

## **CARDANOL: UNA ALTERNATIVA ECOLÓGICA PARA POTENCIALES APLICACIONES EN LA INDUSTRIA DE LOS POLÍMEROS**

**Randall Herrera Báez<sup>1</sup>, Christian Vargas Jiménez<sup>1</sup>, Mario Herrera Ubau<sup>1</sup>, José Vega Baudrit<sup>1,2\*</sup>**

- 1) Escuela de Química, Universidad Nacional, Campus Omar Dengo, Heredia, Costa Rica.
- 2) Laboratorio Nacional de Nanotecnología, LANOTEC–CENAT–CONARE, San José, Costa Rica, Correo electrónico: jvegab@gmail.com

*Recibido: Septiembre de 2019; Aceptado: Noviembre de 2019*

### **RESUMEN**

Teniendo en cuenta la forma en que se llevan a cabo los procesos dentro del sector industrial desde hace varios años, es claro destacar el consumo excesivo de recursos naturales no renovables y el uso de materias primas tóxicas para la elaboración de productos. Debido a esto, ha surgido una tendencia en la cual se fomenta el uso inteligente de los recursos, y además, la sustitución de materiales contaminantes y dañinos para la salud humana por otros que presentan características más apropiadas. El cardanol aparece como una alternativa valiosa que resuelve los problemas descritos anteriormente. Este se obtiene a partir del líquido de la cáscara de anacardo (CNSL), el cual es un subproducto del procesamiento de las semillas de la fruta, que generalmente se desecha. Este compuesto, debido a su estructura fenólica con un sustituto meta-sustituido de cadena alifática, resulta ser una materia prima muy versátil que puede sufrir una gran variedad de reacciones químicas para formar intermediarios importantes en los procesos de síntesis de resinas, medicamentos, surfactantes, entre otros. La presente revisión bibliográfica, tiene como objetivo, analizar desde un punto de vista de la aplicación, el potencial del cardanol como materia prima sostenible y no tóxica, en la elaboración de diferentes productos industriales.

**Palabras Clave:** Polímeros, bioplásticos, plastificantes, Anacardium occidentale, cardanol.

### **ABSTRACT**

Considering the way in which processes are carried out within the industrial sector for several years now, it is clear to highlight the excessive consumption of non-renewable natural resources and the use of toxic raw materials for the production of products. Due to this, a tendency has emerged in which the intelligent use of resources is encouraged and, in addition, the substitution of polluting and harmful materials for human health, by others that present more appropriate characteristics. Cardanol appears as a valuable alternative that solves the problems described above. This is obtained from the cashew nut shell liquid (CNSL), which is a by-product of the processing of the seeds of the fruit, which is usually discarded. This compound due to its phenolic structure with an aliphatic chain meta-substituted substitute, turns out to be a very versatile raw material which can undergo a wide variety of chemical reactions to form important intermediates in synthesis processes of resins, drugs, surfactants, among others. The present bibliographical review, aims to analyze from an application point of view, the potential of cardanol as a sustainable and non-toxic raw material, in the elaboration of different industrial products.

**Keywords:** Polymers, bioplastics, plasticizers, polymers, Anacardium occidentale, cardanol.

## INTRODUCCIÓN

El cardanol es un recurso renovable, no comestible y no tóxico, el cual se encuentra en el líquido de la cáscara de la semilla de los frutos de anacardo (CNSL) del árbol anacardo (*Anacardium occidentale L*) (Briou, Caillol, Robin, & Lapinte, 2019; Kobayashi, 2017; Vaithilingam y Muthukaruppan, 2017).

Este árbol es originario de *Brasil* y de las costas de *Asia* y *África*; sin embargo, ahora se ha implementado su cultivo en la *India*, *Vietnam*, *Mozambique*, la *Republica de Madagascar*, *Filipinas* y otros países tropicales (Wilson, 1975 citado en Dinesh y Anagha (2014), Araújo, Saffi, y Richter, (2011) citado en Dinesh y Anagha (2014). El CNSL, es un subproducto obtenido del procesamiento industrial del anacardo, alrededor del 30–35% del peso de la cubierta es CNSL, es un aceite viscoso oscuro, con un olor característico, muy rico en lípidos fenólicos. La composición química de este líquido se basa principalmente en cardanol, cardol, ácido anacárdico y en una especie metilada de cardol (Fontana et al., 2015; Gomez, Arnaiz, Cacioppo, Arcudi, y Prato, 2018; Huo et al., 2018; Lomonaco, Mele, y Mazzetto, 2017; Souza et al., 2011; Vaithilingam et al., 2017).

El cardanol es un compuesto de fenol natural, con una cadena lateral de alcano (15 carbonos) con posibilidad de presentar insaturaciones y entre los derivados de CNSL, el cardanol es uno de los componentes más abundantes. En la literatura se informa que, mediante una extracción con disolventes y destilación del líquido (CNSL), es posible obtener una mezcla que sea rica (90% en promedio) en los componentes monoolefínicos y diolefínicos de cardanol (Chatterjee, Dhanurdhar, y Rokhum, 2017; Loureiro, Dip, Lucas, y Spinelli, 2018).

