

Q. 206 56

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Extracção dos Fenóis do Bálamo de Cajú

Autor: Vicente Fringe

Supervisores: dr. Felismino Tocoli
Dr. Victor Skripets

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA	
BIBLIOTECA	
R. E.	55-1.4.
DATA	13. 07. 1996
AQUISIÇÃO	07. Festa
COTA

7 de Dezembro de 1995

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos quantos, directa ou indirectamente, colaboraram para que este trabalho fosse possível.

Em especial, aos meus supervisores, dr. Felismino Tocoli e Dr. Victor Skripets, vão os meus cumprimentos pelas orientações que me foram dando ao longo do trabalho.

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

O presente Trabalho de Licenciatura foi elaborado pelo autor com base nos recursos a que ao longo do texto se faz referência.

O autor

Vicente Jaime dos Santos Fringe.
(Vicente Jaime dos Santos Fringe)

Maputo, aos 7 de Dezembro de 1995.

RESUMO

No âmbito dos trabalhos de investigação em curso, no Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane, sobre a síntese de substâncias activas a partir do bálsamo de cajú, iniciou-se este trabalho, tendo como objectivo principal separar os fenóis do material polimerizado existente no bálsamo de cajú industrial, através da reacção de esterificação em meio básico.

Verificou-se que a solução de hidróxido de sódio dissolve pouca quantidade da amostra do bálsamo de cajú industrial em estudo e que por conseguinte o rendimento dos ésteres fenólicos formados após o tratamento com o cloreto de benzoílo é muito baixo.

Tentativas para contornar esta situação usando a piridina (uma base orgânica) não melhoraram a situação.

Os espectros de raios infra-vermelhos de produtos de esterificação apresentam bandas de absorção nos 1740 cm^{-1} (-C=O carbonílico), 1015 e 1140 cm^{-1} (C-O), o que confirma a presença dos ésteres.

Estes resultados permitem concluir que:

- O tratamento da solução básica do bálsamo de cajú industrial com o cloreto de benzoílo leva à formação de ésteres fenólicos.
- A amostra do bálsamo de cajú industrial em estudo contém percentagens elevadas de material polimerizado, daí a difícil dissolução dos fenóis nas bases e que, como consequência, baixa o rendimento da reacção de esterificação.
- Considerando que o bálsamo de cajú industrial usado neste estudo é bastante velho (mais de 3 anos de idade), recomenda-se, para uma melhor avaliação do método, a realização de mais experiências usando o bálsamo de cajú industrial recentemente extraído.

ÍNDICE

	página
1 INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS DO TRABALHO	7
1.1 Importância do trabalho	8
1.2 Metodologia do trabalho	8
2 PARTE TEÓRICA	9
2.1 Processos de extracção do CNSL	9
2.1.1 Processo de óleo quente	9
2.1.2 Processo de torrefacção	9
2.1.3 Miscelânea	9
2.2 Refinação do CNSL	10
2.3 Propriedades físicas do CNSL	10
2.4 Composição química do CNSL	11
2.4.1 Ácido anacárdico	14
2.4.2 Cardanol	16
2.4.3 Cardol	17
2.4.4 2-metil cardol	19
2.5 Propriedades dos fenóis	20
2.5.1 Esterificação	22
2.5.2 Formação de éteres. Síntese de Williamson	22
2.5.3 Difenois	23
2.6 Extracção dos fenóis do CNSL	25
2.6.1 Reacção de esterificação	25
2.6.1.1 Reacção de esterificação na presença de hidróxido de sódio	26
2.6.1.2 Reacção de esterificação na presença de piridina	38
2.6.1.3 Reacção de esterificação na presença de magnésio em pó	43
2.6.2 Reacção de hidrólise	46
3 PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1 Reacção de esterificação na presença de hidróxido de sódio	47
3.2 Reacção de esterificação na presença de piridina	47
3.3 Reacção de hidrólise	48

4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	49
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	50
6	BIBLIOGRAFIA	51
7	ANEXOS	55

1. INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS DO TRABALHO

O óleo da casca da castanha de cajú, também conhecido por Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), é obtido como um subproduto da indústria de cajú, durante o processo de fritura da castanha para a extracção da amêndoa.

Moçambique, Índia, Brasil, Tanzania e Filipinas são os maiores produtores mundiais da castanha de cajú e do CNSL.

O CNSL é uma das fontes de ocorrência natural dos fenóis contendo uma longa cadeia alquílica (pentadecil) que pode ser saturada ou não saturada. É devido ao seu carácter fenólico que o CNSL ocupa uma posição privilegiada na indústria, podendo ser usado para a produção de tintas, resinas, insecticidas, combustíveis, óleos para travões, etc. Ultimamente, a actividade biológica dos componentes do CNSL como agentes disseminadores de moluscos, micróbios e até mesmo no combate aos tumores, tem atraído a atenção de vários investigadores .

Embora estudos sobre o CNSL no Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane datem desde 1972, pouca investigação científica foi feita em Moçambique sobre este importantíssimo recurso natural em relação a sua actividade biológica. É assim que em 1992 nasce no Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane, um grupo de investigação com o objectivo principal de preparar derivados de componentes do óleo da casca da castanha de cajú com actividade biológica. Este trabalho integra-se nessa área de pesquisa e tem como objectivo estudar os métodos químicos simples que permitam separar os fenóis do CNSL do material polimerizado nele existente.

Em termos económicos, importa salientar que esta área em estudo é de especial interesse para o nosso país. Sendo Moçambique um dos maiores produtores mundiais da castanha de cajú, o aproveitamento global, tanto da amêndoa como do óleo da casca da castanha traz maiores rendimentos sob o ponto de vista de receitas de que tanto o país necessita.

1.1. IMPORTÂNCIA DO TRABALHO

O processo de extracção do CNSL industrial é muitas vezes acompanhado de reacções de polimerização dos seus componentes. O teor de material polimerizado pode aumentar durante a sua armazenagem. Além disso, existe a possibilidade de formação de produtos de oxidação das substâncias fenólicas.

Assim, para um estudo das propriedades fenólicas do bálsamo de cajú, torna-se necessário separar os componentes fenólicos (mistura), como parte do processo de purificação do CNSL.

1.2. METODOLOGIA DE TRABALHO

O presente trabalho teve duas partes distintas, a saber:

- Pesquisa bibliográfica, que consistiu na recolha de dados relacionados com o CNSL tais como os métodos de extracção, a composição química, e propriedades e aplicação.
- Experiências laboratoriais, que consistiram nas reacções de esterificação, hidrólise e purificação dos compostos obtidos e, finalmente, a cromatografia de camada fina e o registo de espectros.

2. PARTE TEÓRICA

2.1. PROCESSOS DE EXTRACÇÃO DO CNSL

O CNSL é tradicionalmente obtido como um sub-produto da indústria de cajú durante a remoção da amêndoa da castanha através dos processos de "óleo quente" (Hot-oil) e "torrefação".

2.1.1. PROCESSO DE ÓLEO QUENTE

Jefferies e Leslie (1937a [10], 1937b [11], 1938 [12]) foram os primeiros a introduzir o processo de óleo quente para a extracção do CNSL. Este processo consiste em passar a castanha durante alguns minutos, através de CNSL aquecido a 187-194°C. Com este processo consegue-se extrair cerca de 50% de CNSL.

Melhorias foram introduzidas neste método e existem actualmente vários processos de extracção de CNSL a óleo quente.

2.1.2. PROCESSO DE TORREFAÇÃO

Segundo Hugues (1929) no processo de torrefação a castanha é sujeita a uma mudança brusca de temperatura do ambiente, que produz uma pressão explosiva na estrutura celular, fazendo com que o líquido seja forçado a fluir para fora da casca [9].

2.1.3. MISCELÂNEA

Os cientistas indianos, Siddiqui e Khan (1945,1947 [22]), desenvolveram o processo no qual a castanha de cajú é empacotada num vaso fechado e exposta a vapor superaquecido a temperaturas da ordem dos 150 a 300°C. O líquido é expelido e recolhido juntamente com o vapor condensado. O CNSL residual nos fragmentos da castanha, obtido depois da

extracção a quente, pode ser finalmente extraído por pressão dos fragmentos à 175-250°C.

O líquido dos fragmentos da casca pode também ser extraído por solventes tais como benzeno, tolueno, hidrocarbonetos do petróleo ou álcoois (Caplan 1949 [2] e Harvey 1951 [3]).

2.2. REFINAÇÃO DO CNSL

O óleo bruto assim obtido contém sulfitos, substâncias nitrogenadas e minerais como impurezas que afectam adversamente a sua qualidade. Uma série de processos de tratamento ácido tem sido recomendada para melhorar a sua qualidade. Nesses processos, o CNSL bruto é tratado com soluções aquosas de ácidos tais como clorídrico, sulfúrico, acético, cloroacético ou fosfórico, ou sulfatos ácidos.

O CNSL refinado pode ser prontamente destilado à pressão reduzida ou então hidrogenado para se obter produtos com óptima estabilidade na cor. A desodorização do CNSL é feita fazendo passar o vapor através do CNSL tratado com o ácido sulfúrico, seguido de destilação.

2.3. PROPRIEDADES FÍSICAS DO CNSL

O óleo da casca da castanha de cajú é um líquido viscoso, castanho escuro e cuja cor se intensifica com a sua exposição ao ar, devido à formação de produtos de oxidação.

A tabela 1 apresenta as propriedades físicas do CNSL natural (extraído com solventes) e do CNSL industrial (Madhusudhan et al. 1984)[15].

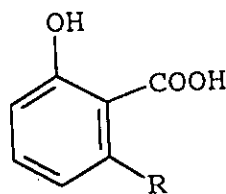
Tabela 1. Propriedades físicas do CNSL natural e industrial

PROPRIEDADES	CNSL natural	CNSL industrial
Densidade (g/ml)	0,995-0,999	0,92-0,98
Viscosidade (cp)	170-230	150-600
Perda de calor (%)	8-12	2
Índice de acidez	104-110	8-20
Índice de iodo	280-330	220-270
Índice de saponificação	106-118	18-30

2.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CNSL

Existem vários trabalhos publicados sobre o estudo da composição do CNSL com técnicas variadas.

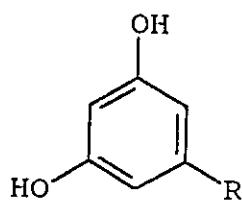
Krishnamurthy(1951) tratou o CNSL extraído com solvente, CNSL natural, com uma solução diluída de álcali para separar os componentes ácidos dos fenóis. Depois de ter regenerado os componentes do CNSL solúveis em água com solução alcalina de dióxido de carbono, constatou que o CNSL natural continha 90% de ácido anacárdico, composto (I) [14].



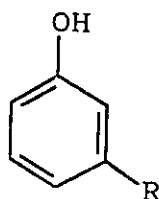
(I)

Várias amostras do CNSL obtido industrialmente foram analisadas em seguida usando-se o mesmo método e descobriu-se que o conteúdo do ácido anacárdico era de 3 a 9%.

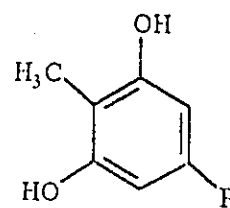
Tyman e Morris (1967)[27] determinaram a composição química do CNSL natural por cromatografia de camada fina (TLC) e reportaram a presença, no CNSL, de 71,7% de ácido anacárdico, 18,7% de cardol, composto (II), 4,7% de cardanol (III), 2,75% de fenóis desconhecidos e 2,2% de substâncias polares. Os fenóis desconhecidos foram identificados depois como sendo 2-metil-cardol (IV).



