

Aprovechamiento de Residuos del Procesado de Semilla de Marañón de origen salvadoreño.

E. H. Ramos, Departamento de Ingeniería de Procesos y Ciencias Ambientales, UCA.

Resumen— El principal desecho que se genera en el procesamiento de la semilla de marañón es la cáscara de dicha semilla. En éste trabajo se extrae el líquido de la cáscara de semilla de marañón (CNSL, por sus siglas en inglés) y de este último se obtiene el ácido anacárdico con un porcentaje de separación mayor del 90%, el cual se identifica y caracteriza por CCF, HPLC, IR y RMN. Además se realiza una revisión de las aplicaciones del CNSL y del ácido anacárdico en diferentes sectores industriales, con el propósito de mostrar un panorama sobre los posibles mercados y aplicaciones de estos productos dentro del entorno salvadoreño. Además, se realiza el análisis térmico y calorimétrico de la cáscara de semilla de marañón para de determinar su potencial en la generación de energía limpia y amigable con el medio ambiente.

Índice de términos—Ácido anacárdico, caracterización, cardanol, cardol, CNSL, identificación, separación.

INTRODUCCIÓN

EL marañón, *anacardium occidentale*, es conocido por muchos nombres en todo el mundo (en portugués *cajú*, francés *cajou*, inglés *cashew*, alemán *acajuban*, italiano *anacardio*, español marañón o *anacardo*, etc.). Pertenece a la familia *nacardiaceae* de las plantas que también incluyen al mango, al pistacho y a la hiedra venenosa. El árbol es originario de Brasil pero está diseminado en otras partes del planeta como Sudamérica, Centroamérica, México y las Indias Occidentales.

Al final del fruto del marañón (*cashewapple*) se encuentra la pepa del marañón (*cashewnut*) la cual está constituida por la semilla del marañón (*kernel*), la cáscara (*nutshell*) y una delgada piel (*testa skin*) que recubre la semilla y la separa de la cáscara externa. (Ver Fig. 1). Impregnando la cáscara se encuentra un líquido cáustico de color café oscuro, conocido como Líquido de la Cáscara de la Semilla del Marañón (LCSM) o por sus siglas en inglés CNSL (*CashewNut Shell Liquid*).

Este líquido presenta cualidades muy importantes y útiles a nivel industrial y de síntesis de una gran cantidad de productos [1].

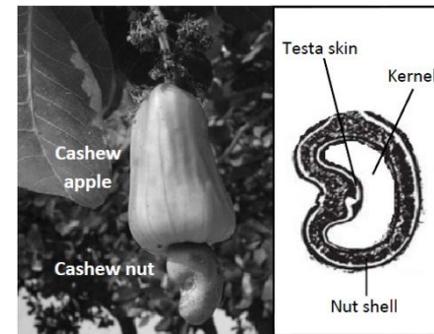


Fig. 16 Sección transversal del fruto del marañón [1].

A. *Tendencia mundial de la producción de semilla de marañón.*
Es importante analizar la tendencia de producción de semilla de marañón debido a que ésta se encuentra directamente relacionada con la generación de la cáscara de la semilla de

marañón. Se considera que la cantidad de cáscara que se genera como residuo en el proceso de producción de la semilla de marañón es de aproximadamente el 80% en peso de la pepa de marañón [2]. Por lo tanto, se puede relacionar fácilmente la cantidad producida de semilla de marañón con la cantidad de cáscara generada en el proceso.

Actualmente, los principales productores de semilla de marañón a nivel mundial son India, Brasil, Nigeria y Tanzania. A nivel mundial se observa que la producción de semilla de marañón supera ligeramente los 1.2 millones de toneladas (Ver Fig. 2) lo que implica una generación de 4.8 millones de cáscara de semilla de marañón, lo que representa un residuo agrícola con un alto potencial para su utilización en la obtención de nuevos productos con un valor agregado potencialmente alto.

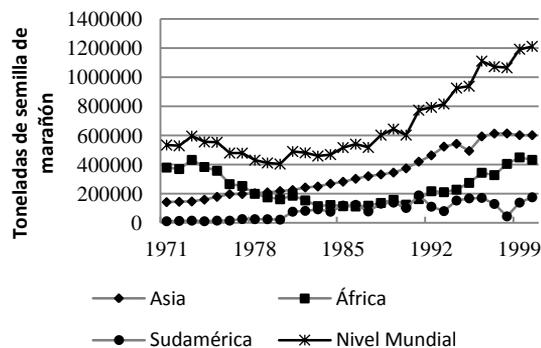


Fig. 17. Producción mundial de semilla de marañón 1971 – 2000 [1].

En el caso de El Salvador, la producción de semilla de marañón es relativamente pequeña si se compara con la producción del mayor productor de Sudamérica (Brasil). Sin embargo, se ha observado que la producción de este producto tiene una tendencia a crecer, como puede observarse en el Gráfico 2. En éste gráfico puede observarse que la producción de semilla de marañón para El Salvador, en el periodo de 1965–2000, es superior a otros países de la zona y muestra una tendencia al incremento. Para el año 2000 se observa una

producción de aproximadamente 4000 toneladas, lo cual implica una generación de aproximadamente 16000 toneladas de cáscara de semilla de marañón a nivel nacional.

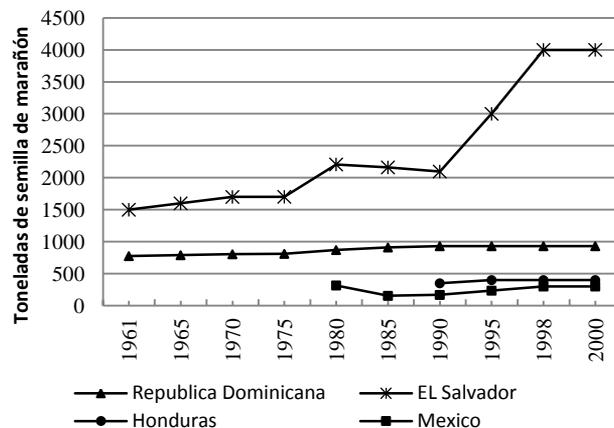


Fig. 18. Producción de semilla de marañón en El Salvador [1].

B. Usos de la cáscara de semilla de marañón

La cáscara de la semilla del marañón contiene el CNSL que se encuentra impregnando la estructura de forma de panal que se encuentra entre la testa y la superficie externa de la cáscara dura.

