

Avaliação do Índice de Acidez do Óleo Bruto de Soja adicionado de LCC Natural, Visando Produção de Biodiesel

Acidity Index Evaluation of Soybean Crude Oil added of Natural CNSL Targeting Biodiesel Production

Wantiê Teles Adorno^a; Luara de Jesus Almeida^a; Glêndara Aparecida de Souza Martins^{a*}; Denise Gomes Alves^a; Josineide Pereira de Sousa^b

^aUniversidade Federal do Tocantins, Curso de Engenharia de Alimentos, TO, Brasil

^bUniversidade Federal do Tocantins, Laboratório de Microbiologia e Bioprocessos, TO, Brasil

*E-mail: glendarasouza@uft.edu.br

Recebido: 25 de março de 2013; Aceito: 01 de agosto de 2013

Resumo

O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) é uma das maiores fontes naturais de derivados de fenol, sendo de grande interesse econômico por possuir propriedades antioxidantes. O presente estudo objetivou a adição do LCC natural em óleo bruto de soja, e a avaliação das alterações provocadas, com foco na produção de biodiesel. Após lavadas e secas, as castanhas foram cortadas ao meio, na vertical, separando o mesocarpo da amêndoa para melhor extração do LCC. Foi feito o acondicionamento do mesocarpo em fôrmas com grades, que foram levadas à estufa à 150 °C por 50 minutos. Os fatores avaliados foram: teor de LCC adicionado ao óleo de soja (0%, 2%, 3% e 5%) e tempo de armazenamento (0, 15, 30 e 60 dias). Os dados obtidos foram tratados através do teste de Tukey. As variáveis respostas do presente estudo foram: índice de acidez determinado segundo normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz, rendimento da extração, e análise da densidade. Observou-se que as misturas contendo 0% e 5% de LCC diferem das demais em nível de significância de 1% pelo teste de Tukey. O rendimento encontrado de LCC sobre o peso da castanha foi 35%. Quando comparadas as densidades do LCC e do óleo de soja, verificou-se diferença significativa entre elas. Os resultados obtidos neste estudo indicam que não é possível a redução da acidez do óleo de soja através da adição do LCC, uma vez que não é possível à homogeneização dos dois por haver diferença significativa de densidade.

Palavras-chave: *Anacardium occidentale*. Óleo de Soja. Acidez.

Abstract

The Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) is a major source of natural phenol derivatives, and has great economic interest due to its antioxidant properties. This study aims to evaluate the changes of the addition of natural CNSL to soybean crude oil, focusing on biodiesel production. After washing and drying, the chestnuts were cut vertically in half, for separating mesocarp and almond to better extract CNSL. The packaging of the mesocarp was done in molds with grids, which was taken to the oven at 150 °C for 50 minutes. The factors evaluated were: CNSL content added to the mixture (0%, 2%, 3% and 5%), in the storage time (0, 15, 30 and 60 days). The data were treated by the Tukey test. The response variables were the acid index, which was determined by analytical standards Adolfo Lutz Institute, extraction yield, and density. The mixtures containing 0% and 5% CNSL were different from the others at 1% significance level by Tukey's test. The overall yield of CNSL as a function of chestnut weight was 35%. There was a significant difference between the density values of CNSL and soybean oil. The results indicate that it is not possible to reduce the acidity of soybean oil by the addition of CNSL, once the homogenization between both oils does not occur due to the difference of density.

Keywords: *Anacardium occidentale*. Soybean Oil. Acidity.

1 Introdução

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma cultura nativa do Brasil e sua produção representa uma parcela significativa da economia da região nordeste, em decorrência dos produtos industrializados a partir do seu pseudofruto¹. Segundo levantamento sistemático da produção agrícola realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, no mês de outubro de 2012, a área total existente para o cultivo de caju no país era de 775.422 ha, apresentando aumento de 0,9% em relação a 2011. A área de colheita foi de 761.972 ha, com média de produção de 231 kg/ha².

Do cajueiro pode ser obtido um conjunto de produtos, entre eles a castanha, que é composta pela amêndoa e o mesocarpo, do qual é extraído um líquido denominado de

LCC - Líquido da Casca da Castanha de Caju que tem a cor marrom escura, é viscoso, acre e cáustico, vesicante (causa irritação da pele) e de fácil combustão³⁻⁵. A utilização do LCC varia desde a fabricação de lubrificantes, tintas, curtidores, aditivos, resinas, antioxidantes, cosméticos, até antissépticos e vermífugos^{1,6}. Outro exemplo de utilização do LCC é como estabilizante do asfalto, substância contida no petróleo, que pode causar problemas nas etapas de produção do óleo cru⁷.

