

Obtenção de novo produto natural, mistura de torta de babaçu e LCC eletrolisada (ETBL) a partir de eletrossíntese de produtos naturais

Obtaining a new natural product, a mixture of babassu cake and electrolyzed LCC (ETBL) from the electrosynthesis of natural products

Obtención de un nuevo producto natural, una mezcla de torta de babasú y LCC electrolizada (ETBL) a partir de la electrosíntesis de productos naturales

Recebido: 04/03/2022 | Revisado: 12/03/2022 | Aceito: 13/03/2022 | Publicado: 21/03/2022

Ionara Nayana Gomes Passos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4729-4977>
Universidade Federal do Maranhão, Brasil
E-mail: ionara.passos@gmail.com

Ruan Sousa Bastos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3585-1596>
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Brasil
Universidade Federal do Delta do Parnaíba, Brasil
E-mail: sonruanquimica@gmail.com

Ariane Maria da Silva Santos Nascimento

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5894-8070>
Universidade Federal do Piauí, Brasil
E-mail: ariane.am42@gmail.com

Oskar Almeida Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4555-8617>
Universidade Federal do Piauí, Brasil
E-mail: oskar_almeida@hotmail.com

Francisco Cardoso Figueiredo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2938-6480>
Colégio Técnico de Teresina, Brasil
E-mail: franciscofigueiredo@ufpi.edu.br

José Ribeiro Dos Santos Júnior

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2197-2020>
Universidade Federal do Piauí, Brasil
E-mail: jribeiro@ufpi.edu.br

Resumo

Palmeiras de babaçu e cajueiros são muito abundantes no Brasil, sendo a região nordeste a maior detentora dessas duas plantas. A torta do babaçu é constituída de amido e apresenta palatabilidade com cerca de 20% de proteína bruta e 18% de fibra bruta. O líquido extraído da castanha de caju é uma fonte natural de compostos de cadeia fenólica longa e insaturada. Este trabalho utilizou subprodutos naturais agroindustriais que foram misturados e submetidos à reação. A eletrossíntese proporcionou modificações estruturais. O ETBL foi estudado por FTIV, CG-EM, RMN ¹³C e TGA. Comprovou-se que o ETBL possui alta resistência à degradação térmica. A síntese traz vantagens para o meio ambiente, diminui a quantidade de resíduos fenólicos, habilita a atividade socioeconômica e cultural do babaçu.

Palavras-chave: Eletrossíntese; Babaçu; Castanha do caju.

Abstract

Babassu and cashew palm trees are very abundant in Brazil, with the northeast region being the largest holder of these two plants. The babassu pie is made up of starch and is palatable with about 20% crude protein and 18% crude fiber. The liquid extracted from cashew nuts is a natural source of long-chain, unsaturated phenolic compounds. This work used natural agro-industrial by-products that were mixed and subjected to reaction. Electrosynthesis provided structural changes. ETBL was studied by FTIV, GC-MS, ¹³C NMR and TGA. ETBL has been proven to have high resistance to thermal degradation. The synthesis brings advantages to the environment, reduces the amount of phenolic residues, enables the socioeconomic and cultural activity of babassu.

Keywords: Electrosynthesis; Babassu; Cashew nuts.

Resumen

El babasú y el anacardo son muy abundantes en Brasil, siendo la región noreste la mayor poseedora de estas dos plantas. El pastel de babasú se compone de almidón y es apetecible con aproximadamente un 20 % de proteína cruda

y un 18 % de fibra cruda. El líquido extraído de los anacardos es una fuente natural de compuestos fenólicos insaturados de cadena larga. Este trabajo utilizó subproductos agroindustriales naturales que fueron mezclados y sometidos a reacción. La electrosíntesis proporcionó cambios estructurales. ETBL fue estudiado por FTIV, GC-MS, ¹³C NMR y TGA. Se ha demostrado que ETBL tiene una alta resistencia a la degradación térmica. La síntesis trae beneficios al medio ambiente, reduce la cantidad de residuos fenólicos, posibilita la actividad socioeconómica y cultural del babasú.

Palabras clave: Electrosíntesis; Babasú; Anacardos.

1. Introdução

No Brasil são encontrados vastos babaçuais espalhados desde o sul da floresta amazônica, onde a floresta úmida toma forma de cerrado, até o sul do estado de Minas Gerais, sendo os maiores detentores dessas árvores os estados do Maranhão, Piauí, Ceará e Tocantins. A palmeira do babaçu produz um fruto, o qual dá origem ao nome e tem como apreciadores os macacos, que por sua vez tem fruto conhecido como coco de macaco (Machado *et al.*, 2015).

Os frutos do babaçu apresentam forma oval alongada com coloração castanha que pesam de 90 a 280 gramas e surgem entre os meses de agosto e janeiro dispostos em cachos e são constituídos de epicarpo (camada externa e rígida), mesocarpo (rico em amido), endocarpo (rígido de 2 a 3 cm) e amêndoas, sendo que o epicarpo representa 15% do fruto. O mesocarpo constitui cerca de 20% do fruto e contém de 20% a 25% de amido. Esses frutos são bastante resistentes a impactos (duros) e apresentam uma polpa na forma de amêndoas que é farinácea e oleosa, a qual é o principal produto extraído dessa planta (Santos *et al.*, 2010).

O endocarpo representa 60% do coco e é matéria-prima para a fabricação de isolantes e para a produção de álcool metílico, ácido acético, alcatrão e carvão. No interior do endocarpo são encontradas as amêndoas, constituindo aproximadamente 6% do coco. Aproximadamente 65% da amêndoa é óleo, que é usualmente extraído por prensagem. O farelo, também chamado de torta ou bagaço é o que sobra sendo na sua maioria utilizado como ração animal ou apenas resíduo orgânico. Poucos são os estudos que relatam o uso da torta do babaçu em mistura com rações animal. No entanto, essa prática é promissora como proposto por Xenofonte *et al.* (2008, 2009) (Sousa Jr *et al.*, 2007). A torta do babaçu é constituída principalmente de amido e apresenta excelente palatabilidade com cerca de 20% de proteína bruta e 18% de fibra bruta (Pascoal & Bezerra, 2006).

Outro produto natural em abundância na região é o líquido extraído da castanha do caju (*Anacardium occidentale*) também chamado de LCC, que também é uma fonte natural de compostos de cadeia fenólica longa e insaturada (Mazzetto *et al.*, 2009). O LCC é classificado em duas formas: por extração à solvente e técnico, dependendo da maneira de como é obtido. O LCC técnico é constituído principalmente de cardanol (60-65%), que representa a maior quantidade de constituinte, cardol (15-20%), material polimérico (10%), e traços de metilcardol. Já o LCC extraído por solvente, difere do técnico quanto às porcentagens de seus constituintes, assim distribuídas: ácido anacárdico (60-65%), cardol (15-20%), cardanol (10%), e traços de metilcardol (Carioca *et al.*, 2005).