(II)



(III)



(IV)

A tabela 2 apresenta a composição do CNSL natural, determinada por vários autores usando técnicas cromatográficas (Gedam e Sampathkumaran 1886)[6].

TABELA-2. Composição dos componentes fenólicos do CNSL natural(%)

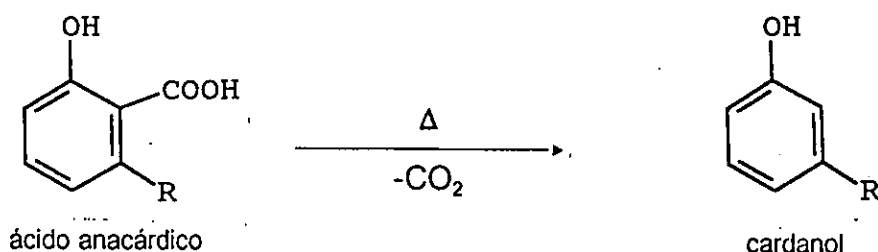
Componente fenólico	TÉCNICA EMPREGUE			
	TLC- baixa temperatura [27]	TLC- densitometria [30]	TLC-UV [30]	GLC [29]
ác. anacárdico	71,70	73,38	74,64	82,00
cardanol	4,70	6,70	4,46	1,60
cardol	18,70	16,94	19,25	13,80
2-metilcardol comp.	2,70	3,90	1,65	2,60
menores	2,20	-	-	-

TLC - cromatografia de camada fina

GLC - cromatografia de gás-líquido

O estudo da composição do CNSL industrial, quer por tratamento da amostra com solução de álcali seguida de regeneração dos componentes na solução aquosa com a solução alcalina de dióxido de carbono, quer por variadas técnicas cromatográficas, mostrou, contrariamente ao CNSL natural, a presença de grande quantidade de cardanol e existência de quantidade considerável de material polimerizado. O teor do material polimerizado aumenta com o tempo de armazenagem.

A ausência do ácido anacárdico no CNSL industrial é atribuída ao tratamento térmico a que o CNSL é sujeito no processo da sua extração. O aquecimento provoca a descarboxilação do ácido e forma-se cardanol, segundo a equação:



Por outro lado, o aquecimento do CNSL provoca a polimerização dos seus componentes por meio do radical olefínico R.

A tabela 3 apresenta a composição do CNSL industrial determinada por vários autores usando técnicas cromatográficas [6].

Tabela-3. Composição dos componentes fenólicos do CNSL industrial(%).

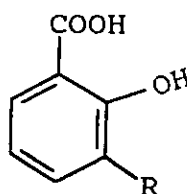
Componente fenólico	TÉCNICA EMPREGUE				GLC [30]
	C. Coluna[16]	HPLC [31]			
		II	I	II	
cardanol	94,60	67,82	82,38	63,13	82,15
cardol	3,80	18,20	11,25	10,31	13,71
2-metil cardol	1,20	3,82	2,05	1,88	4,10
ác. anacárdico	-	-	-	-	-
comp. menores	-	3,23	3,98	3,05	-
mat. polimerizado	-	7,38	0,34	21,60	-

I- amostra fresca; II- amostra destilada; III- amostra velha

HPLC- cromatografia líquida de alta resolução.

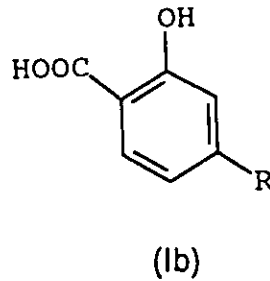
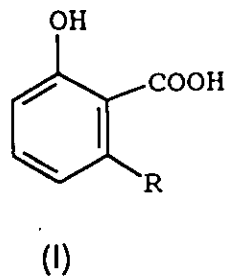
2.4.1. ÁCIDO ANACÁRDICO

Os cientistas Ruheman e Skinner(1887) descobriram que o ácido anacárdico era um ácido carboxílico com uma fórmula molecular $C_{22}H_{32}O_3$ [21]. Por sua vez, Smit (1931) reportou que o ácido anacárdico era um homólogo do ácido salicílico com um radical olefínico, de fórmula $C_{15}H_{28}$, ligado ao anel benzénico [24]. Pillay (1935) estabeleceu a presença de duplas ligações na cadeia alquílica lateral por bromação e hidrogenação catalítica tendo proposto a estrutura (Ia) para o ácido[19].

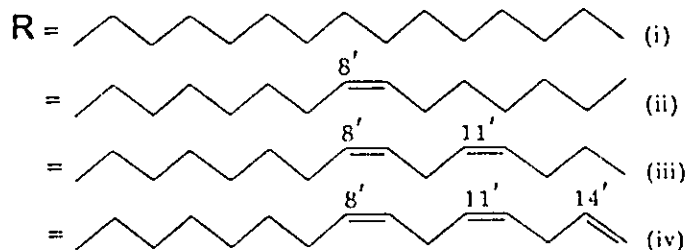
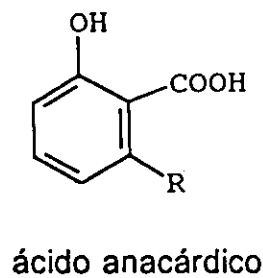


(Ia)

Gokhale et al. (1940) assinalou a presença da cadeia alquílica como sendo meta em relação ao grupo hidroxil, e sugeriu as estruturas (I) ou (Ib) para o ácido anacárdico [7].



Later et al. (1941), usando uma hidrogenação quantitativa e a degradação oxidativa, confirmou que a estrutura (I) era a que correspondia à verdadeira estrutura do ácido anacárdico [1]. Paul e Yeddanapalli (1954a) separaram os quatro componentes do ácido anacárdico, nomeadamente o saturado(i), monoeno(ii), dieno(iii) e trieno(iv), e identificaram a posição da ligação dupla através da oxidação com o permanganato [18].



Isto quer dizer que a cadeia alquílica lateral contém os seguintes radicais: $-C_{15}H_{31}$; $-C_{15}H_{29}$; $-C_{15}H_{27}$ e $-C_{15}H_{25}$.

Esta composição foi determinada por várias técnicas, tal como ilustra a tabela-4 [6].

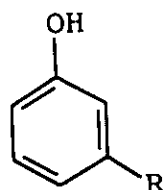
Tabela-4. Constituintes do ácido anacárdico (em %)

Constituintes do ácido anacárdico	TÉCNICA EMPREGUE				
	cristalização à baixa temperatura[33]	TLC-UV [33]	TLC- gravimetria [28]	TLC-GLC [29]	HPLC [27]
Saturado	4,00	-	-	4,00	4,30
Monoeno	15,00	38,70	38,40	38,30	33,30
Dieno	44,00	16,30	17,30	17,30	19,90
Trieno	37,00	45,10	40,40	44,40	42,40

2.4.2. CARDANOL

O cardanol, ainda que presente em pequenas quantidades no CNSL natural, está em grandes quantidades no CNSL industrial.

Harvey e Caplan (1940) verificaram que a cadeia lateral do cardanol, que é obtido pela destilação do CNSL em vácuo (p.e.=225°C à pressão de 10mm de mercúrio) continha 14 átomos de carbono e apenas uma ligação dupla [8]. No entanto, Wasserman e Dawson (1945) afirmaram que a cadeia lateral do cardanol possuía 15 átomos de carbono e uma ligação dupla [32]. Subsequentemente, trabalhos de Sletzinger e Dawson (1946) mostraram que o cardanol era uma mistura olefínica que possuía uma média de duas ligações duplas na sua cadeia lateral alquílica. Tais trabalhos reportaram também a presença de componentes olefínicos com insaturações *trans* na posição 8 e 9 [23]. Contudo Loev e Dawson (1958) estabeleceram que a estrutura olefínica no cardanol tinha a configuração *cis* [13].



cardanol

A Tabela-5 apresenta a composição dos constituintes do cardanol determinada por diversas técnicas [6]:

Tabela-5. Constituintes do cardanol (em %).

C. do cardanol	TÉCNICA EMPREGUE				
	Destilação molecular[16]	Coluna argentada [16]	TLC-GLC [30]		TLC-espectroscopia de massa[30]
			I	II	
Saturado	-	5,40	2,68	3,11	1,98
Monoeno	60,00	48,50	29,50	36,10	31,31
Dieno	10,00	16,80	16,60	20,10	15,23
Trieno	30,60	29,30	51,20	40,60	51,47

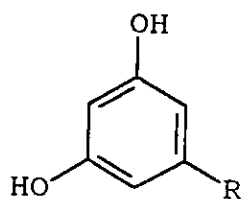
I- CNSL natural.

II- CNSL industrial.

2.4.3. CARDOL

Muito embora o cardol tenha sido reportado como um dos componentes fenólicos do CNSL, os primeiros a confirmar a sua estrutura foram os cientistas Backer e Haack (1941)[1] num trabalho coordenado com Dawson (1953). Esta estrutura foi confirmada como 5-pentadecadienil resorcinol.

Aplicando a degradação oxidativa, Paul e Yeddapanalli(1954b) descobriram que a ligação dupla da cadeia lateral encontrava-se entre os carbonos 8 e 9 contando a partir do anel benzénico[18]. Symes e Dawson (1953)[26], juntamente com Cornelius(1966)[4], estabeleceram que o cardol era uma mistura de quatro componentes, nomeadamente o saturado(i), o monoeno(ii), o dieno(iii) e o trieno(iv).



cardol

A tabela-6 apresenta a composição dos constituintes do cardol determinada por diversos trabalhos [6].

Tabela-6. Constituintes do cardol (em %).

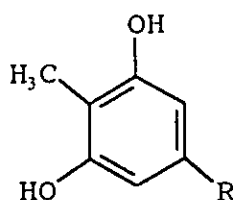
Constituintes do cardol	TÉCNICA EMPREGUE		
	TLC-GLC [29]		TLC-espectroscopia de massa[30]
	I	II	
Saturado	0,30	-	0,24
Monoeno	8,10	9,60	10,74
Dieno	21,90	25,20	20,64
trieno	69,70	62,20	68,39

I- CNSL natural.

II-CNSL industrial.

2.4.4. 2-METIL CARDOL

Tyman e Morris (1967) foram os primeiros a anunciar a presença de 2-metil cardol (também conhecido por 6-metil cardol) como sendo o mais recente fenol do CNSL [27]. Mais tarde, trabalhos de outros cientistas confirmaram a presença de 2-metil cardol em CNSL tanto natural como industrial em quantidades muito reduzidas. Nos mesmos estudos descobriu-se também que o 2-metil cardol era uma mistura de quatro componentes que diferiam na insaturação da cadeia lateral e as suas estruturas foram definidas como: (i) 2-metil-5-pentadecenil resorcinol; (ii) 2-metil-5-(8'-pentadecenil) resorcinol; (iii) 2-metil-5-(8',11'-pentadecadienil) resorcinol; (iv) 2-metil-5-(8',11',14'-pentadecatrienil) resorcinol[26].



2-metil cardol

A tabela-7 apresenta a composição dos constituintes do 2-metil cardol determinada por diversas técnicas [6].

Tabela-7. Constituintes do 2-metil cardol (em %)

Constituintes do 2-metilcardol	TÉCNICA EMPREGUE		
	TLC-GLC [29]		TLC-espectroscopia de massa [30]
	I	II	
Saturado	1,66	2,43	3,92
Monoeno	13,90	15,30	18,43
Dieno	18,50	20,40	20,15
Trieno	65,90	61,50	57,50

I- CNSL natural.

