.

A Tabela 1 mostra valores das propriedades físico-químicas do LCC-técnico, estudado pelo LDPP. Este LCC tem como origem, a indústria local (10).

Tabela 1. Análise físico-química do LCC- técnico(10).

Análise	Resultado da amostra
Gravidade específica a 25/25°C	0,964
Umidade m/m	0,24%
Perda volátil total a 204°C m/m	5,60%
Viscosidade at 25°C	515 Cps
Valor de iodo	251

Tabela 2 - Composição Química do LCC Natural (9).

Técnica empregada (*)						
Componente fenólico	TLC-baixa temperatura	TLC-densitometria	TLC-UV	GLC		
Ácido anacárdico	71,70	72,38	74,64	77,02	82,00	74,10-77,40
Cardanol	4,70	6,70	4,46	2,37	1,60	1,20-9,20
	18,70	16,94	19,25	16,77	13,80	15,00-20,10
2-Metil-cardol	2,70	3,90	1,65	2,83	2,60	1,70-2,60
Componentes menores	2,20	-	-	-	-	-

(*) Valores citados em peso percentual do total

Fonte: Gedam et al, 1986

Tabela 3 - Composição Química do LCC Técnico (9).

Técnica empregada(**)							
Componente fenólico	Cromatografia em coluna	HPLC			GLC		
		I	II	III			
	II						
Cardanol	94,60	67,82	82,38	63,13			
	3,80	18,20	11,25	10,31	13,71	14,30	11,63-18,86
2-Metil-cardol	1,20	3,32	2,05	1,88	4,10	2,70	2,17-5,15
Ácido anacárdico	-	-	-	-	-	-	1,09-1,75
Componentes menores	-	3,23	3,98	3,05	-	-	-
Mat. Polimérico	-	7,38	0,34	21,63	-	-	-

I = Amostra fresca; II = Amostra destilada; III = Amostra envelhecida

(**) Valores citados em peso percentual do total

Fonte: Gedam et al, 1986.

2. 4 - Principais constituintes do LCC-técnico

2. 4.1 – Cardanol

O Cardanol é um monofenol, que está presente tanto no LCC–natural quanto no LCC-técnico , o qual apresenta uma cadeia lateral com 15 átomos de carbono que possuem em média três ligações duplas na cadeia lateral. Dependendo das condições de extração e de manuseio essas ligações podem sofrer alterações (11). A Figura 2 mostra uma molécula de cardanol possuindo uma média de três ligações.

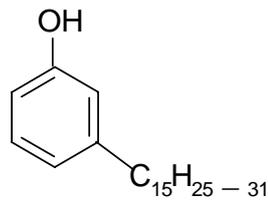


Figura 2. Molécula de Cardanol

- a. R=8Z, 11Z, 14 Pentadeciltriênio
- b. R= 8Z, 11Z, Pentadecilidieno
- c. R=8Z pentadecilmonoeno
- d. R=pentadecil

2. 4.1.1 - Propriedades relevantes para o Cardanol (8):

- Propriedades físico-químicas: Massa molecular=302,0; $d^{20}=0,9272-0,9350$; solubilidade em água = 1×10^3 mg/L; fotodegradação irrelevante devido à pressão de vapor extremamente baixa.
- É um produto vegetal que apresenta uma biodegradabilidade de 96% (28 dias), segundo o método (OECD-302C) (12).
- Teste de Ecotoxicidade:
 - Toxicidade aguda (peixes) < 11×10^3 mg/L, (ECOSAR v 0,99e²; LC₅₀-96h);

- o Toxicidade aguda (Daphnia) < $66 \cdot 10^3 \text{mg/L}$, (ECOSAR v $0,99e^2$; $\text{LC}_{50-96\text{h}}$);
- o Toxicidade aguda (algas) < $1 \cdot 10^3 \text{mg/L}$, (ECOSAR v $0,99e^2$; $\text{LC}_{50-96\text{h}}$);

2. 4.2 – Cardol

O cardol é um difenol do tipo resorcinol que apresenta duas duplas ligações na cadeia lateral situadas nas posições 8 e 11 da referida cadeia conforme indicado na Figura 3 (13).

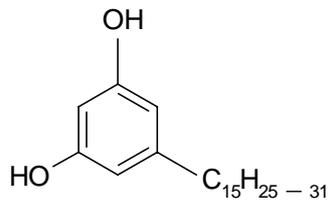


Figura 3. Molécula de Cardol

- e. R=8Z, 11Z, 14 Pentadeciltriênio
- f. R= 8Z, 11Z, Pentadecildieno
- g. R=8Z pentadecilmonoeno
- h. R=pentadecil

2. 4.2.1 - Propriedades relevantes para o Cardol: (8)

- Propriedades físico-químicas: Massa molecular = 108,13, $d_{25} = 1,030/1,038$, solúvel em cerca de 50 partes de água; miscível em álcool, benzeno, éter e glicerol. A fotodegradação torna-o escuro, com o envelhecimento e a exposição à luz.
- Toxicidade humana: Oralmente 8g ou mais produz um rápido colapso circulatório e morte. Envenenamento crônico por absorção oral ou percutânea pode introduzir distúrbios digestivos, desordem nervosa com tontura, vertigem, embaraço mental, erupções na pele, icterícia e uremia.
- Cuidado: Veneno protoplásmico geral. LD_{50} oralmente em ratos = 2,02g/Kg (m-cresol), LD_{50} oralmente em ratos = 1,35g/Kg (o-cresol) e LD_{50} oralmente em ratos = 1,80g/Kg, valor do (p-cresol).

2. 4. 3 - 2- Metil-cardol

O 2-metil-cardol é um difenol que apresenta um grupo metila entre duas hidroxilas do anel aromático, cuja estrutura esta mostrada na Figura 4 (13).

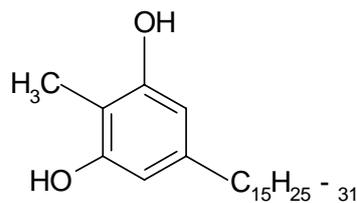


Figura 4. Molécula de 2-Metil-cardol.

- i. R=8Z, 11Z, 14 Pentadeciltrieno
- j. R= 8Z, 11Z, Pentadecildieno
- k. R=8Z pentadecilmonoeno
- l. R=pentadecil

2. 5 - Aplicações do Cardanol

O Cardanol por ser uma molécula versátil, do ponto de vista químico, pode ser utilizado para a síntese de várias moléculas. É principalmente usado na fabricação de filmes, vernizes isolantes, óleos e resinas solúveis em álcool, além de resinas formaldeído-fenol em tintas e vernizes .

Os produtos da condensação do Cardanol com aldeídos, especialmente formaldeído, são extensivamente utilizados em vernizes isolantes, tintas anticorrosivas, adesivos laminados, moldes e elementos de fricção .

Algumas tintas e vernizes desenvolvidos a partir do Cardanol, apresentam propriedades superiores as convencionais desenvolvidas a partir de óleos e resinas sintéticas .

Derivados sulfonados do Cardanol produzem excelentes resinas e membranas para troca iônica, além de pigmentos, corantes e materiais coloridos. Possui ainda ampla aplicação na indústria de borracha e óleo, detergentes, inseticidas e materiais porosa.

O Cardanol e seus derivados são amplamente usados nas indústrias de placas laminadas para reduzir a fragilidade e melhorar a flexibilidade destes produtos, os quais têm resistência a altos impactos, boa aderência, boa flexibilidade e alta resistência ao calor .

Derivados do Cardanol são usados como eficientes agentes dispersantes e vários estudos vem mostrando que estes compostos podem ser utilizado também como plastificante para a borracha natural, poliacrilato de metila e poliestireno).

Outras aplicações dos derivados do Cardanol que vem crescendo bastante nos últimos anos são os antioxidantes, compostos orgânicos que ao serem adicionados ao material orgânico oxidável inibem a autoxidação e, em geral, prolongam a vida útil dos substratos. São utilizados para estabilizar principalmente, combustíveis, lubrificantes e polímeros .

2. 6 – Processos de separação do Cardanol a partir do LCC

Os lipídios constituem uma importante classe de produtos químicos com grande potencial de aplicação na síntese de novas moléculas.

Dentre estes, os lipídios fenólicos vem ganhando importância pelo fato de poderem substituir derivados petroquímicos análogos. Como por exemplo, pode ser citado o Cardanol, obtido a partir do LCC, por diferentes processos de separação (3).

Um dos principais requisitos para a escolha do método de separação do Cardanol está relacionado com a cor, que no caso da síntese de produtos de alto valor agregado, torna-se necessário que ela seja a mais clara possível. Outro fator de igual importância é a separação dos materiais polimerizados (3).

A destilação molecular se apresenta como um bom método de separação do Cardanol a partir do LCC. Uma variante deste processo é a destilação em película cadente, sob alto vácuo (2-3mmHg). Este processo constitui na atualidade o principal meio de separação industrial do Cardanol a partir do LCC (3). Infelizmente, o Cardanol técnico obtido por esse processo

apresenta quantidades apreciáveis de Cardol e 2-Metil-cardol, os quais são tóxicos e inviabilizam o uso do Cardanol para muitas aplicações (3).

Cardanol puro, livre de Cardol, pode ser obtido por coluna cromatográfica utilizando como fase fixa sílica. Este método, entretanto é caro, além de consumir bastante tempo o que torna inviável o seu uso em escala industrial (14).

Tendo em vista a facilidade com que os componentes dihidroxílicos se polimerizam com aldeídos, Tyman et al (7) estudaram a separação destes componentes do LCC-técnico, deixando o Cardanol não-reagido em solução, para ser separado através de destilação a vácuo. Infelizmente esta reação não ocorre de forma a converter todos os componentes dihidroxílicos em material polimérico, deixando, portanto um residual destes componentes em mistura com o cardanol (15).

Um novo processo foi desenvolvido para separação de compostos fenólicos dihidroxílicos a partir do LCC-técnico. Tal processo baseia-se na formação de um complexo amino-cardol através da Reação de Mannich que envolve a reação entre os componentes dihidroxílicos com formaldeído e dietilenotriamina. O Cardanol residual que permanece em solução é separado por destilação à vácuo (14). A escolha da amina a ser utilizada neste processo está baseada na capacidade com que os compostos dihidroxílicos reagem com as mesmas numa proporção 1:1 para formar um material complexo de alto peso molecular (14). A seletividade da reação de Mannich preferencialmente ao Cardol é responsável pela reação pela separação deste componente (7).

Na competição entre compostos dihidricos, o produto complexionado (14) deve se combinar com a amina de acordo com as seguintes reações, indicadas na Figura 5.

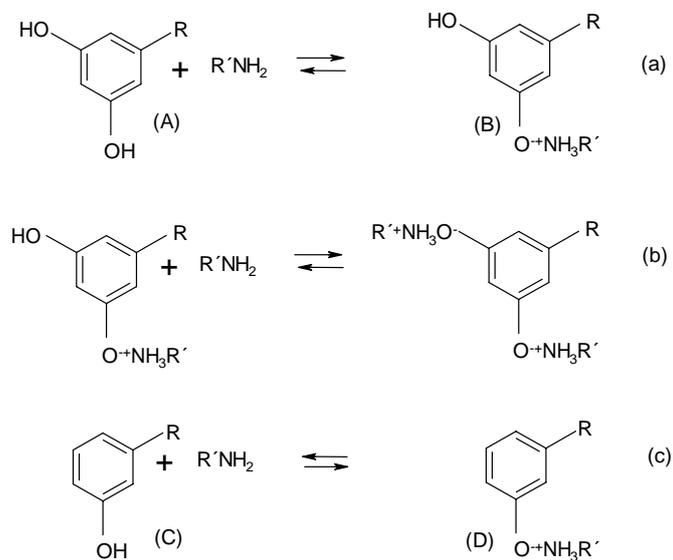


Figura 5. Competição entre cardanol e cardol para combinar-se com amina.

A temperatura ambiente, o equilíbrio da reação (a) deve ser deslocado para a direita, enquanto o da reação (b) deve acontecer em menor proporção. O equilíbrio da reação (c) deve favorecer o aparecimento do fenol ficando numa posição igualmente balanceada entre o fenol e o seu sal. As aminas a serem utilizadas neste processo devem apresentar basicidade acima da dietilenoamina, como as bases orgânicas fortes e os hidróxidos de metais do grupo 1A e 2A da tabela periódica (14). Os autores destacam que as aminas com K_b entre 5×10^{-5} e 160×10^{-5} como ideais. A Tabela 4 mostra os valores de K_b para diferentes aminas e a sua efetividade qualitativa para a remoção do Cardol.

Tabela 4. Constante de basicidade para diferentes aminas relacionados com sua efetividade na separação do Cardol (14).

Base (Aminas)	K _b [*]	Efetividade
Piperidina	1,7 x 10 ⁻³	excelente
N-2-Etilenoamina	6,6 x 10 ⁻⁵	excelente
N-butilamina	3,9 x 10 ⁻⁴	boa
DETA	4,5 x 10 ⁻⁵	excelente
Trietilamina	4,5 x 10 ⁻⁴	excelente
Dietilenamina	7,6 x 10 ⁻⁶	boa

$$* K_b = \frac{[BH][OH^-]}{B}, (15)$$

Os autores propuseram dois esquemas reacionais indicados nas Figuras 6 e 7 para explicar o mecanismo de complexação entre as aminas e o Cardol de acordo com a reação de Mannich.