Tanto a palmeira do babaçu, como os cajueiros são muito abundantes no Brasil, sendo a região nordeste a maior detentora dessas duas plantas. O Piauí é o segundo maior produtor de castanha do país, perdendo apenas para o estado do Ceará (Pascoal & Bezerra, 2006). Esse novo produto pode trazer benefícios devido ao fato de estar agregando valores ao desenvolvimento regional, já que o Nordeste é o maior produtor nacional e por apresentarem alto potencial biotecnológico pouco explorado.

A eletrossíntese orgânica se tornou reconhecida por cumprir diversos critérios importantes necessários para os processos compatíveis e satisfatórios ambientalmente, por poder substituir agentes oxidantes ou redutores (Frontana-Uribe *et al.*, 2010) e ainda a viabilidade econômica ter proporcionado a preparação de um vasto número de reagentes usados em química sintética por métodos eletroquímicos desde o século XIX (Carrijo & Romero, 2000), além de sua eficiência, com alto

rendimento em produtos e corrente, em processos menos poluentes, rápidos e mais baratos. Modificações na composição original de algumas substâncias têm sido investigadas visando as mais diferentes aplicações, tais como: eletrólise da água, capacitores e aplicação em eletroquímica orgânica (Carrizo & Romero, 2000; Fidelis *et al.*, 2001).

Assim este trabalho teve como objetivo realizar a síntese da torta de babaçu com líquido da castanha do caju para obtenção de um novo produto natural nomeado como “mistura de torta de babaçu e LCC eletrolisada” (ETBL) através do processo de eletrossíntese orgânica e realizar a caracterização físico-química através de espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, cromatografia gasosa e espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

2. Metodologia

2.1 Tratamentos da torta de babaçu

A torta do babaçu foi obtida do processo de extração do óleo da amêndoa em uma usina de beneficiamento local na cidade de Teresina-PI (Brasil). A partir disso, foi submetida a um tratamento prévio de preparação para ser misturada com LCC. Esse processo compreendeu na extração do óleo remanescente em sistema soxhlet usando hexano como solvente, durante 24h, numa temperatura de 60 °C.

2.2 Obtenção do Cardanol

Para obter o cardanol, componente majoritário do LCC técnico, utilizou-se a metodologia da literatura (Carioca *et al.*, 2005; Phani Kuman *et al.*, 2002) adaptando algumas modificações.

Adicionou 100g de LCC e 320g de metanol em um bequer de 1L. A mistura foi mantida sob agitação mecânica (30 minutos) em capela de exaustão e adicionados 170 mL de hidróxido de amônia (25 a 30%) e posteriormente transferida para um funil de separação para separação das fases orgânica e aquosa, empregando hexano como solvente extrator.

300 ml de Hexano foram adicionados e fechou-se o funil de separação para realizar a agitação manual. A tampa do funil foi retirada e o conteúdo foi deixado em repouso para a separação das fases. Após 8 horas, a fase aquosa foi lentamente separada da orgânica contendo o cardanol.

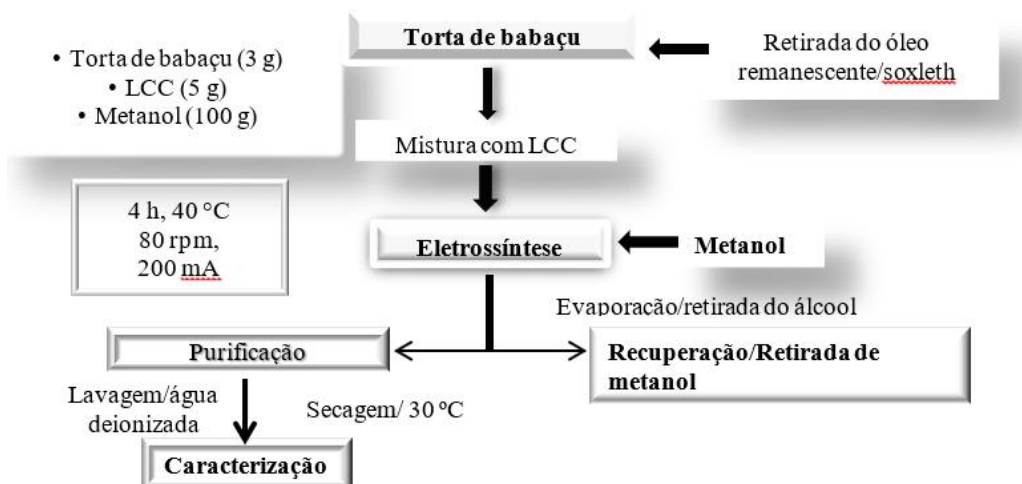
Para purificação do cardanol, lavou-se a fase orgânica com NaOH 2,5% (100 mL). Depois de retirada a fase mais densa, o conteúdo remanescente contendo o cardanol puro foi acidificado com HCl 37% (10 mL) para estabelecimento dos prótons (pH = 5). O cardanol teve o excesso de água remanescente do processo, retirado com Na₂SO₄ anidro.

O produto isolado foi separado do Na₂SO₄ anidro e concentrado, por meio de evaporação rotativa. Tal procedimento possibilitou a recuperação do solvente utilizado. O cardanol foi isolado afim de se obter respostas comparativas ao LCC técnico.

2.3 Sínteses da mistura de torta de babaçu e LCC eletrolisada (ETBL)

A síntese foi preparada através da reação eletrolítica da mistura da torta do babaçu previamente tratada e LCC técnico, dissolvido em álcool metílico de acordo com a metodologia de Figueiredo (2008). A Figura 1 ilustra detalhadamente a metodologia utilizada na obtenção do antioxidante.

Figura 1: Fluxograma referente a síntese de antioxidantes à base de torta de babaçu/LCC.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A reação eletrolítica foi realizada numa cuba eletrolítica com dois eletrodos de aço inoxidável 316, na qual passou uma corrente de aproximadamente 200 mA pela solução num intervalo de quatro horas sob agitação constante.

Utilizou-se a proporção 3:5 (m/m) de torta de babaçu e LCC técnico (CNSL) respectivamente e 100 mL de álcool metílico. Ao fim da reação eletrolítica, o produto foi lavado com metanol e com água dada e posteriormente submetido à secagem a temperatura aproximada de 35 °C.

2.4 Caracterizações físico-químicas do ETBL

2.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises de absorção na região do infravermelho foram realizadas em equipamento Shimadzu FTIR-8300 em pastilha de brometo de potássio, para amostras sólidas através de medidas transmitância.