II- CNSL industrial.

2.5. PROPRIEDADES DOS FENÓIS

Os fenóis são compostos com um grupo hidroxil directamente ligado ao anel aromático ArOH. Eles ocorrem largamente na natureza e servem de intermediários na síntese industrial de diversos produtos como adesivos e antisépticos.

Os fenóis são sólidos cristalinos, muito embora alguns alquil fenóis sejam líquidos (p.e. m-cresol). O fenol propriamente dito, conhecido na Farmácia pelo nome de ácido carbólico, é um sólido à temperatura ambiente.

Tal como os enóis alifáticos, a maioria dos fenóis produz cores características quando tratada com cloreto férrico (FeCl_3) em solução aquosa ou alcoólica muito diluída. A reacção é consequência da formação de complexos e, de acordo com o tipo de fenol, varia o tom da cor, sendo fenol, violeta; cresóis, azul, etc.

O fenol foi introduzido, com largo sucesso, como um agente bactericida na cirurgia, por Sir

Joseph Lister em 1867(citado por Fieser 1944). O fenol tem a propriedade de coagular proteínas.

O fenol é uma substância reactivamente tóxica, sendo fatal para adultos uma dose de 8 a 15 gramas. Quando aplicado externamente, é capaz de penetrar na pele, produzindo o mesmo efeito. Apesar da toxicidade, o fenol foi usado, por um tempo, como um bactericida padrão, em muitos tipos de infecção.

Ehrlich (1906 citado por Fieser 1944) empreendeu a primeira investigação sistemática da relação entre a actividade bactericida com a variação da estrutura dos fenóis e descobriu que a introdução de grupos metil ou átomos de halogénios no fenol aumentava a actividade contra a "difteria bacilli" e, em algumas instâncias, diminuía a toxicidade. A posição do grupo alquil não é de muita importância, mas o comprimento da cadeia é de significância considerável.

Os polifenóis são, geralmente, menos potentes que o monofenol [5].

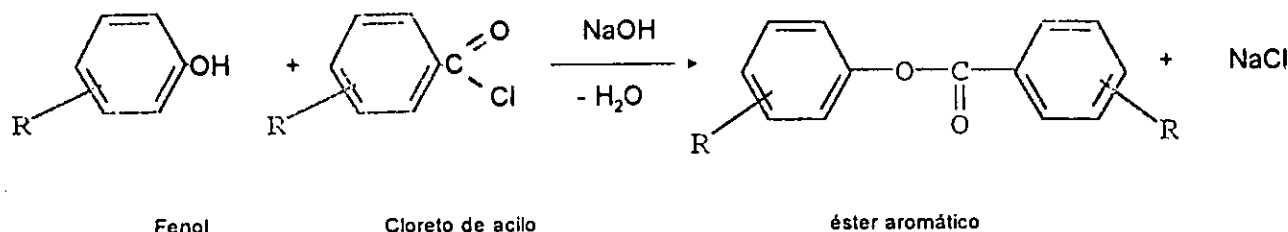
A propriedade mais característica dos fenóis é o seu carácter ácido que se atribui à combinação de um hidroxilo com um núcleo aromático não saturado ou à presença de um grupo enólico: $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$. O fenol é um ácido extremamente fraco ($\text{pK}_a=10$). Forma sais (fenolatos) com os hidróxidos de sódio e potássio, mas não com os correspondentes carbonatos.

De um modo geral, o comportamento químico dos fenóis é similar ao dos álcoois. Assim, os fenóis podem ser convertidos em ésteres, por reacção com cloretos de acilo, e em éteres, por reacção com haletos de alquilo na presença de base (síntese de Williamson) [25].

2.5.1. Esterificação

Os fenóis reagem com anidridos dos ácidos carboxílicos e com cloretos de acilo para formar ésteres.

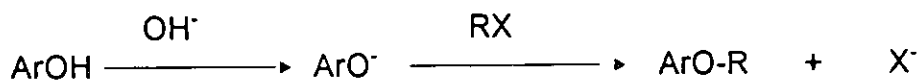
Esta reacção deve ocorrer em meio básico, normalmente em solução diluída do hidróxido de sódio. A solução de hidróxido de sódio reage com os fenóis, com a consequente formação de fenolatos. Estes, por sua vez, reagem com os anidridos ou cloretos de acilo, formando ésteres.

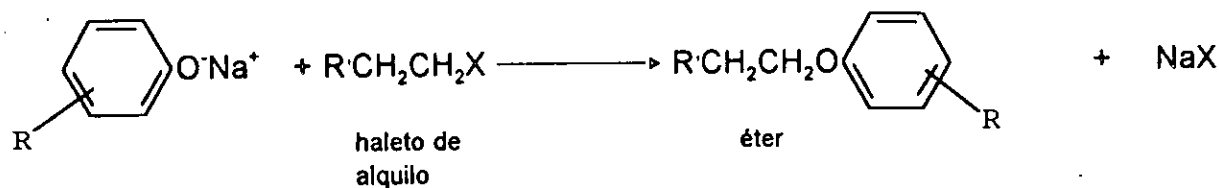
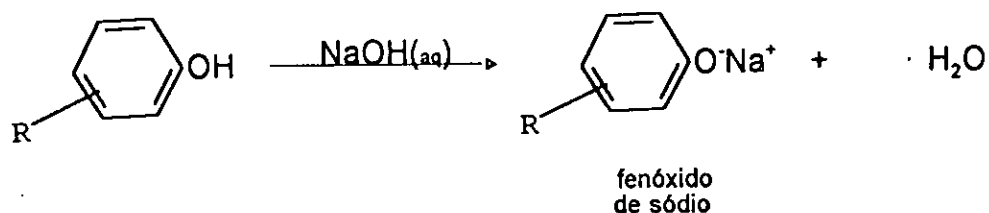


R = H, alquilo ou hidroxilo.

2.5.2. Formação de éteres. Síntese de Williamson

Na síntese de Williamson faz-se reagir um haleto de alquilo (ou haleto de alquilo substituído) com um fenóxido. Trata-se de uma reacção de substituição nucleofílica da segunda ordem (S_N2) na qual o ião haleto (X^-) é substituído pelo ião fenóxido (reagente nucleofílico). A velocidade da reacção depende da concentração das duas espécies.



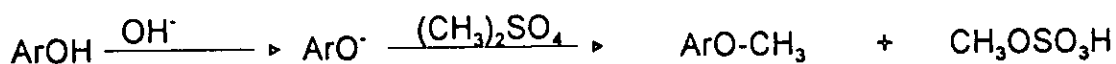


Onde:

R é um grupo substituinte no anel aromático.

R' = H ou qualquer radical alquila (ou arila).

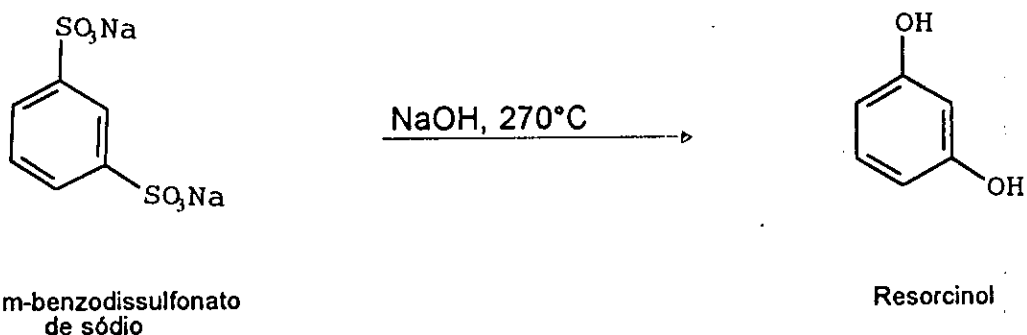
Por vezes, é mais cómodo trabalhar-se com o sulfato de metil, em vez do haletos de metil, por ser um reagente relativamente barato.



2.5.3. DIFENÓIS

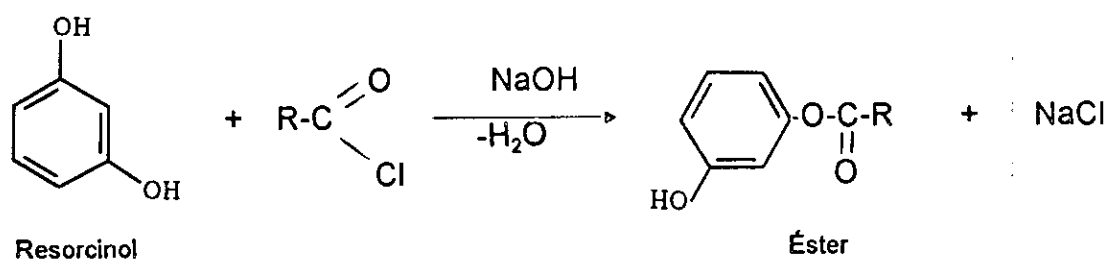
Os difenóis mais simples conhecidos são: catecol, hidroquinona e resorcinol. Destes três compostos, o último é que possui uma estrutura cujas propriedades se podem assemelhar às do cardol, um dos componentes fenólicos do CNSL, uma vez que, como vimos, o cardol é um difenol substituído.

O resorcinol, também conhecido por m-dihidróxido benzeno, não se encontra na natureza e prepara-se mediante fusão alcalina do m-benzenodissulfonato de sódio. É altamente reactivo devido à acção reforçante dos hidroxilos.



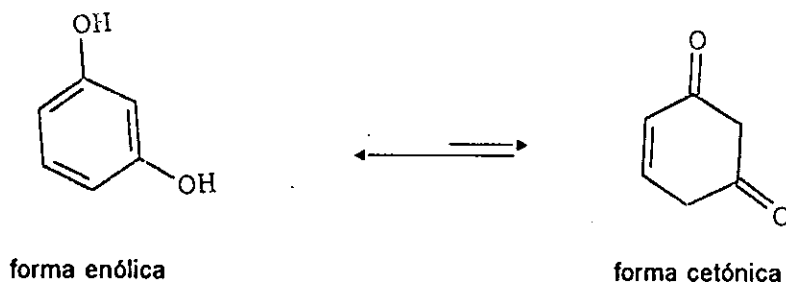
O resorcinol é um sólido cristalino, incolor, com um ponto de fusão de 110°C, muito solúvel em água, etanol e éter dietílico. As suas soluções aquosas dão uma cor violeta com o cloreto de ferro(III).

Embora pouca informação sobre as reacções do resorcinol tenha sido reportada, crê-se que na reacção de esterificação, típica dos monofenóis, apenas participe com um dos grupos hidroxilo como se sugere na reacção que se segue:



R = H, radical alquilo ou Ar.