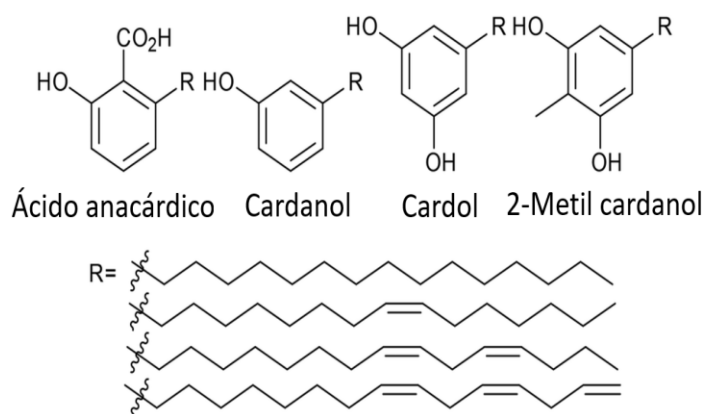


Figura 1. Compuestos principales del CNSL. Fuente: (Dworakowska, Cornille, Bogdal, Boutevin, & Caillol, 2015).

Los cultivos de anacardo poseen una alta disponibilidad mundial, a pesar de esto, existen algunos desafíos en su plantación lo cual se traduce en una complicación para la obtención del CNSL. Por ejemplo, las semillas deben estar limpias, secas y libres de ataques de insectos y hongos, deben ser plantadas solo durante la temporada lluviosa y el terreno donde se plantarán requiere de mucha preparación previa (Balgude y Sabnis, 2014).

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del CNSL.

<i>Parámetro</i>	<i>Observación</i>
Apariencia y naturaleza	Líquido viscoso marrón rojizo
Índice de refracción	1,693–1,686
Gravedad específica	0,941–0,924
Viscosidad (30°C) (cp)	41–56
Porcentaje de Humedad	3,9–6
Porcentaje Ceniza	1,2
Valor de saponificación (mg KOH/g)	47–58
Valor de yodo (mg /100 g)	215–235
Valor ácido (mg KOH/g)	12,1–15,4
Ácido graso libre (mg KOH/g)	6,11–7,8

Fuente: Balgude & Sabnis, 2014)

Otra complicación en el proceso de obtención del CNSL yace en las características físicas del fruto. Esto se debe a que su cáscara externa es dura, lo cual genera rendimientos bajos durante la extracción, además, los componentes del CNSL son térmicamente sensibles, lo cual puede provocar reacciones de polimerización entre ellos (Balgude y Sabnis, 2014). Debido a lo anterior, se ha optado por la destilación al vacío como el método de separación empleado para obtener el cardanol a partir del CNSL (Briou, Caillol, Robin, y Lapinte, 2018; Huang et al., 2012; Kim, An, Park, y Song, 2007; Vasapollo, Mele, y Sole, 2011).

Una vez separado, CNSL puede ser utilizado en la investigación y desarrollo de aditivos, surfactantes, productos farmacéuticos, pesticidas, polímeros, resinas, retardantes de llamas, materiales compuestos y otros (Aggarwal, Thapliyal, y Karade, 2007; Atta, Abdullah, Al-Lohedan, y Ezzat, 2018; Biswas et al., 2016; Darroman, Bonnot, Auvergne, Boutevin, y Caillol, 2015; Telaschrêa et al., 2014; Vaithilingam et al., 2017).

**Ventajas medioambientales del uso del cardanol.** La búsqueda de recursos para sustituir el petróleo ha ido en aumento en los últimos años. Las consecuencias del uso de sus derivados sobre el ambiente ha llevado a los investigadores a pensar en alternativas, entre ellas el CNSL (Silva et al.,

2016). Esta tendencia se debe a la variedad de zonas en las que se puede obtener el CNSL, ya que gracias a esto se puede extraer mucho de este componente.

Por ejemplo, se puede mencionar su uso como sustituto de los plastificantes de ftalato para la preparación del policloruro de vinilo (PVC). Se han comprobado los efectos perjudiciales del ftalato sobre la salud humana, a esto se le suma la conciencia ambiental anteriormente mencionada, lo cual fomenta el aumento en el uso de estos bio-plastificantes que, modificados químicamente, otorgan excelentes propiedades al PVC.

Sin embargo, el alto precio de esta sustitución industrial ha provocado que su uso sea limitado (Briou et al., 2019; Bueno-Ferrer, Garrigós, Jiménez, 2010; Greco, Ferrari, y Maffezzoli, 2017; Hu et al., 2018; Jia et al., 2017).

También, se puede mencionar la síntesis de polímeros en donde se resalta la importancia de la sustitución de compuestos con derivados del cardanol, en estas síntesis, usualmente se utilizan productos petroquímicos, los cuales, al ser no renovables, generan un impacto negativo en el ambiente, el uso del CNSL ha sido un tema de estudio durante los últimos años, con el fin de sustituir estos petroquímicos (Hu et al., 2018; Lochab, Varma, y Bijwea, 2013; Papadopoulou y Chrissafis, 2011; Vaithilingam et al., 2017).

Otra importante ventaja del uso del cardanol es su capacidad de transformarse en productos que actúan como agentes de curado. Estos se aplican sobre estructuras poliméricas de manera que se logran cambiar las propiedades de las mismas.

Además de todo lo anterior, este compuesto puede ser utilizado para la síntesis de resinas de gran importancia industrial. Los estudios que contemplan todos estos beneficios y usos del cardanol, serán abordados más adelante en este artículo, estos exponen una mejoría en los procesos de síntesis de productos, al utilizar esta alternativa natural en lugar de las materias primas convencionales (Kim et al., 2007; Voirin et al., 2014; Wazarkar, Kathalewar, y Sabnis, 2018; Zheng, Wu, He, Yang, y Yang, 2017)

**Posibles reacciones de los componentes de la CNSL.** La presencia del grupo no saturado en posición *meta* del anillo permite la posibilidad de generar nuevos compuestos basados en el cardanol (Vasapollo et al., 2011).