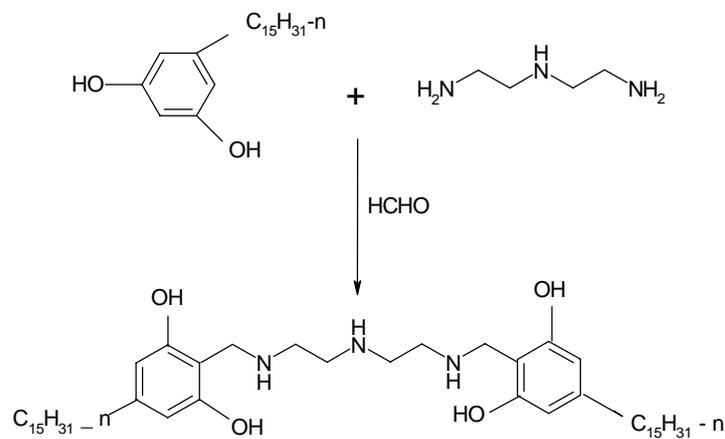


Figura 6 : Reação do cardol com Dietilenotriamina

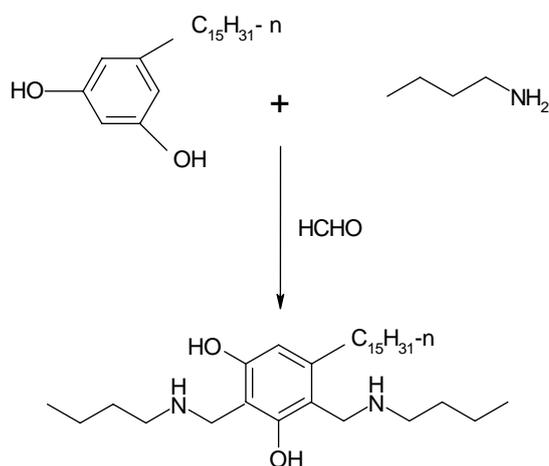


Figura 7: Reação do cardol com n-butlamina

Kumar et al (15) propuseram um método para a separação do Cardanol, Cardol e Ácido anacárdico do LCC-natural. Esta separação se baseia na capacidade que o Ácido anacárdico tem de formar um sal estável com o cálcio e também pela diferença de acidez entre o Cardanol e o Cardol.

Kumar et al (7) propuseram um novo método para a separação do Cardanol e Cardol do LCC-técnico baseado na seletividade do Cardol e do 2-Metil-cardol numa fase metanólica contendo hidróxido de amônia, bem como, na preferência da miscibilidade do Cardanol em hexano.

3- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 - Introdução

A termodinâmica estuda as trocas de energia e a sua transferência entre sistemas. Fundamentalmente, a termodinâmica está baseada em duas leis experimentais: a primeira estabelece o princípio da conservação de energia, enquanto que, a segunda, estabelece o sentido em que os processos espontâneos ocorrem (16).

A conceituação do termo “sistema” é de fundamental importância para que se possa conhecer com precisão o ambiente, a fronteira, e a forma segundo a qual as trocas de energia acontecem. Assim, um sistema é dito fechado se nele ocorrem somente trocas de energia, e aberto se além das trocas de energia ocorrem trocas de massa. O conceito de sistema isolado faz-se necessário para incluir aqueles sistemas onde nenhum tipo de troca ocorre entre o sistema e a sua vizinhança (16).

A homogeneidade dos sistemas, ou de partes dos sistemas é concebida através do conceito de fase, a qual é definida através do valor único que as propriedades físico-químicas apresentam, independente de sentido ou direção considerada. Grande parte destes fenômenos ocorre em sistemas com duas ou mais fases, razão pela qual recebem atenção especial e estão englobadas dentro do campo da termodinâmica do equilíbrio de fases, que constitui uma importante ferramenta para interpretação, correlação e predição das propriedades termodinâmicas dos sistemas. Assim, a termodinâmica do equilíbrio de fases se vale dos conceitos da física e da química para fornecer a base teórica necessária para o cálculo e a interpretação do valor que as propriedades termodinâmicas do sistema assumem no equilíbrio (16).

Por esta razão, a termodinâmica do equilíbrio de fases encontra grande aplicação na área de separação e purificação de misturas, certamente uma das áreas mais importantes da engenharia química, no que tange a aplicação dos conceitos das operações e processos unitários utilizados na indústria química.

Neste ponto, convém distinguir as aplicações nas quais o equilíbrio de fases leva em consideração reações ou não entre os componentes da fase. Em um caso ou no outro, o equilíbrio entre as fases pode ser estabelecido em termos das variáveis intensivas (T , P , μ), conforme indicado na Figura 8 que se segue, a qual mostra duas fases quaisquer, α e β , em equilíbrio numa dada temperatura e pressão, e com m componentes (16).

$$\begin{array}{ll} \alpha & (1,2,3,\dots,i, \dots m) \\ & (T, P) \\ \beta & (1,2,3,\dots,i, \dots m) \end{array}$$

Figura 8: Sistema com duas fases, α e β , em equilíbrio.

3. 2 - Fundamentos da termodinâmica de sistemas homogêneos abertos

A termodinâmica dos sistemas abertos está baseada nas equações fundamentais descritas abaixo, de forma idêntica como se desenvolve as relações para os sistemas fechados:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i^m \mu_i dn_i \quad \text{Eq. 1}$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i^m \mu_i dn_i \quad \text{Eq. 2}$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i^m \mu_i dn_i \quad \text{Eq. 3}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^m \mu_i dn_i \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

n_i = Número de moles do componente i por fase.

μ_i = Potencial químico do componente i por fase.

m = Numero de componentes por fase.

Com,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad \text{Eq. 5}$$

Vale aqui ressaltar que o potencial químico, μ_i , é a energia livre de Gibbs parcial molar do componente i da fase numa dada temperatura e pressão, tendo a importante propriedade de regular o transporte de massa entre as fases, igualmente como o gradiente de temperatura regula o transporte de calor e o gradiente pressão regula o transporte de trabalho através da fronteira do sistema (16).

3. 2. 1 - Equilíbrio em sistema heterogêneo fechado com múltiplas fases

Considere agora um sistema heterogêneo fechado constituído de π fases, sendo cada uma destas considerada como um sistema aberto. Assumido que o sistema global atingiu o equilíbrio interno com relação ao transporte de calor, movimento e massa, as seguintes relações podem ser estabelecidas, uma vez imposta a condição de equilíbrio entre as fases do sistema (16);

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots T^{(\pi)} \quad \text{Eq. 6}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots P^{(\pi)} \quad \text{Eq. 7}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots \mu_1^{(\pi)} \quad \text{Eq. 8}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots \mu_2^{(\pi)} \quad \text{Eq. 9}$$

$$\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ \mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots \mu_m^{(\pi)} \end{array} \quad \text{Eq. 10}$$

Este conjunto de relações mostra, portanto, os critérios de equilíbrio em termos das propriedades intensivas (T , P , μ), as quais são de grande utilidade para o estabelecimento de relações quantitativas entre as variáveis das fases do sistema. Duas outras relações são consideradas relevantes na caracterização do equilíbrio deste tipo de sistema (17).

A primeira, diz respeito à equação de Gibbs - Dūben, de grande importância para o estudo da termodinâmica de soluções. A segunda, formulada por Gibbs (), diz respeito ao relacionamento da variância do sistema, (V), ou graus de liberdade, o qual tem como significado, o número de variáveis intensivas necessárias para caracterizar o sistema em função do número de fases (π), e do número de componentes por fase (m) (18).

$$V + \pi = m + 2 \quad \text{Eq. 11}$$

Assim posto, resta somente detalhar o conceito de potencial químico para que se possa utilizar adequadamente os fundamentos da termodinâmica do equilíbrio de fases para o cálculo das propriedades dos sistemas.

3.3 - Potencial químico

Conforme mostrado por J. Willard Gibbs (17), o detalhamento quantitativo do equilíbrio de fases requer o conhecimento do valor do potencial químico de cada componente da fase em função das variáveis intensivas que caracterizam um dado problema, fato este que é expresso matematicamente pela seguinte relação :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{Eq. 12}$$

Na maioria das vezes esta é uma tarefa muito difícil, uma vez que se faz necessário o estabelecimento de um estado padrão para que se possa avaliar o valor do potencial químico, uma vez que ele está relacionado por uma equação diferencial (17), conforme indicado pela Equação 12, acima.

Para facilitar a solução deste problema, G. N. Lewis estabeleceu um procedimento geral para o cálculo do potencial químico de um componente qualquer de uma determinada fase, α , através da conceituação das funções: fugacidade e atividade, conforme definido a seguir (17).

$$\mu_i^\alpha(x, T) = \mu_i^{0,\alpha}(T) + RT \ln a \quad \text{Eq. 13}$$

$$\text{Com } a = \frac{f_i^\alpha(x, T)}{f_i^{0,\alpha}(T)} = x_i \gamma_i \quad \text{Eq. 14}$$

$$\text{Assim, } \mu_i^\alpha(x, T) = \mu_i^{0,\alpha}(T) + RT \ln \frac{f_i^\alpha(x, T)}{f_i^{0,\alpha}(T)} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde; $\mu_i^{0,x}(T)$ e $f_i^{0,x}(T)$ são arbitrariamente escolhidos como o potencial químico e fugacidade do componente i no estado padrão, e γ_i , como sendo o coeficiente de atividade do componente i , o qual expressa a natureza físico-química do meio.

Nestes termos, o equilíbrio de fases pode ser agora explicito em termos das atividades ou das fugacidades dos componentes, como se segue:

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad \text{Eq. 16}$$

ou,

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad \text{Eq.17}$$

3.4 - O Equilíbrio envolvendo duas fases líquidas: (α e β) (17)

Considere agora, o equilíbrio envolvendo duas fases líquidas, α e β numa dada temperatura e pressão, com m componentes, conforme mostrado na Figura 8. Pelo exposto, o equilíbrio químico destas fases é representado pela igualdade das suas atividades, já que existe igualdade das temperaturas e pressões.

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad \text{Eq. 18}$$

ou seja;

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha = \gamma_i^\beta x_i^\beta \quad \text{Eq. 19}$$

Definindo-se, $K_{\alpha, \beta}(T)$ como o coeficiente de partição, isto é, como a relação que representa a distribuição do componente i entre as fases, α e β ; tem-se:

$$K_{\alpha, \beta}(T) = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \left(\frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \right) = K_{\alpha, \beta}(T) \quad \text{Eq. 20}$$

Esta importante relação apresenta grande aplicação no cálculo das operações de extração envolvendo fases líquidas, bem como, na construção dos diagramas de equilíbrio destes sistemas.

3.5 - Extração líquido-líquido

A operação unitária de extração líquido-líquido é utilizada para separar componentes de fases em muitas aplicações da engenharia química, estando ela baseada nos conceitos da termodinâmica do equilíbrio de fases (18).

Esta operação unitária, também é denominada de operação de extração por solvente, devido ao fato de que a separação do soluto da solução inicial (fase) se faz pela adição de um segundo solvente, de preferência, totalmente imiscível com o primeiro. Certamente, o componente a ser extraído (soluto) é muito mais solúvel no segundo solvente do que no primeiro. Esta operação resulta no aparecimento de duas fases: a primeira, a fase extrato, rica no segundo solvente e no soluto extraído, enquanto a fase refinado, é rica no solvente inicial e pobre no soluto. O mecanismo de transferência de massa entre as fases é por difusão. A Figura 9 que se segue mostra as etapas e as fases obtidas nesta operação (18).

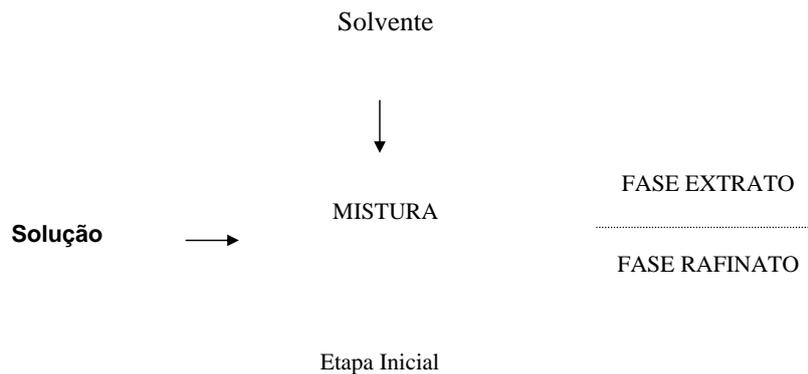


Figura 9: Esquema ilustrativo de uma operação de extração líquido – líquido.