El CNSL es el principal producto que se puede obtener de la cáscara de semilla de marañón, éste constituye entre el 20 – 25 % en peso de la pepa de marañón[3].

El principal componente del CNSL es una mezcla de compuestos fenólicos con sustituyentes de cadena larga en posición *meta*. Estos compuestos son los responsables de la mayoría de las reacciones de los fenoles y pueden ser la base para producir un gran número de compuestos poliméricos de una amplia utilidad en aplicaciones industriales como guarniciones de frenos, superficies de recubrimiento, pinturas, barnices, etc. [4], esto los convierte en un posible sustituto del fenol en muchas aplicaciones industriales [5]. El uso del CNSL

en lugar de fenol es un buen ejemplo de conservación de una sustancia derivada sintéticamente y la utilización de un subproducto agrícola de bajo costo. En el contexto moderno, el CNSL ocupa una posición de gran importancia porque es considerado como un recurso renovable de origen vegetal [5] y constituye la principal fuente natural de fenoles de cadena insaturada [4].

El CNSL se encuentra como producto comercial en cantidades abundantes en muchas partes del mundo como India, Brasil, Bangladesh, Tanzania, Kenia, regiones del trópico y Asia [5]. Además, se han detectado importantes aplicaciones en el área de polímeros, farmacéutica y potenciales usos como agente terapéutico [5].

PARTE EXPERIMENTAL

A. Preparación de las Cáscaras de Semilla de Marañón

Se pesan 100 g de cáscaras secas de semilla de marañón provenientes de la Asociación de Productores Agroindustriales Orgánicos de El Salvador (APRAINORES). Estas cáscaras se muelen durante unos 5 minutos en un molinillo de café. Se obtienen partículas de un diámetro de 2 a 5 mm.

B. Extracción con Solvente

Se utiliza un equipo de extracción Soxhlet de 250 mL provisto de un matraz de 2000 mL. Como primer paso para la extracción y para garantizar que no se presente contaminación, se procede a realizar una extracción del cartucho de celulosa (35x160 mm, marca ALBEN) vacío con acetona (1200 mL) por espacio de 1 h. Con el cartucho de celulosa limpio y seco, se procede a la extracción del CNSL.

Se colocan 50 g de cáscara molturada dentro del cartucho de celulosa. Se llena nuevamente el matraz con acetona fresca (1200 mL) y se procede a la extracción por espacio de 1 h. Los líquidos contenidos en el matraz y en el interior del Soxhlet se combinan para formar un solo extracto. Se rotavapora a sequedad, obteniéndose 20.95 g de CNSL.

Se coloca una nueva carga de acetona fresca (1200 mL) en el matraz y se realiza una segunda extracción sobre la misma carga de cáscara. Esta segunda extracción se prolonga por espacio de 4 h. El extracto se rotavapora a sequedad. Se obtienen 0.71 g de CNSL.

Los dos extractos obtenidos se juntan una vez verificada su similitud por cromatografía de capa fina. La presencia del ácido anacárdico, cardanol y cardol se confirma por CCF y HPLC. La cáscara extraída del cartucho de celulosa (CE o cáscara sin CNSL) se guarda para su uso posterior en análisis térmico y calorimétrico.

C. Separación de los Componentes Mayoritarios del CNSL

1) *Preparación del Anacardato de Calcio*¹: Se disuelven 5 g de CSNL en 30 mL de una mezcla de metanol y agua al 95:5 en volumen, se agregan 2.5 g de hidróxido de calcio en porciones pequeñas y con agitación magnética. La mezcla se calienta a 50°C con agitación continua por un periodo de 3 h. La solución sobrenadante se analiza por CCF hasta que no se detecta ácido anacárdico. Una vez completada la reacción, la sal precipitada de anacardato de calcio se filtra y se lava con 10 mL de metanol. El sólido obtenido se seca a vacío a 45 – 50°C hasta peso constante. Se obtienen 5.44 g de sólido. EL filtrado se preserva para la posterior separación del cardol y del cardanol [41].

2) *Separación del Ácido Anacárdico del Anacardato de Calcio*: 5.44 g de anacardato de calcio se suspenden en 22 mL de agua destilada. Se adicionan 5.6 mL (el doble del valor propuesto por Paramishivappa *et al.*, 2001) de ácido clorhídrico concentrado (aprox. 11 M). Se agita la suspensión por espacio de 1 h. La solución resultante se extrae con dos fracciones de 10 mL cada una de acetato de etilo. Las fases orgánicas se juntan, lavan con agua y secan sobre sulfato desodio anhidro. Se rotavapora hasta peso constante. Se obtienen 2.82 g de ácido anacárdico, cuya identidad se confirma por CCF y HPLC.

¹Según el método propuesto por Paramishivappa *et al.* (2001).

3) *Separación del Cardol y Cardanol*: La solución metanólica obtenida se rotavapora hasta un volumen aproximado de 10 mL. Se agregan 10 mL de amoniaco al 25% y la solución resultante se agita por 15 min. La solución se extrae con tres fracciones de 10 mL cada una de una mezcla de hexano/acetato de etilo al 98:2 en volumen. Las fases orgánicas se juntan y se lavan con 10 mL de NaOH al 2.5%, seguida de 5 mL de ácido clorhídrico al 5% y por último 5 mL de agua destilada. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se rotavapora hasta peso constante. Se obtienen 0.31 g de cardanol. La solución de metanol y amoniaco se extrae con 10 mL de una mezcla de acetato de etilo/hexano al 80:20 en volumen. La fase orgánica se lava con 5 mL de ácido clorhídrico al 5%, seguida de 5 mL de agua destilada. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se rotavapora hasta peso constante. Se obtienen 1.26 g de cardol. La identidad del cardanol y del cardol se confirma por CCF y HPLC.

D. Cromatografía de Capa Fina (CCF)

Se utiliza placas cromatográficas (marca Macherey-Nagel) con base plástica y fase estacionaria de gel de sílice. Se prueban diferentes mezclas de solventes orgánicos hasta obtener una separación adecuada. Las manchas se observan con luz ultravioleta a una longitud de onda de 260 nm y las placas se revelan con vainillina, verde de bromocresol y ácido sulfúrico atomizado. Los solventes orgánicos utilizados y sus proporciones se muestran en la tabla I:

TABLA I
SOLVENTES UTILIZADOS EN LA CROMATOGRFÍA DE CAPA FINA (CCF).