Um número de reacções do resorcinol é melhor explicado na ideia de que o resorcinol apresenta-se em formas tautoméricas:



2.6. EXTRACÇÃO DOS FENÓIS DO CNSL

2.6.1. REACÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

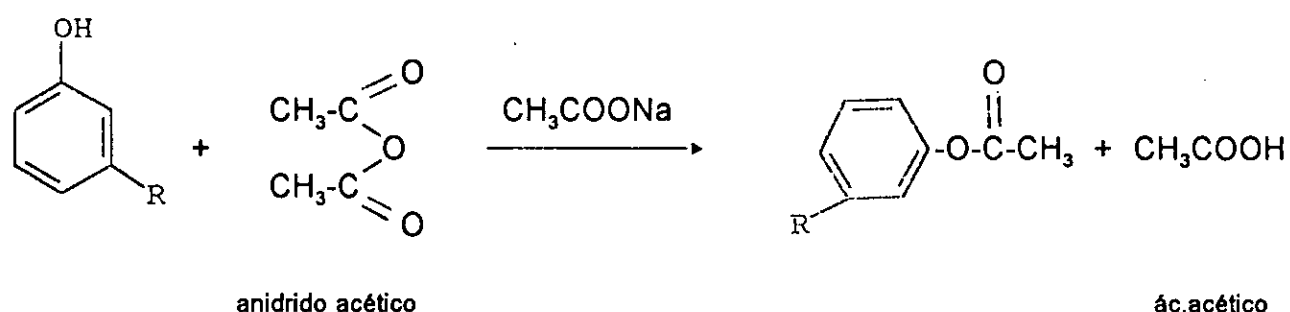
Como foi anteriormente referenciado, são vários os métodos de extracção dos fenóis do óleo da casca da castanha de cajú, sendo de destacar os cromatográficos. Entretanto estes métodos não são facilmente aplicáveis para o CNSL industrial em estudo que apresenta um elevado teor de material polimerizado, para além dos produtos de oxidação das substâncias fenólicas. O que de facto se verifica, quando se trabalha com a cromatografia de coluna, é que o material polimerizado tapa as vias de acesso das fracções separadas impossibilitando a sua passagem.

Um outro método que se podia aplicar é a destilação à vapor. Porém, as limitações a que estivemos sujeitos em termos de material para a sua concretização, nomeadamente a falta de bomba de vácuo, fizeram com que se excluísse esta possibilidade.

Como alternativa, escolheu-se um método químico, mais precisamente a reacção de esterificação, em meio básico, através da qual tentativamente se podia extrair os componentes fenólicos do CNSL na forma de ésteres para, em seguida, proceder-se à hidrólise ácida.

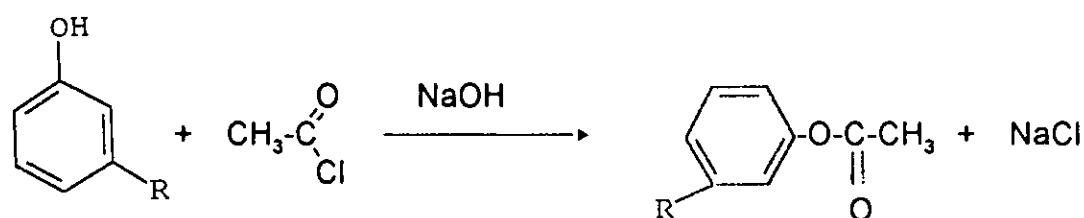
Vimos que os fenóis formavam ésteres ao reagirem com os derivados funcionais dos ácidos carboxílicos tais como os anidridos e os cloretos de acilo.

O anidrido acético, ao reagir com os fenóis do CNSL, forma ésteres de baixo ponto de fusão e, muito frequentemente, com uma certa viscosidade, o que torna difícil a sua separação do material polimerizado. Além disso, forma-se, como produto secundário, o ácido acético de acordo com a reacção:

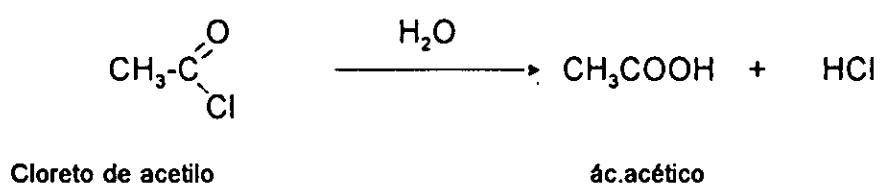


Por esta razão, o anidrido acético não serve para a separação dos fenóis do bálsamo de cajú industrial.

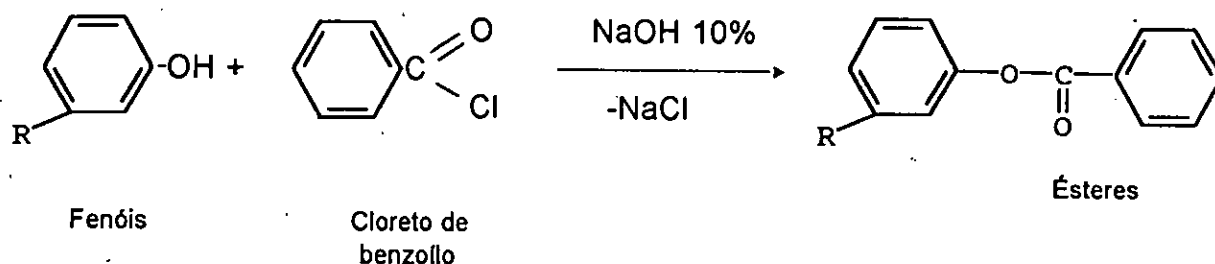
Com o cloreto de acetilo verifica-se a mesma situação, para além de ser uma substância muito reactiva podendo sofrer hidrólise, que dá como produto o ácido acético.



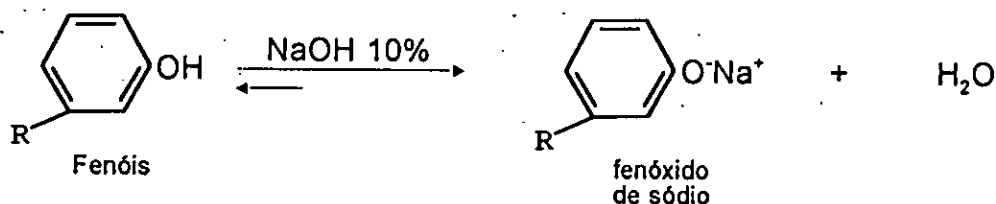
A hidrólise do cloreto de acetilo para produzir o ácido acético é dada pela equação:



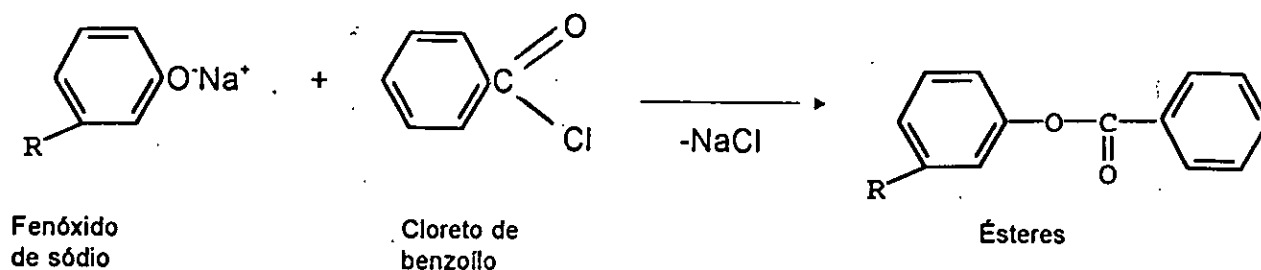
Escolheu-se, por isso, o cloreto de benzoílo por ser muito pouco reactivo. Além disso, o produto de hidrólise do cloreto de benzoílo (o ácido benzóico) é facilmente eliminável por tratamento com uma solução diluída de bicarbonato de sódio (NaHCO_3).



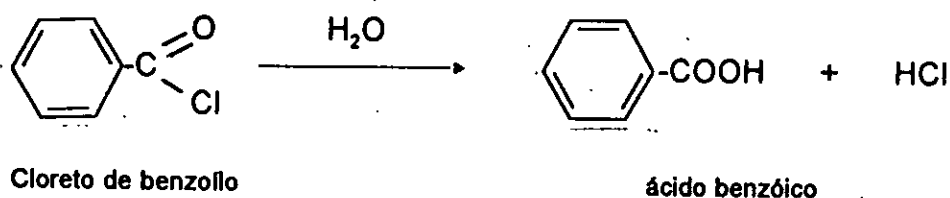
É de referir que a reactividade dos fenóis com os cloretos de acilo é muito baixa. De modo a aumentar a sua reactividade, faz-se a extracção prévia de fenóis com uma solução diluída de hidróxido de sódio (5 a 10%), obtendo-se assim os fenolatos (ou fenóxidos) que são espécies básicas muito fortes. Além disso, como o bálsamo de cajú apresenta uma baixa solubilidade na solução de hidróxido de sódio, a extracção dos fenóis na forma de fenolatos permite obter os ésteres com um grau de pureza relativamente elevado.



O fenolato (ou fenóxido) de sódio é então submetido à reacção com o cloreto de benzoílo, formando-se assim o éster:



A hidrólise do cloreto de benzoílo para formar o ácido benzóico é dada pela reacção:



2.6.1.1. REACÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO NA PRESENÇA DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Foram agitados, num balão de Erlenmeyer de 250ml, 5 gramas de bálsamo de cajú com 75ml de solução de hidróxido de sódio a 10% durante cerca de 10 minutos. Adicionou-se depois, gota-a-gota e com agitação vigorosa, 9ml de cloreto de benzoílo durante cerca de 20 minutos. Seria de esperar que se formasse uma substância sólida mas não foi possível detectar a sua formação devido a existência, em solução, da parte do bálsamo (material polimerizado) que não reagiu com a solução de hidróxido de sódio.

De modo a colmatar esta situação, fez-se a separação da parte dissolvida da não dissolvida com o auxílio de um funil de decantação.

Assim, repetiu-se o procedimento, mas desta feita com 10 gramas de bálsamo de cajú que foram dissolvidos em 150 ml de solução de NaOH a 10% e deixou-se ficar durante 4 dias. Ao fim deste período, fez-se a separação das duas fases; o volume da solução contendo fenolatos foi de 140 ml. De seguida, juntou-se excesso de cloreto de benzoílo (16,8 ml), também em pequenas porções. Formou-se uma substância sólida cristalina acastanhada. O seu peso foi de 4,40 gramas e o ponto de fusão de 113-115°C.

Utilizando-se novamente 5 gramas de bálsamo, fez-se uma outra reacção, tendo-se gasto cerca de 11 ml de cloreto de benzoílo. Foram recolhidos cristais mais claros que os das experiências anteriores.

Para todos os ensaios realizados, verificou-se um aquecimento no balão, sinal de que a reacção de esterificação era exotérmica.

As reacções realizadas permitiram-nos encontrar uma técnica que se adequasse às condições requeridas na síntese sob os pontos de vista estequiométrico, termodinâmico e cinético, ou seja:

- A quantidade de cloreto de benzoílo requerida para a reacção de esterificação devia estar em excesso, o que se podia perceber através do cheiro.
- Tratando-se de uma reacção exotérmica, era necessário criar condições que favorecessem a esta reacção, realizando-se a temperaturas baixas.
- A reacção requer uma agitação vigorosa e permanente. Por isso era necessário montar um agitador mecânico. Além disso, a adição do cloreto de benzoílo devia ser feita em pequenas porções, daí que fosse necessário um funil de decantação.

Foi com base nestas três observações que se montou o esquema que vem apresentado na figura 1.