Vale salientar que as relações quantitativas destas fases podem ser relacionadas por um diagrama de equilíbrio, um triângulo equilátero no qual existem normalmente duas regiões distintas: a região de completa miscibilidade entre os componentes, e a região de duas fases, considerada a mais importante do ponto de vista operacional, uma vez que é nesta região onde ocorrem as separações das fases (19).

Numa operação de extração líquido-líquido, a escolha do solvente representa uma importante etapa para a condução dos experimentos, uma vez que existem vários critérios envolvidos, tais como: grau de miscibilidade entre as fases, a recuperação do soluto da fase extrato, a tensão interfacial, a disponibilidade, o custo do solvente, a toxicidade, inflamabilidade e a corrosividade (20). Segundo Hanson (21), os processos de extração líquido-líquido podem ser classificados em quatro grandes categorias: Processos que envolvem solvatação, extração por troca de cátions, troca de ânions e a quelatação, notadamente naqueles casos que envolvem o uso de aminas de alto peso molecular.

3.6 - Separação de compostos fenólicos

O uso de fenóis obtidos de fontes renováveis em substituição aos fenóis petroquímicos vem ganhando importância industrial, principalmente, na atualidade, devido a crescente influência da aplicação dos princípios da Química Verde dentro da área de síntese química (3).

Conforme visto na revisão de literatura, os lipídios fenólicos têm sido separados de fontes naturais por extração com solvente e por técnicas cromatográficas (3). Dentre estes fenóis, podemos destacar o LCC-técnico, basicamente uma mistura de quatro componentes: o Cardanol, o Cardol, o 2-Metil - cardol e os polímeros. A separação destes componentes é de enorme interesse industrial em fase da grande variedade de aplicações às quais requerem a purificação e/ou separação do cardanol desta mistura.

Este trabalho se propôs a realizar um estudo comparativo destes métodos, bem como, sugerir um novo método baseado no uso da quitosana como agente de complexação (quelação) dos compostos dihidroxilados do LCC, visando proporcionar uma separação efetiva do cardanol dos demais componentes.

3.7 – Complexação dos compostos dihidroxilados do LCC com (Quitosana)

A Quitosana é o segundo mais abundante biopolímero depois da celulose (22). Trata-se de um polímero linear de acetoamido-D-glicose (23), obtido através da desacetilação da quitina (Figura 10), através de processos de tratamento com bases fortes, como também por métodos microbiológicos. A quitina é uma macromolécula extraída a partir de exudados de insetos, fungos, leveduras e também da carapaça de crustáceos (24).

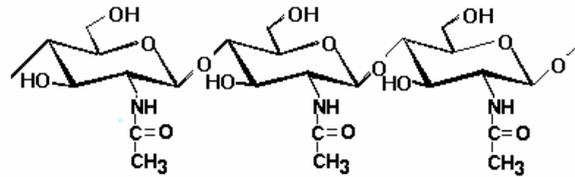


Figura 10: Estrutura da quitina

O grau de desacetilação é uma das mais importantes propriedades químicas desse polímero, sendo que este grau determina a quantidade de grupamentos aminos, livres na cadeia polimérica, onde uma extensão acima de 70% de desacetilação define o polímero como quitosana (23).

A solubilidade da quitosana (Figura 11) está relacionada com a quantidade de grupos aminos protonados (-NH_3^+) na cadeia polimérica (25). O grau de protonação pode ser determinado pela variação da concentração da quitosana em soluções ácidas. Para uma dada concentração de ácido, o grau de protonação depende do valor do pK_a do ácido usado para solubilizar este polímero (26-27).

A quitosana, além de sua capacidade adsorvente para metais pesados (28), possui diferentes grupos funcionais, como hidroxilas e aminos, que podem reagir com outros grupamentos químicos, aumentando sua eficiência e capacidade de adsorção (29). Diversas publicações relatam sobre a síntese dos reticulados, e das suas propriedades quelantes (26-27).

As propriedades da quitosana, como pureza, viscosidade, grau de desacetilação, peso molecular, distribuição dos grupos acetil e tamanho da cadeia, dependem da fonte da matéria-prima e dos métodos de produção (30).

Devido a sua hidrofiliçidade a quitosana encontra aplicações como membranas de afinidades, membranas de osmose reversa e ultrafiltração (31).

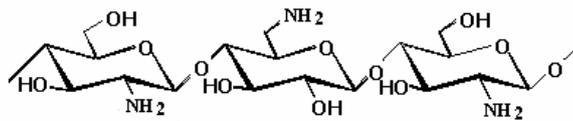


Figura 11. Unidades poliméricas da molécula de quitosana.

Outras características importantes da quitosana incluem sua abundância, não toxicidade, hidrofiliçidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, e propriedade anti-bacteriana (28). Tais propriedades a tornam um polímero de grande interesse industrial. A adsorção de tinturas em soluções neutras que usam quitosana apresenta grandes capacidades de adsorção em torno de 1000-1100 g/kg (32). Em soluções aquosas ácidas, os grupos aminos da quitosana são muito mais fáceis de serem ionizados para adsorverem fortemente os anions da tintura através de atração eletrostática (32).

Estudos de modificação da superfície da quitosana têm sido realizados por meios físicos e químicos (30). Estas modificações conferem ao polímero aumento de porosidade, insolubilidade em meio ácido, resistência mecânica, estabilidade química e também biocompatibilidade. Dentre uma destas modificações pode-se citar o "cross-linked" (reticulação) (24).

Estudos mostram que a carga superficial da quitosana muda drasticamente em função do pH das soluções, gerando uma carga positiva no adsorvente resultando em um pKa que variará de 6,2 a 6,8. Nestes estudos a quitosana é usada de formas variadas, incluindo na forma de microesferas (33). Os grupos aminos da quitosana são os sítios de maior eficiência na formação do complexo,

adquirindo uma coordenação estável com íons metálicos de transição. Alguns grupos hidroxilas desprotonados podem envolver o íon metálico com boa coordenação (29).

Alguns reagentes de reticulação são usados para estabilizar a quitosana em soluções ácidas. Trabalhos comprovaram a alta capacidade de adsorção (1200-1700 g/kg) na quitosana reticulada em soluções ácidas de pH 3,0 e 4,0 na adsorção de fibras. Foram reticuladas quitosana com epícloridrina e obtiveram uma adsorção de alta capacidade (1600-1900 g/kg) em tintura em soluções aquosas ácidas a pH 3.0 (25). Para análise da adsorção são utilizadas equações de Langmuir e Freundlich para ajustar a curva isotérmica do equilíbrio, além da temperatura, pH e concentração (25).

Estes vários estudos da quitosana como agente de quelação nos levaram a escolha deste material como agente de complexação a ser utilizado na separação do cardanol dos outros compostos dihidroxílicos presentes no LCC-técnico.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Reagentes e Solventes

A Tabela 5 descreve os materiais (reagentes, solventes), respectivas purezas, origem utilizados neste trabalho.

Tabela 5. Reagentes e solventes utilizados-.

Reagentes/ Solventes	Origem
LCC técnico	Indústria Irmãos Fontenele
Hexano	Synth
Hidróxido de amônio	Vetec
Álcool metílico	Vetec
Dietilenotriamina	Quimex
Éter de petróleo	Synth
Epicloridrina	Synth
Dioxano	Synth
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Quimex
Sulfato de sódio anidro	Synth
Acetona	Synth
Clorofórmio	Synth
Hidróxido de sódio	Vetec
Acetato de etila	Quimex
Formaldeído	Vetec

4. 1.1 – Sílicas

Os tipos de sílicas utilizados são descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Tipos de sílicas utilizadas.

Sílica	Origem	Finalidade
Sílica gel – 60 G	Vetec	Cromatografia em Camada Delgada (CCD)
Sílica gel – 60	Fluka	Cromatografia em coluna (CC)

4. 2 – Métodos instrumentais de Análise Química

4. 2.1 – Cromatografia em Camada Delgada

Foram utilizadas cromatoplaças através da dispersão de sílica gel – 60G em água destilada com posterior suporte desta camada em placas de vidro 7,0 x 2,5 cm.

Foram utilizadas ainda cromatofolhas de alumínio, TLC (Thin Layer Chromatography) ALUMINIUM SHEETS SILICA GEL – 60 F254 MERCK 20 x 20 cm.

As placas foram eluidas com clorofórmio/acetato de etila (8,5: 0,5) e reveladas com vapores de iodo.

4. 2. 2 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro FT – IR, PERKIN – ELMER, Spectrum One. As amostras sólidas foram preparadas sob a forma de pastilhas de KBr, e as líquidas foram analisadas sob a forma de filme.

4. 2. 3 – Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (CG/EM)

Todos os cromatogramas foram obtidos através de um cromatógrafo HP 5890 Series II HEWLETT – Packard, pelo método fixo, diretamente conectado a um detector seletivo de massa modelo HP 5971 A. O sistema é detectado por um (Mass Spectrometry) MS Chemstation (Windows 3.1; HELETT – Packard) foi utilizada para acomodar o resfriamento da coluna de injeção das amostras (volume de cada amostra, aproximadamente 1 μ L), a separação foi realizada em coluna DB-5 – Dimethylpolysiloxane com 3m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura (Restek, Bellefonte, PA, USA). O gás hidrogênio foi utilizado com gás de arraste.

4. 2. 4 – Espectrofotometria de Absorção Atômica

As amostras de solução de CuCl₂ foram determinadas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer (modelo Analyst 100/300).

4. 3 – Caracterização da quitosana

A quitosana utilizada em todos os experimentos foi cedida pela empresa POLYMAR/S. A na forma de pó.

Antes de realizar qualquer análise com a quitosana é necessário caracterizá-la, para que possa ser determinado teor de umidade, grau de desacetilação, viscosidade, perda por dessecação e pH.

4. 3. 1 – Análise da quitosana

A Figura 12 mostra o espectro de infravermelho da quitosana, onde se observa a presença de picos que caracterizam nas hidroxilas e aminas. As frequências expostas no infravermelho para a quitosana foram concordantes com os valores tabelados em literatura (23).

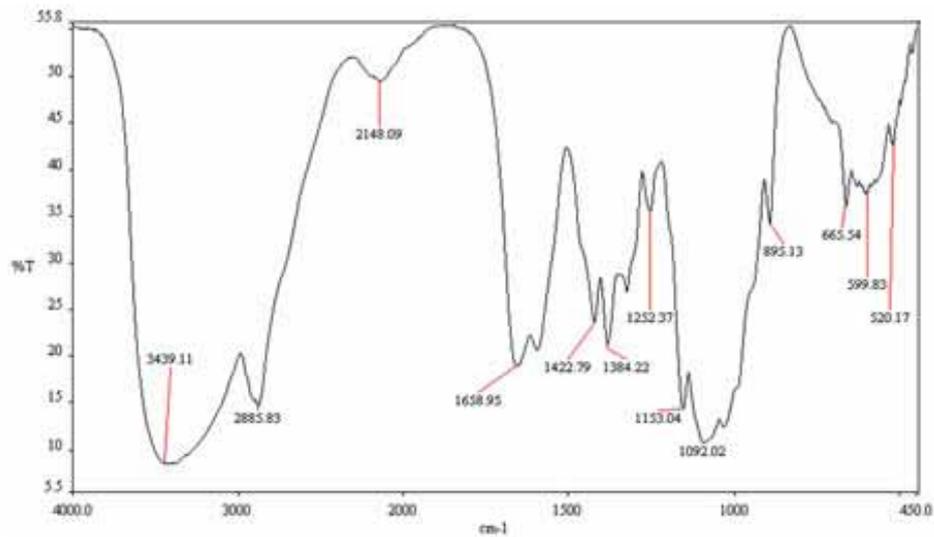


Figura 12. Espectro de infravermelho correspondente a quitosana

Tabela 7. Frequências vibracionais características para a quitosana

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
3200 - 3600	Estiramento axial de OH
1650- 1671	Deformação axial de C = O de amida
1583- 1594	Deformação angular de NH
1380- 1383	Deformação angular simétrica de CH ₃
Em torno de 1425	Deformação axial de -CN de amida
1308 a 1380	Deformação axial de -CN de grupos amino

4. 3. 2 – Umidade

Foram feitas medidas em triplicata para esta determinação. Os cadinhos foram mantidos em estufa por 3 horas e meia à 105°C. A massa seca foi determinada em porcentagem (Umidade = 9,7527%)

4. 3. 3 – Cinzas

Foram feitas medidas em triplicata para esta determinação. Os cadinhos foram mantidos em mufla por 1 horas e meia à 1000°C. As cinzas foram determinadas em porcentagem (Cinzas = 8,3145%)

4. 3. 4 – Grau de desacetilação (GD)

Cerca de 0,5 g de quitosana seca foi dissolvida em 40mL de solução de HCl 0.1 N e titulada com uma solução padronizada de NaOH 0.1 N até pH igual a 3,3.

O resultado do GD foi obtido através da equação abaixo:

$$GD = \frac{[(V_B - V_G)0,162.N.100]}{[P(1 - 0,01U)]} \quad \text{Equação 22}$$

Sendo:

V_B = volume gasto no branco (NaOH);

V_G = volume gasto na amostra (NaOH);

P = peso da amostra;

N = normalidade do NaOH;

U = umidade.

