



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA HABILITAÇÃO INDUSTRIAL

TIAGO ROCHA NOGUEIRA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DOS
ÁCIDOS ANACÁRDICOS NO BIODIESEL DE GIRASSOL

FORTALEZA-CE

2018

TIAGO ROCHA NOGUEIRA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DOS
ÁCIDOS ANACÁRDICOS NO BIODIESEL DE GIRASSOL

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientadora Pedagógica: Antônia Torres Ávila Pimenta

Co-orientadora: Maria Alexsandra de Sousa Rios

Orientador profissional: Jackson de Queiroz Malveira

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- N716a Nogueira, Tiago Rocha.
Avaliação do potencial antioxidante dos ácidos anacárdicos no biodiesel de girassol / Tiago Rocha Nogueira. – 2018.
65 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Profa. Dra. Antônia Torres Ávila Pimenta.
Coorientação: Prof. Me. Jackson de Queiroz Malveira.
1. Líquido da casca da castanha de caju. 2. Ácido anacárdico. 3. Antioxidante. 4. Biodiesel. I. Título.
CDD 540
-

TIAGO ROCHA NOGUEIRA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DOS
ÁCIDOS ANACÁRDICOS NO BIODIESEL DE GIRASSOL

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Antônia Torres Ávila Pimenta (Orientador Pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios (Examinador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Msc. Camila Peixoto do Valle (Examinador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde e forças para superar as dificuldades.

À Universidade Federal do Ceará pela oportunidade de fazer o curso.

À Profa. Dra. Antônia Torres Ávila Pimenta pela excelente orientação e paciência, buscando sempre, sem medir esforços, soluções para todas as dificuldades envolvidas na realização dos trabalhos.

Ao Ms. Jackson de Queiroz Malveira e os demais membros do Laboratório de Referência em Biocombustíveis, pela recepção calorosa e proporcionando sempre um ótimo local de trabalho e em especial à Rosali Marques por todo auxílio prestado e conhecimento compartilhado.

À Profa. Dra Maria Aleksandra de Sousa Rios que participou de grande parte do meu período de graduação compartilhando suas experiências, sendo sempre paciente, disposta e receptiva a novas ideias, sendo para mim o modelo de professora e orientadora.

À Profa. Dra. Simone da Silveira Sá Borges que desde o primeiro contato como representante discente até o momento que me tornei seu bolsista de extensão no Programa de Gerenciamento de Resíduos compartilhou de suas experiências e pacientemente abriu meus olhos ao mundo acadêmico e profissional além das salas de aula e laboratórios.

Aos colaboradores Dr. Antônio Calixto Lima pelo gentil fornecimento das cascas de castanha de caju por meio da EMBRAPA e ao mestrando Igor de Mesquita Figueredo pelas análises realizadas no Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes, bem como o gentil fornecimento dos diversos biodiesel utilizados nos trabalhos.

Ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) pelas análises espectroscópicas de ^1H e ^{13}C e ^{13}C DEPT prestadas.

A Central Analítica da Química UFC pelas análises de FTIR fornecidas, em especial a Nadia Pitombeira pela incansável disposição.

Aos meus amigos João Vycor, Letícia Xavier, Maria Luiza, Robson Moreira, Tamires Guedes e Davi Santos pela amizade, paciência e incessável apoio nessa última etapa da graduação, compartilhando sempre energias positivas e buscando as melhores soluções para as adversidades.

Aos demais professores, colegas de curso e de extensão por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender.

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, eles são a abertura para achar as que estão certas.” – Carl Sagan

RESUMO

O Líquido da Casca Castanha de Caju (LCC) é um óleo fenólico contido na casca da castanha de caju (*Anacardium occidentale*), composto por mistura de quatro fenóis: ácido anacárdico, cardanol, cardol e 2-metilcardol. Os ácidos anacárdicos são os constituintes majoritários do LCC natural (72-82%) apresentando atividade antibiótica, citotóxica e ansiolítica. Como derivado fenólico, os ácidos anacárdicos podem apresentar atividade antioxidante, sendo o objetivo deste trabalho o estudo destes ácidos como antioxidante em biodiesel de girassol. O processo de obtenção foi realizado por meio de cromatografia em coluna, visto que a metodologia descrita por Paramashivappa *et al.* (2001) não apresentou elevada eficiência de separação, sendo empregadas técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para isolamento dos ácidos anacárdicos, bem como técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e de Ressonância Magnética Nuclear para caracterização. A estabilidade oxidativa foi feita por método acelerado em RANCIMAT, empregando-se concentrações crescente do antioxidante natural e utilizando o ácido salicílico como composto sintético para comparação com os ácidos anacárdicos em sua concentração de maior eficiência. Por meio deste estudo foi possível desenvolver metodologia de obtenção dos ácidos anacárdicos em três etapas cromatográficas, no entanto, os ácidos não apresentaram ganho significativo de estabilidade para biodiesel de girassol, não adequando a estabilidade oxidativa do biodiesel ao mínimo (8 horas) estabelecido pela ANP. Contudo, foi possível observar a influência de compostos carbonílicos *orto* substituintes à hidroxila fenólica e da influência de substituintes alifáticos na atividade antioxidante, sendo necessários mais estudos para determinar os mecanismos de atuação de compostos derivados do ácido hidroxibenzoico.

Palavras-chave: Líquido da Casca Castanha de Caju, Ácido Anacárdico, Antioxidante, Biodiesel.

ABSTRACT

The Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) is a phenolic oil contained in the bark of cashew nut (*anacardium occidentale*), consisting of a mixture of four phenols: anacardial acid, cardanol, cardol and 2-methylcardol. The anacardic acids are the major constituents of the natural CNSL (72-82%) presenting not only antibiotic, but also cytotoxic and anxiolytic activities. As a phenolic derivative, anacardic acids may present antioxidant activity, and the present work aims to study these acids as antioxidant in sunflower biodiesel. The process of obtention was performed by means of column chromatography, since the methodology described by Paramashivappa *et al.* (2001) did not present high separation efficiency, and high-efficiency liquid chromatography techniques were employed for the isolation of the anacardic acids, as well as techniques of Fourier-transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance for characterization. Oxidative stability was performed by an accelerated method in Rancimat, employing increasing concentrations of the natural antioxidant and using salicylic acid as a synthetic compound for comparison with the anacardic acids in its concentration of greater efficiency. Through this study it was possible to develop a methodology of obtaining anacardic acids in three chromatography steps. The aforementioned acids, however, did not present significant gains in stability for sunflower biodiesel, not adapting the stability biodiesel to a minimum (8 hours) established by the ANP. Nevertheless, it was possible to observe the influence of some orto-substituent to phenolic hydroxyl carboxylic compounds and the effect of aliphatic substituents on antioxidant activity. Moreover further studies are needed to determine the mechanisms of action of compounds derived from hydroxybenzoic acid.

Keywords: Cashew Nut Shell Liquid, Anacardic Acid, Antioxidant, Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Reação de Autoxidação do Biodiesel	16
Figura 2	– Antioxidantes Fenólicos Sintéticos	17
Figura 3	– Antioxidantes Fenólicos Naturais	17
Figura 4	– Mecanismos de Atuação de Antioxidantes	18
Figura 5	– Estruturas de Ressonância do Hidroxibenzeno	18
Figura 6	– Compostos Fenólicos Presentes no LCC	19
Figura 7	– Descarboxilação do Ácido Anacárdico	20
Figura 8	– Reação de Purificação do Ácido Anacárdico	22
Figura 9	– Biodiesel Rancimat	22
Figura 10	– Curva de Estabilidade de Biodiesel em Rancimat	23
Figura 11	– Extração do Líquido da Casca da Castanha de Caju	25
Figura 12	– Obtenção de Ácidos Anacárdicos via Precipitação	26
Figura 13	– Cromatografia Preparativa	27
Figura 14	– Coluna Filtrante Empregada na Purificação dos Ácidos Anacárdicos	28
Figura 15	– Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier IRTrace-100	29
Figura 16	– Fluxograma do Processo de Obtenção dos Ácidos Anacárdicos	33
Figura 17	– Espectro de Infravermelho de Mistura da Ácidos Anacárdicos (CF3.F2-4)	34
Figura 18	– Cromatograma da Mistura de Ácidos Ancárdicos (CF3.F2-4)	35
Figura 19	– Espectro de RMN ¹ H da Mistura de Ácidos Ancárdicos (CF3.F2-4)	15
Figura 20	– Estrutura do Ácido Anacárdico Tri-insaturado (8', 11', 14')	17
Figura 21	– Espectro de RMN ¹ H Tri-insaturado (8', 11', 14')	18
Figura 22	– Espectro de RMN ¹³ C Tri-insaturado (8', 11', 14')	19
Figura 23	– Espectro de RMN ¹³ C DEPT 135 Tri-insaturado (8', 11', 14')	20

Figura 24	– Espectros de RMN ^1H expandidos 7.5-6.5 ppm da Mistura de Ácidos Anacárdicos (A), Ácido Anacárdico (8',11',14) (B), Ácido Anacárdico (8',11') (C) e Ácido Anacárdico (8') (D)	22
Figura 25	– Estrutura do Ácido Anacárdico Di-insaturado (8', 11')	23
Figura 26	– Espectro de RMN ^1H Di-insaturado (8', 11')	24
Figura 27	– Espectro de RMN ^{13}C Di-insaturado (8', 11')	25
Figura 28	– Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 Di-insaturado (8', 11')	26
Figura 29	– Estrutura do Ácido Anacárdico Mono-insaturado (8')	28
Figura 30	– Espectro de RMN ^1H Mono-insaturado (8')	29
Figura 31	– Espectro de RMN ^{13}C Mono-insaturado (8')	30
Figura 32	– Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 Mono-insaturado (8')	31
Figura 33	– Gráfico do Período de Indução em função da Concentração da mistura de Ácidos Anacárdicos (preto) e Ácido Salicílico (vermelho)	32
Figura 34	– Estrutura do Ácido Hidroxibenzóico, 1,2-Dihidroxibenzeno e Estruturas de Ressonância	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição Química do LCC Natural e LCC Técnico	20
Tabela 2 – Comparação de Dados de RMN ^1H e ^{13}C Ácido Anacárdico Tri-insaturado (8', 11', 14')	17
Tabela 3 – Comparação de Dados de RMN ^1H e ^{13}C Ácido Anacárdico Di-insaturado (8', 11')	23
Tabela 4 – Comparação de Dados de RMN ^1H e ^{13}C Ácido Anacárdico Mono-insaturado (8')	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A·	Radical do Antioxidante
AcOEt	Acetato de Etila
AH	Antioxidante
BHA	2-terc-butil-4-hidroxianisol e 3-terc-butil-4-hidroxianisol
BHT	Di-terc-butilmetilfenol
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IA	Índice de Acidez
IP	Período de Indução
L·	Radical Lipídico
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
LH	Cadeia Lipídica Poli-insaturada do Éster
LOO·	Radical peroxil
LOOH	Hidroxiperóxido
pH	Potencial Hidrogeniônico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
MAA	Mistura de Ácidos Anacárdicos
ATR	Reflexão Total Atenuada
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Biodiesel	15
1.2	Antioxidantes	16
1.3	Líquido da Casca da Castanha de Caju	19
<i>1.3.1</i>	<i>Aplicações do LCC</i>	20
<i>1.3.2</i>	<i>Ácidos Anacárdicos</i>	21
1.4	Estabilidade Oxidativa Acelerada Rancimat	22
1.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	23
2	OBJETIVOS	24
2.1	Objetivo Geral	24
2.2	Objetivos Específicos	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	Materiais e Reagentes	25
3.2	Metodologia de Preparo e Análises	25
<i>3.2.1</i>	<i>Obtenção do Líquido da Casca da Castanha de Caju</i>	25
<i>3.2.2</i>	<i>Isolamento dos Ácidos Anacárdicos</i>	26
<i>3.2.2.1</i>	<i>Purificação do Ácido Anacárdico via Precipitação</i>	26
<i>3.2.2.2</i>	<i>Purificação Pelo Processo de Cromatografia</i>	27
<i>3.2.2.2.1</i>	<i>Desadsorção Seletiva (Coluna filtrante)</i>	27
<i>3.2.2.2.2</i>	<i>Obtenção do Padrão de Mistura de Ácidos Anacárdicos por Cromatografia Preparativa</i>	27
<i>3.2.2.2.3</i>	<i>Obtenção de Mistura de Ácidos Anacárdicos por Coluna Filtrante</i>	28
<i>3.2.2.2.4</i>	<i>Separação e Identificação dos Ácidos Anacárdicos</i>	29
<i>3.2.3</i>	<i>Análise Espectroscópica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	29
<i>3.2.4</i>	<i>Ensaio de Estabilidade Oxidativa Acelerada</i>	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Obtenção do Líquido da Casca da Castanha de Caju e da Mistura de Ácidos Anacárdicos	31
4.2	Caracterização da Mistura de Ácidos Anacárdicos	34

4.2.1	<i>Caracterização da Mistura de Ácidos Anacárdicos – Pico 1 – Ácido Anacárdico Tri-insaturado (8', 11', 14')</i>	16
4.2.2	<i>Caracterização da Mistura de Ácidos Anacárdicos – Pico 2 – Ácido Anacárdico Di-insaturado (8', 11')</i>	21
4.2.3	<i>Caracterização da Mistura de Ácidos Anacárdicos – Pico 3 – Ácido Anacárdico Mono-insaturado (8')</i>	27
4.3	Estudo da Estabilidade Oxidativa da Mistura de Ácidos Anacárdicos e Ácido Salicílico em Biodiesel de Girassol	32
5	CONCLUSÃO	34
6	RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	35
	REFERÊNCIAS	57
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO ÁCIDO BENZÓICO E DERIVADOS	64
	APÊNDICE B – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DA MISTURA DE ÁCIDOS ANACÁRIDICOS	65
	APÊNDICE C – CURVAS DE ESTABILIDADE DOS ENSAIOS EM RANCIMAT	66

1 INTRODUÇÃO

1.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável produzido por meio do processo de transesterificação, sendo composto de uma mistura de alquil monoésteres de óleos vegetais cujo processo de produção consiste na conversão de triglicerídeos presentes em óleos vegetais e gorduras animais por meio de reação empregando álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, e um álcali como catalizador (RINALDI *et al.*, 2007).

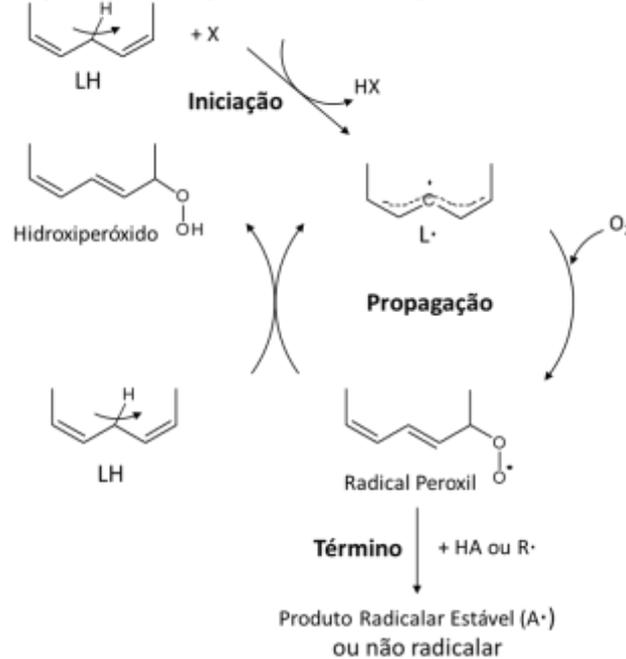
Apesar da crescente evolução do percentual de adição de biodiesel no diesel fóssil no Brasil, janeiro de 2008 (2%) a março de 2018 (10%), por se tratar de uma mistura de ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados, o biodiesel apresenta susceptibilidade à oxidação (VIEGAS *et al.*, 2018). Neste sentido, as matérias-primas para obtenção deste biocombustível esbarram em grandes inconvenientes, sendo a oxidação lipídica (autooxidação, fotooxidação, termoxidação, reações hidrolíticas e oxidação enzimática) a principal responsável pela formação de produtos indesejáveis, da elevação do índice de acidez e consequentes não conformidades (PULLEN *et al.*, 2012).

Nesse contexto, faz-se necessário o emprego de compostos com propriedades antioxidantes, os quais atuam na inibição do processo oxidativo e consequente preservação das características do biodiesel. O mecanismo de atuação dos antioxidantes pode ser compreendido pela reação de formação dos radicais livres, os quais são gerados nas reações de iniciação e se propagam através de mecanismos radicalares (VARATHARAJAN *et al.*, 2018). Um radical livre pode ser definido como qualquer espécie química que possui um número ímpar de elétrons, são altamente reativos e instáveis, possuindo tempo de vida curto (MUNNÉ-BOSCH *et al.*, 2017). A formação destas espécies ocorre naturalmente nos substratos orgânicos, devido a fatores como exposição ao oxigênio molecular, altas temperaturas e estresse mecânico.

Dentre as formas de oxidação do biodiesel, segundo Rizwanul *et al.* (2014), a mais comum é a autooxidação que ocorre por meio da abstração de um hidrogênio de um metileno presente na cadeia lipídica poli-insaturada do éster (LH) por uma espécie reativa, resultando na formação do radical lipídico (L·) que na presença de oxigênio é oxidado a radical peróxil (LOO·), este radical peróxil abstrai um hidrogênio de outro metileno formando o hidroxiperóxido (LOOH) propagando a formação de mais radicais vinílicos. Uma vez que formado os hidroxiperóxidos, estes se decompõem e interagem para formar numeroso

produtos de oxidação secundária. A reação termina quando um antioxidante (AH) age recuperando o hidrogênio abstraído do metileno ou quando produtos não radicais são formados a partir de produtos radiculares. A Figura 1 apresenta o esquema de mecanismos propostos por Rizwanul *et al.* (2014).

Figura 1 – Reação de Autooxidação do Biodiesel



Fonte: Rizwanul 2014 (traduzido)

1.2. Antioxidantes

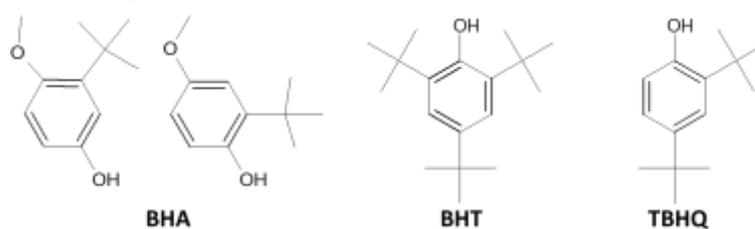
De acordo com Shahidi *et al.* (1992), antioxidantes são compostos que possuem capacidade de inibir, retardar ou controlar processos oxidativos. Dependendo do modo de atuação, os antioxidantes podem ser classificados nos seguintes grupos: bloqueadores de radicais livres, quelantes de íons metálicos que catalisam a oxidação lipídica, ou como eliminadores de oxigênio ao reagirem com oxigênio molecular presente no sistema fechado.

Dentre as classes de antioxidantes têm-se os estabilizantes primários, os quais agem na interceptação dos radicais peróxidos para formação de produtos termodinamicamente mais estáveis, tendo como exemplo as aminas aromáticas secundárias e as aminas estericamente impedidas, os fenóis estericamente impedidos e os fenóis polinucleares que atuam frequentemente por transferência de hidrogênio (DODOS *et al.*, 2017). São denominados estabilizantes secundários compostos que impedem o processo de iniciação

(formação de radicais livres) decompondo os hidroperóxidos, tendo como exemplo tioésteres e fosfitos.