2.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas das amostras de torta de babaçu, LCC e ETBL foram obtidas em equipamento Shimadzu TGA-2050, usando cadinho de platina e atmosfera de oxigênio, com fluxo de 50 mL/min na faixa de temperatura de 25 à 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.4.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

As amostras foram analisadas, após injeção de 1 µL da solução hexânica (95% dimetilpolisiloxano e 5% de fenil, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,1 (0,25) µm de espessura de filme). O gás de arraste foi o Hélio, com vazão de 1 mL.min⁻¹. A coluna foi inicialmente aquecida a 100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 180 °C por um minuto e em seguida com taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹ por 10 minutos até 270 °C. A amostra foi tratada com reagente sililante antes de injetar na coluna.

A caracterização do perfil do ETBL ocorreu por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software.

2.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Foram feitas medidas de RMN ¹³C para a amostra sólida de ETBL e torta de babaçu em espectrômetro RMN de

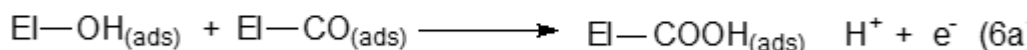
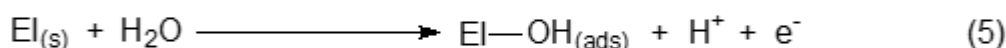
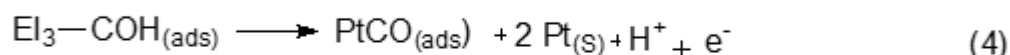
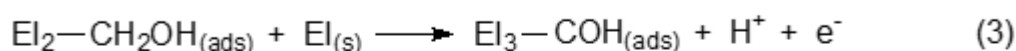
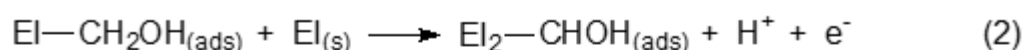
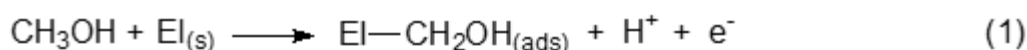
campo magnético de indução $B_0 = 9,4$ T (Tesla). Frequência de ressonância do núcleo de ^{13}C igual a 100 MHz. Sonda de sólidos de 4 mm NB. Frequência de rotação da amostra no ângulo mágico igual a 7500 Hz. Sequência de pulsos CPMAS. Tempo de contato de 1,0 ms. Delay entre pulsos, igual a 5,0 s. Número de scans igual a 12000.

3. Resultados e Discussão

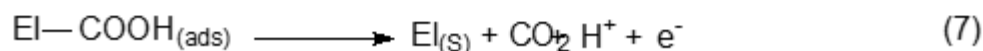
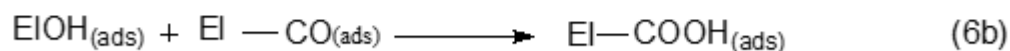
3.1 Eletrossíntese Orgânica

A eletrooxidação da solução foi realizada na presença de dois eletrodos iguais, em uma solução de metanol, torta e LCC. Esse material foi submetido a um potencial no qual o próprio solvente poderia ser oxidado em um dos eletrodos. Além disso, esse experimento foi realizado sob agitação intensa. Essa informação é necessária para chamar atenção sobre a formação de intermediários da oxidação de metanol que podem promover reações em solução à medida que se formam sobre o eletrodo, como proposto nas reações Figura 2 de (1) a (6). Existe a possibilidade de ocorrer adsorção sobre os eletrodos no processo e ocorrer o bloqueio da reação. Isso justifica o sobre potencial e agitação.

Figura 2: Mecanismo de Eletrooxidação de Metanol com a formação de vários intermediários (O Hammerich, 2001).



OU



Nota: El = Eletrodo

Fonte: Elaborado pelos autores.

Uma das principais características comuns à eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas é a formação de intermediários, formados pelo rompimento das ligações destas moléculas que se adsorvem fortemente à superfície do eletrodo sendo dificilmente oxidáveis. Estas espécies ocupam, preferencialmente, os sítios ativos da superfície do eletrodo impedindo que as espécies facilmente oxidáveis e dessorvíveis possam reagir (Cardoso, 2012).

Neste trabalho, um potencial nominal de 12 V foi aplicado à solução de metanol LCC/torta, obtendo-se o produto na solução. Na eletrólise em meio metanólico sugere-se que o solvente (metanol) sofreu oxidação e provavelmente favoreceu a interação entre os materiais de partida através de vários intermediários oriundos do processo oxidativo do solvente.

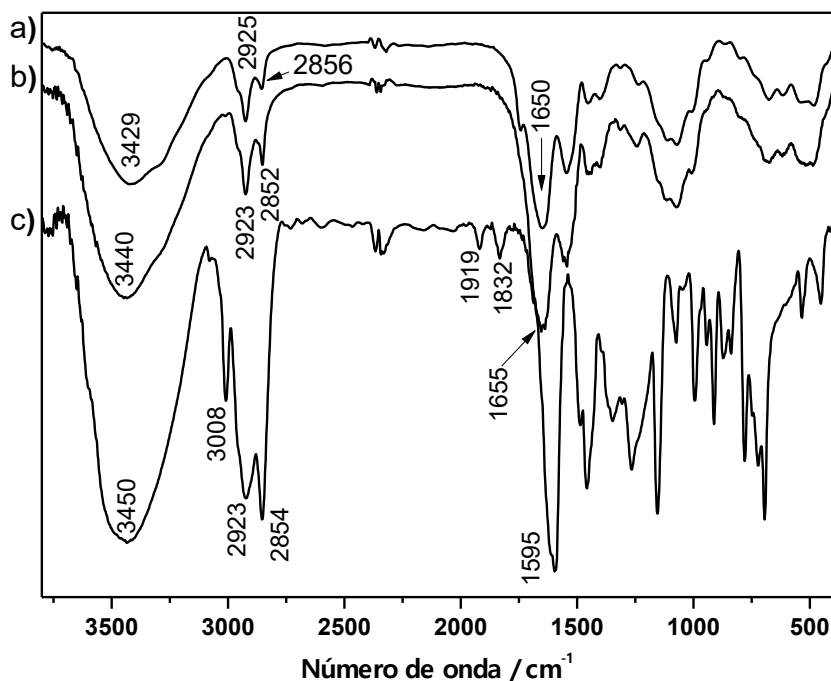
Numa reação de eletrooxidação, o eletrodo apresenta uma baixa atividade para remoção dos resíduos adsorvidos, em baixos potenciais. Portanto, para promover a oxidação completa até a formação de CO₂ é necessário que espécies contendo oxigênio estejam presentes na superfície para que a mesma ocorra (Connelly & Geiger, 1996; O Hammerich, 2001). Ademais, é importante considerar a adsorção das moléculas de metanol sobre os sítios do eletrodo favorecido energeticamente na superfície do mesmo, o ataque da água sobre a molécula de CO e, ainda, a perda sequencial dos prótons que dá origem a uma variedade de intermediários, os quais estão diretamente ligados à formação do produto final, uma vez que a eletrossíntese foi realizada com um grande sobre potencial e sob intensa agitação.