Dessa maneira, o grau de desacetilação da quitosana utilizada neste trabalho foi 73,7881.

4. 3. 5 – Potencial Hidrogeniônico (pH)

Foi pesado 1,0 g de quitosana, e em seguida dispersado a amostra em 100 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250mL. A dispersão foi agitada por 15 minutos e pH medido em um potenciômetro devidamente calibrado. O valor de pH obtido foi 7,58.

4. 3. 6 – Viscosidade

Foi pesado 5 gramas de quitosana e dissolvida em 500mL de ácido acético 1%. A solução foi mantida sob agitação por 18 horas para total dissolução. A medida foi realizada em um viscosímetro Brookfield LVT calibrado a uma temperatura de 25^oC obtendo-se como valores de viscosidade.

Spindle LV3 a 12RPM → 3,5 x fator de correção (100) = 300cP

Spindle LV2 a 3RPM → 3,5 x fator de correção (100) = 300cP

Assim, a viscosidade da quitosana é de 300cP.

4. 4 – Solução Coagulante

A formação de microesferas se dá pela neutralização da quitosana previamente acidificada com ácido acético por uma base forte (NaOH 8-10%). Esta solução coagula a quitosana no formato de gotas, devido a formação das microesferas que ficam em suspensão na solução coagulante com ajuda de uma agitação mecânica lenta.

A uniformidade e esfericidade das microesferas depende da altura da queda das gotas, velocidade de agitação e da densidade da solução de quitosana que deve ser superior a da solução coagulante. Tal mecanismo é explicado na Figura 13 abaixo (25).

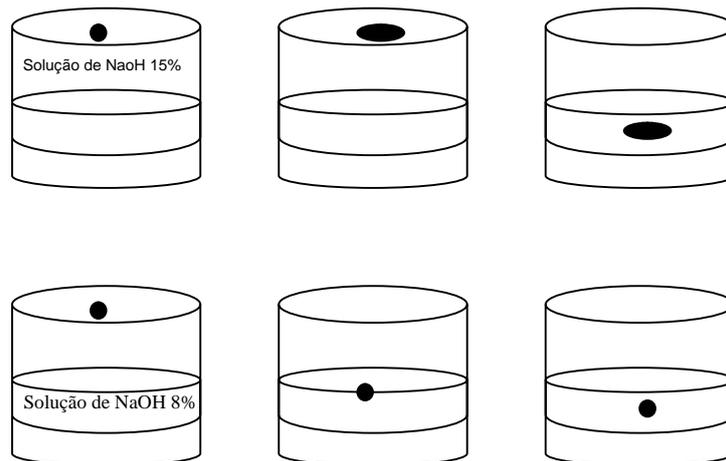


Figura 13. Etapas do processo de formação das microesferas de quitosana.

A Figura 13 mostra que quando uma gota atinge a superfície da solução coagulante com densidade maior que a solução de quitosana, a gota choca-se com a solução alterando seu formato esférico, mergulhando na solução com geometria irregular. A seqüência (1, 2 e 3) descreve esse fenômeno. Já a seqüência (4, 5 e 6) descreve o caso ideal, onde a relação entre as densidades é de 1:1. Neste caso, quando a gota atinge a superfície do líquido ela não deforma e mergulha totalmente completando a coagulação de maneira uniforme (25).

4. 5 – Preparo das microesferas de quitosana

Uma massa de 2,00g de quitosana foi dissolvida em 50mL de uma solução de ácido acético 5%. A solução foi gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica sobre uma solução de NaOH 8%. As microesferas foram deixadas 24h imersas nessa solução para completar a total precipitação. Posteriormente, foram

lavadas com água destilada até pH neutro e em seguida com água destilada. As microesferas foram congeladas para, enfim, serem liofilizadas (28).

4. 6 – Reticulação das microesferas de quitosana

Cerca de 2,0g de quitosana e 2,0g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram misturados a 50 mL de uma solução de ácido acético sob agitação durante uma noite. A mistura foi gotejada em solução de NaOH 8%, deixando as microesferas imersas por 24h sem agitação. Lavou-se as microesferas com água destilada até pH neutro. Retirado o excesso de água, as microesferas foram transferidas para um balão onde foi adicionada a elas solução de NaOH 0,1M e solução de epicloridrina(4,9 mL de epicloridrina em 100 mL de dioxano), agitando por 6h a 80°C, depois deixando em repouso por uma noite. Retirou-se o excesso de solução, lavando duas vezes as microesferas com etanol em um tempo de 10 minutos cada, depois lavando com água até pH neutro. Em seguida, as microesferas foram lavadas com HCl 1.2M por 10 minutos sob agitação até que se obtenha uma mínima presença de cobre na solução de lavagem podendo-se observar o clareamento das mesmas, depois lavar com água destilada, NaOH 0,2M e água destilada até pH neutro. As microesferas foram congeladas e liofilizadas (29).

4. 7 – Metodologia dos métodos de separação

Métodos de separação foram realizados objetivando o isolamento do Cardanol dos compostos diídricos presentes no LCC-técnico. Dentre estes métodos estão os métodos de Kumar, baseado na utilização de hidróxido de amônio e metanol para a separação, Tyman, que ao processo de separação envolve a reação de Mannich. Além de um terceiro método proposto por esta dissertação desenvolvido no LDPP que utiliza microesferas de quitosana como fase fixa em uma coluna cromatográfica. Todas essas metodologias foram realizadas em triplicatas.

4. 7.1 – Método de Kumar

Uma massa de 10 gramas de LCC técnico foram misturados com metanol (32mL) e hidróxido de amônio (20mL) e submetidas à agitação por 10 minutos. A esta solução foi realizada quatro extrações com hexano (20mL). A fase orgânica proveniente da extração é separada e a ela foram adicionados 10mL de uma solução de HCl 5% e água destilada (10mL). Esta mistura foi submetida a um tratamento com carvão ativo (1g) para retirar impurezas e agitação por 5 minutos. Foi utilizado 2g de um auxiliar de filtração, celite e 3 g de sulfato de sódio anidro para desidratar a amostra. O metanol foi evaporado e amostra levada a análise (15).

A fase inorgânica (metanólica) obtida da primeira extração. Foi extraída com acetato de etila/ hexano (4:1) 2x 20mL. A fase superior proveniente desta extração foi lavada com HCl 5% e água até pH neutro, além de ser tratada com sulfato de sódio anidro para desidratar a mostra que foi posteriormente evaporada para obtenção do produto rico em cardol (15).

Como este processo não alcançou êxito na separação, o LCC foi despolimerizado para isolamento dos polimerizados, sendo repetida a mesma metodologia descrita acima com exceção da obtenção de cardol, já que esta dissertação estuda a purificação do cardanol.

Outra modificação realizada neste método foi em relação à quantidade de LCC envolvido nesse processo que passou a ser a metade do utilizado anteriormente.

Uma massa de 5 gramas de LCC técnico foram misturados com metanol (32mL) e hidróxido de amônio (20mL) e submetidas a agitação por 10 minutos. Foi realizada nesta solução quatro extrações com hexano (20mL). A fase orgânica proveniente da extração foi separada e a ela foram adicionados 10mL de uma

solução de HCl 5% e água destilada (10mL). Esta mistura foi submetida a um tratamento com carvão ativo (1g) para retirar impurezas e agitação por cinco minutos. Foi utilizado 2g de um auxiliar de filtração, celite e 3 g de sulfato de sódio anidro para desidratar a amostra. O metanol foi evaporado e amostra levada à análise. A fase inorgânica foi igualmente tratada como descrito acima para obtenção de um produto rico em Cardol.

Da mesma forma, a essa variação do método foi utilizado LCC despolimerizado, sendo repetida a mesma metodologia descrita acima com exceção da obtenção de Cardol.

O procedimento é o mesmo do método descrito acima modificando apenas o LCC utilizado que foi despolimerizado através de uma coluna cromatográfica utilizando como fase fixa sílica e fase móvel Tolueno e clorofórmio (95:5) com posterior evaporação do solvente e obtenção do material despolimerizado.

4. 7.2 – Método de Tyman

Cerca de 10 gramas de LCC técnico foram misturados em metanol (15mL), formaldeído (1,2mL) e dietilenotriamina (0,5mL) e mantidos sob agitação por 10 minutos. A mistura foi transferida para um funil de separação e mantido em repouso. A fase metanólica foi removida e a ela foram adicionados 10mL de solução salina saturada e 10 mL de éter de petróleo. Posteriormente a fase orgânica composta por Cardanol e éter de petróleo foi obtida. O éter de petróleo foi evaporado e a amostra da separação levada para análise. (14)

Tendo em vista a não reprodutibilidade desse processo a metodologia foi repetida variando o material de partida que passou a ser o LCC despolimerizado, obtido através de uma coluna cromatográfica utilizando como

fase fixa sílica e fase móvel Tolueno e clorofórmio (95:5) com posterior evaporação do solvente.

4. 7. 3 – Método proposto

Como a quitosana apresenta em sua estrutura grupamentos amínicos foi proposto um novo método de separação baseado na capacidade estrutural que a quitosana tem funcionar como um agente auxiliar do processo de separação.

4. 7. 3.1 - Microesferas de quitosana

As microesferas de quitosana (0,94g) foram empacotadas em uma coluna de vidro e foi adicionada a ela 0,023 gramas de LCC técnico. Como fase móvel foi utilizado hexano. A vazão da coluna foi de 35gotas/min.

4. 7. 3. 2 - Microesferas de quitosana reticuladas

As microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina (0,65g) foram empacotadas em uma coluna de vidro e foi adicionada a ela 0,021 gramas de LCC técnico. Como fase móvel foi utilizado hexano.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Método de Kumar (16)

O método de Kumar é utilizado para separação do cardanol do LCC-técnico e do LCC-natural. Neste trabalho, a separação foi feita somente com LCC-técnico.

Para tanto, esta matéria – prima foi dissolvida em uma mistura de metanol e hidróxido de amônio mantendo uma relação de 8:5. Essa mistura foi então usada para extração com hexano, resultando o aparecimento de duas fases, uma orgânica (hexano), e a outra metanólica. A quantidade de hexano utilizada pôde ser regulada de tal forma a proporcionar uma melhor visualização da separação das fases.

A fase orgânica, depois de separada foi submetida a um tratamento com carvão ativo para remoção de impurezas e cor, tendo-se em seguida, recuperado a mistura de cardanol e dos demais componentes provenientes desta fase através da evaporação do hexano em baixa temperatura para evitar a polimerização do cardanol.

Os resultados indicados nos cromatogramas oriundos do cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, CG/EM confirmam a presença de picos relativos ao peso molecular do Cardanol mono-insaturado, PM=302g/mol; Cardanol saturado, PM=304 g/mol; Cardanol di-insaturado, PM=300g/mol; Cardol mono-insaturado, PM= 318g/mol; e 2- Metil-cardol monoinsaturado, PM=332g/mol. De cada 10 gramas de LCC-técnico utilizados apenas 5 gramas de produto formam recuperados para a fase orgânica rica em Cardanol.

Com base nestes resultados, as seguintes composições podem ser mencionadas em termos percentuais: Cardanol mono-insaturado (59,9%), cardanol saturado (20,3%), cardanol di-insaturado (9,7%), cardol mono-insaturado

(6,7%) e 2-Metil-cardol mono-insaturado (3,4%), o que equivale dizer, que o total de cardanol extraído foi de 89,9%, Cardol (6,7%), e 2-Metil-cardol (3,4%), conforme indicado na Tabela 8 que se segue. Estas composições são referentes a cinco gramas de material obtido das quatro separações.

O cromatograma apresentado na Figura 14 evidencia a presença dos compostos diídricos, embora tenha ocorrido uma redução de cerca de 53% destes em relação a quantidade inicialmente presente.

Vale observar que Kumar apresentou no seu trabalho somente cromatogramas oriundos do HPLC, os quais indicam que houve uma separação completa do cardanol, o que não se observou nos resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Composição percentual dos produtos extraídos do LCC-técnico pelo método de Kumar.

Composto	Porcentagem
Cardanol	89,9
Cardol	6,7
2- Metil-cardol	3,4

Kumar não apresentou dados referentes a composição do LCC-Técnico por ele utilizado.

Tendo em conta uma melhor avaliação do método de Kumar, ainda forma realizados experimentos com LCC-Técnico despolimerizado visando identificar se a presença do material polimerizado teria influência no processo de separação, conforme mostrado a seguir.

5. 1. 1 – Método de Kumar com LCC-técnico despolimerizado.

Neste experimento, foi utilizado LCC-técnico despolimerizado através do uso de uma coluna que utilizou sílica como suporte para retenção do material polimerizado.

Os resultados indicados nos cromatogramas oriundos do cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, CG/EM confirmam a presença de picos relativos ao peso molecular do Cardanol mono-insaturado, PM=302g/mol; Cardanol saturado, PM=304 g/mol; Cardanol di-insaturado, PM=300 g/mol; Cardol mono-insaturado, PM= 318g/mol; e 2- Metil-cardol mono-insaturado, PM=332g/mol.