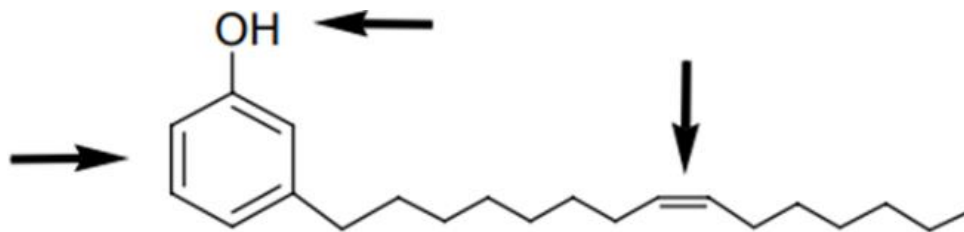


Figura 2. Posibles sitios de reacción funcionales de la molécula del cardanol. Fuente: Vasapollo et al., 2011.

Los componentes del CNSL y sus derivados pueden sufrir reacciones muy variadas las cuales son descritas en muchos artículos, algunas de estas son la sulfonación, nitración, esterificación, halogenación, eterificación, epoxidación, y otras más (Balgude y Sabnis, 2014).

Esto facilita, que los componentes puedan ser utilizados en muchas aplicaciones y rutas químicas, que facilitan la obtención de compuestos, que de otra manera serían difíciles de obtener.

**Aplicaciones Industriales.** Muchos estudios ya han utilizado el cardanol para mostrar, sintetizar o mejorar, algunos elementos o propiedades. Para referirse a esto se realiza el siguiente recopilado, subdividido por temas.

**Resinas y aditivos para polímeros.** Uno de los materiales termoestables más utilizados comercialmente son las resinas epoxi, las mismas poseen excelente adhesión, resistencia química, buenas propiedades mecánicas y resistencia anticorrosiva.

El mejoramiento de estas resinas epoxi, con agentes curado, es de gran importancia a nivel industrial, en un estudio llevado por Wazarkar y colaboradores, se realizó la síntesis de un compuesto dianhídrido a partir de cardanol, para ser utilizado como agente de curado. La estructura del compuesto generado fue comprobada usando análisis químico, espectroscópico y cromatográfico (Wazarkar et al., 2018).

La resina curada con el dianhídrido proveniente del cardanol se comparó, con respecto a, revestimientos curados con anhídrido metiltetrahidroftálico comercial (MTHPA), al hacer esto, se observó que el agente de curado basado en cardanol, se desempeñaba extraordinariamente mejor con respecto al MTHPA en aspectos como propiedades mecánicas y estabilidad térmica (Wazarkar y Sabnis, 2018).

En esa misma área se han realizado investigaciones sobre la síntesis de espumas epoxi, las cuales son materiales de baja densidad que tienen lugar en las aplicaciones que requieren de peso ligero, baja absorción de humedad, buenas propiedades mecánicas y de resistencia química y física (Dworakowska et al., 2015).

En este campo, se ha demostrado que un derivado del cardanol, el cardanol diepoxidado (NC-514), el cual se obtiene por una fenolación de la cadena alifática seguida de una reacción de los grupos fenol hidroxilo con epiclorohidrina, puede utilizarse como monómero en la elaboración de espumas epoxi de base biológica (Lonescu y Petrovic, 2011 citado en Dworakowska et al., 2015). En el estudio se utilizó, el poli(metilhidrógeno) siloxano (MH15) como agente de soplado, el NC-514, trimetilolpropano triglicidil éter (TMP-TGE) y Piramine 1073 (diamina de aceite vegetal comercial) como agente de curado (Dworakowska et al., 2015).

Según los resultados obtenidos, se concluyó que el NC-514 es un precursor valioso que puede aplicarse en el campo de las espumas epoxi ya que se obtuvieron espumas flexibles, de bajo costo, respetuosas con el medio ambiente y que mostraron una buena estabilidad térmica (Dworakowska et al., 2015). En otro estudio en esta misma área (Kaur y Jayakumari, 2016), se prepararon espumas epoxi sintéticas, pero se utilizó fenalamina sintetizada a partir de cardanol como agente de curado, los resultados obtenidos en este trabajo fueron los esperados, el material presentó alta resistencia térmica y mecánica (Kaur y Jayakumari, 2016).

**Síntesis de poliuretano.** El cardanol, puede ser utilizado para la síntesis de poliuretano, en un estudio (Mishra, Desai, y Patel, 2018) se informa sobre la síntesis de un agente de curado (UV-oxidativo a base de agua) a partir de un poliol a base de cardanol para la preparación de un oligómero, utilizado en recubrimiento de poliuretanos.

El oligómero basado en cardanol, se sintetizó haciendo reaccionar un cardanol epoxidado con ácido itacónico y trifenil fosfina como catalizador, el poliol obtenido se mezcló con diisocianato de isoforona, más un fotoiniciador (Mishra et al., 2018).

El recubrimiento presentó resultados alentadores, como una fuerte adhesión a sustratos metálicos, alta flexibilidad y dureza, además como ventaja de presentar alternativas en el método de curado, por radiación UV y curado oxidativo, o utilizando ambas a la vez (Mishra et al., 2018).

**Plastificante para la síntesis de policloruro de vinilo blando.** En una investigación (Greco, Ferrari y Maffezzoli, 2017), se analizó la estabilidad térmica y frente a la exposición ultravioleta del Poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado, para ello utilizaron plastificantes comerciales y un

plastificante derivado del cardanol (*PLACARD*), en donde se cambia la estructura química del homopolímero del PVC, debido a una acetilación y mayor epoxidación del cardanol.

Las muestras de los plastificantes fueron trabajadas al someterlas a fuentes de degradación, tanto térmicas como a intemperie UV, luego de este tratamiento, se caracterizaron cada una por medio de pruebas de tracción (*Greco et al.*, 2017).