3.2 Caracterização do ETBL

3.2.1 Análise de Infravermelho

As caracterizações espectroscópicas vibracionais das amostras de torta de babaçu, LCC técnico e ETBL, ilustradas na Figura 3, foram realizadas por FTIR no modo reflexão, com o objetivo de encontrar interações específicas entre esses materiais. A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada para caracterização de polímeros, fazendo-se necessário utilizar outras técnicas de identificação de sinais com o intuito de elucidação de estruturas.

Figura 3: Espectros de infravermelho das amostras de ETBL (a), torta de babaçu sem óleo (b) e LCC (c) em pastilha de KBr.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Os espectros revelaram a presença de bandas fortes na faixa de 3400 a 3500 cm⁻¹ referentes ao estiramento -OH. Além disso, observam-se para o espectro do LCC, bandas de estiramento na região de 1500 cm⁻¹ características da ligação C=C de aromático. As principais bandas podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho para o LCC técnico, torta de babaçu e ETBL.

Frequência (cm ⁻¹)	Torta	LCC	ETBL	Atribuições
3435	F	I	M	(OH) grupos fenólicos
3010	-	-	I	(OH) grupos fenólicos
2921, 2927	f	F		(CH ₂) alifático
2852, 2848	f	I	f	(CH ₂) alifático
1920	-	f	-	(CH ₂) alifático
1595, 1650	F	I	F	(C = C) aromático
1531	f	-	f	(C = C) aromático
1487	o	o	o	(CH ₂ , CH ₃) – cadeia alquílica
1458	o	I	o	(CH ₂ , CH ₃) – cadeia alquílica
1276	-	I	-	(C – O) fenol + (CH ₂), (CH ₂) - cadeia alquílica
1154	-	I	-	(C – O) fenol
995	-	M	-	def. assimétrica CH ₂ de olefina
911	-	M	-	deformação CH de alceno
780	-	I	-	deformação CH do anel (3H adj)

Fonte: Elaborado pelos autores.

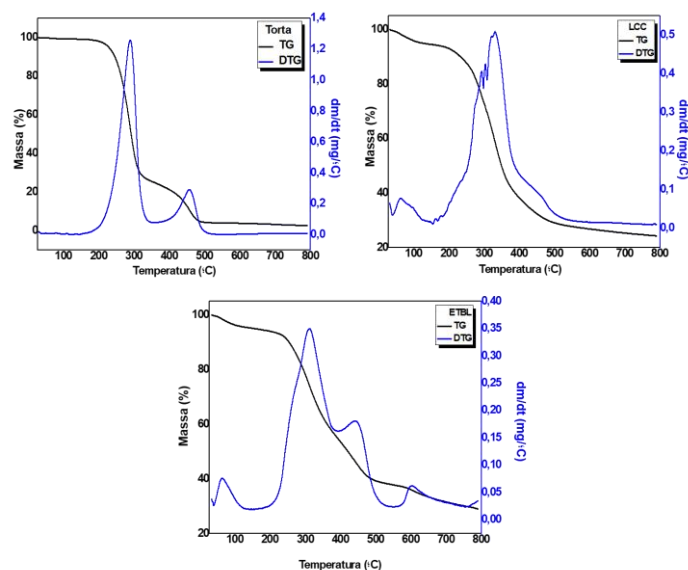
A torta de babaçu e o produto ETBL apresentaram bandas muito semelhantes entre si, sendo que as principais observadas para todas as amostras foram em 3500 cm⁻¹ atribuída a grupos –OH de fenóis. Sinais fortes entre 2923–2854 cm⁻¹, com um pequeno deslocamento 2956 no espectro de ETBL foram observados e podem estar atribuídos às deformações axiais de CH, CH₂- e CH₃- e deformação axial C-H de aromáticos sugerindo a presença do componente majoritário do LCC, cardanol (Rodrigues *et al.*, 2006).

3.2.2 Análise Termogravimétrica

As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica a fim de verificar a perda de massa das mesmas.

A curva ilustrada TGA/DTG do LCC técnico exibe dois eventos principais em duas faixas de temperatura: uma entre 60 e 170 °C e outra entre 220 a 544 °C. A primeira está relacionada com a perda de água e voláteis presentes na amostra e a segunda, de maior magnitude e brusca com a decomposição propriamente dita. Na curva de TG/DTG obtida da torta, existem dois eventos de perda de massa: o primeiro corresponde a uma queda brusca em aproximadamente 220 °C e outro em 355 °C, com dois pontos de máximos na derivada, indicando a presença de um material de maior temperatura de decomposição (Figura 4).

Figura 4: Curvas de TG e DTG para as amostras de: torta de babaçu, LCC técnico e EBTL.

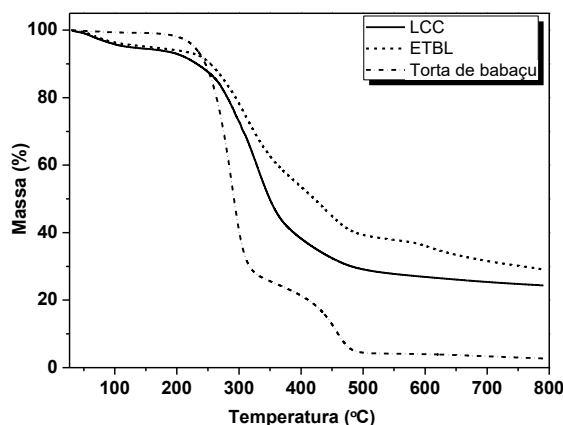


Fonte: Elaborado pelos autores

A curva da torta de babaçu revela a perda de massa de unidades de açúcar presente no amido. Provavelmente essa perda de massa está relacionada à celulose que se decompõe entre 240 a 400 °C pela ruptura de ligações glicosídicas. Já as hemiceluloses, unidades presentes na estrutura do amido, são mais sensíveis à temperatura do que a celulose, sendo decomposta no intervalo de 200 a 260 °C. Além disso, a perda de massa entre 300 e 390 °C coincide com a degradação de carboidratos (Freitas *et al.*, 2001; Rodrigues *et al.*, 2006).