Com base nestes resultados, as seguintes composições podem ser mencionadas em termos percentuais: Cardanol mono-insaturado (40,2%), cardanol saturado (20,3%), cardanol di-insaturado (30,3%), cardol mono-insaturado (6,2%) e 2-metil-cardol mono-insaturado (3,0%), o que equivale dizer, que o total de cardanol extraído é de 90,8%, Cardol (6,2%), e 2-Metil-cardol (3,%), conforme indicado na Tabela 9 que se segue.

Conforme se pode observar mais uma vez houve discordância dos resultados deste trabalho com aqueles apresentados pelo autor do método, valendo a observação que os seus resultados estão na forma de um cromatograma (HPLC).

O cromatograma apresentado na Figura 15 evidencia a presença dos compostos di-hídricos, embora que tenha ocorrido uma redução de cerca de 57,2% destes em relação a quantidade inicialmente presente.

Tabela 9: Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação de Kumar: LCC-técnico despolimerizado.

Composto	Porcentagem
Cardanol	90,8
Cardol	6,2
2- Metil-cardol	3,0

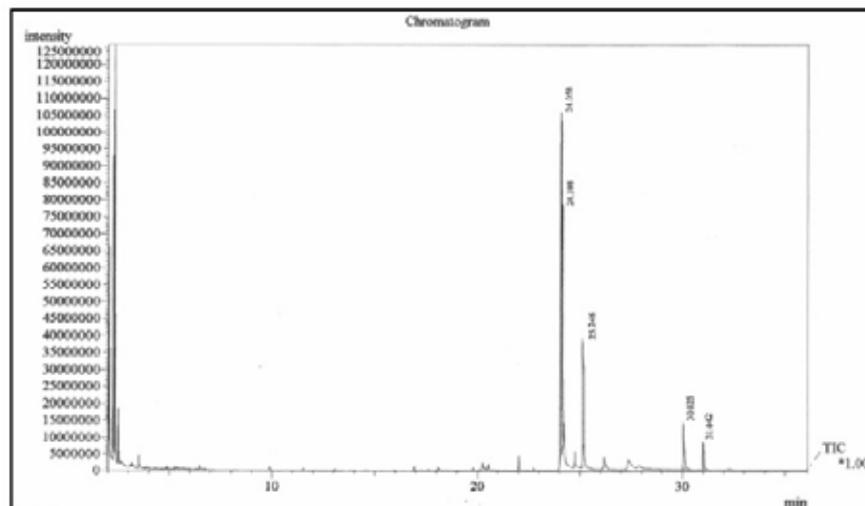


Figura 15: Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Kumar: LCC técnico despolimerizado

5.1.2 - Método de Kumar: Estudo da influência da quantidade de LCC-Técnico

Na busca de melhorar a reprodutibilidade do método de Kumar, foi proposta uma redução na quantidade de LCC-técnico utilizado visando aumentar a eficiência do método, conservando-se o mesmo procedimento experimental.

Os resultados indicados nos cromatogramas oriundos do cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, CG/EM confirmam a presença de picos relativos ao peso molecular do Cardanol mono-insaturado, PM=302g/mol; Cardanol saturado, PM=304 g/mol; Cardol mono-insaturado, PM= 318g/mol; e 2-Metil-cardol mono-insaturado, PM=332g/mol. De 5 gramas de LCC-técnico utilizado, recuperou-se cerca de 2,6 gramas dos compostos cardanol, cardol e 2-metil-cardol, conforme indicado na Tabela 10: Cardanol mono-insaturado (40,2), cardanol saturado (20,3%), cardanol di-insaturado (30,3%), cardol mono-insaturado (6,2%) e 2-metil-cardol mono-insaturado (3,0%), o que equivale dizer, que o total de cardanol extraído é de 92.9%, Cardol (5,02%), e 2-Metil-cardol (2,1%).

O cromatograma apresentado na Figura 16 evidencia a presença dos compostos di-hídricos, embora que tenha ocorrido uma redução de cerca de 67,0% destes em relação a quantidade inicialmente presente. Conforme se pode observar houve discordância dos resultados deste trabalho com aqueles apresentados pelo autor do método, valendo a observação que os seus resultados estão na forma de um cromatograma (HPLC).

Tabela 10. Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação de Kumar: quando se variou a proporção do LCC-técnico.

Composto	Porcentagem
Cardanol	92,9
Cardol	5,0
2- Metil-cardol	2,1

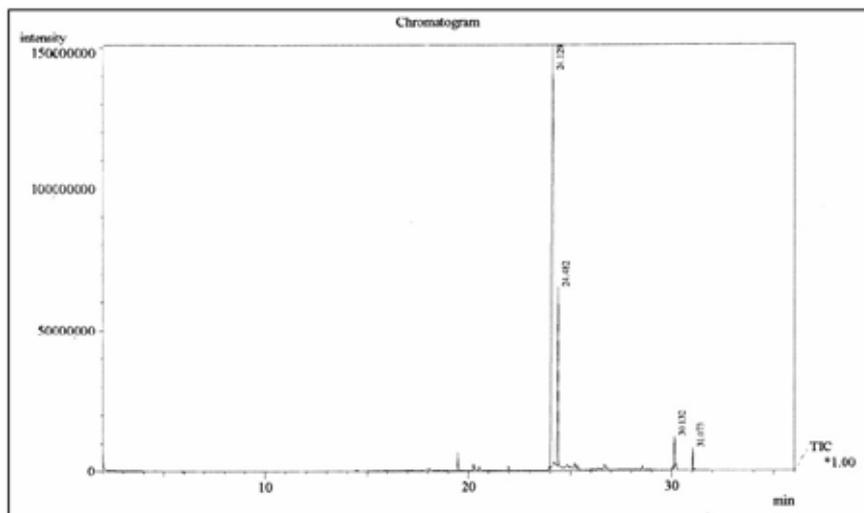


Figura 16: Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Kumar: variação da proporção de LCC técnico

Novamente, a fase inorgânica correspondente ao método de Kumar foi analisada, onde os resultados dos cromatogramas acoplado ao espectrômetro de massa, CG/EM confirmam a presença de picos relativos ao peso molecular do Cardanol saturado, $PM=304$ g/mol; Cardanol di-insaturado, $PM=300$ g/mol e Cardol di-insaturado, $PM= 316$ g/mol; De 5 gramas de LCC-técnico utilizados apenas 0,8 gramas de produto foram recuperados. Os cromatogramas indicados no anexo 2 mostram a presença de 84,16% de Cardol como produto.

5.1.3 – Método de Kumar: Estudo da influência da quantidade de LCC-técnico despolimerizado

Na busca de obtenção da reprodutibilidade do método de Kumar, foi agora programada a realização de experimentos onde a quantidade de LCC-

técnico e a sua despolimerização fossem avaliadas, conservando-se a mesma metodologia.

Os cromatogramas correspondentes a estes experimentos indicam resultados que confirmam a presença de picos relativos ao peso molecular do Cardanol mono-insaturado, PM=302g/mol; Cardanol saturado, PM=304 g/mol; Cardanol di-insaturado, PM=300g/mol; Cardol mono-insaturado, PM= 318g/mol; e 2- Metil-cardol mono-insaturado, PM=332g/mol.

Com base nestes resultados, as seguintes composições podem ser mencionadas em termos percentuais: Cardanol mono-insaturado (60,5%), cardanol saturado (18,2%), cardanol di-insaturado (15,3%), cardol mono-insaturado (4,3%) e 2-metil-cardol mono-insaturado (1,7%), o que equivale dizer, que o total de cardanol extraído é de 94,0%, Cardol (4,3%), e 2-Metil-cardol (1,7%), conforme indicado na Tabela 11 que se segue.

O cromatograma apresentado na Figura 17 evidencia a presença dos compostos dihidricos, embora que tenha ocorrido uma redução de cerca de 72,1% destes em relação a quantidade inicialmente presente. Conforme se pode observar mais uma vez houve discordância dos resultados deste trabalho com aqueles apresentados pelo autor do método, valendo a observação que os seus resultados estão na forma de um cromatograma (HPLC).

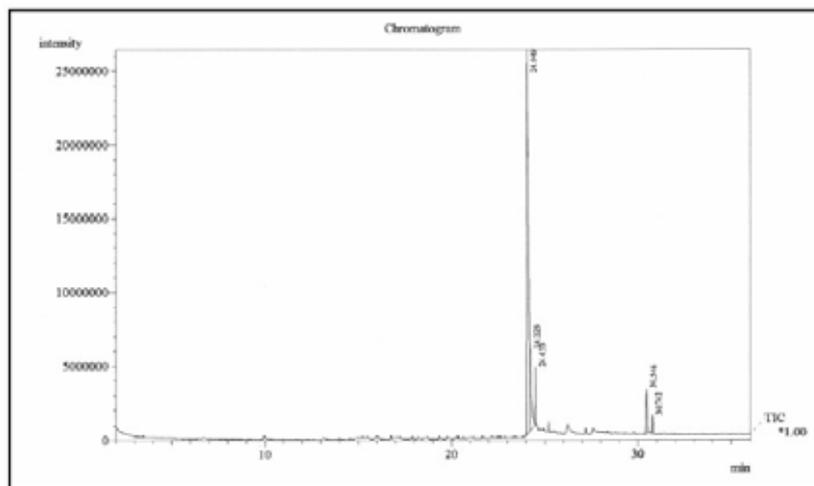


Figura 17: Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Kumar: quando se variou a proporção da mistura

Tabela 11: Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação de Kumar: quando se variou a proporção do LCC-técnico despolimerizado

Composto	Porcentagem
Cardanol	94,0
Cardol	4,3
2- Metil-cardol	1,7

5. 2 - Método de Tyman (14)

De acordo com o que foi mencionado no capítulo da revisão da literatura, este método se caracteriza pela realização da reação de Mannich (15)

entre os fenóis dihidricos com o formaldeído, e a dietilenotriamina, em fase metanolica. A separação do cardanol é realizada através do uso de éter de petróleo.

Neste método, o Cardol (polímero) que é o principal componente dihidrico do LCC-técnico, o qual forma um produto de alto peso molecular que pode ser facilmente separado da mistura.

Os cromatogramas correspondentes a estes experimentos apresentaram resultados que confirmam a presença de picos relativos ao peso molecular do Cardanol mono-insaturado, PM=302g/mol; Cardanol saturado, PM=304 g/mol; Cardanol tri-insaturado, PM=298g/mol; Cardol mono-insaturado, PM= 318g/mol; e 2- Metil-cardol mono-insaturado, PM=332g/mol. De 5 gramas de LCC-técnico, 1,3 gramas foi obtido após a evaporação.

Com base nestes resultados, as seguintes composições podem ser mencionadas em termos percentuais conforme indicado na Tabela 12 que se segue: Cardanol mono-insaturado (90,0%), Cardanol saturado (6,8%), Cardanol tri-insaturado (0,2%), Cardol mono-insaturado (2,0%) e 2-Metil-cardol mono-insaturado (1,0%), o que equivale dizer, que o total de cardanol extraído é de 97,0%, Cardol (2,0%), e 2-Metil-cardol (1,0%).

O cromatograma apresentado na Figura 18 evidencia a presença dos compostos dihidricos, embora que tenha ocorrido uma redução de cerca de 86,0% destes em relação à quantidade inicialmente presente.

Estes resultados, embora tenham evidenciado a presença dos compostos dihidricos, apresentaram uma diminuição na quantidade dos mesmos (86,0%) se comparado ao LCC técnico, mostrando ser um método eficiente na separação, provavelmente devido ao uso de uma amina seletiva, e de alta basicidade como a dietilenotriamina, para complexionar os compostos dihidricos.

Tabela 12. Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação de Tyman: LCC-técnico

Composto	Porcentagem
Cardanol	97,0
Cardol	2,0
2- Metil-cardol	1,0

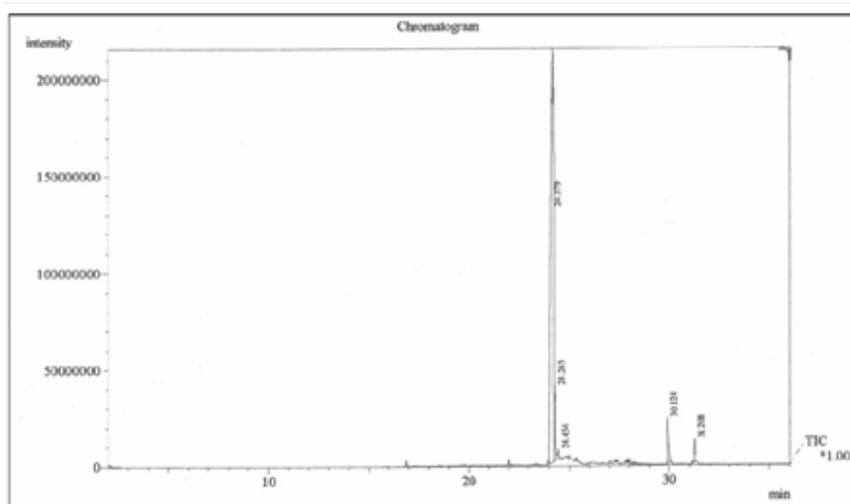


Figura 18: Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Tyman: LCC técnico

5. 2. 1 – Método de Tyman: LCC-técnico despolimerizado.