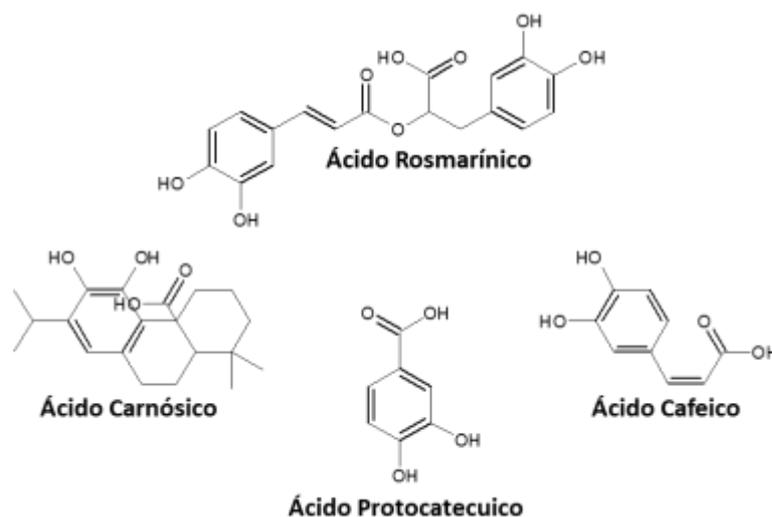
Com relação ao mecanismo de atuação na etapa de iniciação do processo oxidativo, compostos fenólicos têm apresentado resultados promissores quando adicionados ao biodiesel, tendo-se como exemplo de antioxidantes sintéticos o BHA (2-terc-butil-4-hidroxianisol e 3-terc-butil-4-hidroxianisol), o BHT (di-terc-butilmetilfenol) e o TBHQ (terc-butil-hidroquinona) (BORSATO *et al.*, 2014), sendo apresentados na literatura estudos como o feito por Bousi *et al.* (2016), empregando antioxidantes fenólicos naturais de extrato etanólico como o Ácido Rosmarínico, Ácido Carnósico, Ácido Protocatecuico e Ácido Cafeico como bloqueadores de radicais livres com eficiência equiparável aos sintéticos. As Figuras 2 e 3 apresentam as estruturas de antioxidantes sintéticos comumente estudados em biodiesel e naturais estudados por Bousi *et al.* (2016).

Figura 2 – Antioxidantes Fenólicos Sintéticos



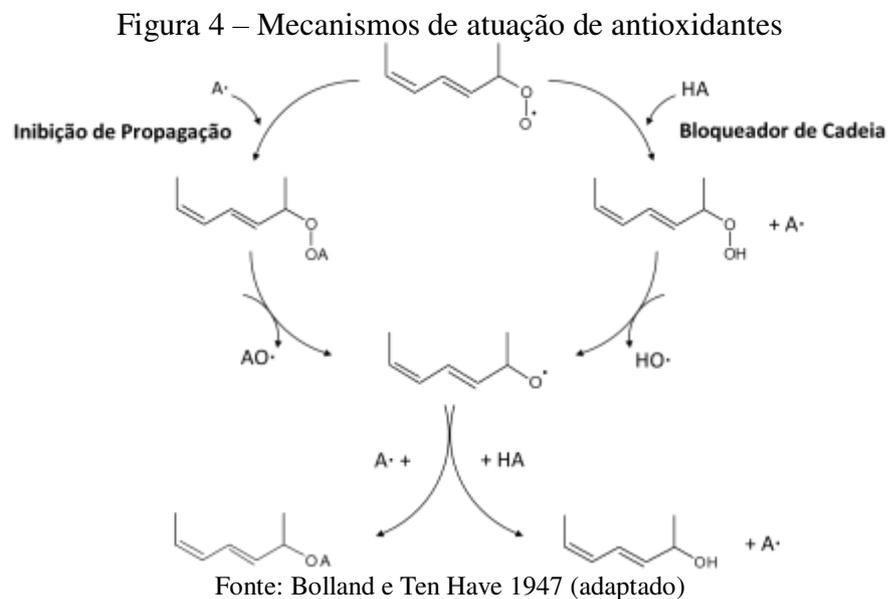
Fonte: autor

Figura 3 – Antioxidantes Fenólicos Naturais



Fonte: autor

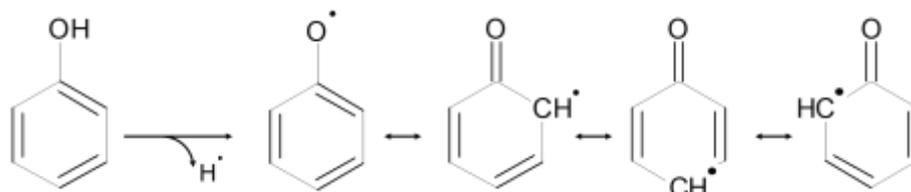
Os mecanismos de atuação dos antioxidantes primários foram amplamente estudados por Bolland e Ten Have (1947), estes descrevem a ação dos bloqueadores de radicais livres por meio de doação de hidrogênio ao radical peroxil e de inibição da etapa de propagação por decomposição de peróxidos, conforme apresentado na Figura 4.



Para que o antioxidante tenha efeito expressivo, o composto deve doar facilmente radical hidrogênio e possuir estabilidade não desencadeando processos de oxidação. Por isso, compostos fenólicos apresentam eficiente capacidade antioxidante, pois são capazes de deslocar a carga por meio de ressonância.

No entanto, o fenol (hidroxibenzeno) não apresenta bom caráter doador de hidrogênio, por isso, faz-se necessária a presença de grupos substituintes que aumentem a densidade eletrônica na região da hidroxila por meio do efeito indutivo aumentando sua reatividade em relação aos radicais lipídicos. A Figura 5 apresenta a estrutura de ressonância que estabiliza o radical fenoxil.

Figura 5 – Estruturas de Ressonância do Hidroxibenzeno

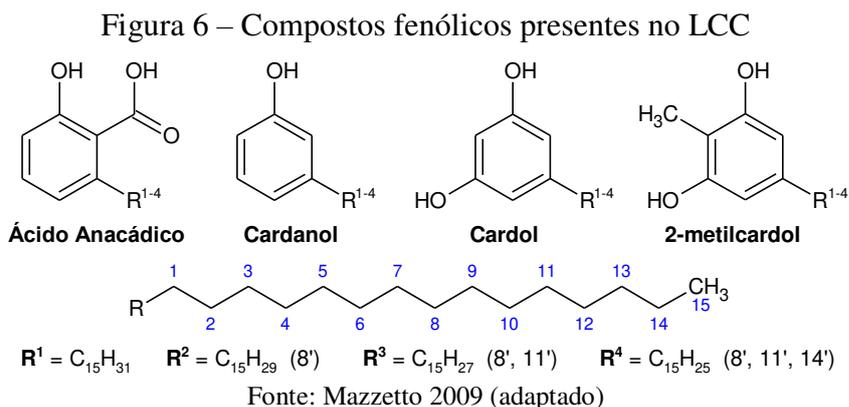


Fonte: Rizwanul 2014

De acordo com Miller e Quackenbush (1953) e Gordon (1990), a presença de grupos etil e n-butil no lugar de metil na região *para* do fenol e grupos volumosos como terc-butil na região *orto* do fenol aumentam a estabilidade do radical fenoxil, quando estes substituintes encontram-se na posição *orto*, os grupos volumosos impedem a recombinação do radical fenoxil com radicais lipídicos formados na etapa de propagação devido efeito de impedimento estérico.

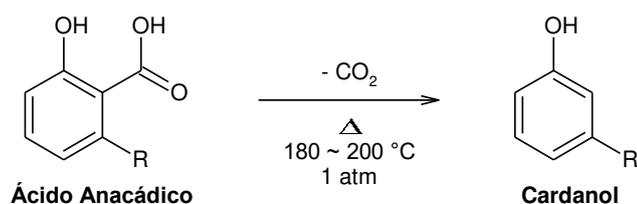
1.3 Líquido da Casca da Castanha de Caju

O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) é um óleo fenólico contido na casca da castanha de caju (*Anacardium occidentale*) composto por mistura de quatro fenóis: ácido anacárdico, cardanol, cardol, 2-metilcardol (Figura 6). Diferentes processos podem ser empregados para a obtenção do LCC: extração com solvente, extração com prensa, extração com fluido supercrítico ou processo termomecânico (*hot oil process*) empregando o LCC aquecido a 190°C na castanha, causando rompimento da casca e liberando o óleo presente.



O processo termomecânico é comumente empregado na indústria, todavia o emprego de temperaturas acima de 180°C causam a formação de material polimérico e a descarboxilação do ácido anacárdico convertendo-o a cardanol (Figura 7), gerando o LCC denominado de técnico. Mazzetto *et al.* (2009) apresentam a composição percentual dos constituintes do LCC (Tabela 1) obtidos por extração a solvente ou prensa (natural) em comparação ao obtido por extração termomecânica (técnico).

Figura 7 – Descarboxilação do Ácido Anacárdico



Fonte: Mazzetto 2009

Tabela 1 – Composição química do LCC Natural e LCC Técnico

Componentes Fenólicos	LCC Natural (%)	LCC Técnico (%)
Ácido Anacárdico	71,70 – 82,00	1,09 – 1,75
Cardanol	1,60 – 9,20	67,82 – 94,60
Cardol	13,80 – 20,10	3,80 – 18,86
2-Metilcardol	1,65 – 3,90	1,20 – 4,10
Componentes minoritários	2,20	3,05 – 3,98
Material Polimérico	-	0,34 – 21,63

Fonte: Mazzetto 2009

1.3.1 Aplicações do LCC

Estudos feitos nas últimas décadas têm apontado diversas aplicações para o LCC e derivados, como: produção de resinas e derivados poliméricos como alternativa substitutiva ao petróleo, produção de biocompósitos (resinas termorrígidas) com propriedades de superfície, bioabsorção, biodegradabilidade, dielétrica e mecânica, produção de surfactantes derivados de cardanol, fonte de antioxidantes e formulações bactericidas, fungicidas e antitumoral.

Mafezolli, *et al.* (2004) apresentaram a síntese, formulação e caracterização de uma resina termoendurecida à base de cardanol, produzida por reações de policondensação entre o cardanol, para produção de resina equiparável a resinas de poliéster, epóxi e vinil éster e formação de compósitos reforçados com “short ramiè”, linho, fibras de cânhamo e tecido de junta.

Para produção de surfactantes alternativos ao sulfonato de dodecilbenzeno, Peungjitton *et al.* (2009) apresentaram a rota viável e de baixo custo industrial para produção de surfactante a partir do cardanol obtendo produto com detergência relativa de 93,7% quando comparado ao sulfonato de dodecilbenzeno.

No quesito de controle biológico, Gedam e Sampathkumaran (1986) citam a eficiência dos produtos clorados e sulfonados obtidos a partir do ácido anacárdico, cardol e

cardanol como inseticida, bactericida, germicida e fungicida. Posteriormente, de Moraes *et al.* (1990) explica o mecanismo de ação de fenóis como agentes que perturbam a membrana plasmática permitindo a infiltração dos constituintes citoplasmáticos.

Adetogun e Adegeye (2003), avaliaram a fungitoxicidade do LCC nos fungos *Coriolopsis polyzona*, *Pycnoporus sanguineus*, *Ganoderma lucidum* e *Lenzites palisoti*, grandes causadores de deterioração da madeira na Nigéria, apresentando ótimo efeito em concentrações de 800-1600 mg kg⁻¹.

Relativo a atividade antioxidante, pode-se especular o uso do LCC devido a presença de grupos fenólicos, sendo encontrado na literatura diversas reações de derivação dos constituintes do LCC visando a otimização do caráter antioxidante dos produtos, como na obtenção de alquilfosforados, tiosforados, benzilfosforados a partir do cardanol insaturado e cardanol hidrogenado (saturado).

Cardanol, sendo o composto majoritário do LCC técnico (Tabela 1), tem sido alvo de estudos por apresentar potencial promissor na área de química fina aplicada a produção de aditivos, surfactantes, fármacos, pesticidas, dentre outros. O Cardol, presente tanto no LCC técnico como natural, têm apresentado atividade significativa como antioxidante (Maia *et al.*, 2015) e farmacológica (Kozubek *et al.*, 2005), no entanto, devido baixo percentual (3-20%) desse composto no LCC pode inviabilizar a produção em larga escala de formulações e derivados.

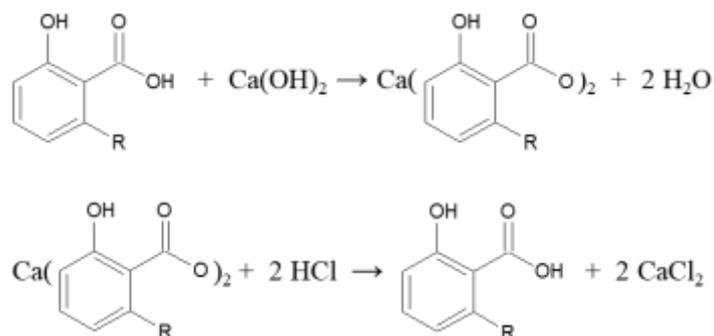
1.3.2 Ácido Anacárdico

O LCC natural, obtido por processos mecânicos (prensa) ou extração por solvente, é composto majoritariamente de ácidos anacárdicos (Tabela 1) devido a não exposição da castanha a elevadas temperaturas que causam a descarboxilação do ácido. Por se tratar de um composto fenólico com uma extensa cadeia lateral, as aplicações para estes ácidos são diversas, de antioxidante, como é característico de compostos fenólicos naturais, à fármacos com atividade bactericida (Castillo-Juárez *et al.*, 2007), citotóxica (Kushwah *et al.*, 2018) e ansiolítica (Gomes Júnior *et al.*, 2018).

O processo de purificação dos ácidos anacárdicos é descrito por Paramashivappa *et al.* (2001), no qual utiliza-se hidróxido de cálcio para precipitar o ácido na forma de anacardato de cálcio, sendo posteriormente recuperado em sua forma original com solução

ácida na presença de acetato de etila (AcOEt) com pequenas modificações relatadas por Lucio *et al.* (2010), sendo as reações são demonstradas na Figura 8.

Figura 8 – Reação de Purificação do Ácido Anacárdico



Fonte: Autor

1.4 Estabilidade Oxidativa Rancimat

A estabilidade oxidativa acelerada é uma análise realizada em amostras de óleo e biodiesel em sistema sob programação de temperatura e fluxo de ar restritamente controlados, na qual o ar atmosférico seco e limpo de partículas é injetado, por meio de um capilar, em tubo de reação contendo amostra. Os vapores gerados, produto da oxidação dos lipídeos, são direcionados à célula de medição de condutividade contendo água deionizada (Figura 9).

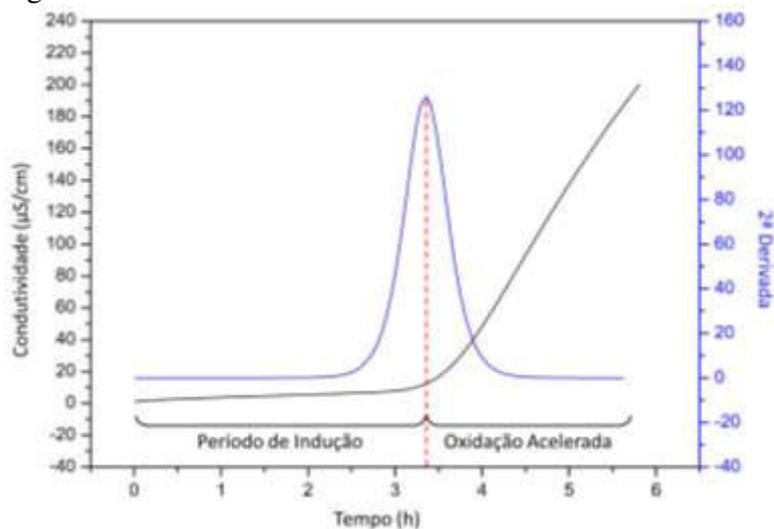
Figura 9 – Biodiesel Rancimat



Fonte: Harding 2014 (modificado)

A partir da variação de condutividade em função do tempo produz-se a curva de estabilidade oxidativa. Desta curva é observado o Período de Indução (IP) onde ocorre a oxidação lenta dos ésteres com baixa formação de voláteis. Após o período de indução, inicia-se a oxidação acelerada dos ésteres de alto peso molecular, ocorrendo a formação de produtos voláteis, saturando o sistema. O período de indução é obtido pelo método da 2ª derivada, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Curva de Estabilidade de Biodiesel em Rancimat



Fonte: Gallina, 2011 (adaptado)

1.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica que consiste na emissão de um feixe, contendo todas as frequências de infravermelho, sendo incidido na amostra. Esta técnica é de fundamental importância para elucidação estrutural de moléculas orgânicas juntamente de técnicas de ressonâncias magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massa (EM) fornecendo uma análise orgânica qualitativa amplamente empregada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas (LOPES *et al.*, 2004).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliação do potencial antioxidante dos ácidos anacárdicos no biodiesel de girassol.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtenção do Líquido da Casca Castanha de Caju;
- Desenvolvimento do Método de Obtenção da Mistura dos Ácidos Anacárdicos;
- Separação e Identificação dos Ácidos Anacárdicos;
- Avaliação do potencial antioxidante dos ácidos anacárdicos em biodiesel de girassol.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Reagentes

Foram utilizados 1,5 kg de Casca da Castanha de Caju (*Anacardium occidentale L.*) no presente trabalho foi gentilmente fornecida Embrapa Agroindústria Tropical e 100 g Biodiesel de Girassol fornecido pelo Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes UFC.

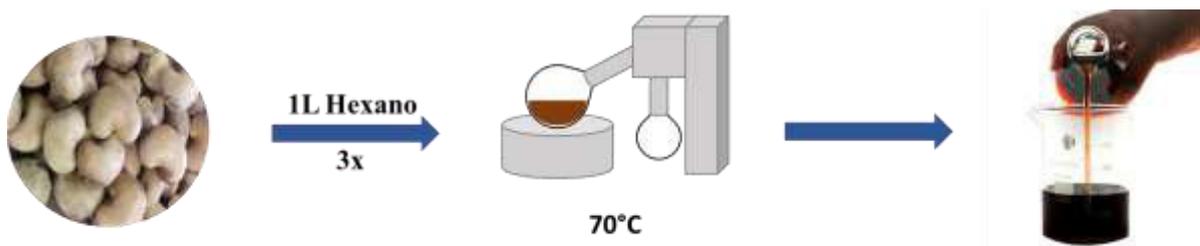
No presente trabalho foram empregados os seguintes reagentes: Acetato de Etila P.A. (Synth), Acetona P.A. (Vetec), Acetonitrila HPLC/Spectro (Tedia), Ácido Acético Glacial (Vetec), Ácido Clorídrico P.A. (Vetec), Ácido Salicílico P.A. (DINÂMICA), Ácido Trifluoroacético HPLC (Tedia), Diclorometano P.A. (Synth), Hexano P.A. (Synth), Hidróxido de Cálcio P.A. (Vetec), Metanol HPLC (J.T.Baker), Metanol P.A. (Synth), Óleo de Girassol (LISA), Sílica Gel 60 A 0,063-0,200 mm 70-230 MESH (Vetec) e Sílica Gel 60 G (Vetec) p/ Cromatografia em Placa

3.2 Metodologia de Preparo e Análises

3.2.1 Obtenção do Líquido da Casca da Castanha de Caju

Para obtenção do LCC, 1,5 kg de Casca da Castanha de Caju foram submetidos a 3 extrações com 1 L de Hexano a temperatura de 25-30°C durante 24 horas. O extrato obtido foi filtrado a pressão atmosférica e destilado em rotaevaporador à 70 °C (Figura 11).