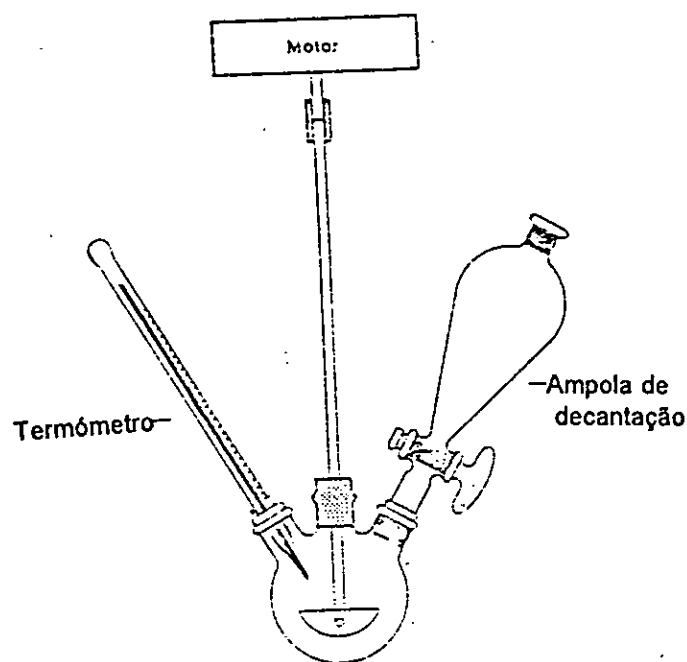


figura 1

Assim, sob estas condições, realizou-se uma nova reacção que consistiu no seguinte:

Juntaram-se 5 gramas de bálsamo a 75 ml de solução de NaOH 10%, tendo-se agitado durante cerca de 5 minutos. Fez-se depois a separação com o funil de decantação. O extracto aquoso (62,5 ml) foi introduzido num balão de 250 ml. Preparou-se um banho de gelo e sal numa tina e introduziu-se o balão. Montou-se, de seguida, um agitador mecânico e um termómetro, tal como ilustra a figura 1.

Com agitação, fixou-se a temperatura em 5°C. Deixou-se cair, através de uma ampola de decantação, gota-a-gota, 10 ml de cloreto de benzoílo. Ao fim deste período ainda não se tinha formado nenhum cristal. Deixou-se em repouso durante cerca de 30 minutos, passados os quais começou a formar-se uma massa semi-pegajosa, principalmente nas paredes do recipiente, com uma cor esbranquiçada e com um cheiro típico a ésteres.

Recolheu-se o produto, por filtração, lavou-se até pH=7 e deixou-se secar. O seu peso foi de 2,65 gramas e o ponto de fusão de 88-90°C.

Fez-se a cromatografia de camada fina usando, como fase móvel, o clorofórmio e como fase estacionária uma placa de alumínio coberta de sílica-gel. A placa foi revelada na solução de vanilina. O cromatograma está representado na figura 2.

Posição 1 - Bálsamo de cajú.

Posição 2 - Ésteres.

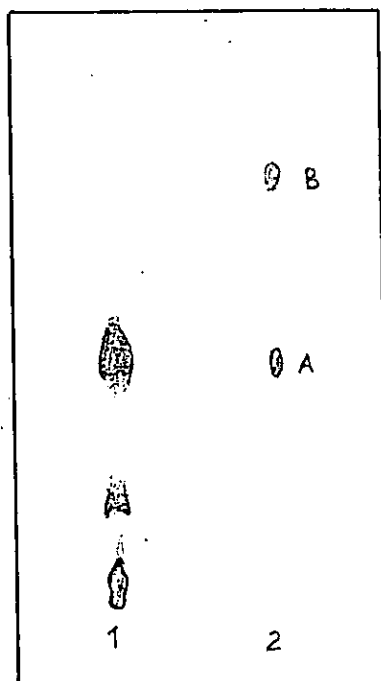


figura 2

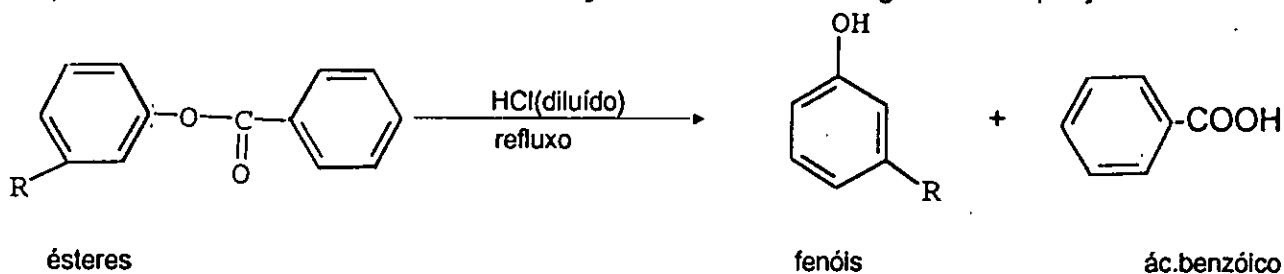
Pode-se ver, através do cromatograma, que o produto obtido é um a mistura de dois componentes, daí que apresente duas manchas.

Os R_f s para os dois componentes da mistura foram calculados da seguinte maneira:

Componente A: $R_f = 3,2/6,5 = 0,49$.

Componente B: $R_f = 5,5/6,5 = 0,84$.

O produto obtido foi submetido à **reação de hidrólise** segundo a equação:



Com efeito, retirou-se 1 grama para um copo, juntou-se 15 ml de água mais algumas gotas de ácido clorídrico até meio ácido (pH=3). Ferveu-se durante 15 minutos ao fim dos quais observou-se a formação de um produto acastanhado, supostamente os fenóis do CNSL. Depois de se deixar arrefecer formou-se o ácido benzóico(0,135 gramas), como se previa.

Os fenóis foram triturados e lavados até pH=7. O seu peso foi de 0,102 gramas; o ponto de fusão foi de 113-115°C. A quantidade de ácido benzóico formado foi de 0,135 gramas.

A cromatografia de camada fina feita para este produto também mostra que os fenóis extraídos são uma mistura dos componentes fenólicos do CNSL de acordo com a figura 3.

Posição 1 - ésteres fenólicos do CNSL.

Posição 2 - ácido benzóico puro.

Posição 3 - produto de hidrólise.

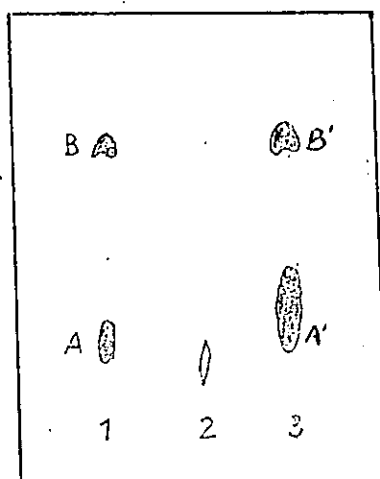


figura 3

Os valores de R_f para estes componentes são:

i Ésteres

Componente A: $R_f = 1,5/4,5 = 0,33$

Componente B: $R_f = 3,6/4,5 = 0,80$

ii Produto de hidrólise

Componente A: $R_f = 2,2/4,5 = 0,49$

Componente B: $R_f = 4,1/4,5 = 0,91$

As experiências realizadas forneciam produtos com baixo grau de pureza, para além do rendimento que era muito reduzido.

Na tentativa de se purificar o bálsamo de cajú de modo a melhorar a qualidade dos produtos a extrair, fez-se o tratamento do bálsamo de cajú que consistiu, numa primeira fase, em lavar o bálsamo com água destilada.

Foi assim que se pesaram 200gramas de bálsamo. Fez-se a lavagem com água destilada. Foram utilizadas, com reposição, porções de 800ml de água e com agitação. Após a adição da água a mistura devia permanecer em repouso pelo menos 24 horas de modo a permitir uma óptima separação das fases.

Terminadas as lavagens, iniciou-se com o processo de extracções com a solução de NaOH 5%. Os extractos foram submetidos à reacção de esterificação. De referir que as primeiras porções apresentavam uma coloração acastanhada que ia diminuindo com o aumento do volume de extracções.

A tabela que se segue apresenta os volumes da solução de hidróxido de sódio adicionado e do extracto após a separação:

Tabela 8: Volumes da solução de hidróxido de sódio e do extracto após a separação

Nº de ordem	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{NaOH}}(\text{ml})$	800	500	600	500	600	500
$V_{\text{extracto}}(\text{ml})$	-	432	202	496	455	-

- O 1º extracto não foi submetido à reacção de esterificação por estar muito sujo.
- O 2º extracto (432ml) foi submetido à reacção de esterificação, tendo-se gasto 10ml de cloreto de benzoilo (excesso). Formou-se um produto acastanhado, o que demonstra que o produto estava contaminado.
- O 3º extracto (202ml) foi igualmente submetido à mesma reacção. O produto obtido estava mais sujo que o anterior. Após a formação deste, deixou-se em repouso na solução, mas parte deste dissolveu-se.

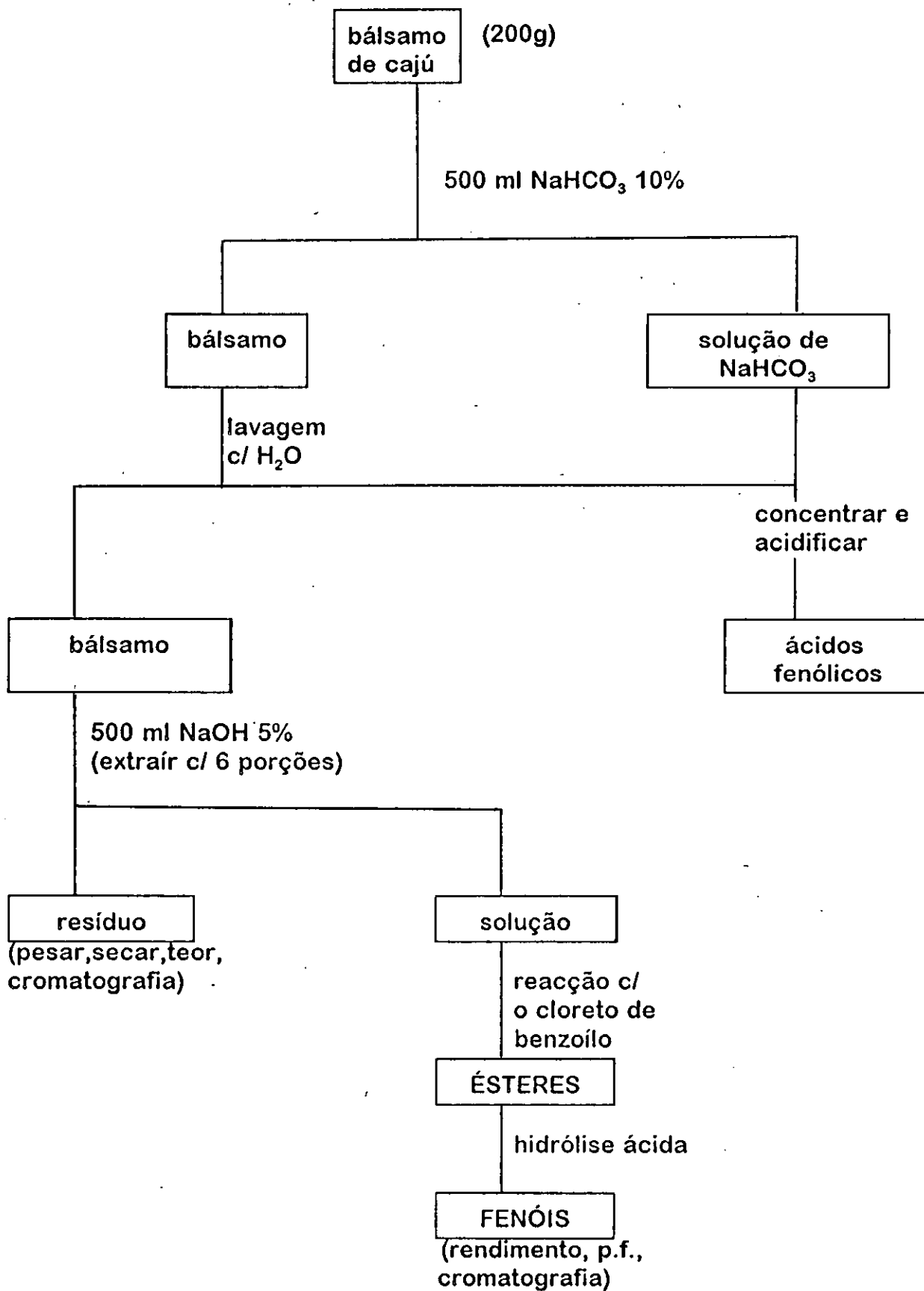
- O 4º extracto (496ml) formou uma substância oleosa com aspecto de cera.
- Com o 5º extracto (455ml) formou-se uma substância oleosa e esbranquiçada, que se deixou em repouso no balão durante a noite. A massa tornou-se compacta. Triturou-se e pesou-se ($m=1,34g$); o ponto de fusão foi de 118-121°C.