Se determinó que al utilizar *PLACARD*, hubo una mayor retención de las propiedades mecánicas del PVC, un aumento en las características de dureza, durabilidad y reciclabilidad del material obtenido. El *PLACARD* se muestra como un plastificante efectivo y como un estabilizador térmico excelente al trabajar con PVC blando (*Greco et al.*, 2017).

En un estudio similar (*Chen et al.*, 2016), sintetizaron un nuevo plastificante a base de cardanol, igualmente para PVC y para la sustitución del ftalato. El objetivo de la investigación fue la modificación de la estructura de la molécula de cardanol mediante la formación de epoxi y éter de fosfato, y aumentar el peso molecular del plastificante.

Los resultados obtenidos muestran un plastificante con estabilidad térmica superior, comparado con los plastificantes comerciales como el tereftalato de dioctilo (DOTP), lo que puede la mejorar la estabilidad térmica de las películas de PVC, Además se reveló que la incorporación de fenilfosfato de cardanol epoxidado (ECPhP), mejora, las propiedades mecánicas, como flexibilidad, resistencia, dureza, estabilidad a frente a disolvente orgánicos volátiles (*Chen et al.*, 2016)

**Diluyente reactivo derivado del cardanol para resina epoxi.** Una de las principales desventajas de las resinas epoxi es su alta viscosidad a temperatura ambiente, limita su aplicación en determinadas circunstancias, para lo cual se requieren de diluyentes.

La preparación de un diluyente reactivo derivado de cardanol (*Chen, Nie, Liu, Mi, y Zhou*, 2015), el poliepóxido de glicidil éter cardanol (PEGEC) fue la base de este estudio. El mismo se aplicó sobre una resina epoxi. Al hacer esto se redujo la viscosidad de la resina epoxi obtenida, la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y mejoraron las propiedades de resistencia al calor, todo esto sin afectar significativamente las resistencias a la flexión y compresión de la resina obtenida.

Todo lo anterior expone el potencial del PECGE como un diluyente reactivo de base biológica muy prometedor (*Chen et al.*, 2015).

**Síntesis de látex a partir de cardanol.** La sustitución del estireno para preparar látex, es de gran importancia industrial debido a las implicaciones ambientales negativas que se tienen al



utilizar estireno (Ladmiral et al., 2017)

En el trabajo se sintetizó un monómero metacrilato de cardanol (CAMA) para la síntesis de látex, para ello, primero se llevó a cabo la epoxidación del cardanol y posteriormente la metacrilación con ácido metacrílico, en presencia de trifenilfosfina (como catalizador) e hidroquinona. (como inhibidor de la polimerización) (Ladmiral et al., 2017) .

En los resultados se obtuvo un porcentaje de conversión del CAMA del 91% y se produjo una cantidad despreciable de coágulos, sin embargo, el látex formado tenía partículas bastante pequeñas (de 50 a 110 nm) y un contenido de gel bastante alto (9,7%) y en un análisis termogravimétrico se mostró que el látex sintetizado con el CAMA presentó una resistencia térmica relativamente alta, con un primer paso de descomposición entre 149 y 249°C (Ladmiral et al., 2017) .

**Aditivo para diacetato de celulosa.** Se investigaron las características hidrofóbicas, mecánicas y térmicas de un diacetato de celulosa termoplástico (CDA) unido con cardanol modificado (Iji, Moon, y Tanaka, 2011). El cardanol fue sometido a un proceso de hidrogenación, esto para evitar la reticulación entre las moléculas de cardanol durante el enlace con el CDA, además, el grupo hidróxido del fenol en el cardanol se sustituyó por cloruro de ácido acético para lograr la esterificación con los grupos hidróxido en el CDA (Iji et al., 2011).

Además, se realizó un estudio de la termoplasticidad del CDA unido a cardanol modificado midiendo la velocidad de flujo de masa fundida, en esta se determinó que la velocidad aumento a medida que se incrementó la cantidad de cardanol unido (Iji, Luna y Tanaka, 2011). Por otro lado, se demostró que la resistencia al agua mejoró al unir el cardanol modificado al compuesto (Iji et al., 2011).

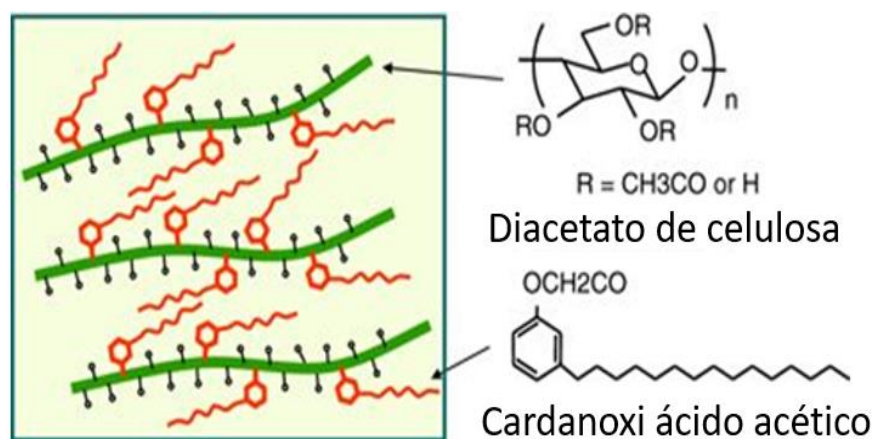


Figura 3. Estructura del CDA unido al cloruro de ácido cardanoxi acético (Iji, Moon, y Tanaka, 2011).