Novamente para se estudar a influência do material polimerizado na eficiência da separação do cardanol presente no LCC-técnico foi programada a realização de um experimento de despolimerização do LCC-técnico através do uso de uma coluna que utilizou sílica como suporte, e uma mistura de clorofórmio e tolueno (9,5: 0,5) como a fase móvel.

Os cromatogramas correspondentes a estes experimentos apresentaram resultados que confirmam a presença de picos relativos ao peso molecular do Cardanol mono-insaturado, $PM=302g/mol$; Cardanol saturado, $PM=304 g/mol$; e Cardol di-insaturado, $PM= 318g/mol$.

O que equivale dizer, que o total de cardanol extraído foi de 98,5% (Cardanol mono-insaturado (95,5%), Cardanol saturado (3,0%)), Cardol (1,5%), conforme indicado na Tabela 13 que se segue.

O cromatograma apresentado na Figura 19 evidencia a presença dos compostos di-hídricos, embora que tenha ocorrido uma redução de cerca de 93,0% destes em relação à quantidade inicialmente presente.

Estes resultados confirmam a elevada eficiência e seletividade do método de Tyman para separar cardanol do LCC técnico, comparativamente ao método de Kumar, que apresentou resultados inferiores para o Cardanol extraído em relação ao método de Tyman. Certamente, este resultado pode ser justificado em termos da alta eficiência e basicidade das aminas utilizadas no método de Tyman.

Tabela 13: Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação de Tyman: LCC-técnico despolimerizado

Composto	Porcentagem
Cardanol	98,5
Cardol	1,5
2 - Metil-cardol	-

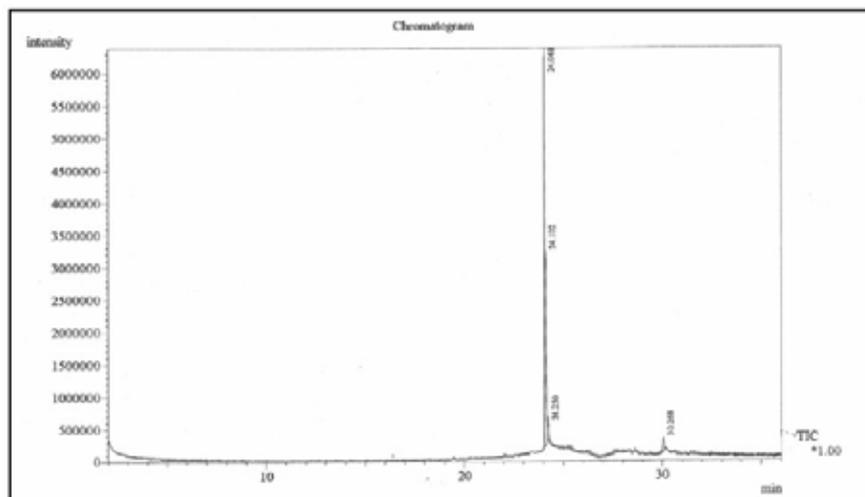


Figura 19: Cromatogramas de cromatografia referente ao processo de Tyman: LCC técnico despolimerizado

5.3 – Método Proposto: LDPP

Tendo em conta a importância e o poder de complexação das aminas utilizadas no processo de separação do cardanol presente no LCC-técnico, os autores deste trabalho sugeriram de forma original, o emprego da quitosana com o agente de complexação dos compostos dihidricos, baseados no fato de que a quitosana apresenta elevada eficiência de retenção de diversos tipos de substâncias, tanto na forma de microesferas como quando reticulada (25), (27) e (29).

Nestes termos, foi proposta uma metodologia, baseada no uso da quitosana em vez da dietilenotriamina. Vale salientar que embora o método de Tyman tenha proporcionado melhores resultados do que o método de Kumar, estas aminas são caras, ele utiliza aminas caras.

5. 3. 1 – Método Proposto pelo LDPP, com Microesferas de Quitosana

Inicialmente foi proposto a realização de experimento com a quitosana na forma de micro-esferas e sem reticulação, de acordo com a metodologia descrita no capítulo de materiais e métodos.

Os cromatogramas correspondentes a este experimentos apresentaram resultados que confirmam a presença de picos relativos ao peso molecular do Cardanol mono-insaturado, $PM=302g/mol$; e Cardanol di-insaturado, $PM=300g/mol$. Com base nestes resultados, se verifica que a separação do cardanol foi conseguida com elevada eficiência, resultando uma separação completa dos componentes dihidricos, retidos na coluna (quitosana reticulada como fase fixa), e uma proporção de cardanol de 100% na fase eluida, conforme indicado na Tabela 14 que se segue. Todo o cardanol separado se encontra na forma de mono e di- insaturado. O cromatograma apresentado na Figura 20 mostra o desaparecimento completo dos compostos dihidricos e a evidente superioridade da quitosana em relação as aminas utilizadas por Tyman.

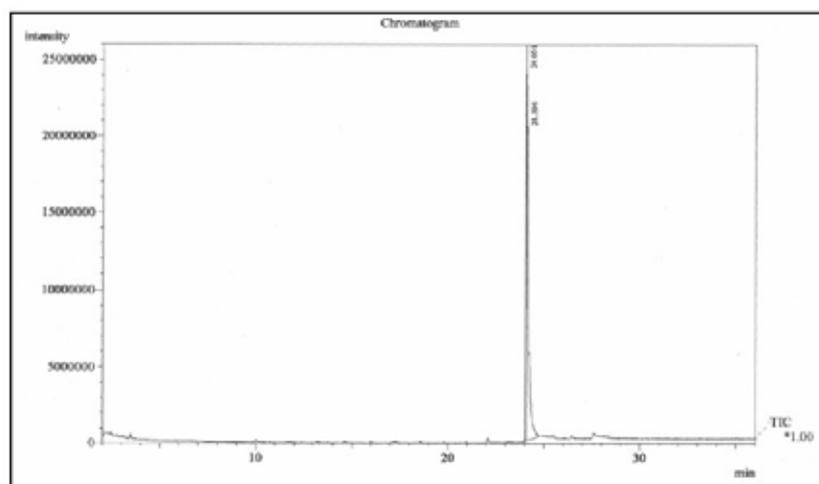


Figura 20: Cromatografia do LCC-técnico referente ao processo proposto: utilizando microesferas de quitosana.

A efluente da coluna empregada foi acompanhada por cromatografia em camada delgada indicando a separação do Cardanol em um volume de 1,5mL de hexano que foi confirmados por CG/EM.

Tabela 14: Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação proposto: utilizando microesferas de quitosana

Composto	Porcentagem
Cardanol mono-insaturado	58,6
Cardanol di-insaturado	41,4

5. 3. 2 –Método Proposto pelo LDPP, com Microesferas de quitosana reticulada

Para que se possa verificar a influência da reticulação da quitosana na eficiência da separação do cardanol presente no LCC-técnico, foi realizado um experimento com microesferas de quitosana reticuladas, utilizando-se a metodologia descrita no capítulo de materiais e métodos.

Os cromatogramas correspondentes a estes experimentos apresentaram resultados que confirmam a presença de picos relativos ao peso molecular do Cardanol mono-insaturado, $PM=302g/mol$; e Cardanol di-insaturado, $PM=300g/mol$.

Assim, a separação do cardanol foi igualmente conseguida com elevada eficiência, resultando uma separação completa dos componentes di-hídricos retidos na coluna, e uma proporção de Cardanol de 100% na fase eluída, conforme indicado na Tabela 15 que se segue. Todo o cardanol separado se encontra na forma de mono e di- insaturado.

O cromatograma apresentado na Figura 21 mostra o desaparecimento completo dos compostos di-hídricos, e mais uma vez a evidente superioridade da quitosana reticulada em relação às aminas utilizadas por Tyman.

A efluente da coluna empregada (quitosana reticulada como fase fixa) foi acompanhada por cromatografia em camada delgada indicando a separação do Cardanol em um volume de 2,3mL que foram confirmados por CG/EM.

Tabela 15: Composição percentual dos produtos oriundos do processo de separação proposto: utilizando microesferas de quitosana reticulada.

Composto	Porcentagem
Cardanol monoinsaturado	60,9
Cardanol diinsaturado	39,1

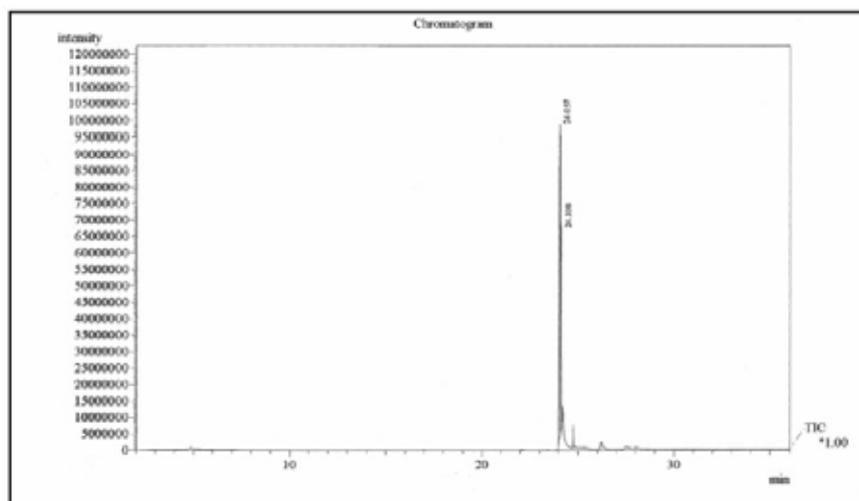


Figura 21: Cromatografia do LCC-técnico referente ao processo proposto: utilizando microesferas de quitosana reticulada

6- CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou dois processos (Kumar e Tyman) de separação do cardanol e propôs um novo processo (quitosana com LCC utilizando como suporte colunas de adsorção).

Os processos de separação do cardanol a partir do LCC-técnico propostos por Kumar, e Tyman mostraram-se eficientes no que diz respeito à redução significativa dos compostos dihidricos inicialmente presentes no LCC-técnico, porém em nenhum caso, houve separação completa do cardanol.

Foi verificado que não existe influência de material polimerizado presente no LCC-Técnico sobre a eficiência do processo de separação do cardanol, tanto em relação ao método de Kumar, como em relação ao método de Tyman.

A separação de Cardanol utilizando microesferas de quitosana como suporte em colunas de adsorção, apresentou excelentes resultados comparativamente aos métodos propostos por Kumar e Tyman. Do ponto de vista operacional, mantendo-se uma vazão fixa da fase móvel (hexano), foi possível separar Cardanol nesta fase, sem nenhum traço de Cardol e 2-Metil-cardol.

O processo de separação de cardanol através do uso de microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina mostrou um melhor resultado, já que a epicloridrina desativou as hidroxilas da quitosana. Dessa forma, os grupamentos amínicos ficaram mais livres para a complexação dos componentes dihidricos, resultando numa efetiva separação do Cardanol na fase móvel.

Apesar destes resultados terem sido realizados em escala de laboratórios, eles evidenciam de forma pioneira a potencialidade de separação do cardanol em escala industrial, o que traria enorme repercussão no campo da

química fina pela possibilidade de se utilizar o cardanol puro como intermediário de síntese para a produção de aditivos surfactantes e outros princípios ativos de elevado valor agregado.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IUPAC. Protocolo de Kyoto (1992) Kyoto/Japão.
<http://runfecc.int/resouce/convkp.html>.
2. Brennecke, J. F., Stadtherr, M. A. A Course in environmentally conscious chemical process engineering. Computers and Chemical Engineering. V. 26, p. 307-318,2002.
3. Tyman, J. H. P.; Kiong, L. S.; Lipids. V.13, p.525,1978.
4. Maria, Paolo., Filipone, P., Fontana, A., Gasbarri, C., Siani, G., Veluuto, D. Cardanol as a replacement for cholesterol into the lipid bilayer of POPC liposomes. Colloids and surfaces. V.
5. www.todafruta.com.br. Acessado em 15/01/2005
6. Lima, Vic. Paula, Maria Santos-org. Cultura do cajueiro no Nordeste do Brasil. Fortaleza, Banco do Nordeste do Brasil. Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste, 1988. 486p. (Estudos Econômicos e Sociais, 35)
7. Kumar, P.P.; Paramashivappa, R.; Vithayathil, P.J.; Rao, P. V. S.; Rao, A. A. Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew(*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. J. Agric. Food. Chem. V. 50, p. 4705-4708, 2002.
8. Green Chemistry Series nº 11. Química Verde em Latinoamérica. INCA-Consorzio Interwriveriano "La Chimica perL´Ambiente". Agosto/2004.