Figura 11 – Extração do Líquido da Casca da Castanha de Caju



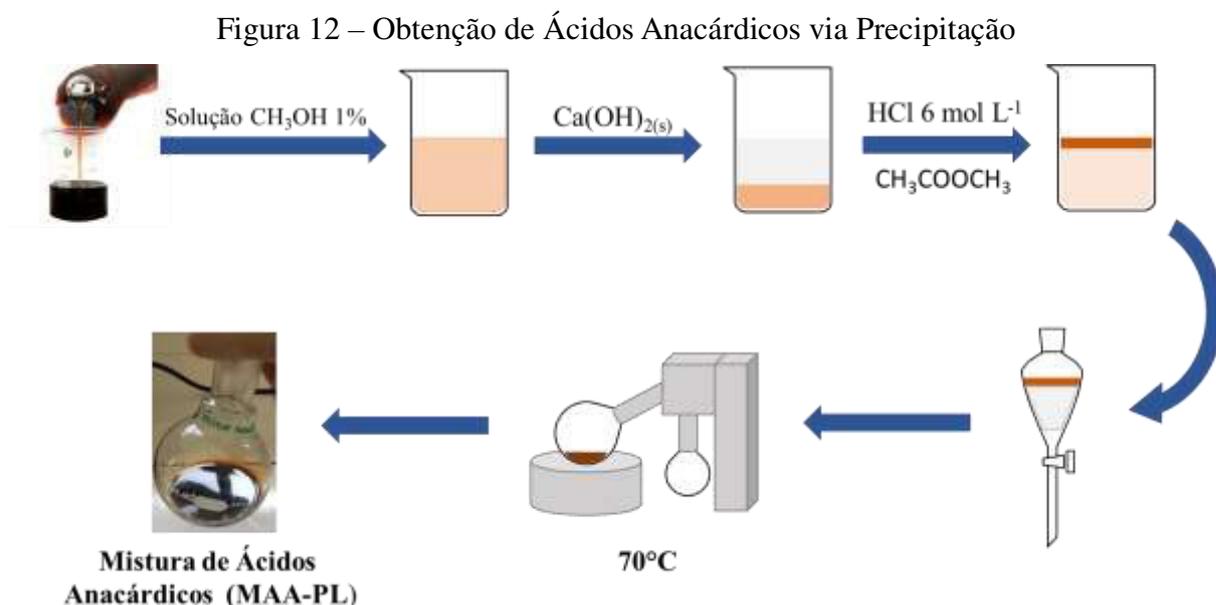
Fonte: Autor

3.2.2 Isolamento dos Ácidos Anacárdicos

3.2.2.1 Purificação do Ácido Anacárdico via Precipitação

A separação da mistura de ácidos anacárdicos dos demais constituintes do LCC foi conforme descrito por Paramashivappa *et al.* (2001) com pequenas modificações relatadas por Lucio *et al.* (2010). O ácido anacárdico foi isolado seletivamente como anacardato de cálcio. O isolamento foi realizado dissolvendo o LCC extraído (50 g) em metanol aquoso a 5% (300 mL) seguido de adição de hidróxido de cálcio (25 g) com agitação. Na sequência, a reação foi deixada à temperatura de 25°C durante 24 horas.

Posteriormente, os precipitados de anacardato de cálcio foram filtrados a vácuo e lavados cuidadosamente com metanol aquoso a 5% (200 mL). O anacardato de cálcio foi cuidadosamente transferido para béquer de 1000 mL contendo uma mistura agitada de HCl 6 mol L⁻¹ (200 mL) e 300 mL de acetato de etila. A mistura foi agitada durante 1 hora. Na sequência, a fase orgânica foi lavada duas vezes com água destilada (100 mL), seca em sulfato de sódio anidro e concentrada sob pressão reduzida usando um rotaevaporador para produzir ácido anacárdico (mistura heterogênea de monoeno, dieno e trieno). A Figura 12 esquematiza o processo descrito por Paramashivappa *et al.* (2001).



Fonte: Autor

3.2.2.2 Purificação Pelo Processo de Cromatografia

3.2.2.2.1 Desadsorção Seletiva (Coluna filtrante)

Em um gral, adicionou-se 23,5351 g de mistura de ácidos anacárdicos obtidos e 51,8492 g de Sílica Gel 60 A 0,063-0,200 mm 70-230 MESH. Em seguida macerou-se a mistura até secagem não apresentando odor característico do solvente.

Em seguida, montou-se uma coluna filtrante utilizando sílica, uma coluna de vidro p/ cromatografia (45 cm x 9,5 cm) e 500 mL de hexano para empacotamento da sílica apresentando altura de 8,5 cm.

Após processo de empacotamento, adicionou-se sílica contendo o a mistura de ácidos anacárdicos preparada anteriormente. Foram utilizadas as seguintes fases moveis: 500 mL de hexano, 500 mL de diclorometano, 500 mL de diclorometano/acetato de etila (1:1) e 500 mL de acetato de etila.

3.2.2.2.2 Obtenção do Padrão de Mistura de Ácidos Anacárdicos por Cromatografia Preparativa

Preparou-se placas de vidro de dimensões 15 cm x 15 cm com sílica Sílica Gel 60 G (Vetec) para cromatografia em camada delgada (CCD) empregando 170 mg da fração Coluna Filtrante 1 Fração 3 (CF1.F3) obtida na coluna cromatográfica e utilizando como eluente 100 mL de mistura de hexano, diclorometado e acetato de etila (8:1:1) em cuba para cromatografia (Figura 13).

Após eluição, a placa foi revelada em UV 254 nm e a região referente a mistura de Ácidos Anacárdicos foi demarcada e removida. Os Ácidos Anacárdicos adsorvidos na sílica foram extraídos com Acetona e o extrato foi filtrado em filtro 0,22 µm, sendo em seguida destilado em rotaevaporador.

Figura 13 – Cromatografia Preparativa



Fonte: Autor

3.2.2.2.3 Obtenção de Mistura de Ácidos Anacárdicos por Coluna Filtrante

Da fração Coluna Filtrante 1 Fração 4 (CF1.F4) obtida a partir da coluna filtrante empregando o eluente acetato de etila de massa de 18,2111 g foi disposto em gral e adicionado 36,1412 g de Sílica Gel 60 A 0,063-0,200 mm 70-230 MESH. Em seguida macerou-se a mistura até secagem não apresentando odor característico do solvente.

Na sequência, montou-se uma coluna filtrante utilizando sílica utilizando uma coluna de vidro p/ cromatografia e 500 mL de diclorometano para empacotamento da 72,334 g de sílica.

Após processo de empacotamento, adicionou-se sílica contendo a fração Coluna Filtrante 1 Fração 4 (CF1.F4). Foram utilizadas as seguintes fases moveis: 1500 mL de diclorometano e 500 mL de acetato de etila.

A fração Coluna Filtrante 2 Fração 1 (CF2.F1), obtida a partir do emprego de diclorometano como eluente, foi novamente submetida a coluna cromatográfica utilizando 11,9523 g de amostra em 20,3582 g de Sílica Gel 60 A, sílica para montagem da coluna e os eluentes 500 mL de hexano, 500 mL de hexano/acetato de etila (9:1), 250 mL de hexano/acetato de etila (8:2), 250 mL hexano/acetato de etila (1:1) e 250 mL de acetato de etila, conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Coluna Filtrante empregada na Purificação dos Ácidos Anacárdicos



Fonte: Autor

3.2.2.2.4 Separação e Identificação dos Ácidos Anacárdicos

As separações dos ácidos anacárdicos foram realizadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) em sistema de bomba ternária de alta pressão SHIMADZU LC-20AT, detector UV-Vis com arranjo de diodo SHIMADZU SPD-M20A, forno termostático para acomodação da coluna analítica de fase reversa KROMASIL HPLC C-18 100A 5 μ m 4.6 x 250 mm, com fluxo de 1 ml min⁻¹ empregando como eluente acetonitrila e solução aquosa de ácido trifluoroacético 0,1% (87:13) sob temperatura de 35°C.

A amostra foi preparada na concentração de 1 mg mL⁻¹ utilizando Acetonitrila grau HPLC, tratada previamente em cartucho SPE STRATA C-18E 500 mg / 3 mL e filtrado em filtro 0,22 μ m.

Em seguida, as frações coletadas em CLAE foram analisadas por ressonância magnética nuclear RMN para obtenção de espectros de ¹H, ¹³C e ¹³C DEPT em CDCl₃ em equipamento Bruker Modelo Avance DPX300, com controle de temperatura, a 70°C.

3.2.3 Análise Espectroscópica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A amostra foi analisada em espectrômetro SHIMADZU IRTrace-100 (Figura 15) em sistema reflexão total atenuada (ATR) e pastilhas em de brometo de potássio (KBr).

Figura 15 – Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier IRTrace-100



Fonte: Autor

3.2.4 Ensaios de Estabilidade Oxidativa Acelerada

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados em um equipamento Rancimat, Metrohm, Modelo 843, de acordo com a norma EN 14112. Utilizou-se 3 g de amostra, temperatura de 110 °C e fluxo de ar de 10 L/min. Os experimentos foram realizados em duplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção do Líquido da Casca da Castanha de Caju e da Mistura de Ácidos Anacárdicos

A partir de 1,5 kg de casca de castanha de caju foi possível extrair com hexano 230 g de LCC natural, do qual 49,97 g foram submetidos a processo de obtenção de ácidos anacárdicos (MAA-PL) resultando em 42,67 g destes, de acordo com método proposto por Paramashivappa *et al.* (2001) com modificações relatadas por Lucio *et al.* (2010).

Por meio de cromatografia em camada delgada (CCD) empregando solução de vanilina como revelador foi possível comparar o LCC e o MAA-PL e observar que a metodologia de Paramashivappa *et al.* (2001) com modificações relatadas por Lucio *et al.* (2010) mostrou-se pouco eficiente na purificação dos ácidos anacárdicos, sendo então necessário o emprego de técnicas cromatográficas para separação destes dos demais constituintes do LCC natural.

Submeteu-se 23,5351 g de MAA-PL em coluna filtrante obtendo-se 4 frações, sendo elas Coluna Filtrante 1 Fração 1 - CF1.F1 (hexano), Coluna Filtrante 1 Fração 2 - CF1.F2 (diclorometano) 1,9401 g, Coluna Filtrante 1 Fração 3 - CF1.F3 (diclorometano/acetato de etila 1:1) 2,3596 g e Coluna Filtrante 1 Fração 4 - CF1.F4 (acetato de etila) 18,2111 g. A Fração 1 não apresentou massa. As frações obtidas foram comparadas com LCC natural, Mistura de Ácidos Anacárdicos de Paramashivappa (MAA-PL) e LCC técnico, o qual não apresenta ácidos anacárdicos em sua composição, empregando solução de vanilina e luz UV-254nm como reveladores.

De acordo com Gellerman *et al.* (1968), os ácidos anacárdicos apresentam coloração azul quando revelados em Luz UV (254 nm) em Sílica Gel G, sendo observada esta coloração nas amostras LCC natural, MAA-PL, CF1.F2, CF1.F3 e CF1.F4. Na fração Coluna Filtrante 1 Fração 2 - CF1.F2 foi possível observar apenas a presença de ácidos anacárdicos, sendo considerada como padrão MAA-C obtido por cromatografia.

Cerca de 500 mg da fração Coluna Filtrante 1 Fração 3 - CF1.F3 foi submetida a placa cromatográfica preparativa de Sílica 60 G que com uso de luz UV-254 nm foi possível demarcar a região referente aos ácidos anacárdicos e após extração obteve-se 70,1 mg de mistura de ácidos anacárdicos que ao ser comparada com o padrão (MAA-C) foi possível observar igual perfil em placa, podendo-se concluir que o eluente diclorometano proporcionou melhor separação dos ácidos anacárdicos dos demais constituintes do LCC.

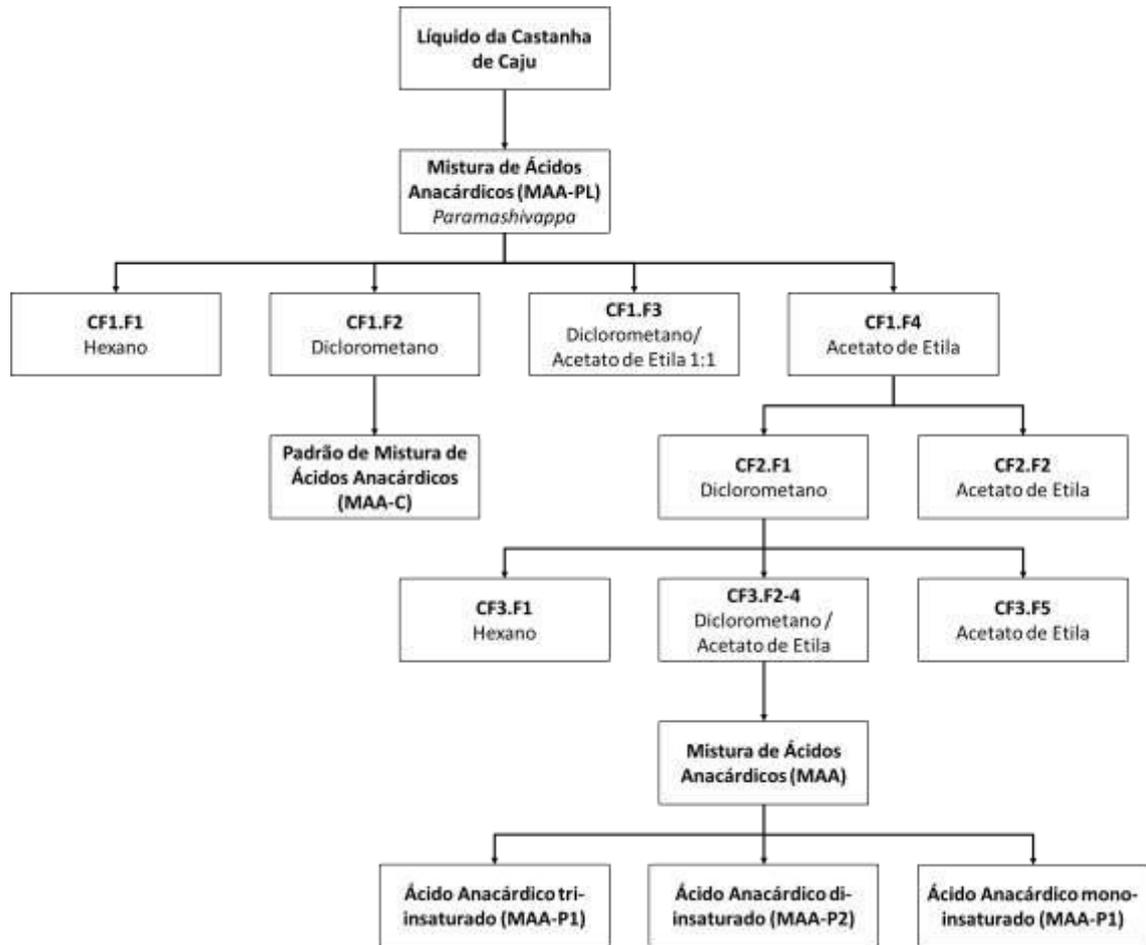
Nessa etapa, optou-se por usar a fração Coluna Filtrante 1 Fração 3 (CF1.F3) apesar de apresentar menor pureza que Coluna Filtrante 1 Fração 2 (CF1.F2) devido a maior massa e não usar a Coluna Filtrante 1 Fração 4 (CF1.F4), apesar de apresenta maior massa que as demais frações, devido a forte presença dos demais constituintes do LCC o que dificultaria a separação dos ácidos anacárdicos para confirmação da presença de apenas estes na fração Coluna Filtrante 1 Fração 2 (CF1.F2) até então denominada de Padrão MAA-C.

Confirmada a presença de apenas ácidos anacárdicos na fração Coluna Filtrante 1 Fração 2 CF1.F2, a fração Coluna Filtrante 1 Fração 4 CF1.F4 foi novamente submetida a coluna filtrante resultando nas frações Coluna Filtrante 2 Fração 1 - CF2.F1 (diclorometano) 12,2604 g e Coluna Filtrante 2 Fração 2 - CF2.F2 (acetato de etila) 4,7426 g. As frações obtidas foram comparadas com o padrão MAA-C e observou-se que com o emprego de maior volume de diclorometano, alguns constituintes do LCC além dos ácidos anacárdicos foram coeluidos sendo necessário submeter a fração Coluna Filtrante 2 Fração 1 (CF2.F1) novamente a coluna cromatográfica.

Sendo novamente submetida a coluna cromatográfica, a partir da fração Coluna Filtrante 2 Fração 1 (CF2.F1) obteve-se Coluna Filtrante 3 Fração 1 - CF3.F1 (hexano), Coluna Filtrante 3 Fração 2 - CF3.F2 (diclorometano/acetato de etila 9:1), Coluna Filtrante 3 Fração 3 - CF3.F3 (diclorometano/acetato de etila 8:2), Coluna Filtrante 3 Fração 4 - CF3.F4 (diclorometano/acetato de etila 1:1) e Coluna Filtrante 3 Fração 5 - CF3.F5 (acetato de etila). Estas foram comparadas com o padrão sendo então reunidas as frações Coluna Filtrante 3 Frações 2-4 (CF3.F2-4) resultando em 8,7072 g de mistura de ácidos anacárdicos (MAA).

Após obtenção da MAA, esta foi submetida a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) empregando sílica de fase reversa (C-18), da qual obteve-se MAA-P1, MAA-P2 e MAA-P3 os quais de acordo com Lloyd *et al.* (1980) correspondem aos Ácidos Anacárdicos tri-, di- e mono-insaturado respectivamente. Devido a modificações no método de separação dos ácidos anacárdicos, fez-se necessário o emprego de técnica espectroscópicas para confirmação dos ácidos isolados. Na Figura 16, o fluxograma ilustra todas as etapas do processo de separação por cromatografia.

Figura 16 – Fluxograma do Processo de Obtenção dos Ácidos Anacárdicos



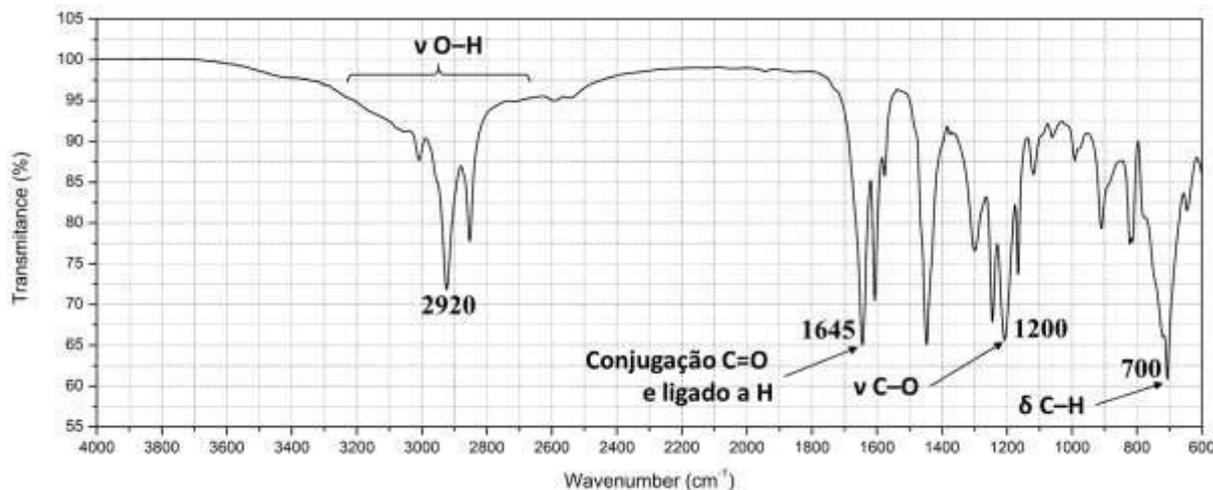
Fonte: Autor

4.2 Caracterização da Mistura de Ácidos Anacárdicos

A mistura de ácidos anacárdicos foi submetida a análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e comparada com espectros do ácido benzoico, benzoato de metila e hidroxibenzoato de metila (APÊNDICE A).

