

## OBTENÇÃO DE UM FOSFATO ÉSTER A PARTIR DO CARDANOL

Bárbara Amon Moreira <sup>1</sup>  
Alessandra Farias Formiga Queiroga <sup>2</sup>  
Nelly Vanessa Pérez Rangel <sup>3</sup>  
Maria Alessandra de Sousa Rios <sup>4</sup>

### INTRODUÇÃO

Os antioxidantes estão conquistando um espaço em diversos segmentos na área industrial, principalmente na área de oleoquímica, automotivo entre outras (Attanasi et al., 2006; Dantas et al., 2003; Rios, 2004). Com isso, há atribuições especiais aos antioxidantes fenólicos e fosforados por suas aplicações nos setores de combustíveis e lubrificantes (Oliveira et al., 2007; Rodrigues et al., 2006; Trevisan et al., 2006; Neto et al., 2004) e dentre essas classes de antioxidantes destacam-se na área automotivo os fosforados ésteres e fosfitos (Batista et al., 2015; Rios et al., 2016).

Os ésteres de fosfato encontram-se em ampla aplicação no setor de lubrificantes como antioxidantes e aditivos de lubricidade (Batista et al., 2015; Rios et al., 2016). Com esta visão em conjunto com base nos princípios da *Química Verde* e utilização consciente de reagentes químicos, o supracitado trabalho contempla a síntese e caracterização de um organofosforado derivado de fonte renovável, especificamente, do cardanol, composto majoritário do Líquido da Castanha de Caju (LCC).

Com isso, o objetivo do presente trabalho foi produzir, purificar e caracterizar um fosfato éster, a partir do composto majoritário do Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC), o cardanol.

E como, além do fator financeiro que envolve a indústria petroquímica a demanda por respostas aos problemas ambientais que afeta o setor, é imprescindível, mobilizando diversos profissionais das áreas de ciência, inovação e tecnologia a buscarem solucionar os problemas que envolvem o referente setor, assim promovendo um crescente aumento de projetos com intuito de inserir no cenário atual a responsabilidade ambiental. Por isso, como citado, o cardanol foi utilizado como material de partida para a síntese do composto organofosforado.

### MATERIAIS E MÉTODOS

Em um balão de fundo redondo 50 mL, adicionou-se 3,00 g de cardanol, 0,45 g de hidróxido de sódio e 3,12 g ( $d = 1,194 \text{ g/mL}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de dietil clorofosfato (DECP), em um volume de 60 mL de clorofórmio. Inicialmente foram adicionados 1,61 mL de DECP e em seguida, 1,0 mL. O meio reacional permaneceu sob refluxo por 1h30min. A reação foi monitorada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), utilizou-se como fase móvel uma mistura de clorofórmio: acetato de etila (4,5 mL:0,5 mL). Após eluição, as cromatoplasmas foram

<sup>1</sup> Graduanda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal – UFC, [barbara\\_amon@hotmail.com](mailto:barbara_amon@hotmail.com) ;

<sup>2</sup> Mestranda do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará - UFC, [aleformiga@yahoo.com.br](mailto:aleformiga@yahoo.com.br);

<sup>3</sup> Mestranda do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará - UFC, [nellyvanessaperez@gmail.com](mailto:nellyvanessaperez@gmail.com);

<sup>4</sup> Professora orientadora: Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica - UFC, [alexandrarios@ufc.br](mailto:alexandrarios@ufc.br).

reveladas em vapor de iodo. Ao término da reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação: inicialmente lavando-se com 20 mL da solução de ácido sulfúrico 2% (v/v), e em seguida com 200 mL de água destilada, distribuídos em 4 porções de 50 mL. O material obtido foi seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e submetido à rotaevaporação para total eliminação do solvente.

O óleo formado, de coloração amarelada, foi purificado em coluna cromatografia. Segundo Degani, Cass e Vieira (1998) esta técnica é utilizada para isolamento de produtos naturais e purificação de produtos de reações químicas. Assim, na purificação do fosfato éster utilizou-se uma coluna cromatográfica, sílica-gel como adsorvente - fase estacionária - e a mistura hexano: clorofórmico (70: 30) como fase móvel. Foram coletadas 13 frações para serem analisadas por CCD. O resultado corroborou com os dados divulgados por Façanha 2008.

No decorrer da análise por CCD foi necessário a mudança do eluente para clorofórmio 100%, pois, a partir da fração 9 não se obteve eficiência de separação com a mistura anteriormente utilizada (hexano: clorofórmico (70: 30)). Para a nova fase móvel, coletaram-se 14 frações e novamente, não se obteve eficiência de separação. Novamente foi alterada a fase móvel para acetato de etila 100%. Para esta última fase móvel foram coletadas 2 frações. Para a finalização desta etapa de purificação foi utilizado álcool etílico 100%, obtendo-se 7 frações de eluição.

O organofosforado obtido foi caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O espectro de RMN  $^1\text{H}$  foi obtido em uma frequência de 300 MHz, enquanto o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  foi obtido em uma frequência de 75 MHz. Para ambos se utilizou clorofórmico deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) em temperatura de 303 K.

## DESENVOLVIMENTO

O Líquido da Castanha de Caju (LCC), vem se tornando um subproduto valioso em diversos setores industriais, e com ênfase no “*cardanol*”, inúmeros testes vem sendo realizados, dentre outras aplicabilidades, como antioxidante em função de sua estrutura fenólica (Paiva et al., 2015; Fernandes, et al., 2014). A estrutura do cardanol é basicamente uma mistura de 3-*n*-pentadecilfenol, 3-(*n*-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(*n*-pentadeca-8,11-dienil) fenol e 3-(*n*-pentadeca-8,11,14-trienil) fenol.