A curva de TG/DTG do produto EBTL, apresenta quatro eventos de perda de massa, uma em 50 °C, relacionada também à perda de água e voláteis. A perda de massa no intervalo de 205 e 300 °C pode ser atribuída aos processos de despolimerização e degradação da celulose, além de outra entre 400 a 600 °C, responsável pela decomposição propriamente dita de carboidratos (Esmeraldo, 2006; Rodrigues *et al.*, 2006). A Figura 5 ilustra as curvas das três amostras estudadas: LCC, ETBL e da torta do babaçu.

Figura 5: Curvas de TG das amostras de LCC, ETBL e torta de babaçu.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Um fato interessante, é que o produto ETBL se mostra mais resistente ao processo de decomposição térmico, indicando que o mesmo é mais estável que o LCC técnico e sugerindo uma interação intermolecular da torta do babaçu com o

cardanol presente no LCC.

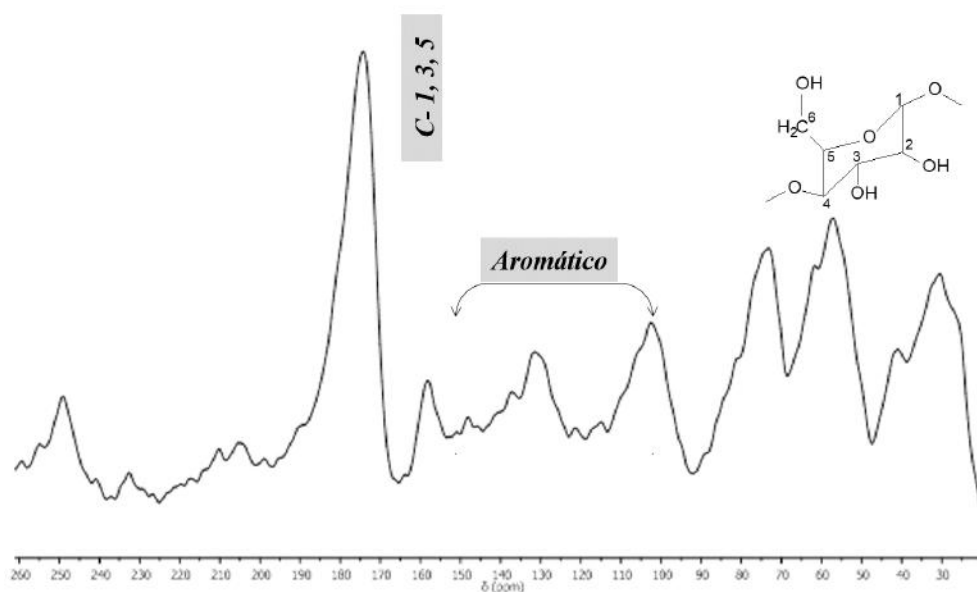
3.3 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C

Os resultados obtidos nas medidas de Ressonância Magnética Nuclear com as amostras no estado sólido apresentam resultados diretamente relacionados com as propriedades físicas dos sistemas estudados (Dantas, 2009). As amostras de torta de babaçu e ETBL foram analisadas por RMN ^{13}C (O espectro de RMN de ^{13}C da torta do babaçu encontra no material suplementar Figura S1).

O espectro da amostra do babaçu no estado sólido apresentou os picos correspondentes às unidades de açúcares encontradas no amido da torta estão evidentes nos valores de deslocamentos típicos de celulose em aproximadamente 104,2 ppm (C-O-C), 83,5 ppm (CH-OH) e 64,4 ppm (CH₂-OH). O pico revelado em 74,7 ppm é típico de CH-OH presente na hemicelulose. É possível observar picos intensos relacionados às unidades de açúcar presentes no amido da torta na região compreendida entre 27 e 56 ppm (Dantas, 2009; Freitas *et al.*, 2001).

O RMN de ^{13}C do produto da síntese, ETBL no estado sólido é ilustrado na Figura 6. A partir do espectro obtido foi revelada a estrutura contendo composto aromático proveniente do grupo fenólico presente no cardanol e estrutura celulósica do amido da torta.

Figura 6: Espectro de RMN ^{13}C do produto ETBL.



Fonte: Elaborado pelos autores.

As linhas de ressonância relacionadas à C-1 em aproximadamente 102,0 ppm; C-2 em 73,0 ppm; C-6 em 61,0 ppm, são atribuídas às unidades que participam na constituição do amido. Além disso, a separação das linhas de ressonância correspondentes ao pico 174,0 ppm sugerem grupos de hemicelulose que provavelmente existem no produto final (Freitas *et al.*, 2001). Confirmando a interação da torta com o LCC, foram identificados picos perto de 57,0 ppm associado com grupos metóxi e entre 115 e 158 ppm de carbonos aromáticos (Dantas, 2009; Rodrigues *et al.*, 2006; Saitô, 1986). Vale ressaltar que as linhas de ressonância devido às cadeias laterais alifáticas relacionadas ao cardanol do LCC podem estar sobrepostas pelos picos de celulose e hemicelulose mais fortes (Freitas, J. C. *et al.*, 2001) e os picos de ressonância em aproximadamente 131 e 148 ppm podem estar relacionados aos carbonos oxigenados e não oxigenados, respectivamente (Benner *et al.*, 1990; Wilson & Hatcher, 1988).

Os resultados de RMN de ^{13}C do produto ETBL foram estudados e confirmados por cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massa, discutidos adiante.

3.4 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Numa primeira abordagem, realizaram-se reações de silição para as amostras utilizadas nesse estudo de modo a estabelecer condições que permitissem as identificações dos compostos e caracterização por GC-EM.

É importante ressaltar que o LCC é constituído por lipídios fenólicos, não isoprenóides, de cadeias carbônicas longas, (saturadas e insaturadas) e material polimérico. A fração insaturada é uma mistura de compostos com uma, duas ou três insaturações não conjugadas, de configuração *cis*, que se localizam nos carbonos 8', 11' e 14' (Figura 5) (Severino, 2008).

O LCC técnico apresenta coloração bastante escura e possui odor característico de queima e é constituído majoritariamente por cardanol, proveniente da descarboxilação a quente dos ácidos anacárdicos.

A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas corrobora com os resultados de RMN ^{13}C do antioxidante ETBL e revelam que houve uma modificação devido à interação entre o LCC e a torta do babaçu, quando eletrolisadas. Sugere-se que o LCC técnico sofre a formação de ésteres metílicos e possível metoxilação do cardanol (Silva, 2011).