Solvente	Proporción	Solvente	Proporción
Hexano	100	Acetato de etilo/Hexano	50/50
Acetona/Hexano	50/50	Hexano/Acetato de etilo	70/30
Acetona/Hexano	70/30	Hexano/Acetato de etilo	90/10
Acetato de etilo/Metanol	80/20	Hexano/Acetato de etilo/Ácido acético	90/10/1

La mezcla que proporciona mejores resultados es la hexano/acetato de etilo 90/10 en volumen. La incorporación de un 1% de ácido acético permite una mejor separación del ácido anacárdico.

E. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)

Los cromatogramas se obtienen con un equipo Agilent Technologies 1200 con detector *Diode Array*. La separación utiliza una columna C-18 en fase reversa (Novo-Pak® C18, 4µm de granulación, 3.9 x 150 mm) y como fase móvil acetoneitrilo/agua/ácido acético al 80:20:1 en volumen, con un flujo de elución de 1.8 mL/min (Paramishivappa *et al.*, 2001).

También se trabaja con una fase móvil de acetoneitrilo/agua/ácido acético al 70:30:1 en volumen y el mismo flujo de elución. Se inyectan 20 µL de muestra.

Preparación de las muestras: 1. Para un ensayo preliminar y el ajuste de condiciones de operación, se prepara una primera solución de CNSL en acetoneitrilo al 1% (peso/volumen). Se obtienen diluciones de esta primera solución al 5:50, 5:500 y 5:5000. Se analizan con una fase móvil de acetoneitrilo/agua/ácido acético al 80:20:1 en volumen y un caudal de 1.8 mL/min. 2. Las muestras de CNSL se preparan en acetoneitrilo al 0.1% (peso/volumen) y se analizan con una fase móvil de acetoneitrilo/agua/ácido acético al 70:30:1 en volumen y un caudal de 1.8 mL/min. 3. Las soluciones de ácido anacárdico, cardanol y cardol en acetoneitrilo se preparan al 0.1% (peso/volumen) y se analizan con una fase móvil de acetoneitrilo/agua/ácido acético al 70:30:1 en volumen y un caudal de 1.8 mL/min.

F. Termogravimetría

Los registros se obtienen en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, usando un crisol de estándar de alúmina de 70 µL (ME-00024123). Se trabaja con atmósfera de aire y de nitrógeno, a 50 mL/min en un intervalo de temperaturas de 30

a1000°C y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El análisis de los registros se desarrolla con el programa STARE SW 9.30.

G. Calorimetría de combustión

El Poder Calorífico Superior (PCS) y el Poder Calorífico Inferior (PCI) se determinan en un equipo IKA C5001. Se utiliza como facilitador de combustión Parafina olio viscosa (Sigma – Aldrich).

La cáscara de semilla de marañón proviene de la cooperativa APRAINORES de El Salvador. Como preparación preliminar, se reduce el tamaño de las cáscaras con un molinillo de café hasta un tamaño de 2 a5 mm. Se prepara una primera muestra de 0.5135 g de cáscara sin extraer (que contiene CNSL) con 0.5135 g de facilitador de combustión. Una segunda muestra se prepara con 0.4968 g de cáscara de semilla de marañón extraída (que no contiene CNSL) con 0.5063 g de facilitador de combustión.

Además, se efectuó la corrección ácida de los resultados del PCS. Para obtener el PCI se realizó el análisis elemental de las muestras, para obtener el porcentaje de Hidrógeno.

H. Análisis espectroscópico

El espectro 1H-NMR se obtiene en un espectrómetro NMR de la marca Varian de 400 MHz. Los desplazamientos químicos se dan en partes por millón (escala- δ) usando tetrametilsilano (TMS) como patrón interno y empleando d6-acetona como disolvente para las muestras. Las condiciones de registro son: anchura espectral -2 a +14 ppm, ángulo de pulso 45°, tiempo de espera 1 s y número de acumulaciones 64.

I. Espectroscopia IR

El espectro infrarrojo (IR) se obtiene en un instrumento FT-IR ThermoScientificNicolet iS10. Los números de onda (ν) se dan en cm^{-1} . Los espectros fueron registrados en pastilla de KBr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)

El CNSL es un subproducto de la industria del marañón. Se obtiene por extracción en aceite caliente (hot-oilbath, por disolventes o por extrusión mecánica a partir de las cáscaras de la semilla de marañón. Se estima que la pepa completa de marañón CNSL tiene una proporción de aproximadamente un 15-20% en peso de CNSL en África y un 25-30% en peso en India [6]. Otro trabajo realizado por [7] reporta que el CNSL constituye el 40% en peso de la cáscara de la semilla de marañón. Por lo tanto, los valores del contenido de CNSL, varían con la especie de marañón y con la zona geográfica de su cultivo. Los mercados más grandes para el CNSL son los Estados Unidos, el Reino Unido, Japón y Corea del Sur. El suministro total mundial de CNSL está estimado en aproximadamente 45000 t con un precio promedio de aproximadamente US\$ 300/t [8].

1) *Composición del CNSL*: El principal constituyente del CNSL natural es el ácido anacárdico. Los otros constituyentes son cardol y cardanol, con cantidades variables de 2-metilcardol [9]. La estructura química de los tres compuestos mayoritarios del CNSL se muestra en la Fig. 4. El tratamiento térmico que puede involucrar el proceso de extracción hace que el ácido anacárdico descarboxile a cardanol, que posteriormente se convierte en el mayor constituyente del CNSL técnico [9]. Cada uno de los componentes del CNSL es una mezcla de cuatro constituyentes que difieren en las insaturaciones de la cadena lateral, es decir, saturada, monoeno, dieno o trieno.

En base al modo de extracción, el CNSL se puede clasificar en dos tipos: el CNSL extraído por solvente (natural) y el CNSL técnico. El tipo de CNSL extraído con solvente contiene ácido anacárdico (60–65%), cardol (15–20%), cardanol (10%) y trazas de 2-metilcardol. El CNSL técnico se obtiene por tostado de la cáscara y contiene principalmente cardanol (60–65%), cardol (15–20%), materiales poliméricos (10%) y trazas de 2-metilcardol [4].

Otros autores [10] estudiaron el efecto de la temperatura sobre el proceso de descarboxilación y la actividad antibacteriana (*Streptococcus mutans*) del ácido anacárdico. Estos autores encontraron que el CNSL no muestra cambios apreciables cuando se calienta hasta 90°C. Sin embargo, por encima de esta temperatura se hace evidente la descarboxilación del ácido (Ver Fig. 5). Los autores indican que a partir de los 125°C y hasta los 150°C, la descarboxilación es rápida y, al llegar a 200°C, prácticamente completa. En las muestras calentadas a temperaturas superiores a los 92°C, se observa la desaparición de la fracción correspondiente al ácido anacárdico y un incremento en la concentración del cardanol y la aparición de productos de deterioro por efecto del calentamiento.