Perante estes resultados, constatou-se que para a efectividade do método, era necessário que, para além das lavagens com água destilada, se eliminassem alguns componentes acídicos do bálsamo de cajú.

Por isso, foram novamente pesados 200 gramas de bálsamo que, depois de se lavar com porções de 500ml de água, foram submetidos ao tratamento com 500 ml de solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$).

Após a separação, lavou-se novamente o bálsamo com água destilada para depois se fazerem as extracções com a solução de hidróxido de sódio 5%. Os extractos foram submetidos à reacção de esterificação.

O fluxograma que se segue apresenta as operações anteriormente descritas.



- O 1º extracto (850ml) foi submetido à reacção de esterificação, tendo sido gastos 25ml de cloreto de benzoílo. Formou-se um produto acastanhado, oleoso tendo-se deixado em repouso durante 48 horas. Passado este período, o produto já se tinha dissolvido.

- Com o 2º extracto (457,5ml) formou-se igualmente um produto oleoso, por isso a separação não foi possível, tendo-se deixado durante algum tempo para ver se seria possível a formação de uma substância estável, o que não se verificou. Foram gastos nesta reacção 15ml de cloreto de benzoílo (excesso).

- O 3º extracto (648ml) formou um produto que também se dissolveu.

Como se pode constatar, todas as tentativas de se obter o produto em quantidades razoáveis resultaram infrutíferas, precisamente devido ao estado em que o bálsamo se encontrava, nomeadamente a existência de material polimerizado e de produtos de oxidação dos fenóis. De facto o que se verificou, foi que a solução de hidróxido de sódio ao extraír os fenóis do CNSL arrastava consigo as impurezas existentes no bálsamo. Por isso, as últimas porções apresentavam-se mais claras mas, em contrapartida, a quantidade de fenolatos era muito reduzida.

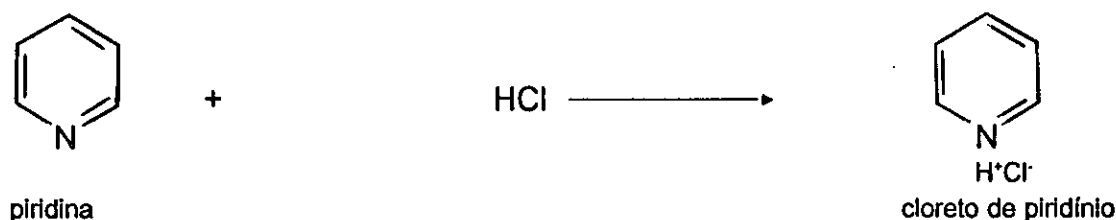
Paralelamente, tentou-se determinar a quantidade de bálsamo que não se dissolvia na solução aquosa de hidróxido de sódio. Em primeiro lugar fez-se a remoção do resíduo contido no funil de decantação por dissolução em etanol e recolheu-se a mistura num copo de precipitação. O álcool foi posteriormente evaporado com o auxílio de uma manta de aquecimento.

Recuperado o resíduo, para determinar o seu peso, era necessário eliminar o hidróxido de sódio através das lavagens com água destilada. Porém, esta operação não foi possível em virtude de se formarem suspensões difíceis de separar por métodos físicos simples tais como a filtração, decantação ou centrifugação.

2.6.1.2. REACÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO NA PRESENÇA DE PIRIDINA

Verificando-se a não aplicabilidade do método, sobretudo porque a solução de hidróxido de sódio extraía pouca quantidade de fenóis e também à baixa solubilidade do bálsamo de cajú naquela solução, tornou-se necessário alterar a técnica inicial.

Foi assim que se fez a reacção de esterificação na presença de piridina - uma base orgânica. A piridina tinha como função retirar o HCl formado durante a reacção de esterificação, de acordo com a equação:



Além disso, o bálsamo de cajú é completamente solúvel em piridina, o que traz certas vantagens em relação ao método anterior.

Assim, juntou-se 50 gramas de bálsamo a 200ml de piridina, num balão de 500ml, que se introduziu numa tina contendo uma mistura de gelo e sal (figura 1). Resfriou-se a solução até 5°C. Adicionou-se, depois, gota-a-gota, 110ml de cloreto de benzoílo, com agitação durante cerca de 30 minutos. Deixou-se depois a mistura em repouso durante cerca de 3 dias. Ao fim deste período, verificou-se que se tinha formado um produto no fundo do balão.

Lançou-se a mistura num copo de precipitação contendo gelo, tendo-se juntado, gota-a-gota, H₂SO₄(diluído) até meio ácido. Todo o produto dissolveu-se formando, entretanto, duas fases, sendo uma orgânica (castanho escuro) e outra aquosa. Prosseguiu-se com a adição de ácido sulfúrico, desta feita diluído, até que se formou um produto viscoso

acastanhado. Fez-se a separação, por decantação e desprezou-se a fase aquosa; esta continha o ácido benzóico.

Processo de purificação

Afim de se efectuarem as purificações, foram, de seguida, feitos ensaios de solubilidade em éter dietílico e éter de petróleo, tendo sido solúvel em éter dietílico, mas insolúvel em éter de petróleo. Entretanto, um tratamento do produto com o éter de petróleo torna-o limpo.

O processo de purificação consistiu no seguintes passos:

- Eliminação de alguma impureza - produtos de oxidação - que alterava a cor.
- Eliminação da piridina (a piridina tem um cheiro aliácio).
- Eliminação do ácido benzóico.

Para purificar o produto, lavou-se com 4 porções de éter de petróleo. A seguir, dissolveu-se em benzeno (quente), e adicionou-se, novamente, éter de petróleo. O produto tornou-se mais claro.

A piridina foi eliminada por lavagem com três porções de HCl 2N - até a eliminação do cheiro. Lavou-se, depois, com água destilada até pH=7.

Fez-se a cromatografia de camada fina (figura 4). Usou-se, como fase móvel, o clorofórmio e como fase estacionária placas de alumínio cobertas de sílica-gel. Como revelador usaram-se vapores de iodo.

Posição 1 - Produto recristalizado com éter de petróleo.

Posição 2 - Produto recristalizado com mistura (éter + éter de petróleo 1:1).

Posição 3 - Ácido benzóico.

Posição 4 - Produto que restou no papel de filtro.

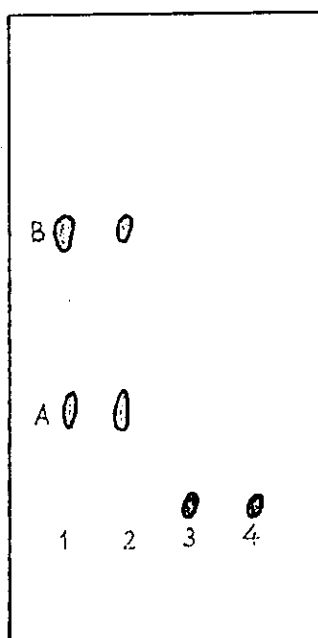


Figura 4

Incluiu-se o ácido benzóico neste cromatograma que era para, com o auxílio da lâmpada de ultravioleta, verificar se o produto ainda continha aquele ácido. Não se detectou a presença do ácido.

Pela posição das manchas, facilmente se constata que são semelhantes às do composto extraído no ponto 2.6.1.1. Os valores de R_f são os seguintes:

Componente A: $R_f = 1,5/5 = 0,30$.

Componente B: $R_f = 3,7/5 = 0,74$.

Por fim, registou-se o espectro do infravermelho para este composto. Usou-se espectrofotómetro de marca PERKIN ELMER 1420 .

No espectro apresentado na figura 5 pode ser vista a banda de absorção à 1740 cm^{-1} que, de acordo com dados literários, revela a presença do grupo carbonilo (C=O). Ainda no mesmo espectro podem ser vistas duas bandas em 1015 e 1140 cm^{-1} que correspondem as vibrações de C-O no grupo O=C-O.

Por outro lado, pode-se ver em 3400 cm^{-1} uma banda larga do grupo OH fenólico. O aparecimento desta banda prende-se com o facto de, como já havíamos reportado, os compostos obtidos serem uma mistura dos componentes fenólicos do CNSL que incluem o monofenólico e o difenólico. Posto isto, na reacção de esterificação o composto difenólico apenas participa com um grupo OH. Portanto, a banda decifrada corresponde a este grupo.

Estes dados podem ser sistematizados na tabela 9.

Tabela 9: Bandas de absorção dos ésteres fenólicos do CNSL

Grupo	C=O(carbonilo)	C-O	C=C(aromát.)	OH
cm^{-1}	1740	1015 e 1140	1440	3400

N.B. A decifração destas bandas foi feita com o auxílio do espectro (página 45) do benzoato de fenilo, cuja estrutura se assemelha à dos ésteres em estudo [20].