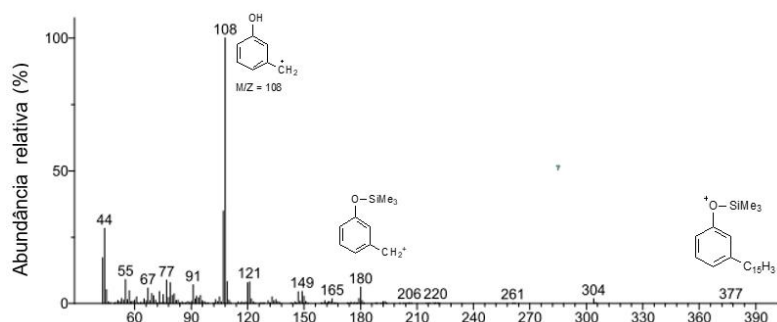
De acordo com a literatura (Dos Santos *et al.*, 2011), o LCC contém principalmente cardanol e cardol, que têm diferentes graus de saturação. Estudos feitos por Dos Santos *et al.*, (2011), permitiram identificar 11 constituintes presentes no LCC técnico (Figura S2 do material suplementar).

Dados obtidos no cromatograma deste estudo identificaram-se como principais constituintes: cardanóis: cardanol monoinsaturado ($M+$. 302), cardanol diinsaturado ($M+$. 300) e cardanol saturado ($M+$. 304;). Outros constituintes abundantes relativos identificados foram os cardóis: cardol saturado ($M+$. 316) e cardol monoinsaturados ($M+$. 314;). Também se encontram ácido anacárdico em menor quantidade ($M+$. 346; 1.79%), tendo em vista que o mesmo é convertido em cardanol por um processo de descarboxilação no processo de obtenção do LCC técnico.

O estudo citado anteriormente corrobora com os resultados obtidos para o LCC técnico eletrolisado e para o produto ETBL, com os espectros de massas para LCC técnico podem ser observados no material suplementar (Figura S3) correspondentes aos tempos de retenção 27,72 e 27,55 minutos.

Observaram-se os picos correspondentes ao cardanol, componente majoritário do LCC técnico, nos tempos de retenção de 18,01 minutos. São observados ainda os picos correspondentes ao cardanol monoinsaturado nos espectros de LCC eletrolisado, ETBL, bem como no LCC puro corroborando com os estudos de Dos Santos *et al.* (2011) e provando uma interação entre os materiais que compõem o produto deste trabalho. A Figura 7 ilustra o espectro de massas obtidos do produto ETBL. Além disso, foi observado também o pico majoritário em 180 minutos indicando a presença de cardanol siliado.

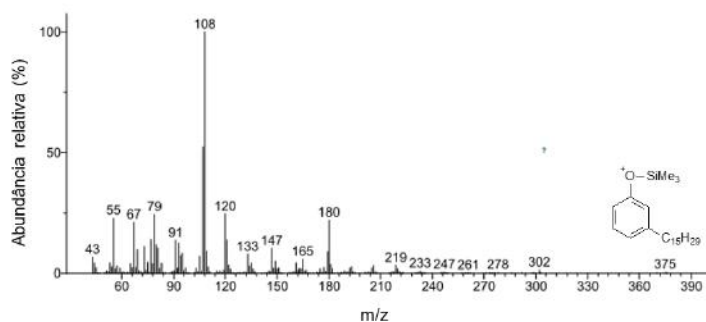
Figura 7: Espectro de massas do pico correspondente ao tempo de retenção 28,11 minutos referente ao cardanol saturado presente no ETBL (377 g/mol).



Fonte: Elaborado pelos autores.

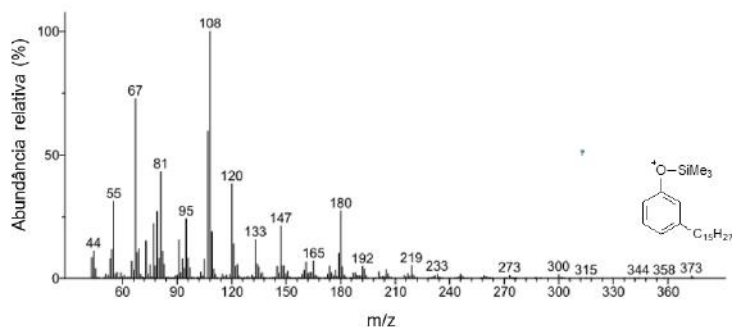
Foi comprovada a existência do composto de cardanol triinsaturado na estrutura final do ETBL. As Figuras 8 e 9, também ilustram a presença dos compostos de cardanol saturado, bem como dos: mono e diinsaturados. Além disso, observam-se nos espectros das Figuras 8 e 9 que as massas estão alteradas em uma unidade para os compostos de cardanol mono e diinsaturados, 374 e 372 g/mol respectivamente, sugerindo um efeito de protonação devido ao meio em que a eletrólise ocorreu.

Figura 8: Espectro de massas correspondente ao tempo de retenção 25,57 minutos referente ao cardanol saturado (375 g/mol) presente no ETBL.



Fonte: Elaborado pelos autores

Figura 9: Espectro de massas correspondente ao tempo de retenção 27,71 minutos, referente ao cardanol diinsaturado (373 g/mol) presente no ETBL.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Observando os espectros de massa das Figuras 7, 8 e 9 são observados os picos correspondentes ao cardanol saturado

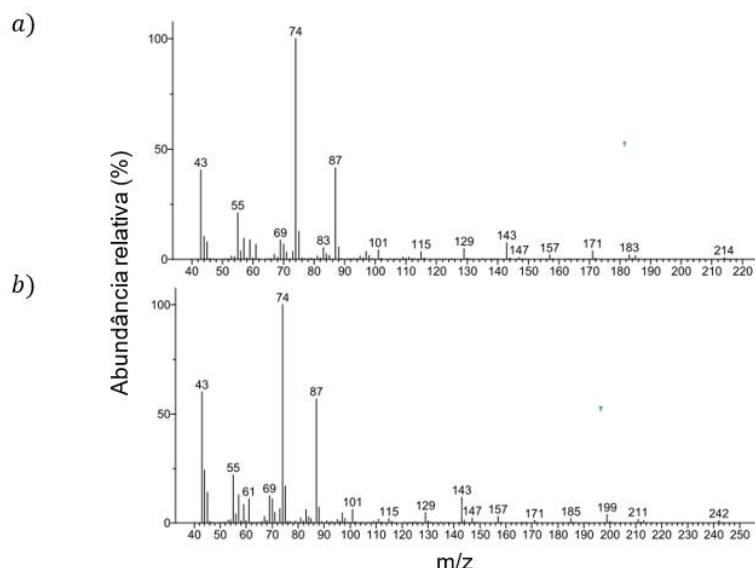
(377 g/mol), monoinsaturado (375 g/mol), diinsaturado (373 g/mol) sugerindo que o produto ETBL está protonado devido ao meio em que a eletrossíntese aconteceu (metanólica), assim como observado nos espectros de LCC técnico, os picos de cardanol saturado, mono e diinsaturados têm valores de 376 g/mol, 374 g/mol, 372 g/mol, respectivamente.