A partir do espectro de infravermelho da mistura de ácidos anacárdicos (Figura 17), pode-se observar banda de absorção em 1645 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$) e em 2920 cm^{-1} ($\nu\text{O}-\text{H}$) indicando a presença de ácido carboxílico. A banda de absorção em 1200 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$) indica a presença de oxigênio ligado a carbono podendo ser referente ao $\nu\text{C}-\text{O}$ do substituinte fenólico ou da hidroxila carbonílica, no entanto, não é possível observar a absorção na região de 3650 a 3100 cm^{-1} ($\nu\text{O}-\text{H}$) característico de hidroxila de álcool ou fenol, esse efeito pode ser devido a ligação de hidrogênio intramolecular, que de acordo com Pavia *et al.* 2010 desloca a banda para frequências mais baixas (menor energia). Novos espectros foram obtidos a partir da diluição com clorofórmio e pelo preparo de placa de KBr sucedida de 3 diluições (APÊNDICE B). Observou-se aparecimento na região de 3500 à 3200 cm^{-1} podendo ser devido à presença de umidade não sendo possível atribuir o sinal à $\nu\text{O}-\text{H}$ do fenol. As bandas de absorção em 1570 e 1600 cm^{-1} (νArH) e em 3005 cm^{-1} ($\delta\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$) indicam a presença de estrutura aromática.

Figura 17 – Espectro de Infravermelho de Mistura da Ácidos Anacárdicos (CF3.F2-4)

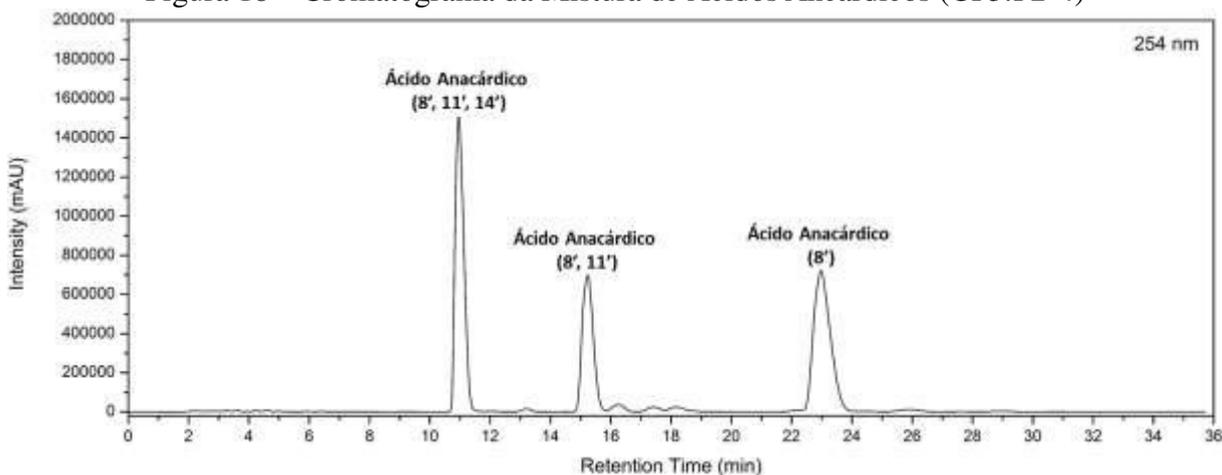


Fonte: Autor

Por meio de análise da mistura dos ácidos anacárdicos através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em sistema analítico, obteve-se o cromatograma da Figura 18. Sendo em seguida, obtido os ácidos anacárdicos isolados em sistema preparativo, Mistura

de Ácidos Anacárdicos – Pico 1 (MAA-P1) em 10,96 min, Mistura de Ácidos Anacárdicos – Pico 2 (MAA-P2) em 15,24 min e Mistura de Ácidos Anacárdicos – Pico 3 (MAA-P3) em 22,98 min utilizando detector UV-VIS em comprimento de onda 254 nm para identificação, estes foram analisados em equipamento de Ressonância Magnética Nuclear para obtenção dos espectros de RMN ^1H , ^{13}C e ^{13}C DEPT 135 em CDCl_3 a 300 MHz e comparados com a caracterização apresentada por Morais *et al.* (2017) para confirmação dos ácidos isolados.

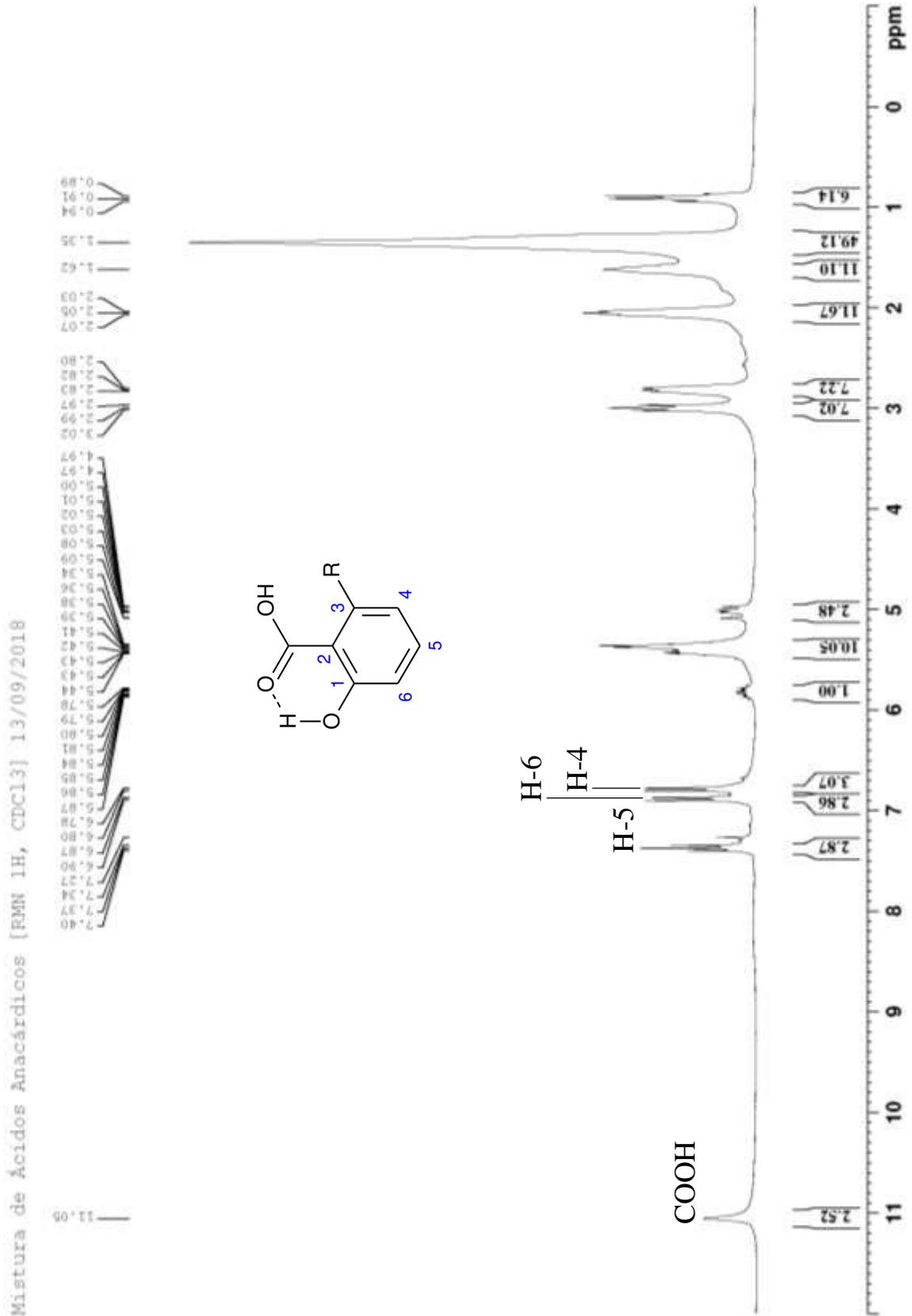
Figura 18 – Cromatograma da Mistura de Ácidos Ancárdicos (CF3.F2-4)



Fonte: Autor

Analisando o espectro de RMN ^1H (Figura 19) apresentado da mistura de ácidos anacárdicos é possível observar o sinais em δ 11.05 (3H, s) ppm correspondente a hidroxila de ácido carboxílico (COOH) e os sinais em δ 6.78 (3H, d, H-4), 7.37 (3H, t, H-5) e 6.88 (3H, d, H-6) ppm correspondentes aos hidrogênios CH anel aromático (ArH), como pode ser observado nos espectros posteriores dos ácidos anacárdicos isolados. Os valores de integração destes sinais aparecem triplicados por se tratar de mistura contendo de três ácidos anacárdicos com diferenças apenas na cadeia alifática presente no carbono C-3 do anel aromático. Não foi possível observar o sinal correspondente a hidroxila fenólica (ArOH) podendo ser devido a presença grupo carbonílico na proximidade ocorrendo ligações hidrogênio entre o oxigênio carbonílico e a hidroxila fenólica.

Figura 19 – Espectro de RMN ¹H da Mistura de Ácidos Anacárdicos (CF3.F2-4)



Fonte: Autor

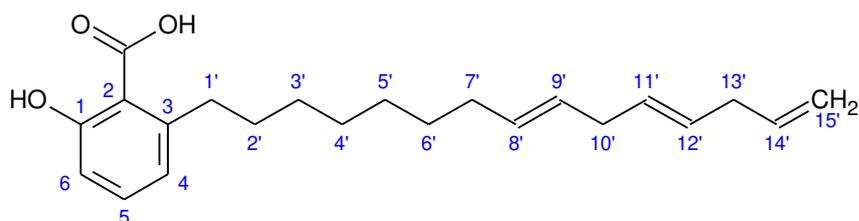
4.2.1 Caracterização da Mistura de Ácidos Anacárdicos – Pico 1 – Ácido Anacárdico Tri-insaturado (8', 11', 14')

Os deslocamentos dos espectros de ^{13}C e ^1H (Figura 21-23) obtidos foram comparados com os descritos por Moraes *et al.*, 2017 (Tabela 2). ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 11.17 (COOH), 7.37 (1H, t, H-5), 6.85 (1H, d, 8.2 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, 7.5 Hz, H-4), 5.31-5.46 (5H, m, H-8', H-9', H-11', H-12', H-14'), 5.02 (1Ha, dd, 17.2 Hz, *cis*, 1.5 Hz, H-15'), 4.97 (1Hb, d, 10.2 Hz, *trans*, H-15'), 2.97 (2H, t, H-1'), 2.81 (4H, m, H-10', H-13'), 2.02 (2H, br t, H-7'), 1.57 (2H, m, H-2') e 1.26-1.33 (8H, m, H-3', H-4', H-5', H-6') ppm.

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 175.55 (COOH), 163.68 (C-1), 147.77 (C-3), 137.01 (C-14'), 135.38 (C-5), 130.58 (C-8'), 129.49 (C-9'), 127.79 (C-11'), 127.02 (C-12'), 122.88 (C-4), 115.98 (C-6), 114.89 (C-15), 110.84 (C-2), 36.62 (C-1'), 32.17 (C-2'), 31.70 (C-10'), 29.44 – 29.94 (C-3', C-4', C-5', C-6'), 27.42 (C-7') e 25.76 (C-13') ppm.

Para confirmação da estrutura do ácido anacárdico presente na amostra MAA-P1, observou-se os deslocamentos de ^1H em 5.02 e 4.97 ppm que são característicos dos hidrogênios em conformação *cis* e *trans* respectivamente presentes no C-15', assim como a ausência do deslocamento de ^{13}C DEPT135 na região de 14 ppm característico de CH_3 presente nos demais ácidos anacárdicos e a presença dos sinais positivos em 137.01 (C-14'), 130.58 (C-8'), 129.49 (C-9'), 127.79 (C-11'), 127.02 (C-12') ppm correspondentes aos carbonos que contêm apenas 1 hidrogênio (CH) e ao sinal negativo em 114,89 ppm correspondente ao C-15' (CH_2), confirmando a proposta do MAA-P1 ser o Ácido Anacárdico tri-insaturado (Figura 20).

Figura 20 – Estrutura do Ácido Anacárdico Tri-insaturado (8', 11', 14')

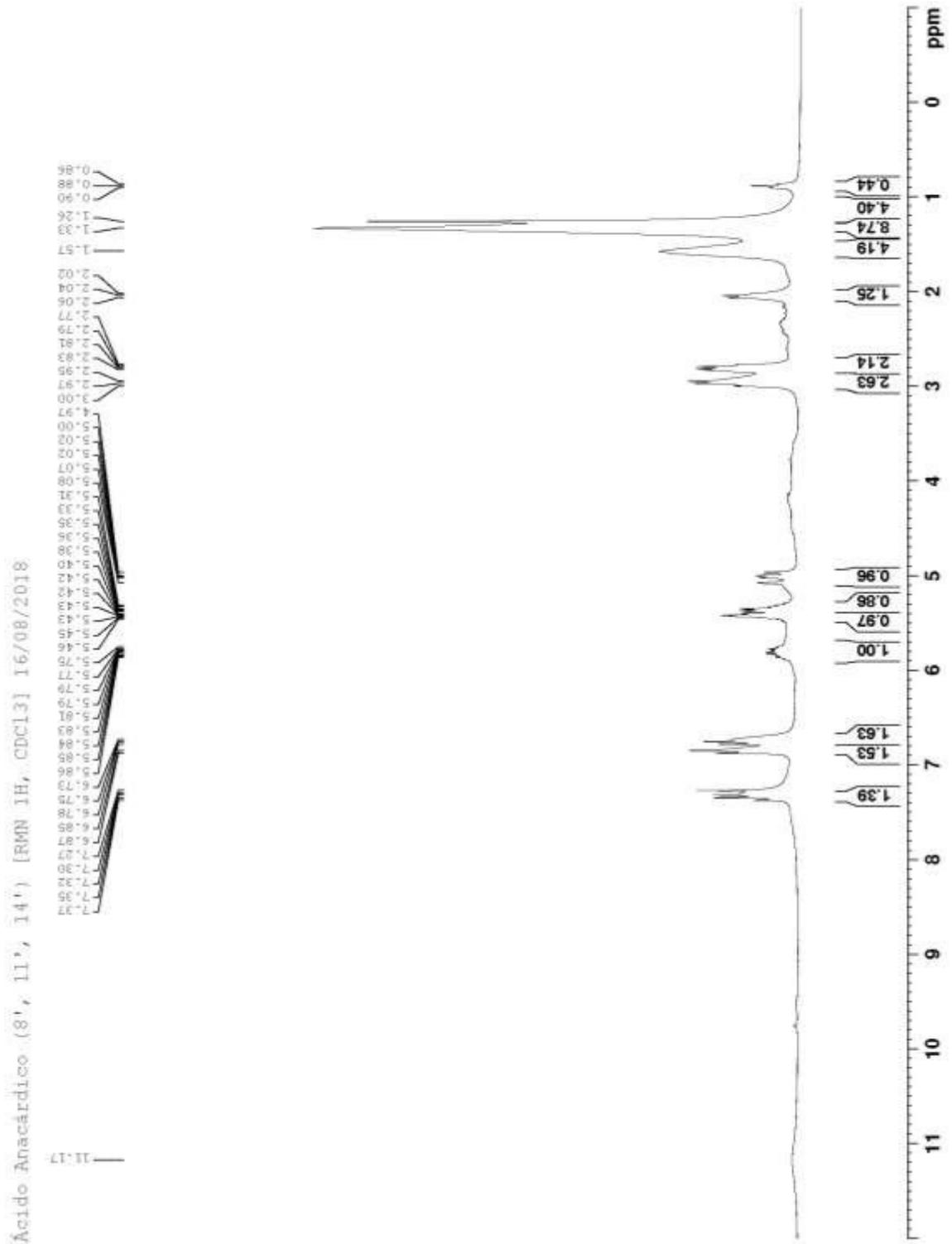


Fonte: Autor

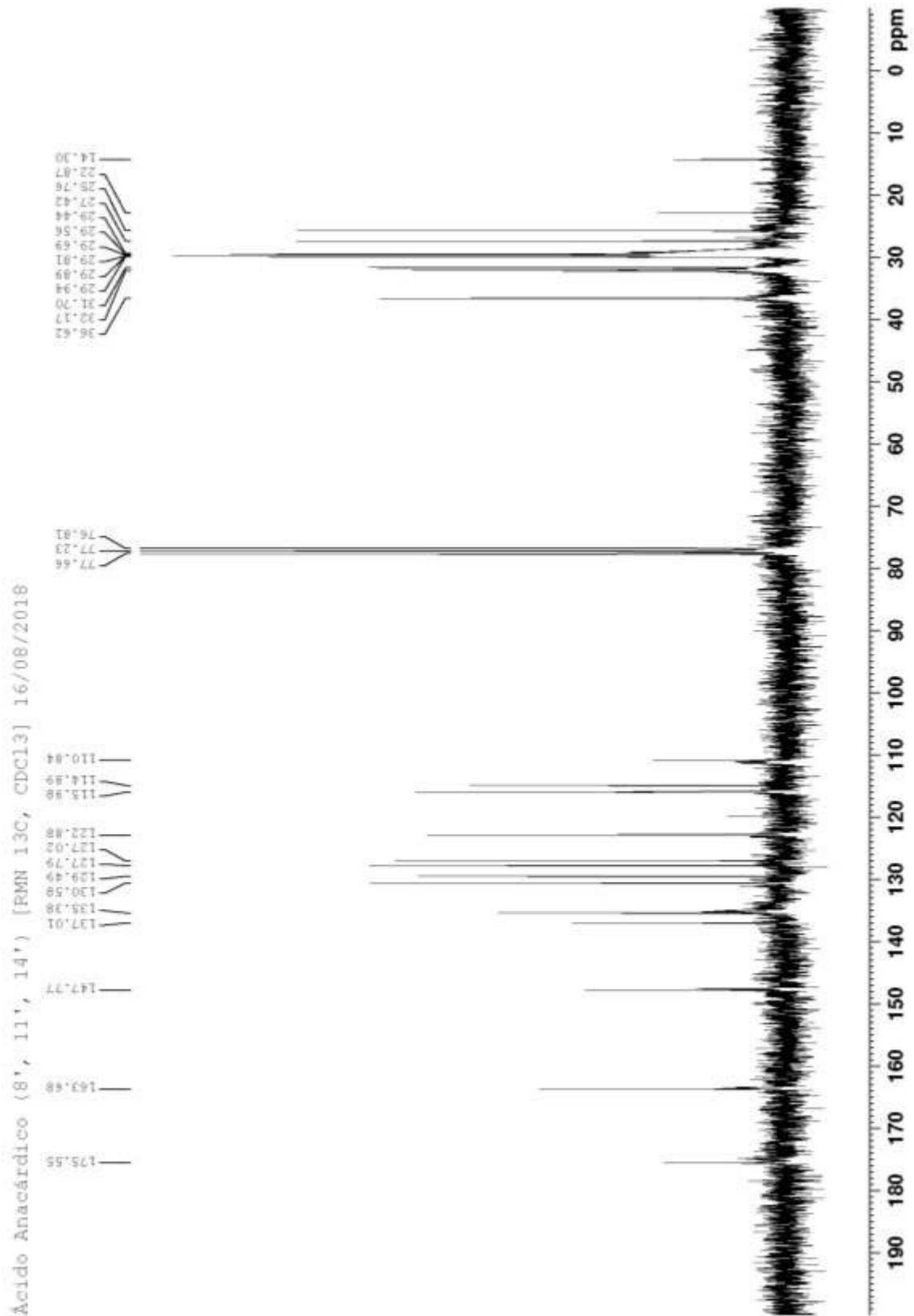
Tabela 2 – Comparação de dados de RMN ^1H e ^{13}C Ácido Anacárdico Tri-insaturado (8', 11', 14')