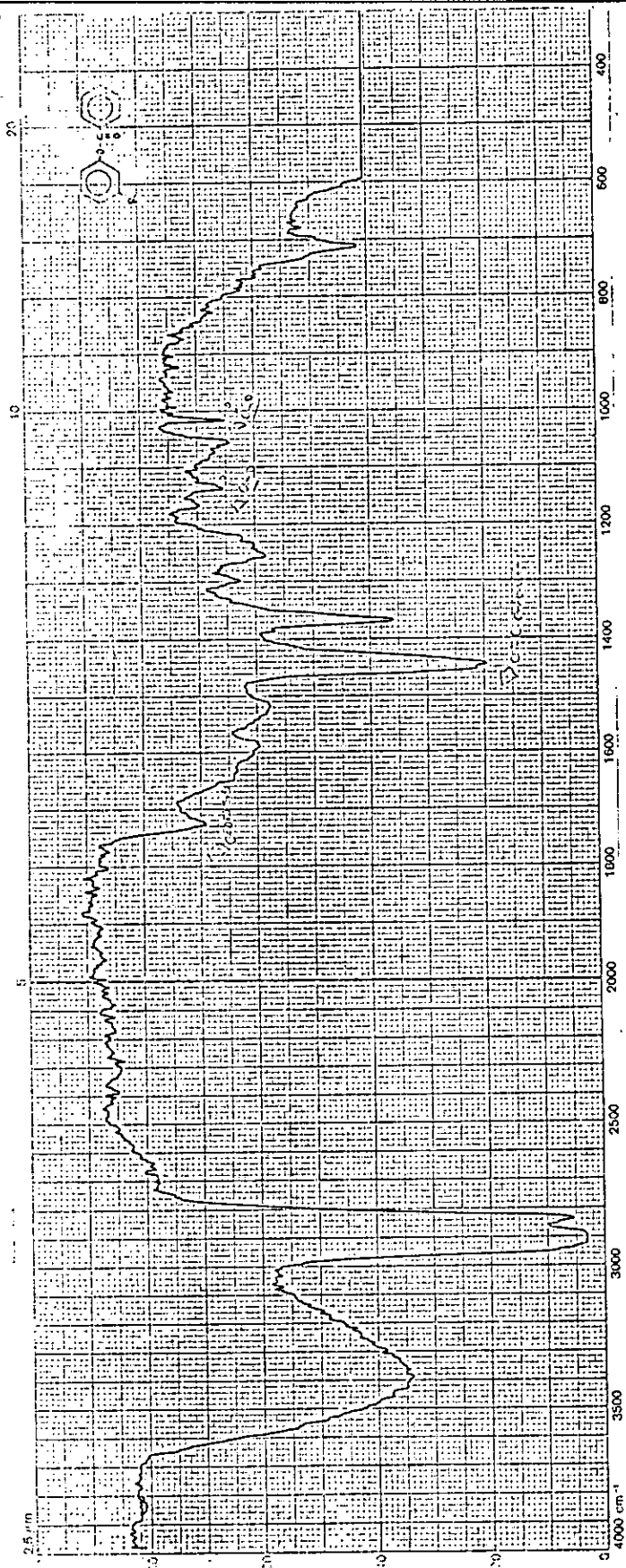


FIGURA 5: ESPECTRO DE ABSORÇÃO, NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, DOS ÉSTERES FENÓLICOS DO CNSL (REACÇÃO NA PRESENÇA DE PIRIDINA)

2.6.1.3. REACÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO NA PRESENÇA DE MAGNÉSIO EM PÓ

Como forma de se melhorar a técnica anterior, fez-se mais uma reacção na qual se usou o magnésio em pó que tinha a função de retirar o cloro do cloreto de benzoílo durante a reacção de esterificação sob a forma de sal, $MgCl_2$.

Assim, misturaram-se 10gramas de bálsamo e 30ml de cloreto de benzoílo. Adicionou-se ainda 10gramas de magnésio em pó, tendo-se deixado a mistura em repouso durante 3 dias. Após este período, o magnésio ainda permanecia sem reagir. Posto isto, adicionou-se piridina e lançou-se a mistura num copo contendo gelo e HCl (concent.). Verificou-se a formação de espuma durante largo período de tempo ao fim do qual deixou-se em repouso.

De referir que pelo facto de o magnésio não ter reagido esta técnica em nada se difere da anterior, o que foi confirmado tanto pelo aspecto dos compostos obtidos como também no espectro registado em IR (figura 6) e cujas bandas de absorção vêm apresentadas na tabela 10.

Tabela 10: Bandas de absorção dos ésteres fenólicos do CNSL

Grupo	C=O(carbonilo)	C-O	C=C(aromát.)	OH
cm ⁻¹	1740	1015 e 1140	1460	3400

A existência das bandas do grupo carbonilo, em 1740cm^{-1} e da ligação C-O do grupo O=C-O em 1015 e 1140cm^{-1} confirma que os ésteres dos componentes fenólicos do CNSL foram extraídos.

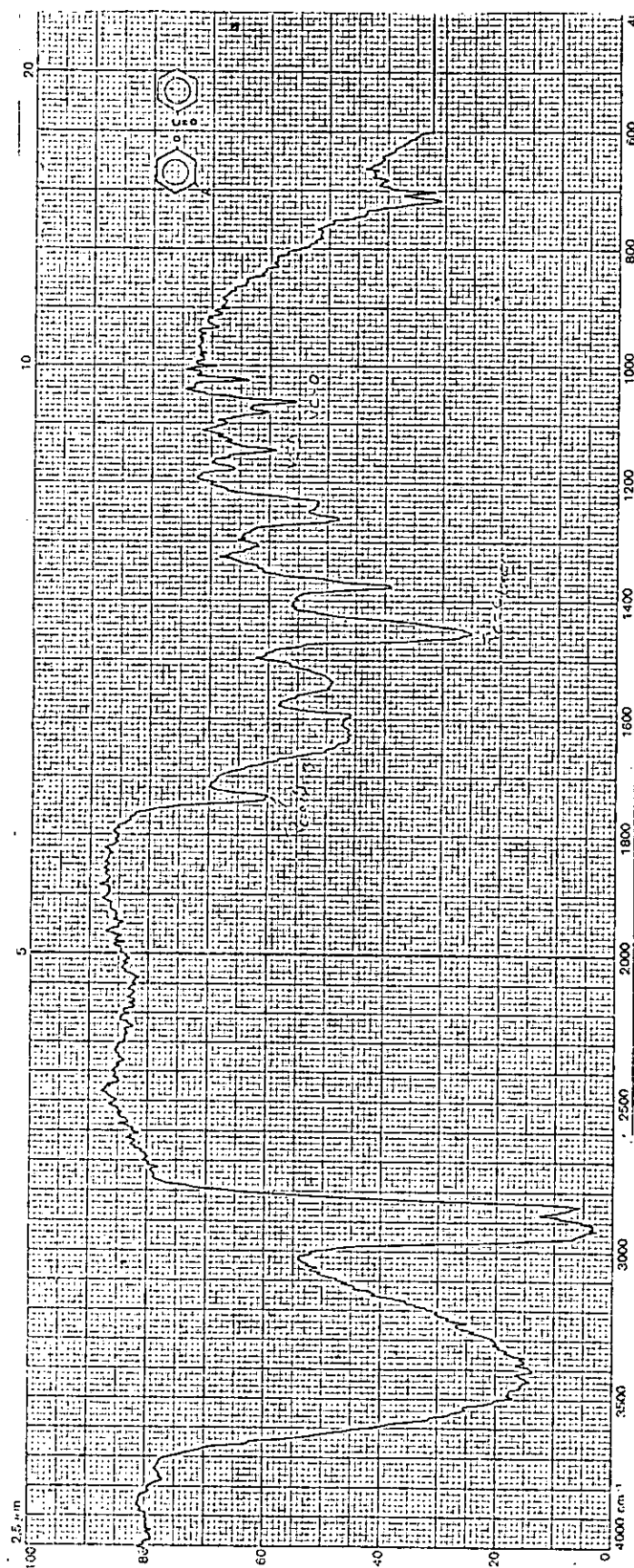


FIGURA 6: ESPECTRO DE ABSORÇÃO, NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, DOS ÉSTERES FENÓLICOS DO CNSL (REACÇÃO NA PRESENÇA DE MAGNÉSIO EM PÓ)

14,271-9 Phenyl benzoate
 $C_6H_5CO_2C_6H_5$ M.W. 198.22
m.p. 68-70°

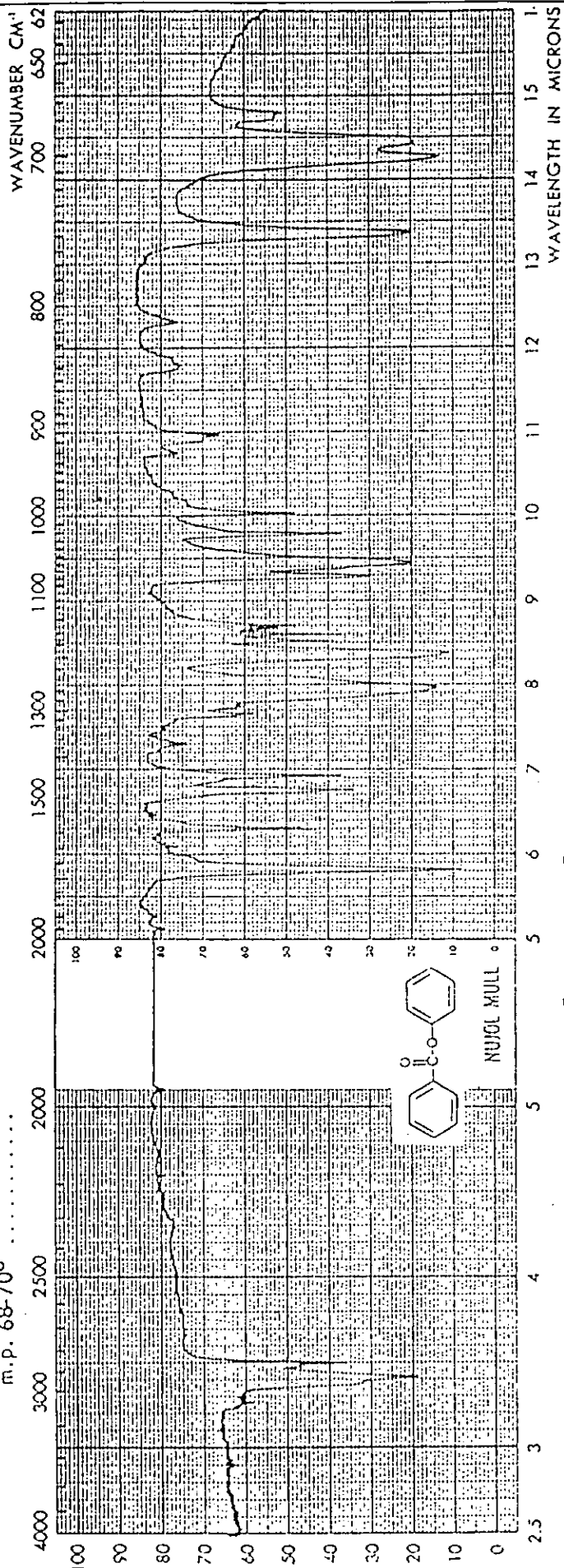


FIGURA 7: ESPECTRO DE ABSORÇÃO, NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, DO BENZOATO DE FENILO [20]

2.6.2. REACÇÃO DE HIDRÓLISE

Foram pesados 13gramas do produto (ésteres fenólicos do CNSL). Tratou-se este produto com a solução de NaHCO_3 afim de se eliminar o ácido benzóico. Juntou-se 40ml de HCl concentrado e diluiu-se com 40ml de água destilada.

Refluxou-se durante 1 hora e deixou-se em repouso até ao dia seguinte. Passou-se a substância sólida para um copo. Dissolveu-se depois em acetona e filtrou-se.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REACÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO NA PRESENÇA DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Colocar, num Erlenmeyer de 250ml, 5 gramas de bálsamo de cajú e 75ml de solução de NaOH a 10% e agitar vigorosamente durante cerca de 10 minutos. Passar a mistura para um funil de separação e agitar novamente por cerca de 3 minutos. Deixar que as fases se separem. Recolher, para um balão de destilação de três tubuladoras, a fase aquosa (fenolatos).

Preparar, numa tina, um banho de gelo e sal de cozinha. Colocar nesta tina o balão e introduzir um agitador na saída do meio, um termómetro numa das saídas laterais e uma ampola de decantação na outra (figura 1).

Fixar a temperatura entre 0 a 5°C. Colocar na ampola de decantação 9ml de cloreto de benzoílo. Abrir a torneira da ampola de decantação e deixar cair, gota-a-gota e com agitação, o cloreto de benzoílo. Deixar agitar durante cerca de 30 minutos durante os quais se pode esperar pela formação de uma substância sólida. Certificar se o cheiro do cloreto de benzoílo ainda se faz sentir no balão. Caso não se sinta, adicionar mais alguns mililitros de cloreto de benzoílo.