Otro aspecto rescatable fueron las características mecánicas del producto, estas se estimaron a partir de los resultados de una prueba de flexión demostrando que la unión del cardanol modificado al CDA aumentó considerablemente la tenacidad del CDA (Iji et al., 2011). Finalmente, la resistencia se determinó midiendo la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Se pudo observar que la  $T_g$  del CDA unido al cardanol disminuyó a medida que aumentaba la concentración del cardanol modificado unido, sin embargo, esta seguía siendo mayor que la de los compuestos de CDA unida con otros plastificantes (Iji, Luna y Tanaka, 2011).

Y en un estudio posterior (Kiuchi et al., 2013), llevado a cabo en el 2013 se mejoraron las propiedades del CDA unido a derivado de cardanol, mediante la adición de olefinas hidrófobas, como polietileno y polipropileno, y así mejorado la resistencia del materia frente al agua.

En el 2015 en otro trabajo realizado (Toyama, Soyama, Tanaka, y Iji, 2015), mejoraron el proceso de síntesis del CDA unido al derivado de cardanol, disminuyendo la cantidad de energía requerida y disminuyeron los pasos de reacción, para que sea económicamente viable, para la producción en masa.

**Flexibilizadores a base de cardanol.** Las pinturas convencionales para recubrimiento consisten en alrededor de 50 a 80% de compuestos orgánicos volátiles (COV) que reducen la viscosidad de la pintura y la hacen aplicable en el sustrato como recubrimiento. Al secar estos recubrimientos, los COV tóxicos se emiten al ambiente y causan serios peligros para la salud. Para lo cual se desarrollaron recubrimientos mezclados con agentes diluyentes (Cardolite NC-513) y flexibilizadores (Cardolite NC-514 y Cardolite NC-547) a base de cardanol. Las resinas obtenidas mezcladas con los agentes mencionados exhibieron resultados excelentes para recubrimientos flexibles epoxi con alto brillo, adhesión, flexibilidad y resistencia a rayaduras (Gour, Raut, y Badiger, 2017).

**Copoliésteres aromáticos procesables basados en bisfenol derivado de cardanol.** En una investigación (Tawade, Salunke, Sane, y Wadgaonkar, 2014) se realizó una síntesis de un bisfenol basado en una esterificación de una molécula de cardanol con 4-metoxifenol, para la obtención de un monómero. Este monómero posteriormente hace reaccionar con bisfenol-A, y se obtiene un copoliésteres.

Este copoliéster exhibió, buenos resultados como, baja viscosidad, alto peso molecular y alta solubilidad en distintos disolventes orgánicos (Tawade et al., 2014).

**Área de co-surfactantes y surfactantes.** Un análisis (Fontana et al., 2015) demostró como

la adición del cardanol hidrogenado a los surfactantes comerciales en cantidades altas, como lo es un 10%, no afecta las propiedades del surfactante significativamente, sino que la presencia de dicho compuesto afecta directamente la concentración micelar crítica (CMC), la cual es la concentración mínima requerida de surfactante en la que se forman micelas en una disolución de manera espontánea. Lo anterior ayuda a disminuir la CMC en una magnitud de 65 veces.

En el tema de colorantes, es muy importante el uso de estos surfactantes ya que es requerido disolver los mismos en disoluciones, en los que usualmente es complicado, en el estudio, se analizó el Orange OT, en el que se requiere un proceso óptimo de disolución para su aplicación (*Fontana et al.*, 2015).

Como resultado en el trabajo, luego de realizar mediciones de espectrofotometría (Figura 3), se expone un aumento en la absorbancia al aumentar la cantidad de cardanol hidrogenado en la disolución. Además, se obtiene una disminución de la CMC al utilizar el cardanol hidrogenado como aditivo al Orange OT, lo que permite su disolución a concentraciones menores de surfactante, esto conlleva a ventajas económicas y técnicas (*Fontana et al.*, 2015).

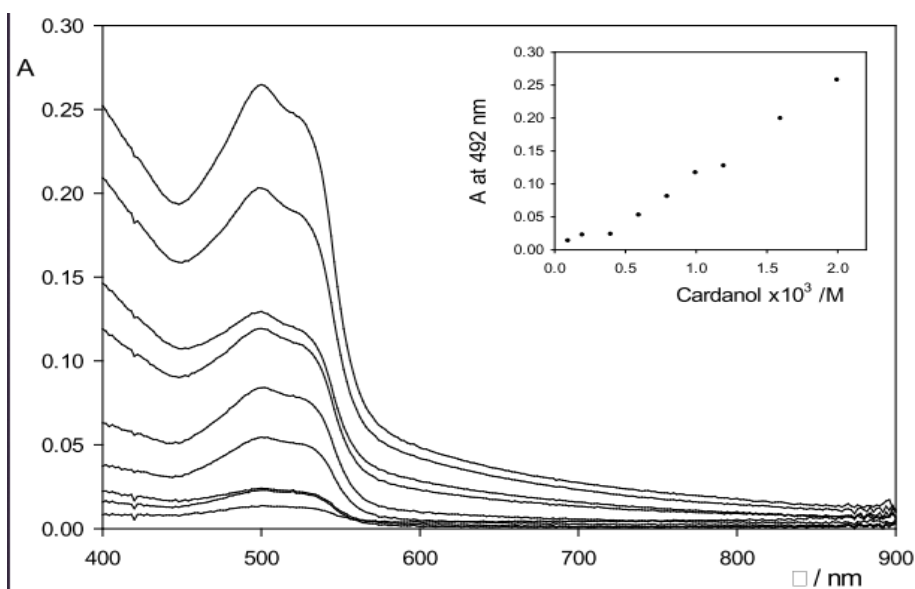


Figura 4. Espectros de absorción de Orange OT en agua en presencia de cantidades crecientes de cardanol hidrogenado. Fuente: *Fontana et al.*, 2015.