C	AATI (8', 11', 14')			AA	Morais, S. M. (2017)	
	δ_{H} (ppm)	J (Hz)	δ_{C} (ppm, multip., J Hz)		δ_{H} (ppm)	δ_{C} (ppm, multip., J Hz)
COOH	11.17	n.d.	175.55		11.08	175.58
1	–		163.68		–	163.79
2	–		110.84		–	110.77
3	–		147.77		–	147.84
CH						
4	6.75 (d)	7.50	122.88		6.75 (d)	122.91
5	7.37 (t)	n.d.	135.38		7.37 (t)	135.48
6	6.85 (d)	8.16	115.98		6.85 (d)	116.05
8'	5.31 – 5.46 (m)	n.d.	130.58		5.29 – 5.48 (m)	130.63
9'	5.31 – 5.46 (m)	n.d.	129.49		5.29 – 5.48 (m)	129.53
11'	5.31 – 5.46 (m)	n.d.	127.79		5.29 – 5.48 (m)	127.83
12'	5.31 – 5.46 (m)	n.d.	127.02		5.29 – 5.48 (m)	127.07
14'	5.31 – 5.46 (m)	n.d.	137.01		5.75 – 5.88 (m)	137.06
CH₂						
1'	2.97 (t)	n.d.	36.62		2.98 (t)	36.65
2'	1.57 (m)	n.d.	32.17		1.56 (m)	32.21
3'	1.26 – 1.33 (m)	n.d.	29.44 – 29.94		1.25 – 1.36 (m)	29.45 – 29.97
4'	1.26 – 1.33 (m)	n.d.	29.44 – 29.94		1.25 – 1.36 (m)	29.45 – 29.97
5'	1.26 – 1.33 (m)	n.d.	29.44 – 29.94		1.25 – 1.36 (m)	29.45 – 29.97
6'	1.26 – 1.33 (m)	n.d.	29.44 – 29.94		1.25 – 1.36 (m)	29.45 – 29.97
7'	2.02 (br t)		27.42		2.02 (br t)	27.44
10'	2.81 (m)		31.70		2.81 (m)	31.73
13'	2.81 (m)		25.76		2.81 (m)	25.79
15' c	5.02 (dd) Ha	1.50	114.89		5.05 (dd) Ha	114.91
15' t	4.97 (d) Hb	10.20	114.89		4.98 (d) Hb	114.91

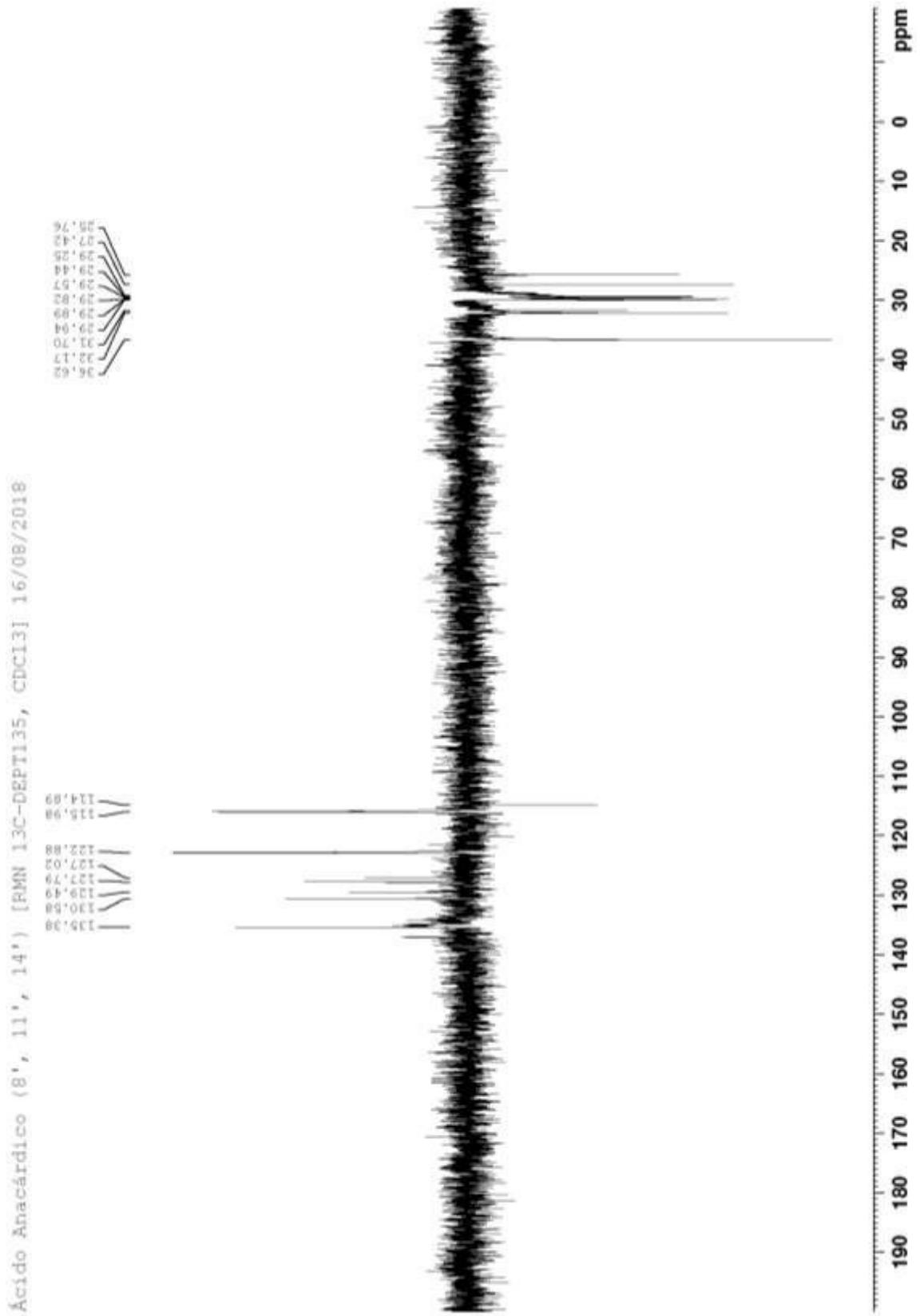
Figura 21 – Espectro de RMN ¹H Tri-insaturado (8', 11', 14')



Fonte: Autor

Figura 22 – Espectro de RMN ^{13}C Tri-insaturado (8', 11', 14')

Fonte: Autor

Figura 23 – Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 Tri-insaturado (8', 11', 14')

Fonte: Autor

4.2.2 Caracterização da Mistura de Ácidos Anacárdicos – Pico 2 – Ácido Anacárdico Di-insaturado (8', 11')

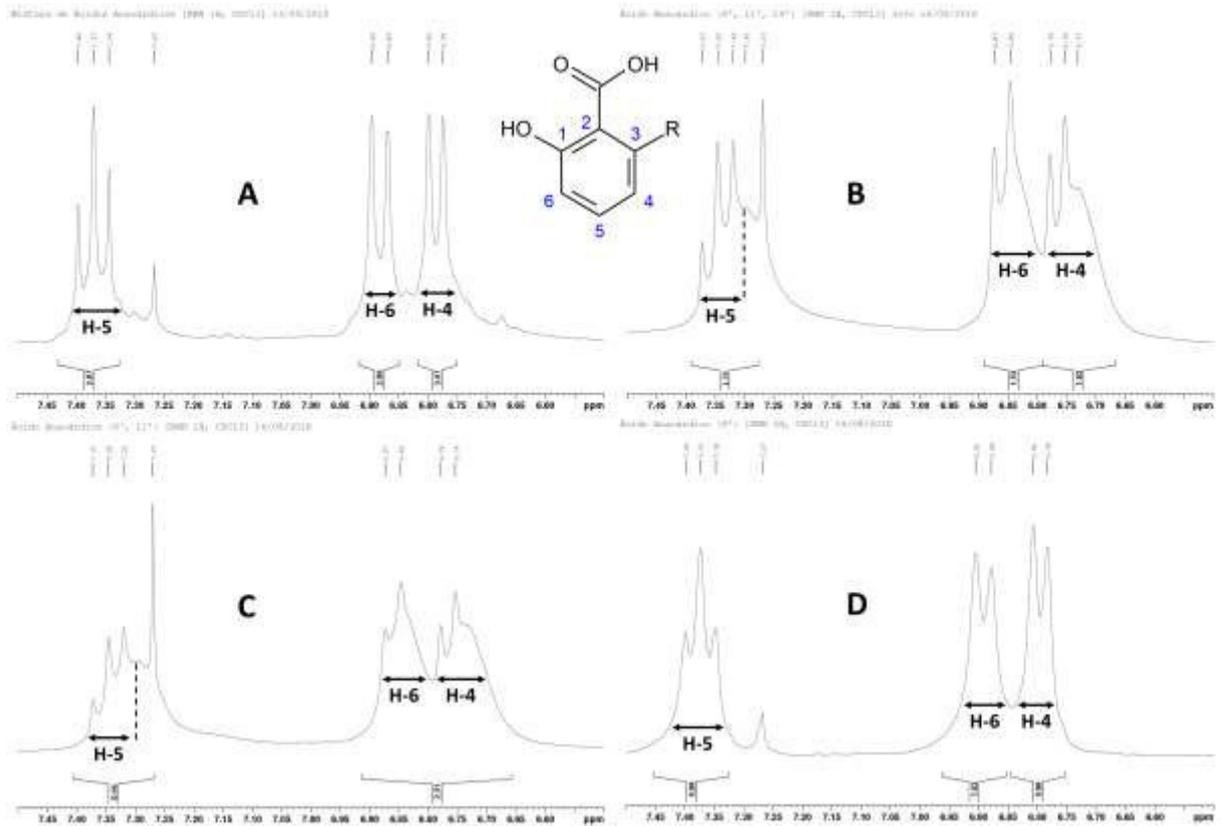
Os deslocamentos dos espectros de ^{13}C e ^1H (Figura 26-28) obtidos foram comparados com os descritos por Morais *et al.*, 2017 (Tabela 3). ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.37 (1H, t, H-5), 6.87 (1H, d, 8.0 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, 7.4 Hz, H-4), 5.35-5.43 (4H, m, H-8', H-9', H-11', H-12'), 2.97 (1H, t, H-1'), 2.78 (2H, t, H-10'), 2.05 (4H, m, H-7', H-13'), 1.57 (1H, q, H-2'), 1.33-1.40 (10H, m, H-3', H-4', H-5', H-6', H-14') e 0.91 (3H, t, H-15') ppm.

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 163.71 (C-1), 147.83 (C-3), 135.38 (C-5), 130.34 (C-8'), 130.14 (C-9'), 128.37 (C-11'), 128.22 (C-12'), 122.88 (C-4), 115.99 (C-2), 36.64 (C-1'), 32.20 (C-2'), 32.20 (C-13'), 29.50-29.97 (C-3', C-4', C-5', C-6'), 27.43 (C-7'), 25.85 (C-10'), 23.00 (C-14') e 14.00 (C-15') ppm.

Para confirmação da estrutura do ácido anacárdico presente na amostra MAA-P2, observou-se os deslocamentos de ^1H em 5.35-5.43 ppm referente a multipletto com integração de valor igual a 4 referente aos 4 hidrogênios presentes nos 4 carbonos olefínicos (C-8', C-9', C-11', C-12'). O sinal característico do H-5 é um tripleto na região de 7.3 ppm, no entanto, Morais *et al.* (2017) propuseram que o sinal é referente à um dupletto apesar de possuir 2H nos carbonos vizinho (C-4 e C-6). Expandido a região de 7.5-6.5 ppm e comparando com os espectros da mistura e dos demais ácidos anacárdicos podendo-se sugerir a ocorrência de erro de interpretação do espectro devido a interferência do sinal em 7.27 ppm. A Figura 24 apresenta os 4 espectros expandidos.

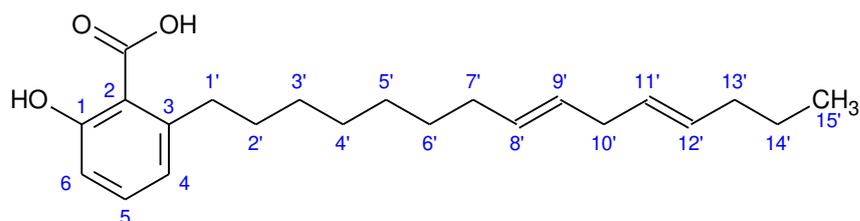
No espectro de ^{13}C DEPT135 aparece o deslocamento em 14.00 ppm com sinal positivo referente ao C-15' de CH_3 e sinal negativo em 23.00 ppm referente ao C-14' de CH_2 , de mesmo modo que no MAA-P1, ocorreu a presença de sinais positivos em 130.34 (C-8'), 130.14 (C-9'), 128.37 (C-11') e 128.22 (C-12') ppm correspondentes aos carbonos que contêm apenas 1 hidrogênio (CH), confirmando a proposta do MAA-P2 ser o Ácido Anacárdico di-insaturado (Figura 25).

Figura 24 – Espectros de RMN ^1H expandidos 7.5-6.5 ppm da Mistura de Ácidos Anacárdicos (A), Ácido Anacárdico (8',11',14) (B), Ácido Anacárdico (8',11') (C) e Ácido Anacárdico (8') (D).



Fonte: Autor

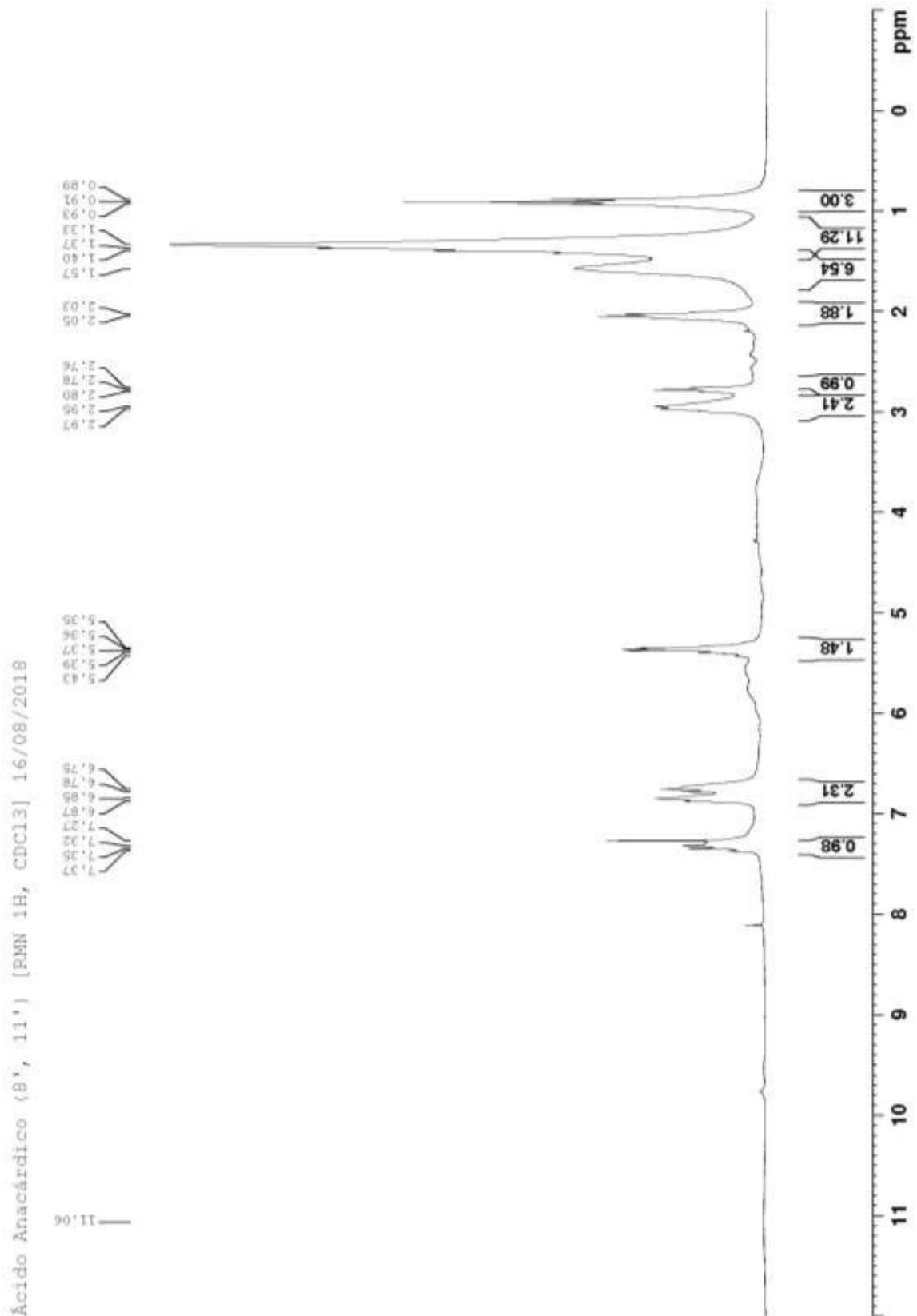
Figura 25 – Estrutura do Ácido Anacárdico Di-insaturado (8', 11')



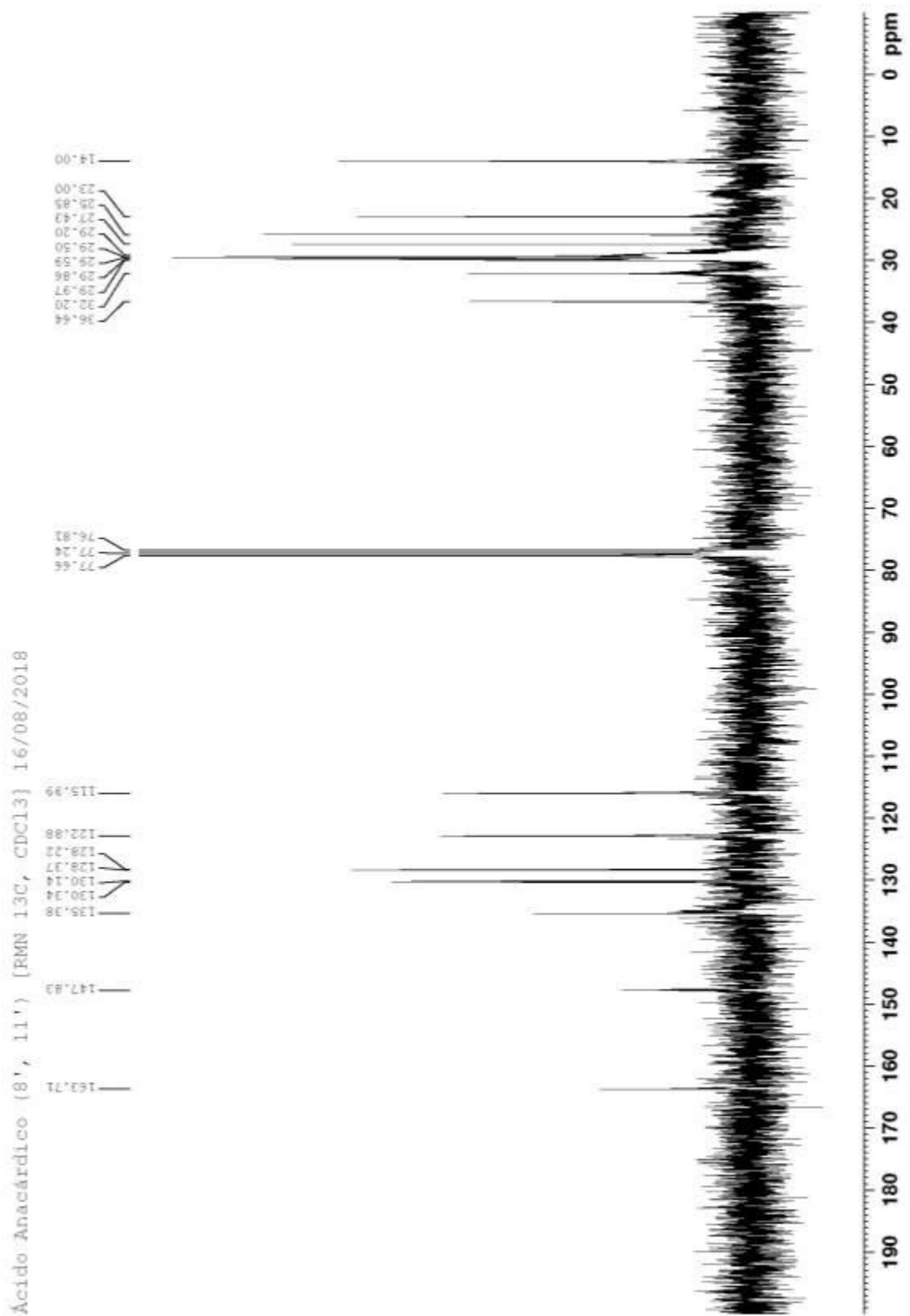
Fonte: Autor

Tabela 3 – Comparação de dados de RMN ^1H e ^{13}C Ácido Anacárdico Di-insaturado (8', 11')