Filtrar o éster sólido por sucção, lavar com água destilada e secar ao ar. Passar a solução de bicarbonato de sódio a 10% para remover o ácido benzóico formado. Filtrar, secar, pesar e tirar o ponto de fusão.

3.2. REACÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO NA PRESENÇA DE PIRIDINA

Dissolver, num balão de 500ml, 50 gramas de bálsamo de cajú em 200ml de piridina. Colocar o balão com a solução obtida no banho de gelo e resfriar até 0-5°C e adicionar, gota-a-gota e com agitação, 100ml de cloreto de benzoílo. Deixar a mistura em repouso cerca de 10 horas. No fim da reacção passar a mistura para um copo contendo gelo e

lançar , gota-a-gota, o ácido sulfúrico diluído (o ácido clorídrico também serve) até meio ácido. Poder-se-á observar a formação de duas fases. Desprezar a fase aquosa.

Colocar o produto acastanhado formado num recipiente e guardar na geleira para solidificar. No dia seguinte, passar a solução de bicarbonato de sódio 10%, lavar com água destilada até pH=7, recristalizar com benzeno e secar com éter de petróleo. Pesar e tirar o ponto de fusão.

3.3. REACÇÃO DE HIDRÓLISE

Colocar 10 gramas do produto obtido em (3.2.) num balão de Erlenmeyer, juntar 40ml de HCl concentrado e diluir com 40ml de água destilada. Colocar o refrigerador de refluxo e ferver durante 1 hora. Deixar a solução em repouso durante 24 horas. Passar a substância sólida para um copo, lavar com água destilada e depois tratar com a solução de bicarbonato de sódio e voltar a lavar com água destilada até pH=7. Dissolver a substância em acetona e filtrar. Secar, pesar e tirar o ponto de fusão.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise dos resultados obtidos neste trabalho permite-nos afirmar que:

1. O uso de uma base inorgânica (NaOH) na reacção de esterificação não produz resultados satisfatórios para o tipo de bálsamo com o qual se trabalhou, devido a existência de grande quantidade de material polimerizado que reduz a possibilidade de extracção de fenóis com rendimentos aceitáveis.
2. A reacção de esterificação na presença de piridina fornece melhores resultados em termos quantitativos mas não em termos de pureza. Isto pode ser explicado pelo facto de a piridina dissolver completamente o bálsamo de cajú permitindo assim a extracção de quantidade de fenóis.

Os espectros de IR registados para os ésteres fenólicos extraídos confirmam a presença dos grupos característicos daqueles compostos.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A extracção dos fenóis, através do método de esterificação, é aplicável aos fenóis do bálsamo de cajú.

A existência de material polimerizado e de outro tipo de impurezas dificulta o processo de extracção, para o caso em que se usa a solução de hidróxido de sódio, como base, uma vez que a solubilidade do bálsamo de cajú em solução de NaOH é muito baixa.

Apesar dos resultados pouco satisfatórios, pode-se afirmar que os fenóis do bálsamo de cajú foram extraídos sob a forma de ésteres. Aliás, os espectros de IR provaram-no, muito embora tenham sido obtidos produtos impuros.

Os fenóis extraídos não são componentes individuais mas sim o conjunto dos compostos fenólicos do CNSL. Um facto comprovativo é aparecimento da banda de absorção do grupo OH fenólico.

Devido as condições nas quais se trabalhou, pode-se dizer que os resultados obtidos são mais qualitativos do que quantitativos, daí que não se possa falar em termos do rendimento.

Para um estudo posterior nesta área recomenda-se:

- Que se trabalhe com uma amostra fresca de bálsamo de cajú industrial, onde a quantidade de material polimerizado é reduzida.

6 BIBLIOGRAFIA

- 1 Backer, H.J. and, N.H. Haack (1941). Components of the Latex of *Anacardium Occidentale* Linn. (cashew nut) , Rev. trav. chim., 60: 661-77.
- 2 Caplan, S. (1949). Cashew Nutshell Liquid and Kernel-oil Separation, (to Harvel Corporation), Chemical Abstracts vol.43, pp 9494, Ohio State University, Columbus.
- 3 Caplan, S. (1951). Treating Cashew Nutshell Liquid, (to Harvel Corp.) Chemical Abstracts vol.45, pp 8788, Ohio State University, Columbus.
- 4 Cornelius, J.A. (1966). Cashew Nutshell Liquid and Related Materials, Chemical Abstracts vol 66, pp 73269s.
- 5 Fieser, L.f. and M. Fieser (1966). Química Orgânica Superior, pp 1323. Barcelona-Mexico, Ediciones Grigalbo, S.A.
- 6 Gedan, P.H. and P.S. Sampathkumaran (1986). Cashew Nut Shell Liquid: Extraction, Chemistry and Applications. Progress in Organic Coatings, vol.14 pp 115-157, Regional Research Laboratory, Hyderabad-500 007, Índia.
- 7 Gokhale, G.D., M.S. Patel and, R.S. Shah (1940). The Constitution of Anacardic Acid, the Principal Constituent of Cashew-nut Shell Oil, Current Sci. 9 pp 362-3.
- 8 Harvey, M.T. and S. Caplan (1940). Cashew Nut shell Liquid, Ind. Eng. Chem. 32, pp 1306-10.
- 9 Hughes, E.R. (1929). Oil From Cashew Nut Shell Liquid, Chemical Abstracts vol. 25, pp 430, Ohio State University, Columbus.

- 10 Jefferies, Wm. & L. Peirce. and Co. Ltd. (1937a). Extracting Fatty Oils, Brit. 472, pp 195.
- 11 Jefferies, Wm. & L. Peirce and Co. Ltd. (1937b). Apparatus For Extracting Fatty Oils, Brit. 474, pp 737.
- 12 Jefferies, Wm. and L. Peirce & Co. Ltd. (1938). Apparatus for Effecting the Rapid Cooling and Draining of Cashew Nuts that have been Heat-treated in an Oil Bath to Extraction the Oil from the Shells, Brit. 480, pp 468.
- 13 Loev, B. and C.R. Dawson (1958). Cashew-nutshell Liquid. An Investigation of the Geometrical Configurations of the Olefinic Components of Cardanol and Some Observations Concerning Ginkgol. Journal of American Chemical Society 80, pp 643-5, USA, Columbia Univ.
- 14 Krishnamurthy, S. (1951). Analysis of Commercial Cashew-shell Liquid, Journal of Indian chemical Society, Ind. & News Ed. 14, pp 159-66, Índia, Indian Inst. Sci., Bangalore.
- 15 Madhusudhan, V., B.G.K. Murthy and M.A. Sivasamban (1984). Products From Shell Liquid (CNSL), Cashew Causerie pp 12-16, Regional Research Laboratory, Hyderabad.
- 16 Murthy, B.G.K., M.A. Sivasamban and J.S. Aggarwal (1968). Journal of Chromatography, 32 pp 519, Índia.
- 17 Paul, V.J. and L.M. Yeddanapalli (1954a). Isolation of Pure Cardol from indian Cashew Nut Shell Liquid and Nature of its Olefinic Unsaturation, Current Sci 23, pp 265, Índia, Loyola Coll., Madras.

- 18 Paul, V.J. and L.M. Yeddanappali (1954b). Olefinic Nature of Anacardic Acid from Indian Cashew Nut-shell Liquid, Nature 174, pp 604, Índia, Loyola Coll., Madras.
- 19 Pillay, P. (1935). Anacardic Acid and Tetrahydroanacardic Acid, Journal of Indian Chemical Society 12, pp 226-31, Índia.
- 20 Pouchert, C.J.(1981). IR-The Aldrich Library of Infrared Spectra Edition III, pp1028-A, Aldrich Chemical Company, USA.
- 21 Ruhemann, S. and S. Skinner (1887). Journal of Chemical Society 51, pp 663.
- 22 Siddiqui, S. and A.A.Khan (1945). Cashew Shell Liquid. Indian Pats., pp 32237, Índia.
- 23 Sletzinger, M. and C.R. Dawson (1946). Cashew Nutshell Liquid. An Application of the Prevost Reagent to Alkenyl Phenols Journal of American Chemical Society 68, pp 345, USA, Columbia Univ.
- 24 Smit, A.J.H. (1931). Anacardic Acid - Proc. Acad. Sci. Amsterdam 34, pp 165-168, Holland.
- 25 Solomons, T.W. (1992). Química Orgânica vol.2, pp 715 , Editora Livros Técnicos e Científicos LTDA. 4ª edição, Rio de Janeiro.
- 26 Symes, Wm.F. and C.R. Dawson (1953). Cashew-nutshell Liquid. The Chromatographic Separation and Structural Investigation of the Olefinic Components of Methyl-cardanol, Journal of American Chemical Society 75, pp 4952-7, USA, Columbia Univ.
- 27 Tyman, J.H.P. and L.J. Morris (1967). The Composition of Cashew Nutshell Liquid (CNSL) and Detection of a Novel Phenolic Ingredients, Chemical Abstracts vol.66,

pp102465k, Ohio State University, Columbus.

- 28 Tyman, J.H.P. and N. Jacobs, (1971). Journal of Chromatography 54 pp 83.
- 29 Tyman, J.H.P. (1975). Journal of Chromatography., 111 pp 285.
- 30 Tyman, J.H.P. (1978). Journal of Chromatography, 166 pp 159.
- 31 Tyman, J.H.P., V. Tychopoulos and B.A. Colenutt (1981). Journal of Chromatography, 213 pp 287, Índia.
- 32 Wasserman, D. and C.R. Dawson (1945). Cashew Nut-shell Liquid. Comparison of the Monophenol Isolated from Commercial Raw Cashew Nutshell Liquid and Commercial Cardanol, Ind. Eng. Chem. 37, pp 396-9, Índia.
- 33 Yeddanapalli, L.M. and V.J. Paul (1957). Chemical Age Índia 8 pp 89.

7 ANEXOS

ANEXO-I MATERIAL E REAGENTES USADOS

A) MATERIAL

Agitador mecânico
Balões de Erlenmeyer
Balões volumétricos
Cápsulas de porcelana
Condensador de refluxo
Copos de precipitação
Funil de Bushner
Funis de separação
Manta de aquecimento
Papel de filtro
Papel indicador
Placas cromatográficas
Provetas graduadas
Termómetro
Varetas de vidro
Vidros de relógio.

B) REAGENTES

Acetona
Ácido benzóico
Ácido clorídrico concentrado
Ácido sulfúrico concentrado
Álcool etílico

Álcool etílico
Bálsamo de cajú industrial
Benzeno
Cloreto de benzoílo
Clorofórmio
Éter dietílico
Éter de petróleo
Magnésio em pó
Piridina
Solução de NaOH 10%
Solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 10%
Solução de vanilina.

ANEXO-II MODO DE PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

i) Solução de NaOH

Dissolver 10 gramas de hidróxido de sódio em água destilada e diluir a um volume de 100ml.

ii) Solução de bicarbonato de sódio

Dissolver 10 gramas de bicarbonato de sódio em água destilada e diluir a um volume de 100ml.

iii) Solução de vanilina

Misturar 3 gramas de vanilina e 3ml de ácido sulfúrico concentrado e diluir, com etanol, a um volume de 100ml.

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Extracção dos Fenóis do Bálamo de Cajú



Autor: Vicente Fringe