En este mismo campo, se estudió la preparación de un surfactante de benzoxazina a base de cardanol epoxidado.

Primeramente, el cardanol fue sometido a una epoxidación de su cadena alifática para luego

ser mezclado con poliéter de monoamina y paraformaldehído y de esta forma sintetizar la benzoxazina basada cardanol epoxidado (BOX) (Ambrožič, Šebenik, Krajnc, 2016).

A pesar de que las benzoxazinas generalmente son materiales hidrófobos, la preparada en este caso mostró una buena solubilidad en agua la cual es atribuida a su estructura química, la cual consiste en un grupo de cabeza hidrófoba con unidad de benzoxazina y una cadena de poliéter hidrófila con grupos epoxi, además se logró concluir que la estabilidad de las emulsiones aumentaba al aumentar la concentración de surfactante de benzoxazina y al disminuir la viscosidad de la fase dispersa (Ambrožič, Šebenik, Krajnc, 2016).

En otro trabajo (Wang, Kalali, & Wang, 2015), se sintetizó, un surfactante derivado del cardanol por medio de la apertura del anillo de 1,4-butano sulfona, EL surfactante fue utilizado para la dispersión de un aditivo retardante de fuego en una resina epoxi. Este estudio demostró que el surfactante derivado de cardanol, disperso de manera efectiva y homogénea el aditivo ignífugo agregado a la resina epoxi (Wang et al., 2015).

**Precursor de fármacos.** El cardanol ha sido estudiado en la producción de medicamentos en los últimos años, en este estudio (Shi, Kamer, y Cole-Hamilton, 2019), realizan diversas síntesis químicas a partir del cardanol y obtienen productos farmacéuticos tales como: norfenefrina, rac-fenilefrina, etilefrina y fenoprofeno. Para ello, utilizan el cardanol para sintetizar el 3-vinilfenol, el cual es un intermediario clave en la generación de estos fármacos, esto se logró por etenólisis del cardanol a 3-eno-8-enilfenol, seguido de isomerización, además, se utilizó el 2-metil tetrahydrofurano, el cual es un disolvente con propiedades ambientales positivas (Shi et al., 2019)

La síntesis de los medicamentos se llevó a cabo de la siguiente forma positivas (Shi et al., 2019):

- La hidroxiaminación de 3-vinilfenol con un catalizador de hierro porfirina produjo norfenefrina con un rendimiento superior al 70%.
- La metilación y la etilación de norfenefrina proporcionaron rac-fenilefrina y etilefrina respectivamente.
- Una secuencia de acoplamiento C – O, metátesis isomerizante y metoxycarbonilación selectiva produjo fenoprofeno con buen rendimiento.

En el trabajo, se compara la síntesis del 3-vinilfenol realizado a partir del cardanol con las reportadas en la literatura y se encuentran ventajas como: precursores, rendimientos, número de pasos, condiciones y el uso de catalizadores más limpios y baratos positivas (Shi et al., 2019).

**Aditivos para combustibles.** El uso de recursos naturales para la sustitución de materia prima peligrosa o no renovable, es de gran importancia a nivel mundial, en este trabajo (Mazzetto, Oliveira, Lomonaco, y Veloso, 2012), fueron sintetizados cuatro fosfatos ésteres derivados de cardanol hidrogenado, con el fin de usarlo en aplicaciones como aditivos anti-desgaste para diésel y como aditivos antioxidantes para aceites minerales, todos evaluados frente a la prueba de estabilidad oxidativa. Los resultados obtenidos muestran muy buenos rendimientos promovidos por los bioaditivos evaluados, especialmente el derivado de tiofosforilado, que redujo notablemente el lodo residuo y el índice de acidez del aceite oxidado. Además, mejorando el diésel en propiedades de lubricidad y reduciendo el desgaste de las partes metálicas en más del 50% (Mazzetto et al., 2012).

Con el aumento en la demanda del biodiesel a nivel mundial, se necesita de una gran estabilidad oxidativa, para aumentar la calidad del combustible y aumentar su valor económico en el mercado, en el estudio se sintetizan nuevos antioxidantes para biodiésel a partir de transformaciones químicas en fenoles de alquilo presentes en la CNSL (Costa, de Viveiros, Schmidt Junior, Suarez y Rezende, 2019). Para cada entidad sintetizada, fueron evaluadas la actividad antioxidante y la estabilidad térmica de los productos, consiguiendo las mejores propiedades para cardanoles epoxidados y cardanoles hidrolizados (Costa et al., 2019).

**Retardantes de llama.** En un estudio en el que se pretendía estudiar el efecto de añadir compuestos de fósforo y silicio en el esqueleto de los retardantes de llama, el cardanol tuvo lugar como materia prima para sintetizar al polímero en estudio (Mestry, Kakatkar y Mhaske, 2019).

En primer lugar, el cardanol se hizo reaccionar con epíclorhidrina (ECH) con bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) como catalizador de transferencia de fase utilizando tolueno como disolvente, esto para obtener el glicidil éter de cardanol (Mestry et al., 2019).

Este compuesto fue sometido a una hidrólisis ácida y de esta forma, se obtuvo un primer intermediario, el cual se hizo reaccionar con dicloruro de fenilfosfónico (PPDC), y con diclorodimetilsilano (DCDMS) posteriormente (Mestry et al., 2019).

Finalmente, los intermediarios que contienen fósforo y silicio se hicieron reaccionar con diisocianato de isoforona (IDPI) para formar un prepolímero terminado en –NCO el cual fue curado luego con un poliol elaborado a base de ácido itacónico (Mestry et al., 2019).