O LCC é uma das maiores fontes naturais de derivados de fenol, sendo de grande interesse econômico devido às suas propriedades antioxidantes⁸. Bruce *et al.*³ definem o LCC apenas como sendo um líquido marrom escuro e bastante viscoso, obtido da castanha do caju. No entanto, Gedam e Sampathkumaram⁹ apresentam uma descrição

mais detalhada desse composto, subdividindo-o entre LCC técnico e natural devido à sua composição, uma vez que o LCC técnico possui maior porcentagem de cardanol e material polimérico, enquanto o LCC natural tem grande quantidade de ácido anacárdico e não apresenta material polimérico na sua composição. Mazzetto *et al.*¹ afirmam que o LCC natural é composto por ácido anacárdico, cardanol, cardol e 2-metilcardol.

Segundo Mazzetto *et al.*¹, o LCC representa cerca de 25% do peso da castanha, e é considerado um subproduto do caju, com aplicações na química fina, por ser uma das fontes mais ricas em lipídeos fenólicos não-isoprenoides de origem natural. No entanto, seu valor comercial é baixo, pois exige o desenvolvimento de tecnologias para separação dos componentes desejados a partir do LCC^{10,11}.

A redução das fontes de energias não renováveis, petróleo e carvão tem alavancado novas pesquisas por combustíveis renováveis. O biodiesel é um combustível não fóssil e renovável, podendo substituir, total ou parcialmente, o petróleo¹².

Segundo Lobo *et al.*¹³, o biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtido da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois (geralmente metanol e etanol) de cadeia curta.

Assim, o presente trabalho objetivou a adição do LCC natural em óleo bruto de soja, e a avaliação das alterações provocadas na acidez desse óleo em consequência da adição do LCC e do tempo de armazenamento da mistura, visando a redução na porcentagem de AGL (Ácido Graxo Livre), com foco na produção de biodiesel.

2 Material e Métodos

A matéria prima utilizada foi coletada na cidade de Palmas – TO. A coleta da castanha de caju foi realizada manualmente, a fim de evitar materiais danificados. O óleo bruto de soja foi cedido por uma empresa tocantinense produtora de biodiesel.

Foram utilizados no procedimento de extração: mesocarpos da castanha do caju, telas de ferro, fôrmas retangulares de aço inox, estufa de secagem, pipeta Pasteur e tubos de ensaio com tampa. Na análise de acidez foram utilizados: óleo de soja e LCC, bureta de 25 ml, erlenmeyer de 250 ml, solução éter-álcool neutra (2:1), solução de NaOH 0,1 M, fenolftaleína, pipeta de 25 ml, balança analítica, tubos de ensaio com tampa e suporte para bureta. Na análise da densidade, foram utilizados: picnômetro de 50 ml, óleo de soja e LCC, termômetro e balança analítica. Para o cálculo do rendimento, foi utilizado apenas os mesocarpos antes e depois da extração do LCC e balança analítica.

2.1 Extração

Dois dias após a coleta, as castanhas foram transportadas para o laboratório, onde foram lavadas com água e detergente neutro, higienizadas com cloro (50 ppm) e secas com papel toalha. As castanhas foram cortadas ao meio, na vertical, para retirada da amêndoa, possibilitando uma melhor extração do

LCC a partir do mesocarpo. Os mesocarpos foram pesados para obtenção do rendimento. Em seguida telas de ferro foram colcadas nas fôrmas e os mesocarpos foram dispostos nessas telas. Uma vez que a extração do LCC é feita em alta temperatura, as fôrmas foram levadas à estufa à 150 °C por cerca de 50 minutos, com monitoramento da extração a cada 10 minutos. Após a extração, os mesocarpos foram resfriados a temperatura ambiente para serem novamente pesados, realizando-se por meio de diferença de peso, o cálculo do rendimento do LCC (Líquido da Casca da Castanha de Caju). Após o cálculo, os mesocarpos foram descartados. O LCC foi retirado da fôrma em temperatura ambiente, com auxílio de uma pipeta Pasteur, e armazenado em tubos de ensaio com tampa.

2.2 Índice de acidez

Inicialmente, quatro tubos de ensaio com tampa foram selecionados para o preparo das misturas na seguinte proporção: tubo 01 com 100% óleo de soja e 0% óleo de castanha, tubo 02 com 98% óleo de soja e 2% óleo de castanha, tubo 03 com 97% óleo de soja e 3% óleo de castanha, e tubo 04 com 95% óleo de soja e 5% óleo de castanha, sendo 100% a quantidade de 50 ml. Em seguida, dois gramas de cada tubo foram transferidos para erlenmeyers de 250 ml, adicionou-se 25 ml da solução éter-álcool neutra (2:1) e 2 gotas de fenolftaleína adicionados em cada tubo. A titulação foi feita com solução de NaOH 0,1 M.