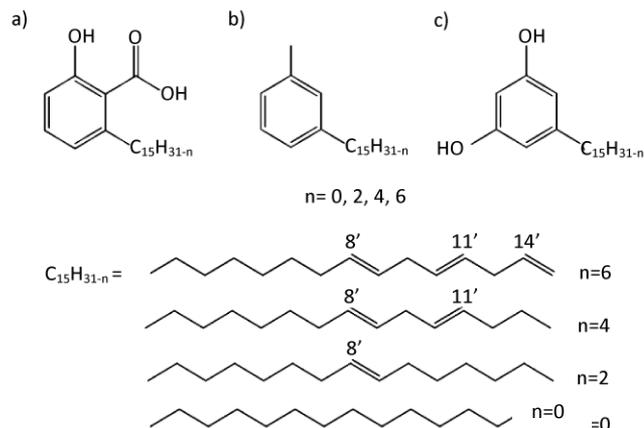


Fig. 19 Estructura del a) ácido anacárdico, b) cardanol y c) cardol.

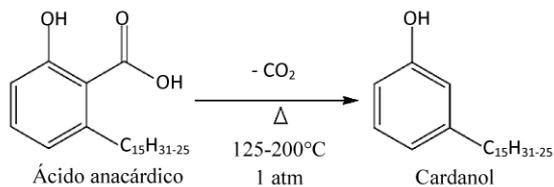


Fig. 20 Proceso de descarboxilación del ácido anacárdico.

A continuación se muestra la composición del CNSL (natural y técnico) y la composición de cada uno de los compuestos fenólicos del CNSL por cromatografía de gases [11]. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla II y en la tabla III. Se observa una diferencia en el contenido de ácido anacárdico y de materiales poliméricos. Esta diferencia se explica debido al proceso industrial empleado en Brasil para la producción de la semilla de marañón, el cual incluye la reacción de descarboxilación durante el proceso industrial.

2) *Aplicaciones del CNSL*: EL CNSL extraído de la cáscara de la semilla de marañón se comercializa en forma cruda o destilada principalmente en la industria automovilística y la industria de recubrimientos y pinturas [12].

TABLA II
COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CNSL NATURAL Y TÉCNICO [11].

Componentes fenólicos ¹	CNSL natural (%)	CNSL técnico (%)
Ácido anacárdico	71.70 - 82	1.09 - 1.75
Cardanol	1.60 - 9.20	67.82 - 94.60
Cardol	13.80 - 20.10	3.80 - 18.86
2-Metilcardol	1.65 - 3.90	1.20 - 4.10
Componentes minoritarios	2.2	3.05 - 3.98
Material polimérico	---	0.34 - 21.63

¹ Los porcentajes describen los límites superior e inferior empleando diferentes técnicas analíticas.

TABLA III
COMPOSICIÓN DE LOS COMPONENTES FENÓLICOS DEL CNSL NATURAL, CON RELACIÓN AL NÚMERO DE INSATURACIONES [11].

Constituyente	Ácido anacárdico (%)	Cardanol (%)	Cardol (%)
Saturado	2.2 - 3.2	3.9 - 4.4	0.2 - 2.7
Monoeno (8')	25.0 - 33.3	21.6 - 32.2	8.4 - 15.2
Dieno (8', 11')	17.8 - 32.1	15.4 - 18.2	24.2 - 28.9
Trieno (8', 11', 14')	36.3 - 50.4	45.2 - 59.0	36.5 - 67.2

Lacas desarrolladas para el aislamiento y revestimiento protector y decorativo de muebles, edificaciones, automóviles, etc. [13]. Se puede fabricar insecticidas y compuestos para proteger las cubiertas de los libros, maderas talladas y artículos varios [13].

Otros autores proponen elaborar polímeros especiales y de alta eficiencia, como materiales retardantes de llamas y resinas epoxi como estabilizante en el PVC. [14]. También se ha observado que al adicionar CNSL a las resinas fenólicas para moldeo, se mejora la resistencia térmica [3].

En la industria de laminado se utiliza para reducir la fragilidad y mejorar la flexibilidad de los laminados. Han sido desarrollados adhesivos para concreto, madera y *plywood* [13]. Productos poliméricos de alta dureza se pueden generar al adicionar al CNSL óxidos de Cu, Ba, Zn, etc. [13]. En el trabajo de [15] se propone su uso como un potente antioxidante natural, en productos derivados del petróleo [16] y como inhibidor de goma en la gasolina de cracking, debido a su alta solubilidad en el petróleo y sus derivados, así como por su extrema insolubilidad en agua [16].

3) *Aplicaciones del Ácido Anacárdico*: El ácido anacárdico tiene aplicaciones como aislante en la industria de bobinados para motores y conductores eléctricos. Para la formulación de barnices y recubrimientos de barcos, con efecto contra los moluscos y como una alternativa a los anticorrosivos tradicionales que actualmente están siendo prohibidos por ser muy tóxicos [17].

El ácido anacárdico muestra actividad antibacteriana contra los microorganismos de la cavidad bucal: *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus*, *Candida utilis* y *Candida albicans*, pero la mayor actividad inhibitoria se produjo en las bacterias Gram positivas *Streptococcus mutans*, que se considera predominantes en la caries dental [18], [19], [20]. Compuestos derivados del ácido anacárdico sintetizados a partir ácido anacárdico muestran una actividad antibacteriana

contra bacterias Gram positivas y negativas comparable a la de la ampicilina [21], [25].

Se ha sintetizado un análogo del sildefanilo para el tratamiento de la disfunción eréctil [22]. El ácido ancárdico secretado por tricomas glandulares del geranio zonal (*Pelargonium*; familia *Geraniaceae*) proporciona resistencia contra ciertas plagas (áfidos y ácaros) [23]. Los constituyentes del CNSL pueden funcionar como antioxidantes y como larvicidas contra el *Aedes aegypti*. Lo que constituye una oportunidad, para la agroindustria del marañón en Brasil, de aumentar el valor de este subproducto mediante el desarrollo de larvicidas verdes y de bajo costo para ser usados en el control del dengue [24], [26]. Otros autores proponen el uso del ácido anacárdico como un preservante potencial en los productos de tomate [27].