Las pruebas de combustión realizadas a las películas formadas demostraron que las resinas tienen la capacidad de suprimir la combustión del material protegiendo al sustrato base y además,

las resinas presentaron un comportamiento auto extinguido, estas pudieron apagar el fuego en un periodo de 5 a 10 segundos, una vez retirada la llama después de la ignición durante 10 segundos (Mestry et al., 2019).

**Fosfatos a base de cardanol como agente endurecedor ignífugo para resinas epoxi.** En un estudio (Wang et al., 2017) analizaron las propiedades de un fosfato basado en cardanol que imparte características combinadas de retardante de llamas y efecto endurecedor a las resinas epoxi. Este compuesto contiene grupos fosfofenantreno tricardánicos de fosfatos (PPTC), y esta se sintetizó a través de una epoxidación y reacción del anillo del cardanol.

Los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico indicaron que la degradación del PPTC catalizó la formación de carbonato en las resinas epoxi que fue beneficiosa para proteger los polímeros subyacentes de una descomposición adicional, y se observó que las propiedades retardantes se mejoraron con el aumento del contenido de PPTC (Wang et al., 2017).

Este estudio demostró que el PTCP podría usarse como un prometedor agente de endurecimiento retardante de la llama para las resinas epoxi para superar sus inconvenientes de fragilidad intrínseca y alta inflamabilidad (Wang et al., 2017).

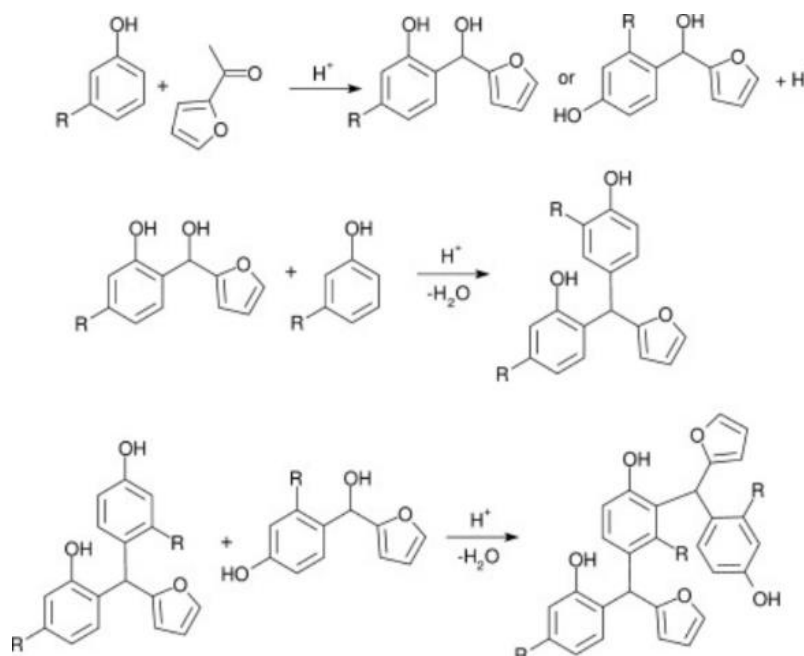


Figura 5. Mecanismo de reacción para la formación de resina fenolfurfural (Varela et al., 2013).

**Absorbente de petróleo.** En esta área (Varela, Oliveira, Souza, Rodrigues y Costa, 2013) prepararon compuestos de cardanol-furfuraldehído maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), mediante una

polimerización en masa con el objetivo de producir resinas magnéticas amigables con el ambiente capaces de absorber el petróleo derramado en el agua. El cardanol y las resinas de furfural se prepararon mediante catálisis ácida, el mecanismo químico propuesto se muestra en la Figura 5, siguiendo una planificación factorial (DoE) (Varela et al., 2013).

Los materiales obtenidos presentaron una buena fuerza magnética aliada, con una capacidad considerable de eliminación de aceite por cada gramo de resina utilizada pudo eliminar 10 g de petróleo del agua, en comparación con otros trabajos realizado por este mismo grupo como los compuestos magnéticos a base de poliuretanos y resinas alquídicas fueron capaces de eliminar  $4,1 \pm 0,1$  g/g y  $8,3 \pm 0,9$  g/g de petróleo, respectivamente (Varela et al., 2013).

## CONCLUSIONES

El cardanol es un compuesto versátil, con la capacidad de participar en una gran variedad de reacciones química. Esto lo convierte en una materia prima interesante para ser utilizada en los procesos de síntesis de compuestos en el sector industrial. Además, este compuesto tiene la ventaja de ser de origen natural, renovable y no comestible, no es toxico para la salud humana ni un contaminante ambiental y finalmente, este se obtiene principalmente de un subproducto de procesamiento dentro del sector industrial alimenticio, lo cual le otorga un valor agregado a lo que usualmente se le consideraba un desecho.