9. Gedam, P.H. and Sampath Kumaran, P. S. (1986) "Cashew Nut Shell Liquid: Extraction, Chemistry and Applications". Progress in Organic Coatings, 14, 115-157.
10. Abreu, F. A. Relatório Interno de Pesquisa- LDPP- Análise físico-química do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), 2004.
11. Prabakaran, K.; Narayanan, A e Pavithran, C. Cardanol as a dispersant plasticizer for an alumina/toluenetape casting slip. Journal of the European Ceramic Society. V. 21, p. 2873-2878, 2001.
12. OECD(1992) Guideline for testing of Chemical. Organization for Economic Co-operation and Development. www.oecd.org.
13. Przeworska, E.; Gubernator, J.; Kozubek, A. Formation of liposomes by resorcinolic lipids, single-chain phenolic amphiphiles from *Anacardium occidentale* L. Biochimica et Biophysica Acta 1513 (2001) 75-81
14. Tyman et al; UK. Patent application. GB 2152925A, 1985.
15. Paramahivappa, R.; Phani Kumar, P.; Vithayathil, P. J.; Srinivasa Rao, A. Novel method for isolation of major phenolic components from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid. J. Agric. Food. Chem, 2001, 49, 2548-2551.
16. Prausnitz. Em Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 1969.
17. Abbott, M. M.; Van Ness. Em Theory and Problems of Thermodynamics., 1999.
18. Foust, Wenzel, Clump, Maus, Andersen. Em Princípios das operações unitárias, 1982.
19. Coulson e Richardson. Em Chemical Engineering. Segunda edição, 1971.

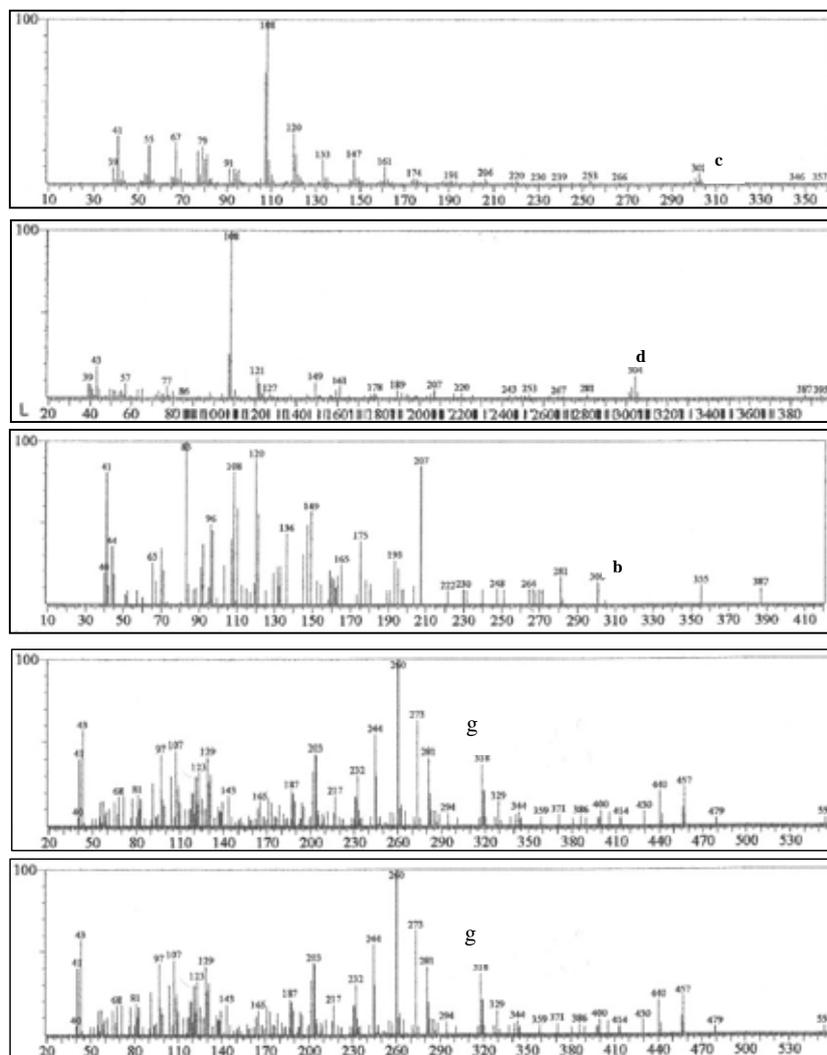
20. Duarte, M. M. L.; These de Docteur. Extraction d'acide malique par l'alcool amylique, 1989.
21. Hanson, C.; pergamon, Oxford, 1971.
22. Craveiro, A. A.; Craveiro, A. A. C.; Queiroz, D. C. ed. Padetec (UFC), Fortaleza- Ceará, 1999.
23. Sampaio, M. S.; Relatório Individual Final. Padetec. 2002
24. Wan Ngah, W.S.; Ab Ghani, S.; Kamari, A. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology* 96 (2005) 443–450.
25. José, E. S.; Soares, J. P.; Dockal, E. R.; Campana Filho, S. P.; Cavaleiro, E. T. G. A. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 4, p. 242-249, 2003.
26. Schauer, C. L.; Chen, M.; Prince, R. R.; Shoen, P. E.; Ligler, F. S. Colored Thin Films for Specific Metal Ion Detection. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4409-4413
27. Xi, F.; Wu, J. Macroporous chitosan layer coated on non-porous silica gel as a support for metal helate affinity chromatographic adsorbent. *Journal of Chromatography A*, 1057 (2004) 41–47
28. Yoshizuka, K.; Lou, Z.; Inoue, K. Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal. *Reactive & Functional Polymers* 44 (2000) 47–54.
29. Ngah, W. S. W.; Ended, C. S.; Mayanan, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive & Functional Polymers* 50 (2002) 181–190 (42)

30. Zeng, X.; Ruckenstein, E. Control of Pore Sizes in Macroporous Chitosan and Chitin Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 4169-4175.
31. Chiou, M. S.; Li, H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 50 (2003) 1095–1105
32. Zeng, X.; Ruckenstein, E. Trypsin Purification by p-Aminobenzamidine Immobilized on Macroporous Chitosan Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 159-165
33. Josué, A.; Laranjeira, M. C. M, Fávere, V. T.; Kimura, I. Y. Liberação Controlada da Eosina Impregnada em Microesferas de Copolímero de Quitosana e Poli(ácido acrílico). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, nº 3, p. 116-121, 2000.

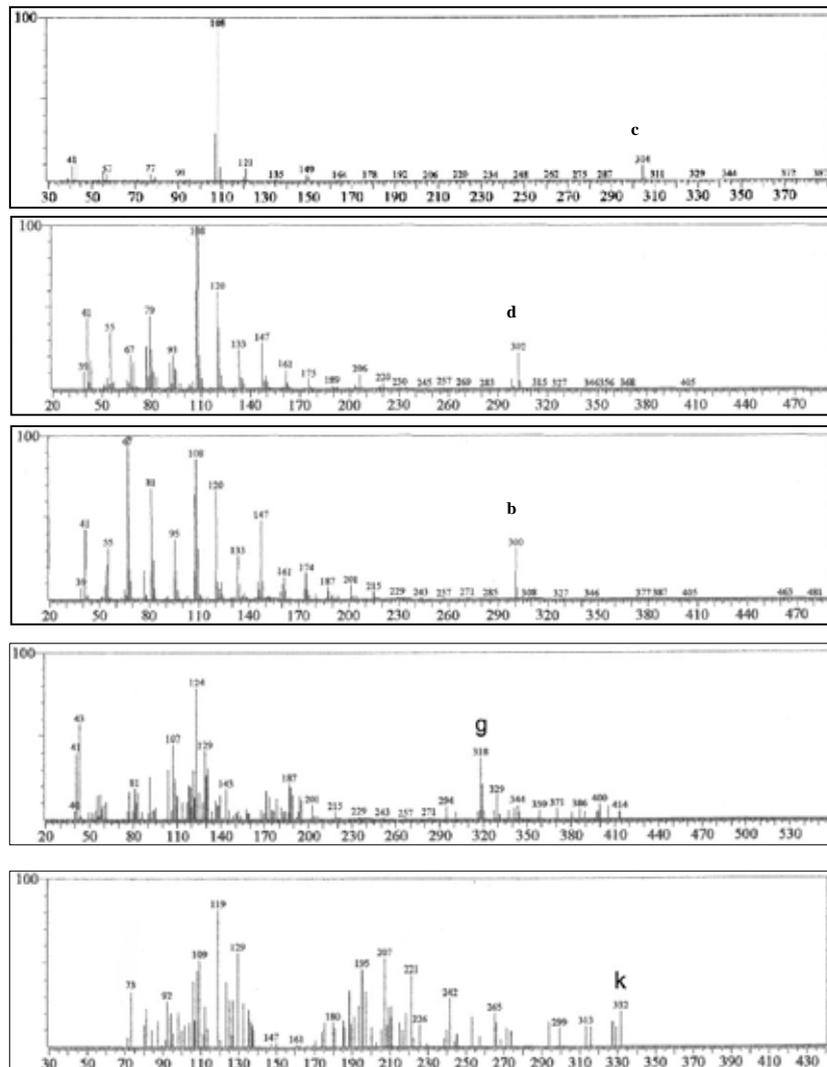
8- ANEXOS

Espectros de Massa referentes a cada método

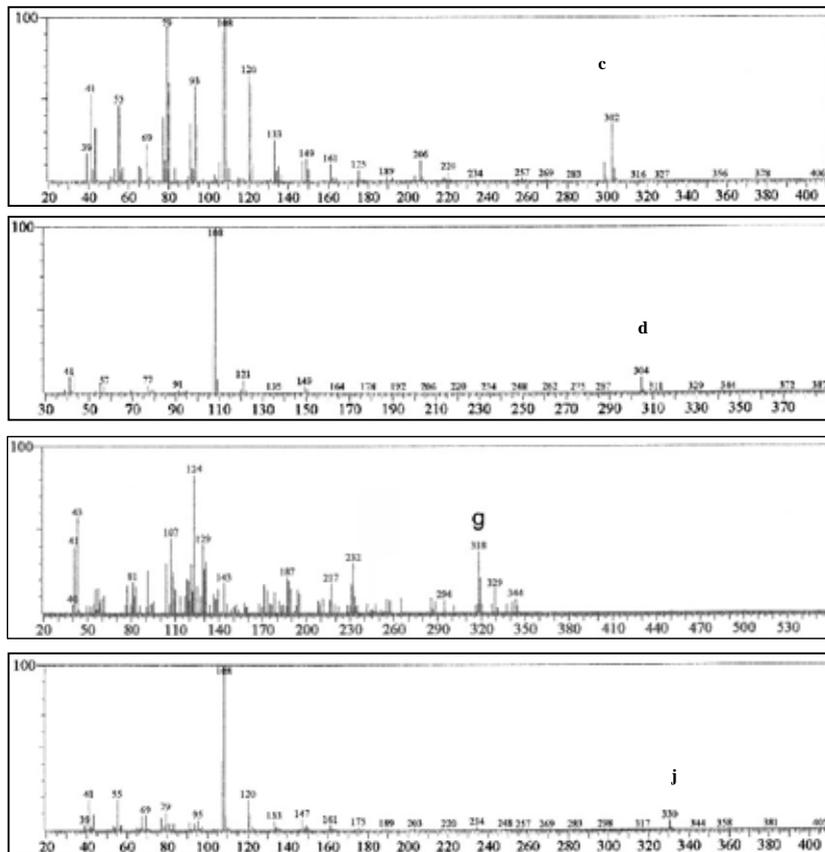
8.1 – Método de Kumar



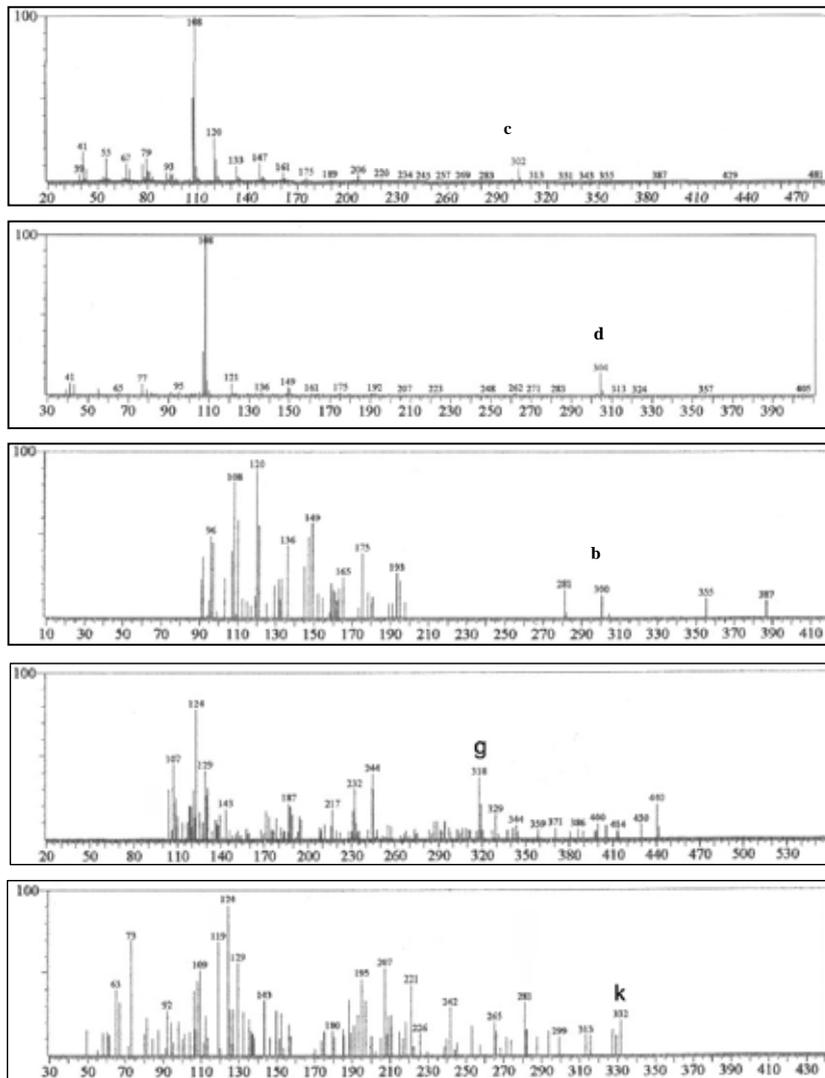
8. 1. 1 – Método de Kumar com LCC-técnico despolimerizado