Adicionado a essas observações tem-se que, ao se analisar os isômeros do cardanol, todos os espectros apresentam o pico base, $m/z = 108$ g/mol intenso. Este fragmento está relacionado à clivagem benzílica dos cardanóis que corresponde ao pico base do espectro, resultante do mecanismo de fragmentação do grupo fenólico através do rearranjo de McLafferty (McLafferty, 1993)

De acordo com as Figura 8 e 9, observam-se os picos em m/z 147, sugerindo que o mesmo esteja relacionado com unidades de açúcar (Medeiros & Simoneit, 2007) e comprovando a interação entre os materiais.

Analisando os espectros a seguir (Figuras 10) são observados os picos 115 e 157 referentes ao tempo de 8,9 minutos, os quais também estão presentes no tempo de 11,21 minutos.

Figura 10: Espectro de massas do pico correspondente ao tempo de retenção a) 8,9 e b) 11,21 minutos, presentes no ETBL.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Na amostra do produto ETBL, observa-se a presença do pico relativo a éster metílico ($H_3COCOCH_2^+$), m/z 74 (De Queiroz Rocha et al., 2008). Já o pico m/z 87, pode estar relacionado aos ésteres etílicos de ácidos graxos presentes na torta do babaçu. Embora a torta tenha sido submetida ao processo de retirada de óleo remanescente da indústria, sugere-se que ainda existam resquícios no produto ETBL, confirmando então a interação entre os materiais que o compõem.

O produto ETBL ilustra nos espectros de massas obtidos, a presença de cardanol e segundo a literatura, este é propício a formar compostos nos diversos sítios ativos (Mazzetto et al., 2009). Além disso, o anel benzeno substituído pode sofrer uma quebra na ligação β em relação ao anel e formar um íon benzila, através de uma fragmentação por impacto eletrônico, estabilizado por ressonância (McLafferty, 1993). Assim, o cardanol ao receber energia do sistema, poderá sofrer uma quebra similar da ligação β em relação ao anel para dar o íon benzila fenólico, estabilizado por ressonância com m/z 108, como confirmado nos espectros de massas.

A espectrometria de massa por impacto eletrônico revelou também estruturas que se tratavam de ésteres metílicos presentes tanto no LCC técnico como no produto ETBL.

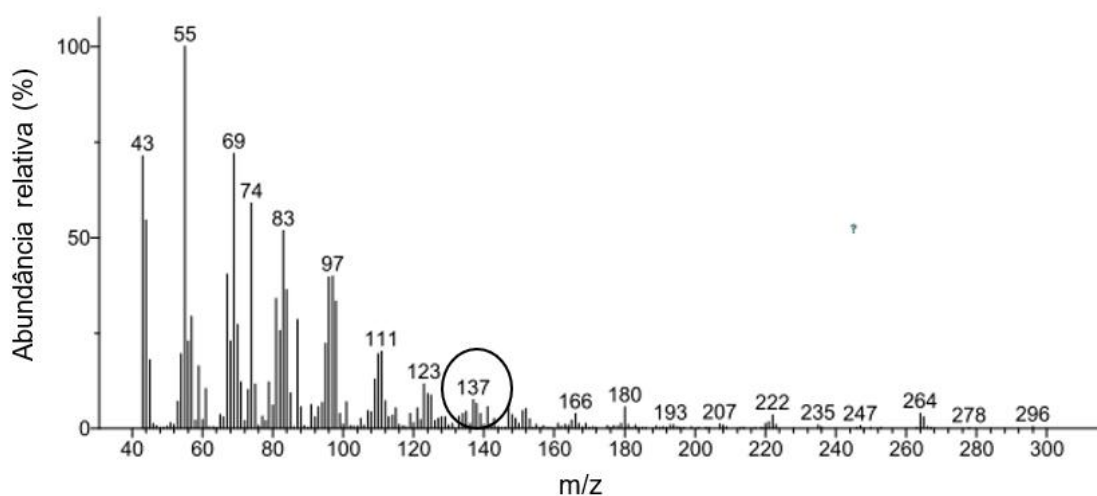
As presenças de íons m/z 74, 87 e 143 são características de fragmentação por impacto eletrônico de ésteres metílicos (McLafferty, 1993), como ilustrado nos espectros obtidos e propondo o mecanismo de fragmentação do éster metílico

identificado (Figura S4 do material suplementar).

A fragmentação inicia pela ionização da carbonila, onde ocorre um rearranjo de McLafferty. O hidrogênio γ migra para a carbonila e ocorre a subsequente clivagem da ligação α - β , formando o íon m/z 74 e originando o pico base. Subsequentemente, quando o hidrogênio migra, ocorre um rearranjo de hidrogênio do tipo 1,2 e clivagem homolítica da ligação adjacente, o que explicaria na formação do íon m/z 87. Finalmente ocorreria um rearranjo de hidrogênio do tipo 1,6 e clivagem homolítica da ligação adjacente, o que justificaria a formação do íon m/z 143 (McLafferty, 1993).

O espectro ilustrado na Figura 11, referente ao tempo de retenção 17,46 minutos, pode estar relacionado também à reação da eletrólise do LCC técnico com a torta do babaçu.

Figura 11: Espectro de massas do pico correspondente ao tempo de retenção 17,46 minutos, presente no ETBL.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Como observado, estar presente o pico $m/z=137$ g/mol, que pode ser relativo à formação do alcoóxico. A proposta para o mecanismo de reação entre o LCC técnico com torta de babaçu em metanol pelo processo eletrolítico sugere duas etapas: 1) a primeira reação se dá pela formação do metóxido e; 2) a segunda etapa da reação, o metóxido formado, provoca um ataque nucleofílico no anel do aromático promovendo a formação do produto final.

Vale ressaltar ainda que o produto obtido neste estudo tem uma interação considerável com o LCC, que propõe uma estabilidade comprovada ao produto final.

4. Conclusão

Através dos resultados obtidos foi possível agregar valor biotecnológico à torta do babaçu, que é um subproduto oriundo do beneficiamento da amêndoa, em mistura com o líquido da castanha do caju, através de processo eletroquímico. Foi possível obter um produto natural de cunho regional e de baixo custo e que através de um processo de eletrossíntese obtivemos uma substância resistente à degradação química quando sofre ataque eletroquímico quando comparado às amostras de partida, LCC técnico e torta de babaçu pura, concluindo a interação entre esses materiais.