B. Extracción de CNSL con Solvente: La cantidad total de CNSL obtenida es de 21.66 g, lo que representa un 43.32 % de la muestra extraída. Dos Santos y Magalhaes (1999) reportan un 31 % de CNSL en la cáscara de la semilla de marañón (*Ceará*, Brasil) [28]. Según Senthilet. Al. (2009), el porcentaje de CNSL (India) es de 30 – 35 % [29] y Gaitán *et al.* (2003) reportan que en la variedad criollo llanero (Colombia) un contenido de CNSL del 38.2 % en peso de la cáscara [10].

C. Identificación de los Componentes Mayoritarios del CNSL

De forma preliminar, se determina la composición del CNSL por medio de la cromatografía de capa fina (CCF) sobre gel de sílice, utilizando una mezcla de hexano/acetato de etilo/ácido acético (90:10:1 en volumen) como eluyente. Se observan tres manchas, a $Rf_1 = 0.12$, $Rf_2 = 0.68$ y $Rf_3 = 0.74$. De acuerdo con la bibliografía [30] y con los ensayos realizados, estas fracciones se identifican como cardol, cardanol y ácido anacárdico, respectivamente. Debido a que los Rf del cardanol y del ácido anacárdico son muy parecidos, se procede a revelar las placas con verde de bromocresol. Este reactivo vira a amarillo ante la presencia de ácidos, lo cual permite confirmar que la fracción a Rf_3 es la que corresponde al ácido anacárdico.

La cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC, por sus siglas en inglés) de una muestra al 1% de CNSL en acetonitrilo realizada con una columna C-18 y una mezcla de acetonitrilo/agua/ácido acético (70:30:1 en volumen) como fase móvil y con detector UV a 280 nm proporciona el cromatograma de la Fig. 4. Los valores numéricos sobre la Fig. 4 representan los componentes mayoritarios del CNSL y se identifican por comparación con el cromatograma presentado en el trabajo de Shoba *et. al.* (1991): los números 1-3 representan el ácido anacárdico, 5-7 representan las especies del cardol y 9-11 las especies del cardanol [31].

Integrando los picos del cromatograma de la Fig. 6 y considerando un factor de respuesta similar para todos los componentes del CNSL [31], se puede estimar la composición de la muestra de CNSL analizada: El componente que se encuentra en mayor proporción es el ácido anacárdico (62.1%), el segundo componente en importancia es el cardol (26.7%) y el componente en menor proporción es el cardanol (6.9%). Estos valores tienen muy buena correspondencia con valores reportados en la literatura [5]. Como puede observarse en todos los casos, la especie que corresponde a los tres dobles enlaces es la primera en salir de la columna cromatográfica, seguida por las especies dieno y finalmente las especies monoeno. Las especies saturadas no fueron detectadas. Los tiempos de retención de las especies monoeno, dieno y trieno de cada uno de los componentes se pueden obtener de la clave numérica de la Fig. 6: ácido anacárdico (1, 2 y 3), cardol (5, 6 y 7) y cardanol (9, 10 y 11).

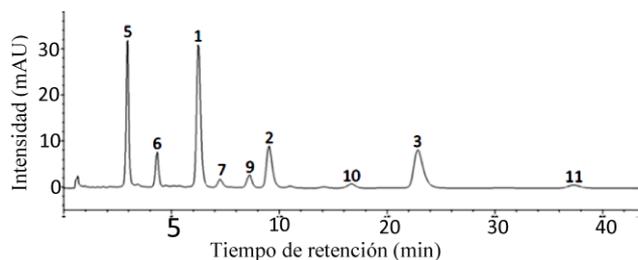


Fig. 21. Cromatograma de la solución 5:50 con fase móvil 70:30:1 de acetonitrilo/agua/ácido acético.

D. Separación de los componentes mayoritarios de CNSL

1) *Separación del Ácido Anacárdico:* Según el procedimiento descrito en la parte experimental, se logra la separación de una masa de 2.82 g de ácido anacárdico, lo que implica un valor de recuperación final de 91% con respecto al valor de calculado de los resultados de HPLC (3.10 g). El porcentaje de recuperación obtenido en este trabajo es bastante próximo al 95% reportado en la literatura [32]. La muestra de ácido anacárdico obtenida a partir de la sal cálcica se disuelve en acetonitrilo y se analiza por HPLC con el método descrito anteriormente. El cromatograma obtenido se presenta en la Fig. 7. Los tres picos del cromatograma de la Fig. 7 corresponden a la especie trieno (6.2 min), dieno (9.5 min) y monoeno (16.4 min) del ácido anacárdico. El porcentaje de área es de 97.3%, lo que demuestra la efectividad del método en la separación.

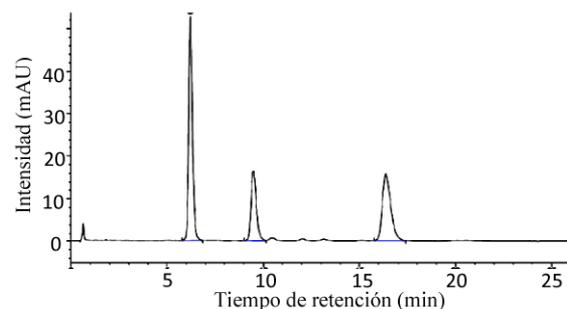


Fig. 22. Cromatograma del ácido anacárdico obtenido por precipitación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Diferentes empresas comercializan el ácido anacárdico para aplicaciones de investigación farmacéutica. El costo se encuentra en el intervalo de 6.3€/mg a 20.8€/mg, según la procedencia o pureza mínima [35], [36], [37], [38], [39], [40]. Sin embargo, todas las empresas consultadas lo comercializan en presentaciones de “mg” y ninguna de ellas lo produce en cantidades industrial.

2) *Separación del Cardanol y del Cardol:* La solución metanólica separada de la torta de anacardato de calcio se

utiliza en la separación del cardol y del cardanol. La presencia de estos compuestos se verifica por CCF y se cuantifica por HPLC.

A partir de las muestras de cardol y cardanol, se preparan las soluciones respectivas en acetonitrilo. Los cromatogramas para el cardanol y el cardol se muestran en la Fig. 8 y Fig. 9, respectivamente.