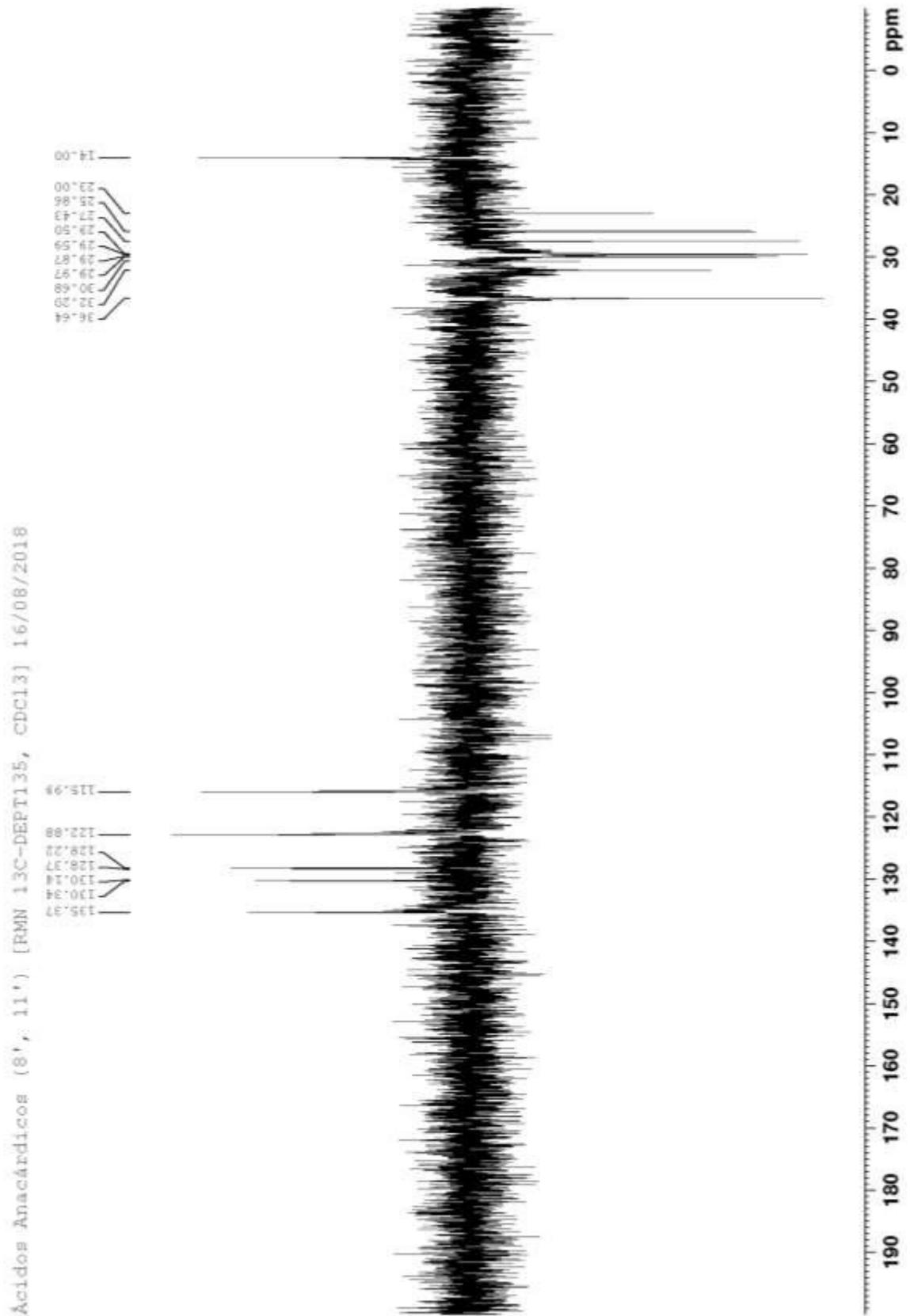
C	AADI (8', 11')			AA	Morais, S. M. (2017)
	δ_{H} (ppm)	J (Hz)	δ_{C} (ppm, multip., J Hz)	δ_{H} (ppm)	δ_{C} (ppm, multip., J Hz)
COOH	11.06	n.d.	ND	7.8	176.40
1	–		163.71	–	163.81
2	–		115.99	–	116.08
3	–		147.83	–	147.88
CH					
4	6.75 (d)	7.40	122.88	6.75 (d)	122.92
5	7.37 (t)	n.d.	135.38	7.36 (d)	135.51
6	6.87 (d)	7.95	n.d.	6.86 (d)	116.0
8'	5.35 – 5.43 (m)	n.d.	130.34	5.32 – 5.43 (m)	130.36
9'	5.35 – 5.43 (m)	n.d.	130.14	5.32 – 5.43 (m)	130.16
11'	5.35 – 5.43 (m)	n.d.	128.37	5.32 – 5.43 (m)	128.41
12'	5.35 – 5.43 (m)	n.d.	128.22	5.32 – 5.43 (m)	128.26
CH₂					
1'	2.97 (t)	n.d.	36.64	2.98 (t)	36.65
2'	1.57 (q)	n.d.	32.20	1.57 (q)	32.21
3'	1.33 – 1.40 (m)	n.d.	29.50 – 29.97	1.25 – 1.43 (m)	29.47 – 29.98
4'	1.33 – 1.40 (m)	n.d.	29.50 – 29.97	1.25 – 1.43 (m)	29.47 – 29.98
5'	1.33 – 1.40 (m)	n.d.	29.50 – 29.97	1.25 – 1.43 (m)	29.47 – 29.98
6'	1.33 – 1.40 (m)	n.d.	29.50 – 29.97	1.25 – 1.43 (m)	29.47 – 29.98
7'	2.05 (m)	n.d.	27.43	2.04 (m)	27.45
10'	2.78 (t)	n.d.	25.85	2.78 (t)	25.88
13'	2.05 (m)	n.d.	32.20	2.04 (m)	32.21
14'	1.33 – 1.40 (m)	n.d.	23.00	1.25 – 1.43 (m)	23.01
CH₃					
15'	0.91 (t)	n.d.	14.00	0.91 (t)	13.99

Figura 26 – Espectro de RMN ^1H Di-insaturado (8', 11')

Fonte: Autor

Figura 27 – Espectro de RMN ^{13}C Di-insaturado (8', 11')

Fonte: Autor

Figura 28 – Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 Di-insaturado (8', 11')

Fonte: Autor

4.2.3 Caracterização da Mistura de Ácidos Anacárdicos – Pico 3 – Ácido Anacárdico Mono-insaturado (8')

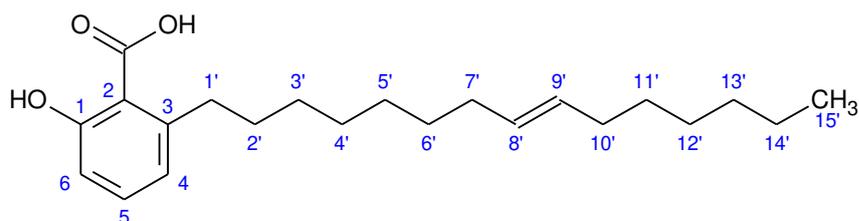
Os deslocamentos dos espectros de ^{13}C e ^1H (Figura 30-32) obtidos foram comparados com os descritos por Morais *et al.*, 2017 (Tabela 4). ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 10.85 (COOH), 7.37 (1H, t, H-5), 6.88 (1H, d, 7.26 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, 7.26 Hz, H-4), 5.37 (2H, m, H-8', H-9'), 3.01 (2H, t, H-1'), 2.04 (4H, m, H-7', H-10'), 1.63 (2H, m, H-2'), 1.31-1.35 (14H, m, H-3', H-4', H-5', H-11', H-12', H-13', H-14') e 0.90 (3H, t, H-15') ppm.

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 176.54 (COOH), 163.57 (C-1), 148.03 (C-3), 14.29 (C-15'), 135.62 (C-5), 130.03-130.15 (C-8', C-9'), 122.99 (C-4), 116.10 (C-6), 110.75 (C-2), 36.64 (C-1'), 32.18 (C-2'), 29.20-29.97 (C-3', C-4', C-5', C-6', C-11', C-12', C-13'), 27.43 (C-7'), 27.43 (C-10') e 22.86 (C-14') ppm.

Para confirmação da estrutura do ácido anacárdico presente na amostra MAA-P3, observou-se os deslocamentos de ^1H em 5.37 ppm referente a multipletto com integração de valor igual a 2 referente aos 2 hidrogênios presentes nos 2 carbonos olefínicos (C-8', C-9').

No espectro de ^{13}C DEPT135 aparece o deslocamento em 14.29 ppm com sinal positivo referente ao C-15' de CH_3 e sinal negativo em 22.86 ppm referente ao C-14' de CH_2 . De mesmo modo que no MAA-P1, ocorreu a presença de sinais positivos em 130.15-130.03 (C-8', C-9') ppm correspondentes aos carbonos que contêm apenas 1 hidrogênio (CH), confirmando a proposta do MAA-P3 ser o Ácido Anacárdico mono-insaturado (Figura 29).

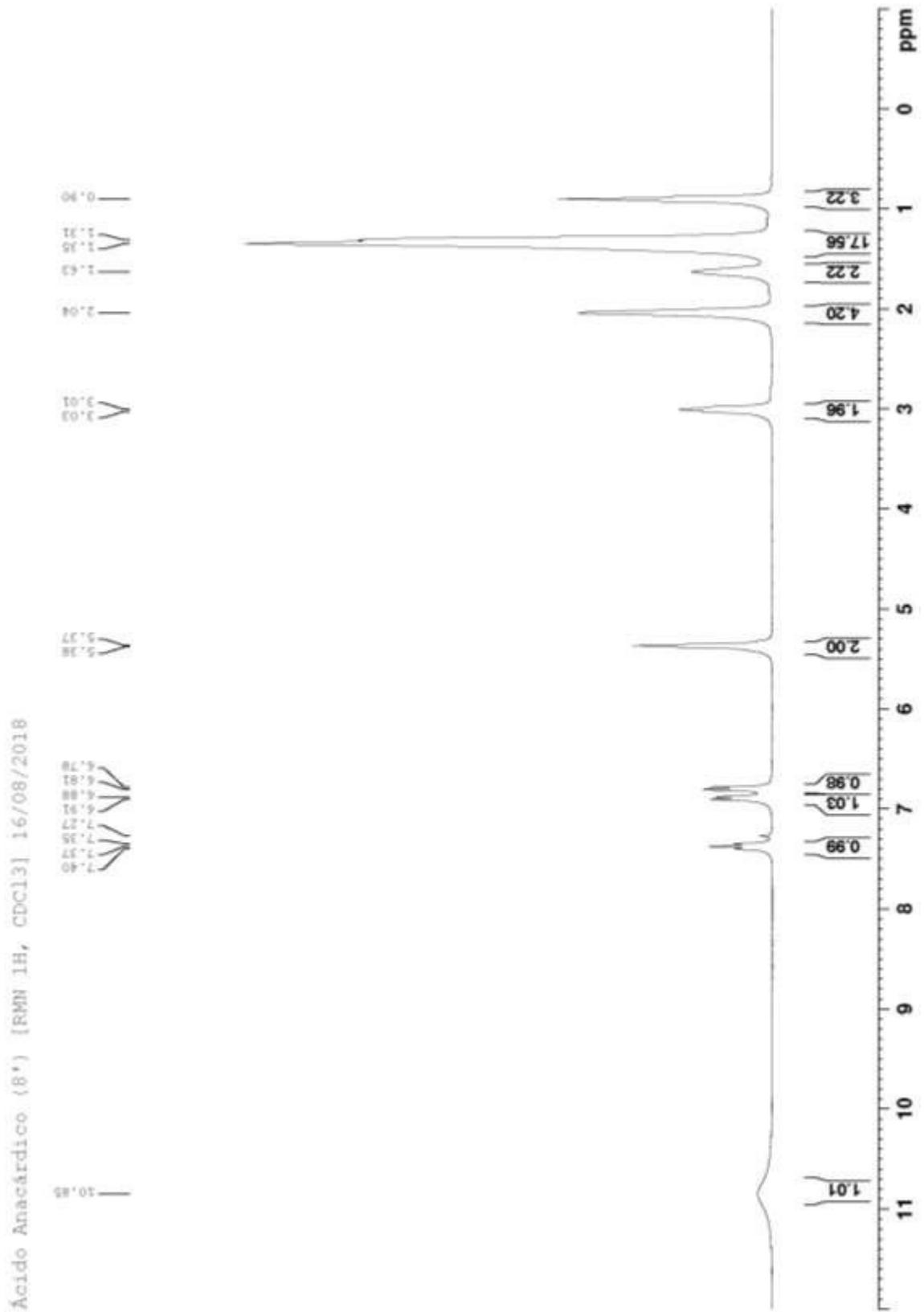
Figura 29 – Estrutura do Ácido Anacárdico Mono-insaturado (8')



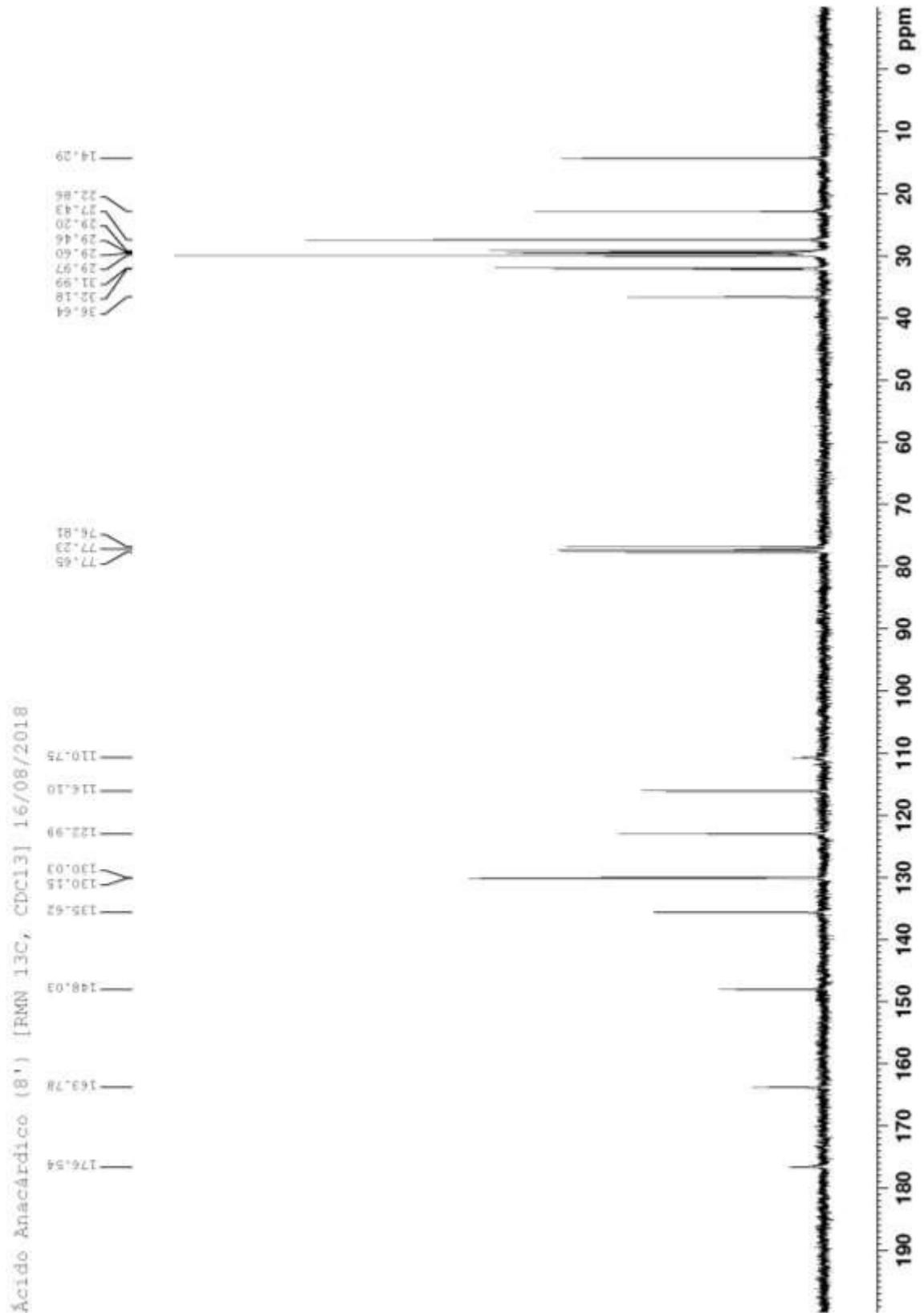
Fonte: Autor

Tabela 4 – Comparação de dados de RMN ^1H e ^{13}C Ácido Anacárdico Mono-insaturado (8')