A eletrossíntese orgânica foi eficiente para a obtenção do novo produto, investigações sobre a atividade biológica serão realizados para agregar valor econômico e biotecnológico do subproduto, uma vez que a síntese traz vantagens para o meio ambiente, diminui a quantidade de resíduos fenólicos, habilita a atividade socioeconômica e cultural do babaçu.

Em trabalhos futuros será estudada a atividade antioxidante da mistura da torta de babaçu e LCC eletrolisada com o intuito de obter um novo produto antioxidante natural através de estudos *in vitro* e *in vivo*.

Agradecimentos

Em memória do Professor Rivelilson Mendes de Freitas.

Referências

- Benner, R., Hatcher, P. G., & Hedges, J. I. (1990). Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Bulk chemical characterization using solid-state ¹³C NMR and elemental analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(7), 2003-2013.
- Cardoso, E. S. (2012). *Síntese e caracterização de eletrocatalisadores Pt/C, PtAu/C e PtAuBi/C pelo método da redução via feixe de elétrons para oxidação direta de metanol e etanol* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Carioca, J. O. B., Vasconcelos, G. F. C., Abreu, R. F. A., & Monteiro, C. T. F. (2005). Processo de purificação do líquido da castanha do caju (LCC) para isolamento do cardanol. In *Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, Bahia, Brasil. Available at: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0670_05.pdf*.
- Carrijo, R. M. C., & Romero, J. R. (2000). Oxidações catalíticas e eletrocatalíticas de substratos orgânicos. O cério como oxidante. *Química Nova*, 23, 331-337.
- Connelly, N. G., & Geiger, W. E. (1996). Chemical redox agents for organometallic chemistry. *Chemical Reviews*, 96(2), 877-910.
- Dantas, M. S. G. (2005). Obtenção de novos derivados de β-naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos antioxidativos em gasolina automotiva.
- Dos Santos, T. D. J. A., Araújo, B. Q., Citó, A. M. D. G. L., da Silva, J., Saffi, J., Richter, M. F., & Ferraz, A. D. B. F. (2011). Antioxidant properties and chemical composition of technical Cashew Nut Shell Liquid (tCNSL). *Food Chemistry*, 126(3), 1044-1048.
- Esmeraldo, M. A. (2006). Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural.
- Fidelis, C. H., Donate, P. M., & Andrade, A. R. D. (2001). Electro-oxidation of ethanol in Ti/IrO₂. *Química Nova*, 24, 43-46.
- Figueiredo, F. C. (2009). *Obtenção de polímeros de LCC para aplicação como antioxidante de biodiesel de soja* (Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte).
- Freitas, J. C., Bonagamba, T. J., & Emmerich, F. G. (2001). Investigation of biomass-and polymer-based carbon materials using ¹³C high-resolution solid-state NMR. *Carbon*, 39(4), 535-545.
- Frontana-Urbe, B. A., Little, R. D., Ibanez, J. G., Palma, A., & Vasquez-Medrano, R. (2010). Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. *Green Chemistry*, 12(12), 2099-2119.
- Machado, G. C., Chaves, J. B. P., & Antoniassi, R. (2015). Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu/physical and chemical characterization and fatty acid composition of babassu oil. *Ceres*, 53(308).
- Mazzetto, S. E., Lomonaco, D., & Mele, G. (2009). Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*, 32, 732-741.
- McLafferty, F. W., Tureček, F., & Turecek, F. (1993). *Interpretation of mass spectra*. University science books.
- Medeiros, P. M., & Simoneit, B. R. (2007). Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1141(2), 271-278.
- O Hammerich, H. L. (2001). *Organic Electrochemistry: Revised and Expanded*.
- Pascoal, L. A. F., Bezerra, A. P. A., & Gonçalves, J. S. (2006). Farelo de babaçu: valor nutritivo e utilização na alimentação animal. *Revista Eletrônica Nutritime*, 3(4), 339-345.
- Phani Kumar, P., Paramashivappa, R., Vithayathil, P. J., Subba Rao, P. V., & Srinivasa Rao, A. (2002). Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 50(16), 4705-4708.
- Rocha, D. D. Q., Barros, D. K., Costa, E. J. C., Souza, K. S. D., Passos, R. R., Veiga Junior, V. F. D., & Chaar, J. D. S. (2008). Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. *Química Nova*, 31, 1062-1066.
- Rodrigues, F. H. A., Feitosa, J., Ricardo, N. M., França, F. C. F. D., & Carioca, J. O. B. (2006). Antioxidant activity of cashew nut shell liquid (CNSL) derivatives on the thermal oxidation of synthetic cis-1, 4-polyisoprene. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(2), 265-271.
- Saitô, H. (1986). Conformation-dependent ¹³C chemical shifts: A new means of conformational characterization as obtained by high-resolution solid-state ¹³C NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 24(10), 835-852.
- Santos, I., Watanabe, P., Araujo, D., Pinto, D., & Oliveira, P. (2010). Farelo de babaçu em dietas para tambaqui. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, 11(2).
- Severino, R. P. (2008). Busca de produtos naturais como inibidores específicos de enzimas.
- Silva, C. H. T. P. D., Sobrinho, T. J. D. S. P., Lima, D. D. C. A., & Amorim, E. L. C. D. (2011). Antioxidant capacity and phenolic content of *Caesalpinia pyramidalis* Tul. and *Sapium glandulosum* (L.) Morong from Northeastern Brazil. *Molecules*, 16(6), 4728-4739.

Sousa Jr, A., Oliveira, M. E., Alves, A. A., Azevêdo, D. M. M. R., Lopes, J. B., & Araújo, D. L. C. (2007). Digestibilidade de dietas contendo farelo de babaçu para ovinos em terminação. *Archivos de zootecnia*, 56(216), 967-970.

Wilson, M. A., & Hatcher, P. G. (1988). Detection of tannins in modern and fossil barks and in plant residues by high-resolution solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance. *Organic Geochemistry*, 12(6), 539-546.

Xenofonte, A. R. B., Carvalho, F. F. R. D., Batista, Â. M. V., & Medeiros, G. R. D. (2009). Características de carcaça de ovinos em crescimento alimentados com rações contendo farelo de babaçu. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 38, 392-398.

Xenofonte, A. R. B., Carvalho, F. F. R. D., Batista, Â. M. V., Medeiros, G. R. D., & Andrade, R. D. P. X. D. (2008). Desempenho e digestibilidade de nutrientes em ovinos alimentados com rações contendo farelo de babaçu. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 37, 2063-2068.