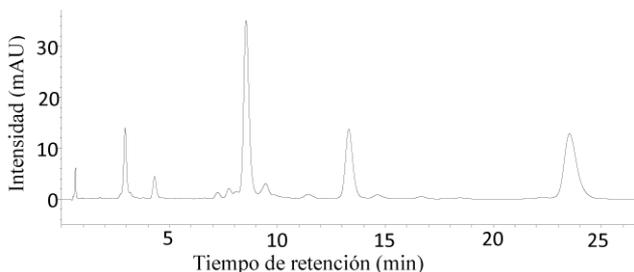


Fig. 23. Cromatograma del cardanol.

La Fig. 8 muestra que el contenido de cardanol por HPLC es del 77.3% y se observa una impureza de cardol de aproximadamente el 10.6% y una impureza de ácido del 3.8%. El cromatograma de la Fig. 9 muestra que la separación es mejor y se encuentran presentes únicamente restos del cardanol (15.4%) y se obtiene un 84.6% de cardol. No se observan restos del ácido anacárdico.

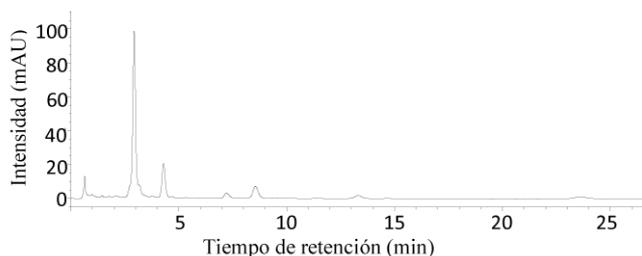


Fig. 24. Cromatograma integrado del cardol.

E. Análisis Térmico y Calorimétrico

1) *Análisis térmico de la cáscara de semilla de marañón:* Una primera muestra (29.509 mg) se analiza por termogravimetría con un barrido de 30 a 1000°C a 10.00°C/min en atmósfera de N₂. La degradación de la muestra ocurre en cinco etapas, como se muestra en la Fig. 10.

En el inicio de la curva (de 44.3°C a 163.5°C) hay una pérdida de masa del 6.1% que corresponde a la humedad, a trazas de solvente y, probablemente, al inicio del proceso de descarboxilación del ácido anacárdico. La segunda pérdida de masa (entre 163.5°C y 216.4°C) es del 4.5% y posiblemente corresponda a dicho proceso de descarboxilación, a procesos de polimerización o a ambos. La tercera pérdida de masa (216.39 a 335.29°C) es del 46.21%, la cuarta (335.29°C a 390.18°C), del 11.8% y la quinta (390.18°C a 994.83°C), del 13.58%, corresponden a volatilización, descomposición y coquización de la materia orgánica. Quedando un residuo de 5.28 mg de material carbonáceo (carbón fijo).

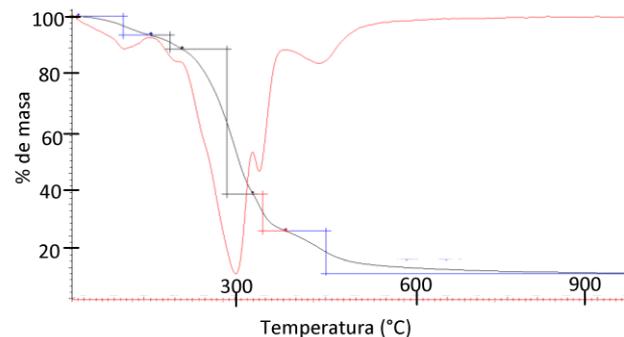


Fig. 25 TGA de la cáscara de la semilla de marañón en atmósfera de Nitrógeno.

El residuo carbonáceo del experimento anterior se trata nuevamente de 30 a 1000°C a 10 °C/min en atmósfera de aire. El registro obtenido muestra que la primera pérdida de masa de la curva (36.91°C a 232.71°C) corresponde a la humedad que ha absorbido la muestra del ambiente y es del 3.8 %. La

segunda (232.71°C a 442.26°C) pérdida y la tercera (442.26°C a 988.87°C) son del 17.19% y del 69.79%, respectivamente. Finalmente, como residuo quedan 0.509 mg (9.3%) correspondientes a las cenizas minerales. Estos resultados indican que la cantidad de cenizas en la muestra original es del 1.72%, valor que coincide bastante bien con los reportados en la literatura [33].

2) *Determinación del PCS y PCI de la Cáscara de Semilla de Marañón*: Para la determinación del poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), se preparan dos muestras de cáscara de semilla de marañón según el procedimiento descrito en la parte experimental, la primera (CSE) de cáscara de semilla de marañón sin extraer, que contiene CNSL, y la segunda (CE) de cáscara de semilla de marañón extraída, que no contiene CNSL. Para la biomasa, generalmente se considera un contenido en azufre inferior al 0,1% y en nitrógeno menor del 1 %, por lo que estos valores (y el contenido de hidrógeno) son obtenidos por análisis elemental y titulación con NaOH. Sin embargo, la correcta determinación de estas cantidades permite obtener valores de corrección más precisos [34]. Los valores obtenidos en este trabajo del PCS para la CSE y CE son de 21100 J/kg y 16100 J/kg, respectivamente. Además, en este trabajo se obtiene un PCI de 19600 J/kg para la CSE y 14900 J/kg para la CE.

F. Espectroscopia IR y 1H-NMR

En este trabajo la estructura del ácido anacárdico se caracteriza a través del espectro $^1\text{H-NMR}$. En espectro muestra que en el intervalo de 10 a 12.5 ppm se observa una única señal ancha de los protones correspondientes al grupo ácido y al grupo hidroxilo. A 7.34 ppm aparece en forma de triplete del protón en posición "c" del anillo aromático y a 6.79 ppm aparecen los dos protones en posiciones "b" y "d" del anillo aromático en forma de doblete (Ver Fig. 12). A 5.8 ppm aparece el protón del CH^f y a 4.98 ppm los protones del CH_2^g , todos ellos del vinilo terminal de la especie que lo contiene. Aproximadamente a 5.35 ppm aparecen los protones unidos a

los carbonos de los dobles enlaces internos de la cadena lateral.

En el intervalo de 3 a 2.8 ppm aparecen los protones de los metilenos entre los dobles enlaces y los protones de los metilenos bencílicos y, entre 1.29 y 1.63 ppm, se encuentran los metilenos alejados de los dobles enlaces. Finalmente, de 0.86 a 0.91 ppm se encuentran los protones de los grupos metilo.

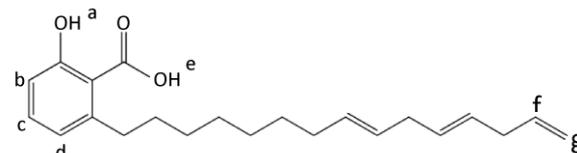


Fig. 26 Estructura molecular del ácido anacárdico.