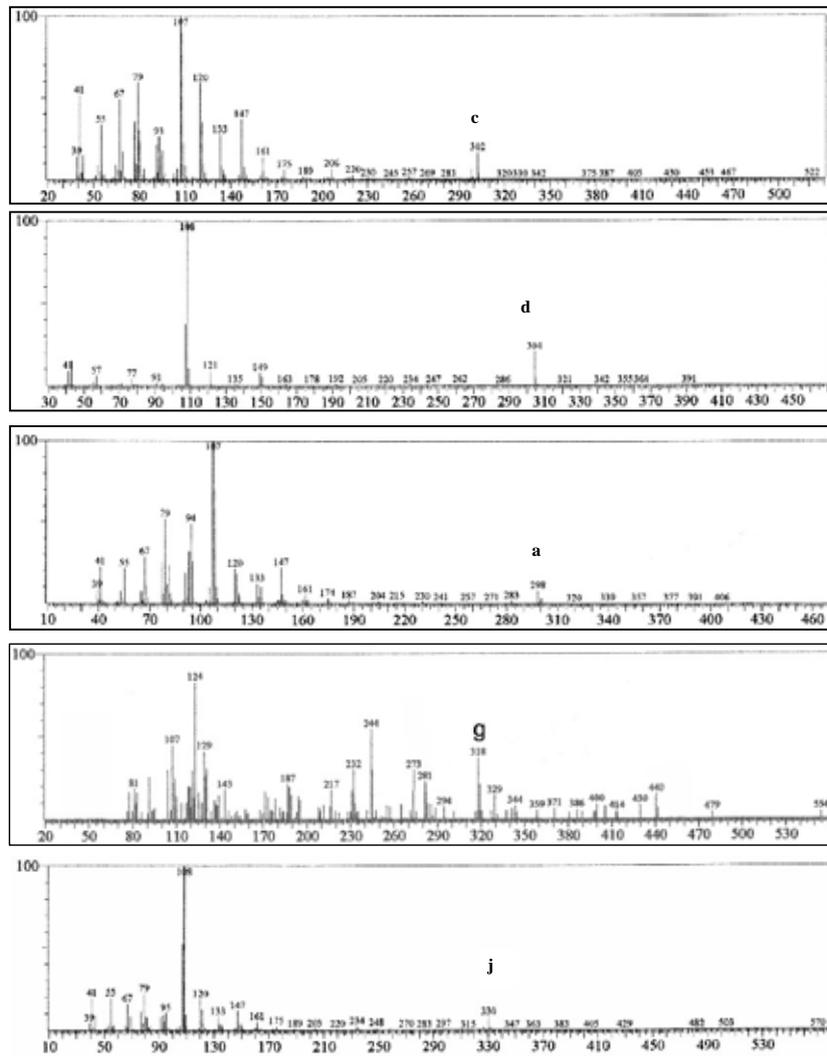
8.1.2 - Método de Kumar: Variação da quantidade de LCC-técnico



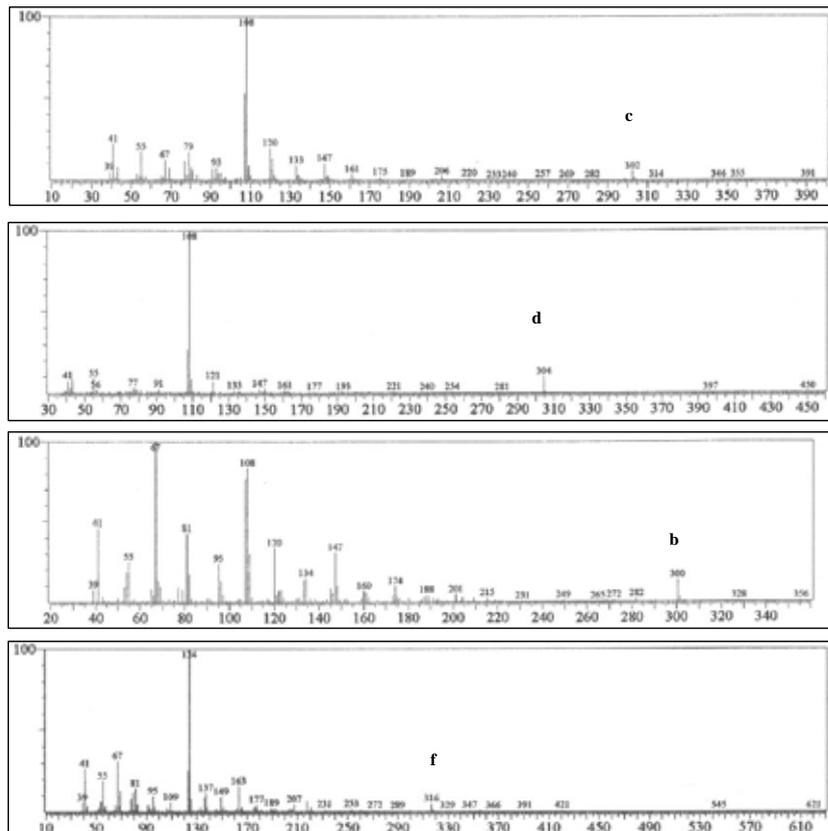
8.1.3 – Método de Kumar: Variação da quantidade de LCC-técnico despolimerizado



8. 2 - Método de Tyman.

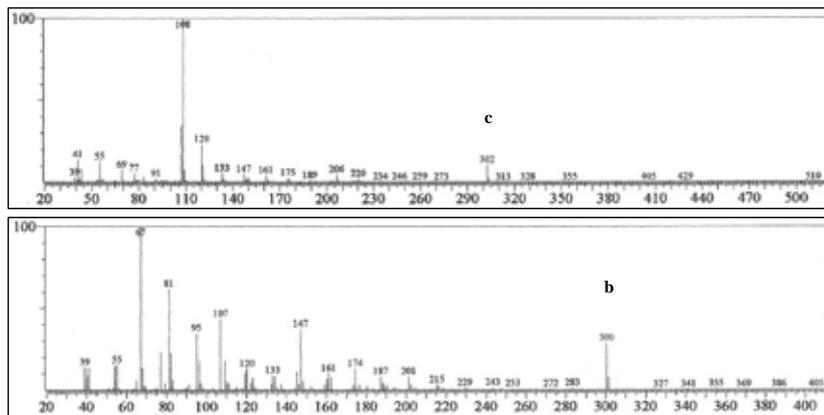


8. 2. 1 – Método de Tyman: LCC-técnico despolimerizado.

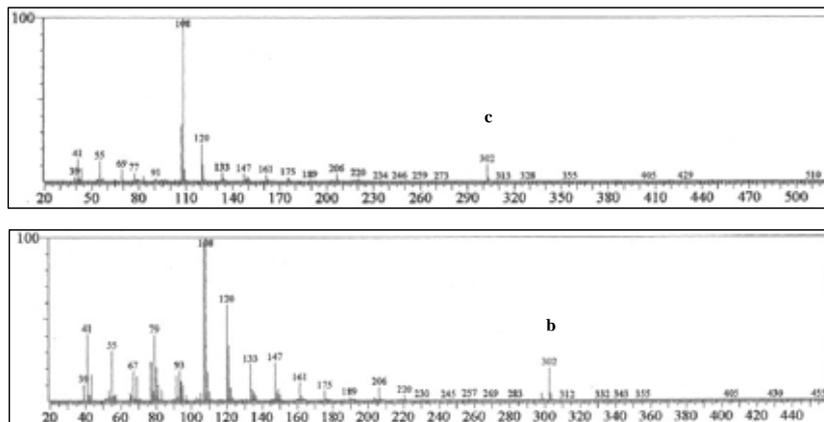


8.3 Método Proposto: Quitosana

8.3.1 – Método Proposto: LDPP com Microesferas de Quitosana

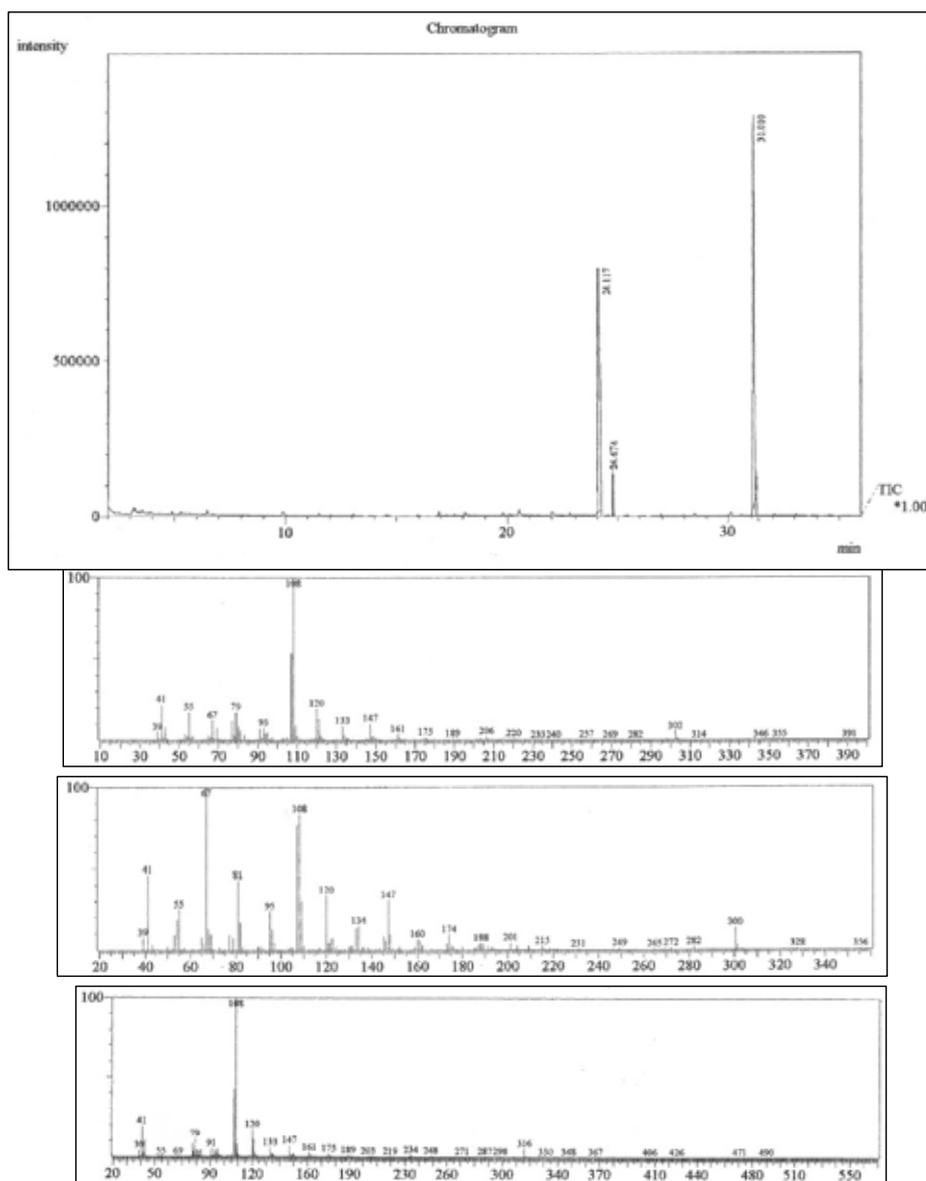


8.3.2 – Método Proposto: LDPP com Microesferas de quitosana reticulada



8.4 – Cromatogramas de CG/EM para as fases inorgânicas do método de Kumar.

8.4.1 – Fase inorgânica do método de Kumar



8. 4.2 – Fase inorgânica do método de Kumar variando a quantidade do LCC-técnico