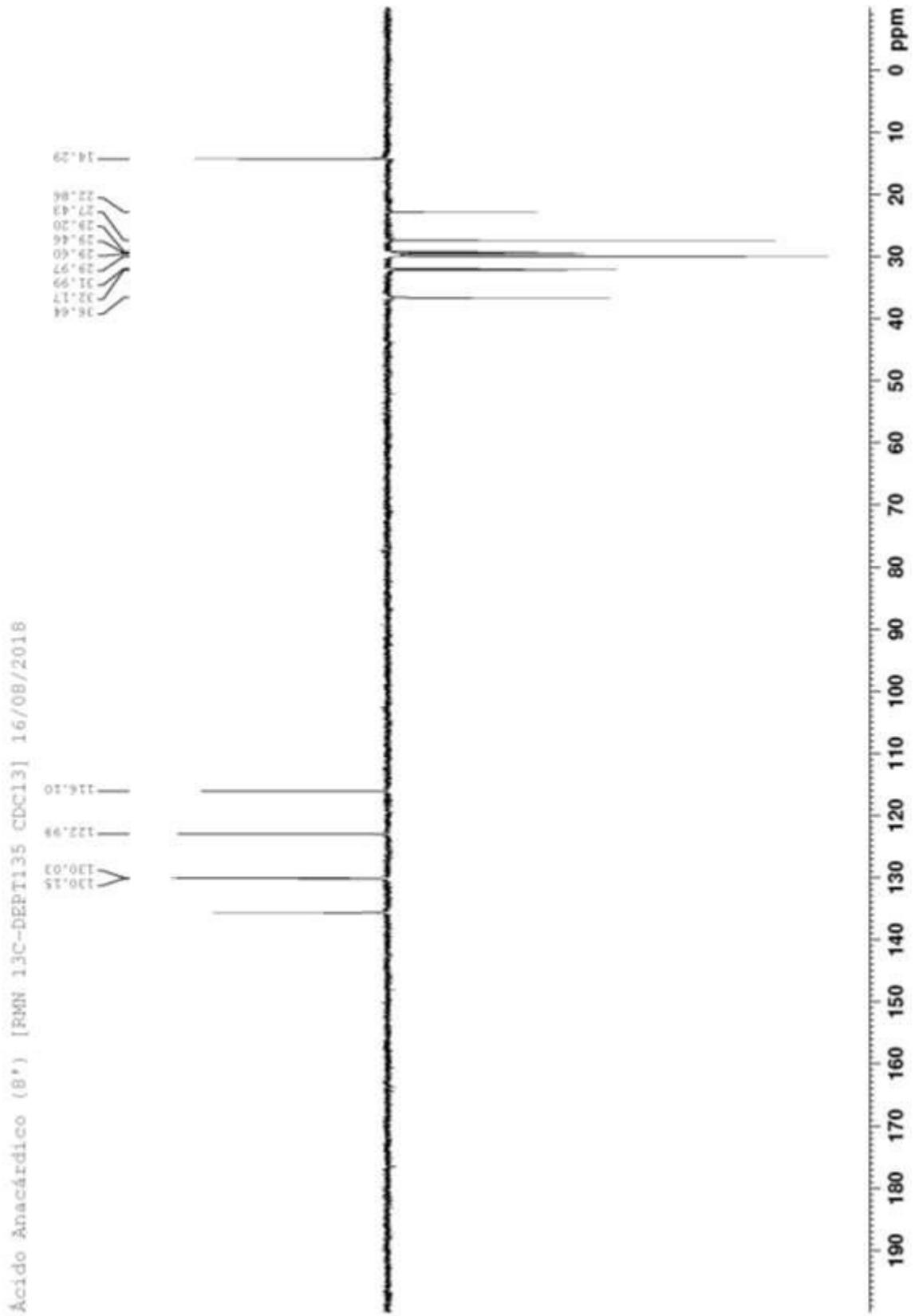
	AAMI (8')			AA		Morais, S. M. (2017)	
	δ_{H} (ppm)	J (Hz)	δ_{C} (ppm, multip., J Hz)	δ_{H} (ppm)	δ_{C} (ppm, multip., J Hz)		
C							
COOH	10.85	n.d.	176.54	9.79	176.39		
1	–		163.57	–	163.57		
2	–		110.75	–	111.08		
3	–		148.03	–	147.91		
CH							
4	6.78 (d)	7.26	122.99	6.77 (d)	122.94		
5	7.37 (t)	n.d.	135.62	7.35 (t)	135.44		
6	6.88 (d)	7.89	116.10	6.86 (d)	116.01		
8'	5.37 (m)	n.d.	130.03–130.15	5.35 (m)	130.04 – 130.15		
9'	5.37 (m)	n.d.	130.03–130.15	5.35 (m)	130.04 – 130.15		
CH₂							
1'	3.01 (t)	n.d.	36.64	2.98 (t)	36.59		
2'	1.63 (m)	n.d.	32.18	1.61 (m)	32.17		
3'	1.31 – 1.35 (m)	n.d.	29.20 – 29.97	1.28 – 1.32 (m)	29.20 – 29.99		
4'	1.31 – 1.35 (m)	n.d.	29.20 – 29.97	1.28 – 1.32 (m)	29.20 – 29.99		
5'	1.31 – 1.35 (m)	n.d.	29.20 – 29.97	1.28 – 1.32 (m)	29.20 – 29.99		
6'	n.d.	n.d.	29.20 – 29.97	n.d.	29.20 – 29.99		
7'	2.04 (m)	n.d.	27.43	2.0 (m)	27.41		
10'	2.04 (m)	n.d.	27.43	2.0 (m)	27.41		
11'	1.31 – 1.35 (m)	n.d.	29.20 – 29.97	1.28 – 1.32 (m)	29.20 – 29.99		
12'	1.31 – 1.35 (m)	n.d.	29.20 – 29.97	1.28 – 1.32 (m)	29.20 – 29.99		
13'	1.31 – 1.35 (m)	n.d.	29.20 – 29.97	1.28 – 1.32 (m)	29.20 – 29.99		
14'	1.31 – 1.35 (m)	n.d.	22.86	1.28 – 1.32 (m)	22.86		
CH₃							
15'	0.90 (t)	n.d.	14.29	0.88 (t)	14.30		

Figura 30 – Espectro de RMN ^1H Mono-insaturado (8')

Fonte: Autor

Figura 31 – Espectro de RMN ^{13}C Mono-insaturado (8')

Fonte: Autor

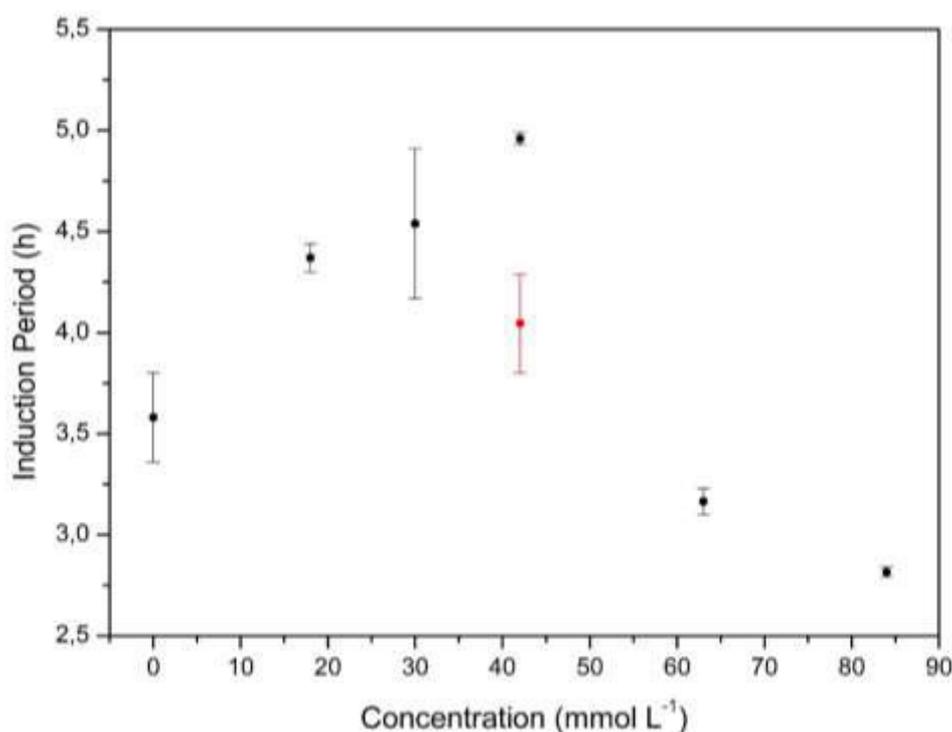
Figura 32 – Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 Mono-insaturado (8')

Fonte: Autor

4.3 Estudo da Estabilidade Oxidativa da Mistura de Ácidos Anacárdicos e Ácido Salicílico em Biodiesel de Girassol

Os ácidos anacárdicos na concentração de 42 mmol L^{-1} proporcionaram aumento médio de 1,38h no período de indução do biodiesel enquanto o ácido salicílico em mesma concentração apresentou aumento de apenas 0,47h. A Figura 33 apresenta os períodos de indução dos antioxidantes empregados em função da concentração na temperatura de 110°C .

Figura 33 – Gráfico do período de indução em função da concentração da mistura de ácidos anacárdicos (preto) e Ácido Salicílico (vermelho).



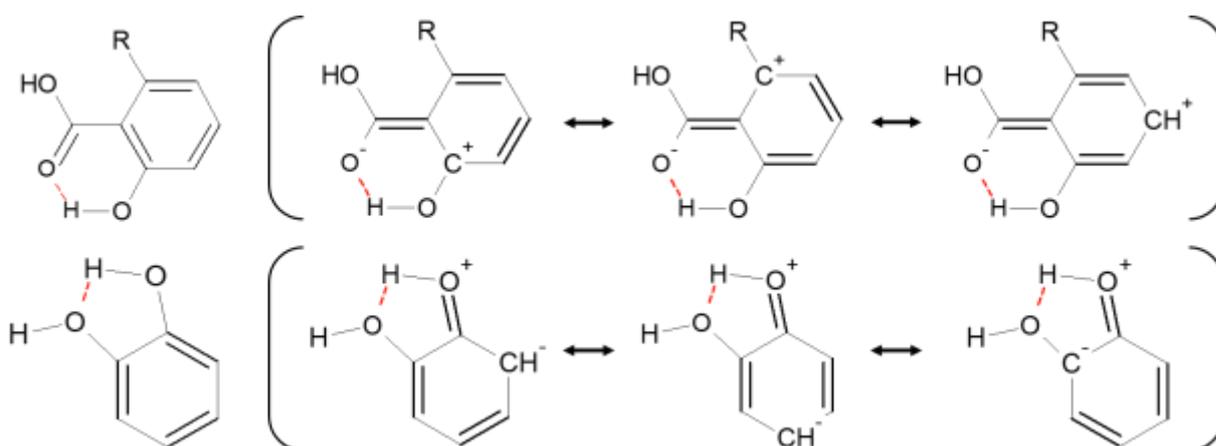
Fonte: Autor

Pode-se observar que os ácidos anacárdicos apresentam limite de concentração para atuação como antioxidante no biodiesel de girassol, apresentando efeito oposto, como pró-oxidante, quando presente em concentrações superiores a 42 mmol L^{-1} .

O baixo ganho de estabilidade proporcionado pelos antioxidantes empregados pode ser explicado pela ocorrência de ligações de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio da hidroxila fenólica e o oxigênio carbonílico, dificultando a doação de hidrogênio conforme mecanismo apresentado por Rizwanul *et al.* (2014) para antioxidantes fenólicos. A Figura 35 apresenta as estruturas do ácido hidroxibenzoico e do 1,2-dihidroxibenzeno e suas respectivas estruturas de ressonância. Sendo possível observar que no ácido hidroxibenzoico a

ressonância com a carbonila torna no oxigênio carbonílico uma melhor base de Lewis estabilizando a ligação de hidrogênio intramolecular que apresenta menor tensão angular. Em compostos fenólicos com hidroxilas vizinhas pode ocorrer ligações de hidrogênio intramolecular, no entanto, o oxigênio fenólico não se comporta como uma boa base de Lewis por

Figura 34 – Estrutura do Ácido Hidroxibenzoico, 1,2-Dihidroxibenzeno e Estruturas de Ressonância



Fonte: Autor

No entanto, foi possível observar que a presença da cadeia alifática *orto* a carboxila no ácido hidroxibenzoico pode aumentar a densidade eletrônica na hidroxila fenólica por meio de efeito indutivo, estabilizando o radical fenoxil. Não possuindo grupos muito volumosos em posição *orto* a hidroxila, esta pode atuar doando hidrogênio à radical peroxil ($\text{ROO}\cdot$) até formação de álcool (ROH) ou à radical lipídico ($\text{L}\cdot$), é possível que o ácido anacárdico também atue como inibidor de propagação degradando radical peroxil até formação de estruturas mais estáveis com o antioxidante ($\text{ROA}\cdot$), conforme mecanismos propostos por Bolland e Ten Have (1947).

A presença de grupo carbonílico próximo a hidroxila fenólica pode estar diretamente relacionado ao baixo desempenho do antioxidante, devido a formação de ligação de hidrogênio intramolecular, formando estrutura hexagonal, que apresenta menor tensão angular, estabilizando a ligação de hidrogênio. Apesar da cadeia lateral proporcionar melhor solubilidade dos ácidos anacárdicos em biodiesel, esta apresenta susceptibilidade a oxidação devido a presença de carbonos alílicos ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

5 CONCLUSÃO

Devido à baixa eficiência de separação dos ácidos anacárdicos pelo método proposto por Paramashivappa, fez-se necessário o uso de técnicas cromatográficas para separação dos ácidos anacárdicos dos demais constituintes do LCC, este trabalho apresentou metodologia de separação com rendimento de 31,6% em processo de purificação de 3 etapas.

Por meio de técnicas de ^1H e ^{13}C de RMN foi possível determinar a estrutura dos ácidos anacárdicos e confirmar grupos funcionais presentes no composto por técnica de FTIR, permitindo a caracterização da mistura destes.

O aumento do período de indução com o uso dos ácidos anacárdicos como antioxidante não adequou o biodiesel ao período mínimo de 8 horas de estabilidade exigido pela Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014. Contudo, foi possível observar a maior eficiência na atividade antioxidante de compostos naturais em comparação com seus análogos sintéticos, bem como discutir as mudanças promovidas por substituintes carbonílicos *orto* à hidroxila fenólica e substituintes *meta* alifáticos na atividade antioxidante, sendo necessários mais estudos para determinar os mecanismos de atuação de compostos derivados do ácido hidroxibenzoico.

6 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar mais análises de FTIR com o intuito de observar estiramento $\nu\text{O-H}$ característico de compostos fenólicos com ligação intramolecular de hidrogênio;
- Fazer estudo de estabilidade oxidativa comparativo com cardanol;
- Produzir derivados dos ácidos anacárdicos com intuito de melhorar a atividade antioxidante.

REFERÊNCIAS

- ADAWADKAR, P. D.; EL SOHLY, M. A.; **Isolation, purification and antimicrobial activity of anacardic acids from *Ginkgo biloba* fruits**, *Fitoterapia*, v. 52, p. 129-135, 1981.
- ADETOGUN, A.C.; ADEGEYE, O. A.; **In Vitro evaluation of cashew nut shell liquid (CNSL) as a fungicide against wood rotting basidiomycetes**, *Moor Journal of Agricultural Research*, v. 4, p. 131-134, 2003.
<http://dx.doi.org/10.4314/mjar.v4i1.31766>
- ARAUJO, C. R. F.; PEREIRA, M. S. V.; HIGINO, J. S.; PEREIRA, J. V.; MARTINS, A. B.; **Atividade antifúngica in vitro da casca do *Anacardium occidentale* Linn. Sobre leveduras do gênero *Candida***, *Arquivos em Odontologia*, v. 41, n° 3, p. 193-272, 2005.
- BOLLAND, J.; TEN HAVE, P.; **Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. IV. The inhibitory effect of hydroquinone on the thermal oxidation of ethyl linoleate**, *Trans Faraday Soc*, v. 43, p. 201-210, 1947.
- BORSATO, Dionisio; CINI, João Rafael de Moraes; DA SILVA, Hágata Cremasco; COPPO, Rodolfo Lopes; ANGILELLI, Karina Gomes; MOREIRA, Ivanira; MAIA, Elaine Cristina Rodrigues; **Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy**, *Fuel Processing Technology*, v. 127, p. 111-116, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.05.033>
- BORSATO, Dionísio; MAIA, Elaine Cristina R.; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique; DA SILVA, Hágata Cremasco; PEREIRA, Jaqueline Laís; **Cinética da Oxidação de Biodiesel de Óleo de Soja em Mistura com TBHQ: Determinação do Tempo de Estocagem**. *Quim. Nova*, v. 35, n° 4, p. 733-737, 2012.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000400015>
- BOUSI, G. M.; DA SILVA, E. T.; SPACINO, K.; SILVA, L. R. C.; FERREIRA, B. A. D.; BORSATO, D.; **Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants**, *Fuel* 2016, v. 181, 759-764, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.056>
- CASTILLO-JUÁREZ, Israel; RIVERO-CRUZ, Fausto; CELIS, Heliodoro; ROMERO, Irma; **Anti-*Helicobacter pylori* activity of anacardic acids from *Amphipterygium adstringens***. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 114, n°1, p. 72-77, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.jep.2007.07.022>
- CHEN, J.; ZHANG, Y. H.; WANG, L. K.; SUCHECK, S. J.; SNOW, A. M.; HECHT, S. M.; **Inhibitors of DNA polymerase β from *Schoepfia californica***, *Chemical Communications*, v. 24, p. 2769-2770, 1998.
<https://doi.org/10.1039/A807053I>
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, Informações Agropecuárias, **Análise Mensal – Castanha de Caju – Setembro de 2017**, Brasília. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-castanha-de-caju/item/6553-castanha-de-caju-analise-mensal-setembro-2017>>. Acesso em: 07 ago. 2018

DANTAS, T. N. C.; 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, Issue 12, p. 1465-1469, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00073-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00073-5)

DODOS, George S.; TSESMELI, Chrysovalanti E.; ZANNIKOS, Fanourios; **Evaluation of the antimicrobial activity of synthetic and natural phenolic type antioxidants in biodiesel fuel**, Fuel, v. 209, p. 150-161, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.039>

DOS SANTOS, Raimunda Cardoso; AMORIM, Adriany das Graças Nascimento; THOMASI, Sérgio Scherrer; FIGUEIREDO, Francisco Cardoso; CARNEIRO, Clécia Silva; DA SILVA, Paulo Robério Pinho; DE VASCONCELOS NETO, Wilson Rosas; FERREIRA, Antônio Gilberto; DOS SANTOS JUNIOR, José Ribeiro; LEITE, José Roberto de Souza de Almeida; **Development of an electrolytic method to obtain antioxidant for biodiesel from cashew nut shell liquid**, Fuel, v. 144, p. 415-422, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.082>

DOS SANTOS, Viviane Martins Rebello; DONNICI, Claudio Luis; DA COSTA, João Batista Neves; CAIXEIRO, Janaína Marques Rodrigues; **Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais**, Química Nova, v. 30, nº1, p. 159-170, 2007.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000100028>

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

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.01.034>

FENNER, R.; BETTI, A. H.; MENTZ, L. A.; RATES, S. M. K.; **Plantas utilizadas na medicina popular brasileira com potencial atividade antifúngica**, Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 42, nº 3, 2006.

<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-93322006000300007>

FERREIRA, J. C.; VISCONDE, L. L. Y.; GUIMARÃES, P. I. C.; Pat. PI0403145-8, 2004. FOCKE, Walter W.; VAN DER WESTHUIZEN, Isbe; Oosthuysen, Xander; **Biodiesel oxidative stability from Rancimat data**, Thermochemica Acta, v. 633, p. 116-121, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.023>

FU, Jinxia; HUE, Bui Thi Buu; TURN, Scott Q.; **Oxidation stability of biodiesel derived from waste catfish oil**, Fuel, v. 202, p. 455-463, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.067>

GALVAN, Diego; ORIVES, Juliane R.; COPPO, Rodolfo L.; RODRIGUES, Cezar Henrique F.; SPACINO, Kelly Roberta; PINTO, Jurandir P.; BORSATO, Dionísio; **Estudo da Cinética de Oxidação de Biodiesel B100 Obtido de Óleo de Soja e Gordura de Porco: Determinação da Energia de Ativação**. Quim. Nova, v. 37, nº 2, p. 244-248, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140042>

GEDAM, P. H.; SAMPATHKUMARAN, P.S.; **Cashew nut shell liquid: Extraction,**

chemistry and applications, Progress in Organic Coatings, v. 14, Issue 3, p. 115-157, 1986.
[https://doi.org/10.1016/0033-0655\(86\)80009-7](https://doi.org/10.1016/0033-0655(86)80009-7)

GELLERMAN, JOANNE L.; SCHLENK, HERMANN. **Methods for isolation and determination of anacardic acids**, Anal. Chem., v.40, n°4, p. 739-743, 1968.
<http://dx.doi.org/10.1021/ac60260a042>

GOMES JÚNIOR, A. L.; TCHEKALAROVA, J. D.; MACHADO, K. D.; MOURA, A. K.; PAZ, M. F.; DA MATA, A. M.; NOGUEIRA, T. R.; ISLAM, M. T.; RIOS, M. A.; GRAÇAS LOPES CITÓ, A. M.; UDDIN, S. J.; SHILPI, J. A.; DAS, A. K.; LOPES, L. D.; MELO-CAVALCANTE, A. A.; **Anxiolytic effect of anacardic acids from cashew (Anacardium occidentale) nut shell in mice**. IUBMB Life, v. 70, n°5, p. 420-431, 2018.
<https://doi.org/10.1002/iub.1738>

GORDON, M.; **The mechanism of antioxidant action in vitro**, Food antioxidants, Springer, p. 1-18, 1990.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-0753-9_1

KOZUBEK, Arkadiusz; TYMAN, John HP; **Bioactive Phenolic Lipids**. Studies in Natural Products Chemistry, v. 30, p. 111-190, 2005.
[https://doi.org/10.1016/S1572-5995\(05\)80032-8](https://doi.org/10.1016/S1572-5995(05)80032-8)

KUHLMANN, P.; WINTER, R.; PRIEBE, C.; Pat. PI0214523-5, 2003; Simoneti, P.; Pat. PI0601256-6, 2006;

KUMAR, Niraj; **Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention**, Fuel, v. 190, p. 328-350, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.001>

KUMAR, Santosh; KUMAR, Rakesh; KUMAR, Mukesh; **Experimental investigations of oxidation stability of biodiesel produced from Prunus armeniaca oil (apricot oil) and effect of various antioxidants on stability, engine performance and emissions**, Fuel, v. 216, p. 861-869, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.147>

KUSHWAH, Varun; JAIN, Devesh Kumar; AGRAWAL, Ashish Kumar; JAIN, Sanyog; **Improved antitumor efficacy and reduced toxicity of docetaxel using anacardic acid functionalized stealth liposomes**. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 172, p. 213-223, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.08.047>

LLOYD, H. A.; DENNY, C.; KRISHNA, G. **A Simple Liquid Chromatographic Method for Analysis and Isolation of the Unsaturated Components of Anacardic Acid**. Journal of Liquid Chromatography, v.3, n°10, p. 1497-1504, 1980.