2.3 Densidade

As densidades dos óleos foram aferidas com o auxílio de um picnômetro de 50 ml à 25 °C, de acordo com as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz¹⁴. O picnômetro foi preenchido com a amostra e pesado. A determinação da densidade foi feita pela razão entre a massa da amostra e o volume do picnômetro.

2.4 Planejamento experimental

Foi seguido um planejamento fatorial completo duplo com três repetições. Os fatores avaliados foram: teor de LCC adicionado ao óleo de soja (0%, 2%, 3% e 5%) em função do tempo de armazenamento (0, 15, 30 e 60 dias).

Os dados obtidos foram tratados por análise de variância, através do teste de Tukey 1%, visando avaliar a influência significativa dos fatores na qualidade do óleo, com foco na produção de biodiesel.

3 Resultados e Discussão

As variáveis respostas do presente estudo foram o índice de acidez determinado segundo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz¹⁴, o rendimento da extração, e a análise da densidade.

Os resultados da análise de variância para acidez no tempo, em diferentes concentrações, são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Tabela de análise de variância

FV	GL	Pr > Fc
Concentração (ml de LCC)	3	0.0000
Tempo (dias)	3	0.0029
Erlenmeyer*Dias	9	0.2535
Erro	32	
Total corrigido	47	
CV (%)		9.06
Média geral		7.8310937
Erro padrão		0,204880869390876

Tabela 2: Teste de Tukey para acidez

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
1	5.814917	A1
2	7.355692	B1
3	8.103658	B1
4	10.050108	C1

Observou-se que as misturas contendo 0% e 5% de LCC, referentes aos tratamentos 1 e 4 respectivamente, diferiram dos demais a nível de significância de 1% pelo teste de Tukey. Isso pode ter ocorrido devido à pequena diferença de concentração entre os tratamentos 2 e 3 (2 e 3% de LCC), que é apenas de 1%. Ao comparar o tratamento 1 e 2, e 3 e 4, observa-se que a variação é de 2% de LCC, podendo-se observar a diferença a Tukey 1%.

Osawa *et al.*¹⁵ avaliaram a modificação da metodologia oficial de determinação de ácidos graxos livres, substituindo a titulação com indicadores por titulação com potenciômetro. Os autores encontraram uma porcentagem de AGL (que segundo Mota *et al.*¹⁶ são todos os ácidos graxos que não estão ligados a uma molécula de glicerol), inferior aos valores encontrados no presente trabalho (Tabela 3).

Tabela 3: Acidez dos óleos expressa em ácido oléico (%)

Concentração (%) X Tempo (dias)	0 dias	15 dias	30 dias	60 dias
0%	2,51	2,62	2,54	2,26
2%	3,35	3,12	2,72	3,37
3%	3,76	3,50	2,95	3,64
5%	4,43	4,41	3,95	4,37

Podemos observar que os valores de acidez encontrados (Tabelas 1 e 2) oscilaram, e que no tempo de 60 dias apenas a amostra contendo 2% de LCC não apresentou redução no valor de acidez. Tais variações podem ter ocorrido devido à pouca precisão do método titulométrico, visto que o ponto de viragem pode variar devido à cor escura do material analisado.

Como resultado da determinação da densidade do LCC, obteve-se o valor de 0,97003g/cm³ à 25 °C. O óleo de soja

bruto apresentou uma densidade inferior à apresentada pelo LCC, sendo de 0.9109 g/cm³. O LCC também apresenta densidade superior, se comparado à densidade do óleo de babaçu que é 0,9153 g/cm³ à 25 °C¹⁷. Feita a comparação entre as duas densidades, observou-se que há diferença entre elas, o que justifica a separação dos óleos. A diferença de densidade entre os óleos de soja e LCC impediu que a mistura se mantivesse homogênea durante o período de análise, havendo a decantação do LCC durante o período de 60 dias.

Brock *et al.*¹⁸ analisaram densidades de óleos de soja, algodão, milho, arroz, oliva e canola a 25 °C. Quando comparadas as densidades encontradas por Brock com a densidade do LCC do presente estudo na mesma temperatura, verificou-se que o LCC apresenta densidade muito superior aos demais (Tabela 4), comprovando assim o fato da não homogeneização com o óleo de soja.

Tabela 4: Densidade de alguns óleos *in natura* e do LCC a 25 °C

Tipos de Óleos - Densidade (g/cm ³)						
Soja	Algodão	Milho	Arroz	Oliva	Canola	LCC
0,883	0,875	0,875	0,877	0,879	0,878	0,970

Mazzetto *et al.*¹ estudaram as diferenças entre as duas formas de LCC: o técnico e o natural. Uma delas é a porcentagem de cardanol, que apresenta características antioxidantes. A não redução do índice de acidez da mistura de LCC + óleo bruto de soja nas diferentes concentrações pode ser devido à alta concentração de ácido anacárdico e baixa concentração de cardanol presente no LCC natural.