G. Espectro IR

En el espectro infrarrojo del ácido anacárdico se observa la tensión del enlace O-H como una banda ancha en la región entre 2200 y 3400 cm^{-1} , la tensión H-Csp² a 3010 cm^{-1} , la tensión de los enlaces H-Csp³ a 2926 y a 2854 cm^{-1} . Además, se observa la tensión del doble enlace C=O y C=C a 1647 cm^{-1} y la tensión del doble enlace C=C del anillo aromático a 1608.35 cm^{-1} , y a 1448 cm^{-1} las flexiones de CH₂. Además, la tensión carbonílica que generalmente se observa a 1700 cm^{-1} se encuentra más baja (aprox. a 1646 cm^{-1}) debido al puente intramolecular fuerte entre el grupo carboxilo y el hidroxilo. Las flexiones CH de los vinilos terminales se observan a 911 y 995 cm^{-1} .

CONCLUSIONES

La extracción con acetona de la cáscara de semilla de marañón procedente de El Salvador permite la obtención de aproximadamente un 40% en peso de CNSL. El periodo de extracción puede reducirse de cinco horas a una hora con una disminución de 3% en la cantidad de CSNL recuperada. El análisis del CNSL por HPLC muestra que la composición es

62.1% de ácido anacárdico, 26.7% de cardol y 6.9% de cardanol. En todos los componentes, la especie con triple insaturación en la cadena lateral es la más abundante. El proceso de obtención de semilla de marañón de APRAINORES no produce una intensa descarboxilación del ácido anacárdico, lo que permite obtener un porcentaje relativamente alto de este componente.

La separación del ácido anacárdico por la formación de su sal cálcica, permite una separación efectiva de este componente con respecto al cardol y al cardanol. La eficiencia de separación obtenida por HPLC es del 97% con respecto a los otros dos componentes. Se verificó que el aumento de la cantidad de agua en la solución metanólica afecta de forma negativa la eficiencia de separación del ácido. La eficiencia de separación obtenida por HPLC para el cardanol y cardoles de 77% y 84.6%, respectivamente. Debido a la complejidad del método y alto consumo de energía y agentes químicos, éste no es fácilmente escalable a la industria salvadoreña de la semilla de marañón.

La cáscara que se genera como subproducto en el proceso de producción de la semilla de marañón representa una fuente potencial de energía para este sector de la industria salvadoreña, ésta puede ser utilizada para generar energía térmica o eléctrica por medio de la gasificación o la combustión directa. La extracción del CNSL y posterior separación del ácido anacárdico representa una oportunidad para diversificación de los productos obtenidos en este sector de la industria y una alternativa para la generación y consumo de energía proveniente de fuentes renovables, como la biomasa.

REFERENCIAS

- [1] Azam-Ali, S. H.; Judge, E. C., Small-scale cashew nut processing, 2001, FAO. Recurso disponible: <http://www.fao.org/ag/ags/agsi/Cashew/Cashew.htm>.
- [2] Cortez, C.; Hernández, L.; Monge, J., 2009, Diseño de una propuesta para incrementar la productividad de la planta procesadora de semilla de marañón orgánico de la Asociación de Productores Agroindustriales

- Orgánicos de El Salvador (APRAINORES), Trabajo de grado (Ingeniería Industrial), Facultad de ingeniería y arquitectura, Universidad Francisco Gavidia (UFG). Recurso disponible en: <http://biblioweb.ufg.edu.sv/virtual/index.cgi?idregistro=10662&tipologia=1&vista=C&busqueda=COMERCIO>
- [3] Lubi, M. C.; Thachil, E. T., Cashew nut shell liquid (CNSL) – a versatile monomer for polymersynthesis, *Design Monomers and Polymers*, Vol. 3(2), pp. 123 – 153, 2000.
- [4] Phani, P.; Paramashivappa R., Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (Anacardium occidentale L.) Nut Shell Liquid, *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol. 50, pp. 4705 – 4708, 2002.
- [5] Manjula, S.; Sudha, J.; Bera, S.; Pillai C., Polymeric resin from renewable resources: Studio polymerization of the phenolic component of coconut shell tar, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 30(4), pp. 1767-1771, 1985.
- [6] Das, P.; Ganesh, A., Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell-A near fuel, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 25, pp. 113 – 117, 2003.
- [7] Patel, R.; Bandyopadhyay, S.; Ganesh, A., Extraction of cardanol and phenol from bio- oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction, *Energy*, Vol. 36 (3), pp. 1535 – 1542, 2011.
- [8] Ducan, I., Una Revisión de la Producción, Procesamiento y Mercadeo del Marañón en Honduras, *Proyecto de Políticas Económicas y Productividad (PEP)*, 2000, p. 30. Recurso disponible en: http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/PNACW984.pdf.
- [9] Bisanda, E.; ANSELL, M., Properties of sisal-CNSL composites, *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 1690 -1700, 1992.
- [10] Gaitán, S.; Rico, Y.; Medina, R., Efecto de la temperatura de industrialización de la nuez demarañón en la actividad antibacteriana en Streptococcus mutans del líquido de la cáscara (LCNM), *Revista Colombiana de Química*, Vol. 32 (2), pp. 103 – 112, 2003.
- [11] Mazzetto, S.; Lomanaco, D.; Mele, G., Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial, *Quim. Nova*, Vol. 32 (3), pp. 732–741, 2009. Recurso disponible en: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a17v32n3.pdf>
- [12] Caballero, G.; Jaén, J., Aceite de la Cáscara de la Nuez del Marañón (CNSL) en la Formulaciónde Pinturas Anticorrosivas, XIII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología, 2010. Recurso disponible en: www.apanac.org.pa.
- [13] Anacardium.info, CashewNut Shell Liquid, (s. f.), Consultada el 23/04/2012, Recurso disponible en: http://anacardium.info/IMG/pdf/cashew_nut_shell_liquid.pdf.
- [14] Athawale, V.; Shetty, N., Polymeric blends from renewable resources – A review (Cashew NutShell Liquid), *Paintindia (Renewable resources)*, Vol. 59 (2), pp. 75 – 106, 2009.
- [15] Costa, M.; Morais, S.; Magalhaes, D., Antioxidant, larvicidal and antiacetylcholinesteraseactivities of cashew nut shell liquid constituents, *Acta Tropica*, Vol. 117, pp. 165–170, 2011.
- [16] Michelle, G., Obtención de antioxidantes a partir de derivados del LCC, 2000. Recurso disponible en: http://btdt.bczm.ufm.br/tesedistribuido/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1323