LOGRADO, Lúcio P. L.; SANTOS, Camila O.; ROMEIRO, Luiz A. S.; COSTA, Arinice M.; FERREIRA, José R.O.; CAVALCANTI, Bruno C.; DE MORAES, O. Manoel; COSTA-LOTUFO, Letícia V.; PESSOA, Cláudia; DOS SANTOS, Maria L.; **Synthesis and cytotoxicity screening of substituted isobenzofuranones designed from anacardic acids**,

European Journal of Medicinal Chemistry, v. 45, p. 3480-3489, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.05.015>

LOMONACO, Diego; MAIA, Francisco Jonas N.; CLEMENTE, Claudenilson S.; MOTA, João Paulo F.; COSTA, Antonio E.; MAZZETTO, Selma E.; **Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid**, Fuel, v. 97, p. 552-559, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.059>

LOPES, A. A. S.; CARNEIRO, E. A.; MAZZETTO, S. E.; RIOS, M. A. S.; CARIOCA, J. O. B.; FILHO, J. J. H.; BARROS, G. G.; **Study of antioxidant property of a thiosphorated compound derived from cashew nut shell liquid in hydrogenated naphthenics oils**, Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 25, n° 1, p. 119-127, 2008.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322008000100013>

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel; **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**, Química Nova, v. 27, n° 4, p. 670-673, 2009.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000400025>

MAFEZZOLI, A.; CALÒ, E.; ZURLO, S.; MELE, G.; TARZIA, A.; STIFANI, C.; **Cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres**, Composites Science and Technology, v. 64, Issue 6, p. 839-845, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.09.010>

MAIA, Francisco Jonas Nogueira; RIBEIRO, Francisco Wirley Paulino; RANGEL, José Hilton Gomes; LOMONACO, Diego; LUNA, Francisco Murilo Tavares; DE LIMA-NETO, Pedro; CORREIA, Adriana Nunes; MAZZETTO, Selma Elaine; **Evaluation of antioxidant action by electrochemical and accelerated oxidation experiments of phenolic compounds derived from cashew nut shell liquid**. Industrial Crops and Products, v. 67, p. 281-286, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.034>

MANTOVANI, Ana Carolina Gomes; Chendynski, Leticia Thaís; Salviato, Aroldo; BORSATO, Dionísio; SANTANA, Vinicius Tadeu; DI MAURO, Eduardo; **Monitoring free radicals formation in the biodiesel oxidation reaction via electronic paramagnetic resonance**, Fuel, v. 224, p. 255-260, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.114>

MATOS, FRANCISCO JOSÉ DE ABREU. **Introdução à fitoquímica experimental**. 3. ed. Fortaleza: Edições UFC, 2009. 148 p.

MAZZETTO, Selma Elaine; LOMONACO, Diego; **Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial**, Química Nova, v. 32, p. 732-741, 2009.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300017>

MILLER, G.; QUACKENBUSH F.; **A comparison of alkylated phenols as antioxidants for lard**, J Am Oil Chem Soc, v. 34, p. 249-250, 1957.

<https://doi.org/10.1007/BF02640261>

MORAIS, S. M.; BEEZER, A. E.; ASHBY, J.; BOLTON, R.; **Biologically based QSARs: study of cardanol derivatives on interaction with *Saccharomyces cerevisiae***, International Journal of Pharmaceutics, v. 66, Issue 1-3, p. 107-110, 1990.

[https://doi.org/10.1016/0378-5173\(90\)90390-P](https://doi.org/10.1016/0378-5173(90)90390-P)

MORAIS, S. M.; BEEZER, A. E.; ASHBY, L. J.; BOLTON, R.; **Biologically based QSARs: study of cardanol derivatives on interaction with *Saccharomyces cerevisiae***, International Journal of Pharmaceutics, v. 66, Issue 1-3, p. 107-110, 1990.

[https://doi.org/10.1016/0378-5173\(90\)90390-P](https://doi.org/10.1016/0378-5173(90)90390-P)

MORAIS, S. M.; SILVA, K. A.; ARAUJO, H.; VIEIRA, I. G. P.; ALVES, D. R.; FONTENELLE, R. O. S.; SILVA A. M. S. **Anacardic Acid Constituents from Cashew Nut Shell Liquid: NMR Characterization and the Effect of Unsaturation on Its Biological Activities. Pharmaceuticals.** Pharmaceuticals (Basel), v.10, n° 1, 2017.

<https://doi.org/10.3390/ph10010031>

MUNNÉ-BOSCH, S.; PINTÓ-MARIJUAN, M.; **Free Radicals, Oxidative Stress and Antioxidants**, Encyclopedia of Applied Plant Sciences - Second Edition (Reference Module in Life Sciences), v. 1, p. 16-19, 2017.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394807-6.00077-0>

PARAMASHIVAPPA, R.; PHANI KUMAR, P.; VITHAYATHIL, P. J.; SRINIVASA RAO, A.; **Novel Method for Isolation of Major Phenolic Constituents from Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid**, Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 49, p 2548-2551, 2001.

<https://doi.org/10.1021/jf001222j>

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, c2010. xvi, 700 p. ISBN 9788522107087

PEUNGJITTON, P.; SANGVANICH, P.; PORNPAAKAKUL, S.; PETSOM, A.; ROENGSUMRAN, S.; **Sodium Cardanol Sulfonate Surfactant from Cashew Nut Shell Liquid**, Journal of Surfactants and Detergents, v. 12, Issue 2, p. 85-89, 2009.

<https://doi.org/10.1007/s11743-008-1082-6>

PULLEN, James; SAEED, Khizer; **An overview of biodiesel oxidation stability**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, Issue 8, p 5924-5950, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024>

RAWAT, Devendra S.; JOSHI, Girdhar; LAMBA, Bhawna Y.; TIWARI, Avanish K.; KUMAR, Pankaj; **The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropha and Karanja biodiesels**, Energy, v. 84, p. 643-655, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.024>

RINALDI, Roberto; GARCIA, Camila; MARCINIUK, Letícia Ledo; ROSSI, Adriana Vitorino; SCHUCHARDT, Ulf; **Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento Para Laboratório de Química Geral**, Quim. Nova, v. 30, n° 5, p. 1374-1380, 2007.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000500054>

RIZWANUL FATTAH, I. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; HAZRAT, M. A.; MASUM, B. M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M.; **Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 30, p. 356-370, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.026>

RODRIGUES, Jailson Silva; DO VALLE, Camila Peixoto; GUERRA, Priscilla de Araújo Gois Pinheiro; RIOS, Maria Alexandra de Sousa; MALVEIRA, Jackson de Queiroz; RICARDO, Nágila M.P.S.; **Study of kinetics and thermodynamic parameters of the degradation process of biodiesel produced from fish viscera oil**, Fuel Processing Technology, v. 161, p. 95-100, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.013>

SALADINO, R.; NERI, V.; MINCIONE, E.; MARINI, S.; COLETTA, M.; FIORUCCI, C.; FILIPPONE, P.; **A new and efficient synthesis of ortho- and para-benzoquinones of cardanol derivatives by the catalytic system $\text{MeReO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$** , Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, v. 0, Issue 4, p. 581-586, 2000.

<https://doi.org/10.1039/A908073B>

SANDER, Aleksandra; KOŠČAK, Mihael Antonije; KOSIR, Dominik; MILOSAVLJEVIĆ, Nikola; VUKOVIĆ, Jelena Parlov; MAGIĆ, Lana; **The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality**, Renewable Energy, v. 118, p. 752-760, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.068>

SERRANO, Luiz Augusto Lopes; PESSOA, Pedro Felizardo Adeoadato de Paula. **Aspectos econômicos da cultura do cajueiro**. Sistemas de Produção Embrapa, Brasília. Disponível em: < https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducaolf6_1gal1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaoId=7705&p_r_p_-996514994_topicoId=10308>. Acesso em: 07 ago. 2018.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P.; WANASUNDARA, P.; **Phenolic antioxidants**, Crit Rev Food Sci Nutr, v. 32, p. 67-103, 1992.

<https://doi.org/10.1080/10408399209527581>

SHORT, E. L.; TYCHOPOULOS, V.; TYMAN, J. P. H.; **Long chain phenols—part 30: A rate study of the mannich reaction of phenols (with particular reference to 3-pentadecylphenol)**, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 53, Issue 4, p. 389-396, 1992.

<https://doi.org/10.1002/jctb.280530412>

TIWARI, Appurva; RAJESH, V.M.; YADAV, Sanjeev; **Biodiesel production in micro-reactors: A review**, Energy for Sustainable Development, v. 43, p. 143-161, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.esd.2018.01.002>

VAN DER WESTHUIZEN, Isbé; FOCKE, Walter W.; **Stabilizing sunflower biodiesel with synthetic antioxidant blends**, Fuel, v. 219, p. 126-131, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.086>

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D.S.; **Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 82, parte 3, p. 2017-2028, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>

VIEGAS, Isabelle M.A.; BARRADAS FILHO, Alex O.; MARQUES, Edmar P.; PEREIRA, Claudete F.; MARQUES, Aldaléa L.B.; **Oxidative stability of biodiesel by mixture design and a four-component diagram**, Fuel, v. 219, p. 389-398, 2018.

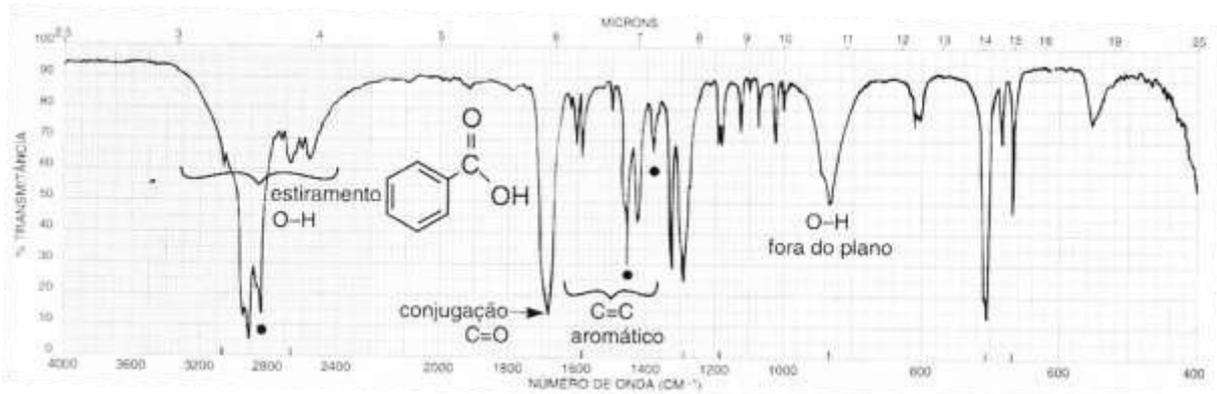
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.124>

YANG, Zeyu; HOLLEBONE, Bruce P.; WANG, Zhendi; YANG, Chun; LANDRIAULT, Mike; **Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products**, Fuel Processing Technology, v. 106, p. 366-375, 2013.

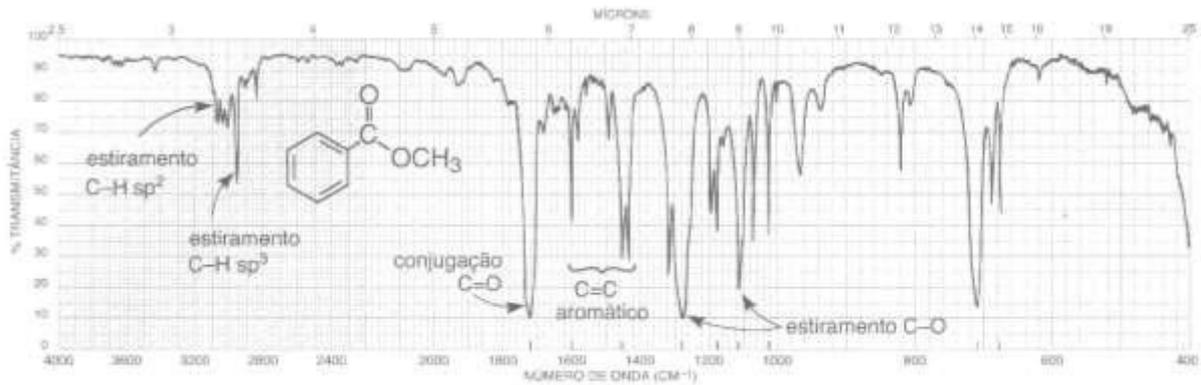
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.001>

APÊNDICE A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO ÁCIDO BENZÓICO E DERIVADOS

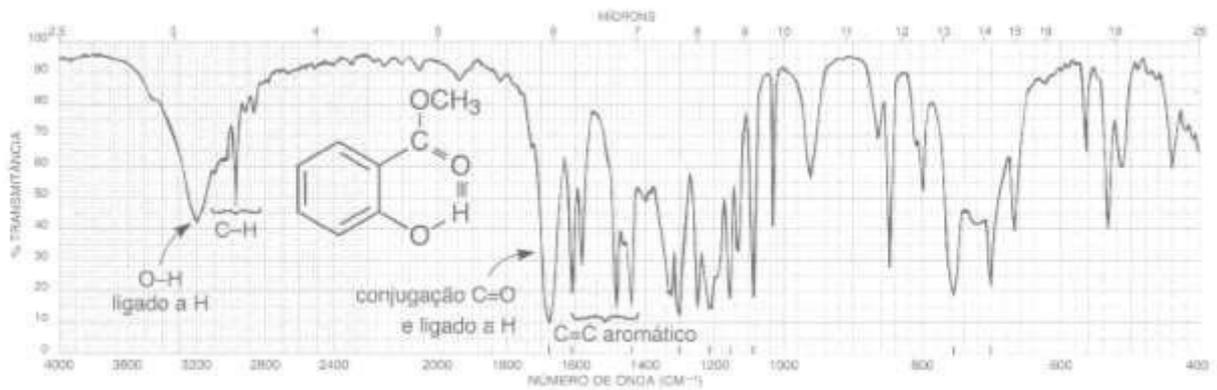
Ácido Benzoico



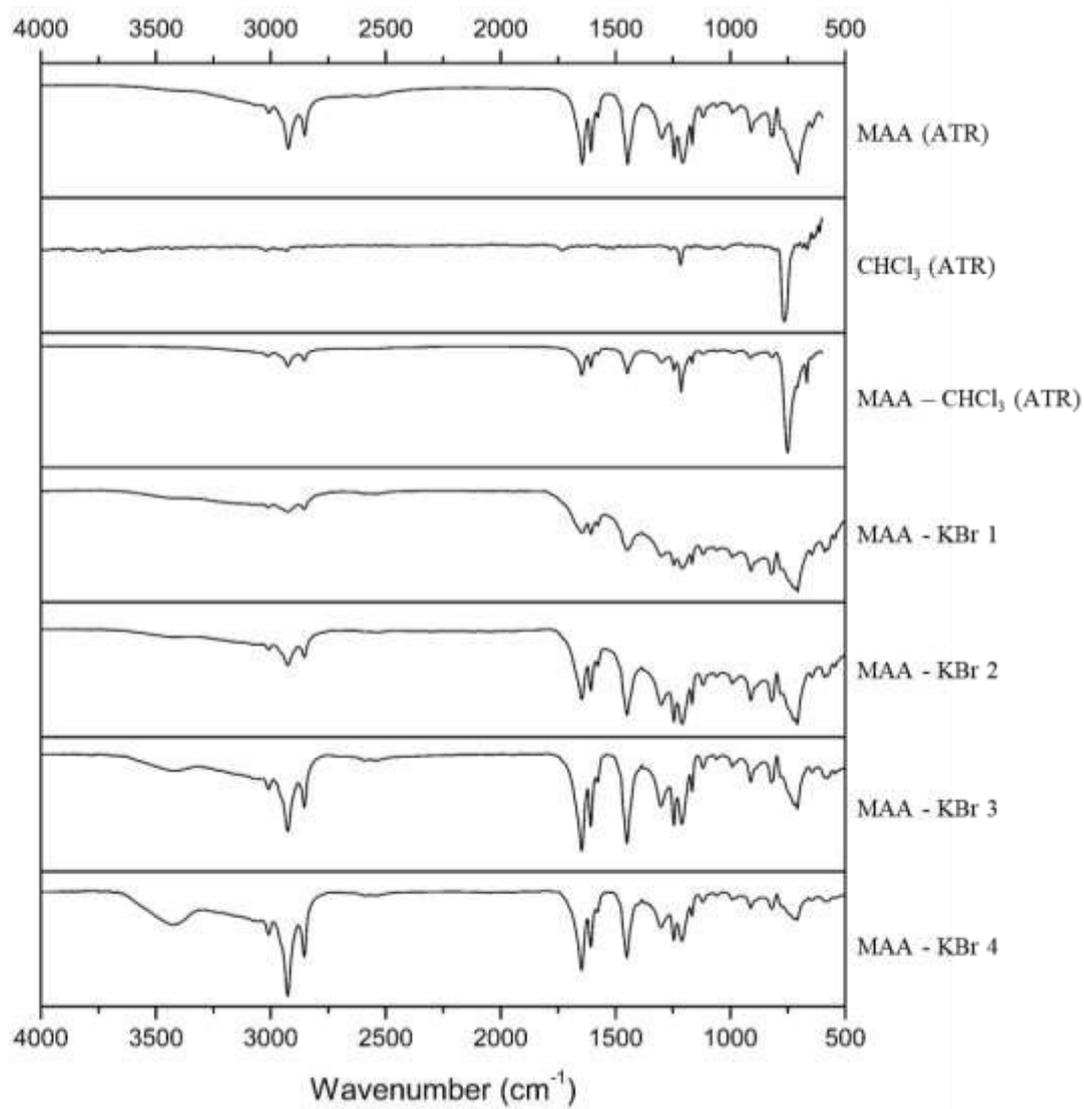
Benzoato de Metila



Hidroxibenzoato de Metila



APÊNDICE B – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DA MISTURA DE ÁCIDOS
ANACÁRIDICOS



APÊNDICE C – CURVAS DE ESTABILIDADE DOS ENSAIOS EM RANCIMAT