Foi encontrado um valor de rendimento de 35% de LCC do peso da castanha, sendo superior ao encontrado por Mazzetto *et al.*¹, que foi de aproximadamente 25%. Mesmo sendo de baixo valor agregado o LCC é de grande utilidade nas indústrias de química fina. Logo, o rendimento é de suma importância para a indústria de processamento da castanha, onde é realizada a venda do LCC e consequentemente o aumento do lucro para a empresa, visto que o LCC é produto de exportação¹. O parque industrial do agronegócio do caju no Brasil é capaz de processar até 45 mil toneladas de LCC por ano¹.

4 Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho, para os parâmetros índice de acidez, densidade, teor de LCC e suas respectivas análises indicam que não é possível a redução da acidez do óleo de soja por meio da adição do LCC natural, uma vez que a homogeneização entre as amostras não é efetiva devido à diferença significativa de densidade, ocorrendo decantação do LCC natural. Portanto, mais estudos sobre a adição do LCC purificado ao óleo de soja refinado, ou adição do LCC purificado ao óleo de soja transesterificado devem ser realizados.

Referências

1. Mazzetto SE, Lomonaco D, Mele G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Quim Nova* 2009; 32(3):732-41.
2. IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. 2012. [acesso em 17 de janeiro de 2013]. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201210.pdf
3. Bruce IE, Long A, Payne PB, Tyman JHP. Preparative HPLC separation of the unsaturated constituents of cardanol and cardol. *J Liquid Chromatog* 1990;13(10):2103-11.
4. Chaves MH, Citó AMGL, Lopes JAD, Costa DA, Oliveira CAA, Costa AF, Junior FEMB. Fenóis totais, atividade antioxidante e constituintes químicos de extratos de *Anacardium occidentale* L., *Anacardiaceae*. *Rev Bras Farmacol* 2010;20(1):106-12.
5. Wasserman D, Dawson C. Cashew nut shell liquid III. The Cardol component of Indian Cashew Nut Shell Liquid with reference to the Liquid's Vesicant activity. *J Am Chem Soc* 1948;3675-9.
6. Junior HSF. Desafios para a cajucultura no Brasil: o comportamento da oferta e da demanda da castanha de caju. *Econ Nordeste* 2006;37(4):550-71.
7. Moreira LFB, González G, Lucas EF. Estudo da interatividade entre macromoléculas asfálticas e compostos estabilizantes: LCC e Cardanol. *Polímeros Ciênc Tecnol* 1998;46-54.
8. Dantas MSG. Obtenção de antioxidante a partir de derivados do LCC. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2000.
9. Gedam PH, Sampathkumaran PS. ashew nut shell liquid: extraction, chemistry and applications. *Prog Org Coat* 1986;14:115-57.
10. Attanasi OA, Mele G, Filippone P, Mazzetto SE, Vasapollo G. Synthesis and characterization of novel cardanol based fulleropyrrolidines *ARKIVOC* 2009(8):69-84.
11. Atanasi AO, Bereta S, Favi G, Filippone P, Mele G, Moscatelli G, Saladino R. Tetrabromo hidrogenado Cardanol: agente de bromação eficientes e renováveis. *Org Lett* 2006;8(19):4291-3.
12. Gama PE, Gil RASS, Lachter ER. Produção de biodiesel através da transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catalise homogênea e heterogênea. *Quim Nova* 2010;33(9):1859-1862.
13. Lôbo IP, Ferreira SLC, Cruz RS. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim Nova* 2009;32(6):1596-1608.
14. Instituto Adolfo Lutz. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz; métodos físicos e químicos para análise de alimentos. São Paulo; 2005.
15. Osawa CC, Gonçalves LAG, Ragazzi S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. *Quim Nova* 2006;29(3):593-599.
16. Mota MMP, Zuniga ADG, Pinedo AA, Carreiro SC. Desacidificação do óleo de babaçu (*orbignya phalerata* mart.) pelo processo de extração líquido-líquido visando seu uso na produção de biodiesel. *Enciclopédia Biosfera* 2010;6(11). [acesso em 15 fev 2013]. Disponível em <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2010c/desacidificacao.pdf>.
17. Costa Neto PR, Rossi LFS, Zagonel GF, Ramos LP. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Quim Nova* 2000;23(4):531-7.
18. Brock J, Nogueira MR, Zakrzewski C, Corazza FC, Corazza ML, Oliveira JV. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. *Ciênc Tecnol Aliment* 2008;28(3):564-70.