- [17] Fernández, J., Innova: pepitas contra la corrosión, Prensa.com, 2007. Recurso disponible en: <http://mensual.prensa.com/mensual/contenido/2007/12/01/hoy/vivir/1190977.html>.(14/04/2012)
- [18] Lima, C.; Pastore, G.; Lima, E., Estudo da atividade antimicrobiana dos ácidos anacárdicos do óleo da casca da castanha de caju (CNSL) dos clones de cajueiro-anão-precoce CCP-76 e CCP-09 em cinco estágios de maturação sobre microrganismos da cavidade bucal, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 2000, 20(3), Recurso disponible en: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612000000300013&lng=en&nrm=iso.
- [19] Green, I.; Tocoli, F.; Lee, S., Design and evaluation of anacardic acid derivatives as anticavity agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 43, pp. 1315-1320, 2008.
- [20] Rivero-Cruz, B.; Esturau, N.; Sanchez-Nieto, S., Isolation of the new anacardic acid 6-[16'-Znonadecenyl]-salicylic acid and evaluation of its antimicrobial activity against *Streptococcus* mutants and *Porphyromonas gingivalis*, *Natural Product Research*, Vol. 25(13), pp. 1282-1287, 2011.
- [21] Paramashivappa, R.; PhaniKumar, P.; SubbaRao, P., Synthesis of sildenafil analogues from anacardic acid and their phosphodiesterase-5 inhibition, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 50(26), pp. 7709-7713, 2002.
- [22] Nallamilli, S.; Kumar, V.; Himabindu, V., Synthesis and Antibacterial Activity of Anacardic Acid Derivatives, *Letters in Drug Design & Discovery*, Vol. 8 (7), pp. 626-632, 2011.
- [23] Schultz, D.; Olsen, C.; Cobbs, G., Bioactivity of Anacardic Acid against Colorado Potato Beetle (*Leptinotarsa decemlineata*) Larvae, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 54(20), pp. 7522-7529, 2006.
- [24] Costa, M.; Morais, S.; Magalhaes, D., Antioxidant, larvicidal and antiacetylcholinesterase activities of cashew nut shell liquid constituents, *Acta Tropica*, Vol. 117, pp. 165-170, 2011.
- [25] Hemshekhar, M.; Santhosh, M.; Kemparaju, K., Emerging Roles of Anacardic Acid and Its Derivatives: A Pharmacological Overview, *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, Vol. 110, pp. 122-132, 2011.
- [26] Farias, D.; Cavalheiro, M.; Viana, S., Insecticidal Action of Sodium Anacardate from Brazilian Cashew Nut Shell Liquid against *Aedes aegypti*, *Journal of the American Mosquito Control Association*, Vol. 25 (3), pp. 386-389, 2009.
- [27] Narasimhan, B.; Panghal, A.; Singh, N., Efficiency of Anacardic Acid as Preservative in Tomato Products, *Journal of food processing and preservation*, Vol. 32 (4), pp. 600-609, 2008.
- [28] Dos Santos, M. & Magalhaes, G., Utilisation of Cashew Nut Shell Liquid from *Anacardium occidentale* as Starting Material for Organic Synthesis: A Novel Route to Lasiodiplodin from Cardols, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 10 (1), pp. 13-20, 1999.
- [29] Senthil, P.; Arun, N., Experimentation on solvent extraction of polyphenols from natural waste, *J. Mater. Sci.*, Vol. 44, pp. 5894-5899, 2009.
- [30] Gómez-Caravaca, A.; Verardo, V.; Caboni, M., Chromatographic techniques for the determination of alkyl-phenols, tocopherols and other minor polar compounds in raw and roasted cold pressed cashew nut oils, *Journal Chromatography A*, Vol. 1217, pp. 7411-7417, 2010.
- [31] Shoba, S.; Ravindranath, B., Supercritical Carbon Dioxide and Solvent Extraction of the Phenolic Lipids of Cashew Nut (*Anacardium occidentale*) Shells, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 39, pp. 2214-2217, 1991.
- [32] Paramashivappa, R.; Phani, P., Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid, *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol. 49, pp. 2548-2551, 2001.
- [33] Karnataka cashew manufacturers association "KCMA", India, 2012, Recurso disponible en: http://www.kcma.co.in/html/other_products.html#CNSL
- [34] Suarez, J.; Castro, R.; Maseda, F., Evaluación del poder calorífico superior en biomasa, *Investigación Agraria. Sistemas y Recursos Forestales*, Vol. 8, pp. 129-138, 1999. Recurso disponible en: <http://www.inia.es/IASPF/1999/vol8/08.J.SUAREZ.pdf>
- [35] (2012) Santa Cruz Biotechnology, Inc. website. [Online]. Disponible: <http://www.scbt.com/datasheet-202463-anacardic-acid.html>
- [36] (2012) BioVision website. [Online]. Disponible: <http://www.biovision.com/anacardic-acid-4550.html>
- [37] (2012) EMD MILLIPORE website. [Online]. Disponible: http://www.emdmillipore.com/chemicals/anacardic-acid/EMD_BIO-172050/p_Cxub.s1LJCIAAAEWmEfVhTm
- [38] (2012) Tocris Bioscience website. [Online]. Disponible: <http://www.tocris.com/dispprod.php?ItemId=205313>
- [39] (2012) Cayman Europe website. [Online]. Disponible: <http://www.caymaneurop.com/app/template/Product.vm/catalog/13144/tab/data/a/z.jsessionid=FF367CD131DFAC6123A5FCFA78271F53>
- [40] (2012) Sigma-Aldrich website. [Online]. Disponible: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a7236?lang=es®ion=ES>
- [41] Paramashivappa, R.; Phani, P., Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid, *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol. 49, pp. 2548-2551, 2001.

BIOGRAFÍA

Erick Ramos nació en San Salvador, El Salvador, el 14 de Agosto de 1979. Se graduó de la Universidad Centroamericana "José Simeón Cañas" en El Salvador y realizó estudios en el IQS de la Universidad Ramón Llull de Barcelona, España.

Su experiencia laboral incluye diferentes empresas como Caman International, Industrias Caricias, Industrias la Constancia y la Universidad Don Bosco. Sus campos de interés de especialización incluyen las fuentes de energía renovable y el aprovechamiento de residuos.