Os organofosforados são compostos que tem em sua estrutura química uma ligação entre um átomo de carbono e um átomo de fósforo. O fosfato éster foi produzido por meio da reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $\text{SN}_2$ ) e caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A RMN  $^1\text{H}$  para o composto fosforado apresentou sinais em  $\delta = 7,29 - 6,68$  ppm para os hidrogênios aromáticos; sinais em  $\delta = 4,39 - 4,21$  ppm relacionados aos hidrogênios do grupo  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ; sinal de  $\delta = 2,64 - 2,53$  ppm para metilênicos ligado ao anel aromático ( $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ); sinal de  $\delta = 1,61$  ppm para metílicos da etoxila ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); sinal de  $\delta = 1,41 - 1,30$  ppm referentes aos metilênicos da cadeia alifática ( $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ ) e sinal de  $\delta = 0,94 - 0,90$  ppm para o grupo metila terminal  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  apresentou sinais entre  $\delta = 150,81$  e  $117,20$  ppm referentes aos carbonos aromáticos; sinal em  $\delta = 64,93$  e  $64,85$  ppm atribuído ao carbono do grupo  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  (metilênicos oxigenados); sinais em  $\delta = 36,10$  a  $16,20$  ppm atribuídos aos carbonos da cadeia lateral  $-(\text{CH}_2)_n$ , e um sinal em  $\delta = 14,30$  ppm atribuído ao carbono do grupo  $-\text{CH}_3$  da cadeia lateral.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados pode-se concluir que a síntese e caracterização do cardanol fosforado derivado do Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC), o qual foi obtido por meio da reação de substituição nucleofílica bimolecular (SN2) e a caracterização através da RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , corroboraram com a literatura específica para organofosforados. Tais procedimentos reacionais e de purificação foram satisfatórios, uma vez que de acordo com a caracterização por RMN obteve-se a confirmação da produção do composto desejado. Um fator relevante a ser comentado é que, a síntese do organofosforado contempla uma matéria-prima renovável, satisfazendo o 7º princípio de uma das mais importantes correntes ambientais que é a “*Química Verde*”.

**Palavras-chave:** Organofosforados, LCC, Antioxidantes, Química Verde.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (406697/2013-2 e 308280/2017-2), CAPES, Funcap (AEP-0128-00220.01.00/17) e FINEP pelo apoio financeiro e ao LARBIO-NUTEC pela infraestrutura laboratorial.

## REFERÊNCIAS

- ATTANASI, O.; BERRETTA, S.; FIANI, C.; FILIPPONE, P.; MELE, G.; SALADINO, R. *Tetrahedron*, v. 62, p. 6113 -6120, 2006;
- BATISTA, F. S. C. L.; FONSECA, M.D.S; RIOS, Maria A. S. Avaliação da Degradação Térmica e Oxidativa de um Fosfato Éster e de um Óleo Naftênico. *Revista GEINTEC: gestão, inovação e tecnologias*, v. 5, p. 2167-2180, 2015.
- DANTAS, C. T. N.; DANTAS, M. S. G.; DANTAS NETO, A. A.; D'ORNELLAS, C. V., QUEIROZ, L. R. Novel antioxidants from cashew nut Shell liquid applied to gasoline stabilization. *Fuel*, v.82, p.1465-1469, 2003.
- DEGANI, Ana Luiza G.; CASS, Quezia B.; VIEIRA, Paulo C. Cromatografia: um breve ensaio. *Química nova na escola*, v.7, p. 21-25,1998.
- FAÇANHA, Maria Alexandra Rios. *Síntese e aplicabilidade de antioxidantes derivados do cardanol hidrogenado*. 2008. 196 f. Tese (doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2008.
- FERNANDES, DGS; Almeida, L.R.; ANDRADE, N. C.; OLIVEIRA, A. L. N. F.; Rios, Maria A. S. Avaliação da eficácia de alquilfenóis na estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de milho. *Química no Brasil*, v. 08, p. 33-40, 2014.

- NETO, R. C. R.; LIMA, D. O.; PINHEIRO, T. D. S.; ALMEIDA, R. F.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS, M. S. G.; ARAÚJO, M. A. S.; Jr., C. L. C.; AZEVEDO, D. C. S. Thermo-Oxidative Stability of Mineral Naphthenic Insulating Oils: Combined Effect of Antioxidants and Metal Passivator. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, pp.7428, 2004.
- OLIVEIRA, Lincoln Davi Mendes de. *Síntese, caracterização e funcionalidade de aditivos de lubrificidade, derivados do LCC*. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.
- PAIVA, G. M. S.; FREITAS, A. R.; NOBRE, F. X.; LEITE, C. M. S.; MATOS, J. M. E.; Rios, Maria A. S.; Kinetic and thermal stability study of hydrogenated cardanol and alkylated hydrogenated cardanol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 120, p. 1617-1625, 2015.
- RIOS, M. A. F. *Síntese de um Antioxidante Fosforado derivado do Cardanol Hidrogenado*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2004.
- RIOS, Maria A. S.; BATISTA, F. S. C. L.; SALES, F.A.M.; MAZZETTO, S. E. Phosphorus cardanol: chemical characterization and thermal stability. *Scientia Plena*, v. 12, p. 1-11, 2016.
- RODRIGUES, F. H. A.; FEITOSA, J. P. A.; RICARDO, N. M. P. S.; FRANÇA, F. C. F.; CARIOCA, J. O. B.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(2), 265, 2006.
- TREVISAN, M. T; PFUNDSTEIN, B.; HAUBNER, R.; WÜRTELE, G.; SPIEGELHALDER, B.; BARTSCH, H.; OWEN, R. W.; *Food Chem Toxicol*, v. 44, p.188, 2006.