A futuro el cardanol se presenta como una alternativa atractiva y prometedora, para el sustituto de derivados del petróleo y de muchas sustancias toxicas o poco amigables con el ambiente. Además, el cardanol, puede ser utilizado en el desarrollo de nuevos materiales innovadores.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Aggarwal LK, Thapliyal PC, Karade SR "Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints", *Progress in Organic Coatings*, **59(1)**, 76 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.01.010>
- [2] Ambrožič, R., Šebenik, U., & Krajnc, M. (2016). Epoxy emulsions stabilized with reactive bio-benzoxazine surfactant from epoxidized cardanol for coatings. *European Polymer Journal*, **81**, 138–151. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYM J.2016.05.029>
- [3] Atta AM, Abdullah MMS, Al-Lohedan HA, Ezzat AO "Demulsification of heavy crude oil using new nonionic cardanol surfactants" *J. Molecular Liquids*, **252**, 311 (2018). <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.12.154>
- [4] Balgude, D., & Sabnis, A. S. (2014, March 4). CNSL: An environment friendly alternative for the modern coating industry. *Journal of Coatings Technology and Research*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9521-3>
- [5] Biswas, A., Alves, C. R., Trevisan, M. T. S., da Silva, R. L. E., Furtado, R. F., Liu, Z., & Cheng, H. N. (2016). Synthesis of a cardanol-amine derivative using an ionic liquid catalyst. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **10(3)**, 425–431. <https://doi.org/10.1007/s11705-016-1581-3>
- [6] Briou, B., Caillol, S., Robin, J. J., & Lapinte, V. (2018). Cardanol-Based and Formaldehyde-Free



- Flexible Phenolic Networks. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(7), 1800175. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800175>
- [7] Briou B, Caillol S, Robin J-J, Lapinte V "Non-endocrine disruptor effect for cardanol based plasticizer", *Industrial Crops & Products*, **130**, 1 (2019). <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2018.12.060>
- [8] Bueno-Ferrer C., Garrigós, M. C., & Jiménez, A. (2010). Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. In *Polymer Degradation and Stability* (Vol. 95, pp. 2207–2212). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.027>
- [9] Chatterjee, S., Dhanurdhar, & Rokhum, L. (2017). Extraction of a cardanol based liquid bio-fuel from waste natural resource and decarboxylation using a silver-based catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 560–564. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.01.035>
- [10] Chen J, Li X, Wang Y, Li K, Huang J, Jiang J, Nie X "Synthesis and application of a novel environmental plasticizer based on cardanol for poly(vinyl chloride)", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **65**, 488 (2016). <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2016.05.025>
- [11] Chen, J., Nie, X., Liu, Z., Mi, Z., & Zhou, Y. (2015). Synthesis and Application of Polyepoxide Cardanol Glycidyl Ether as Biobased Polyepoxide Reactive Diluent for Epoxy Resin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(6), 1164–1171. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00095>
- [12] Costa, K. de P., de Viveiros, B. M., Schmidt Junior, M. A. S., Suarez, P. A. Z., & Rezende, M. J. C. (2019). Chemical transformations in technical cashew nut shell liquid and isolated mixture of cardanols, evaluation of the antioxidant activity and thermal stability of the products for use in pure biodiesel. *Fuel*, 235, 1010–1018. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.08.111>
- [13] Darroman, E., Bonnot, L., Auvergne, R., Boutevin, B., & Caillol, S. (2015). New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(2), 178–189. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400248>
- [14] Dworakowska, S., Cornille, A., Bogdał, D., Boutevin, B., & Caillol, S. (2015). Formulation of bio-based epoxy foams from epoxidized cardanol and vegetable oil amine. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(11), 1893–1902. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500232>
- [15] Fontana, A., Guernelli, S., Zaccheroni, N., Zappacosta, R., Genovese, D., De Crescentini, L., & Riela, S. (2015). Micellization properties of cardanol as a renewable co-surfactant. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 13(35), 9214–9222. <https://doi.org/10.1039/C5OB01059D>
- [16] Gomez, I. J., Arnaiz, B., Cacioppo, M., Arcudi, F., & Prato, M. (2018). Micellization properties of cardanol as a renewable co-surfactant. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(35), 1–3. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- [17] Gour RS, Raut KG, Badiger MV. Flexible epoxy novolac coatings: Use of cardanol-based flexibilizers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 134(23) (2017). <https://doi.org/10.1002/app.44920>
- [18] Greco, A., Ferrari, F., & Maffezzoli, A. (2017). UV and thermal stability of soft PVC plasticized with cardanol derivatives. *J. Cleaner Production*, 164, 757–764. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.009>
- [19] Hu, Y., Shang, Q., Tang, J., Wang, C., Zhang, F., Jia, P., ... Zhou, Y. (2018). Use of cardanol-based acrylate as reactive diluent in UV-curable castor oil-based polyurethane acrylate resins. *Industrial Crops and Products*, 117, 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.053>
- [20] Huang, K., Zhang, Y., Li, M., Lian, J., Yang, X., & Xia, J. (2012). Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy resin composite: Cure-induced phase separation and its effect on properties. *Progress in Organic Coatings*, 74(1), 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.12.015>
- [21] Huo, S., Ma, H., Liu, G., Jin, C., Chen, J., Wu, G., & Kong, Z. (2018). Synthesis and Properties of Organosilicon-Grafted Cardanol Novolac Epoxy Resin as a Novel Biobased Reactive Diluent and Toughening Agent. *ACS Omega*, 3(12), 16403–16408. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02401>
- [22] Iji, M., Moon, S., & Tanaka, S. (2011). Hydrophobic, mechanical and thermal characteristics of thermoplastic cellulose diacetate bonded with cardanol from cashew nutshell. *Polymer Journal*, 43(8), 738–741. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.57>
- [23] Jia, P., Zhang, M., Hu, L., Wang, R., Sun, C., & Zhou, Y. (2017). Cardanol groups grafted on poly(vinyl chloride)-synthesis, performance and plasticization mechanism. *Polymers*, 9(11), 621. <https://doi.org/10.3390/polym9110621>
- [24] Kaur, M., & Jayakumari, L. S. (2016). Eco-friendly cardanol-based phenalkamine cured epoxy-cenosphere syntactic foams: Fabrication and characterisation. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(46). <https://doi.org/10.1002/app.44189>



- [25] Kim, Y. H., An, E. S., Park, S. Y., & Song, B. K. (2007). Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from a renewable resource and curing of epoxide-containing polycardanol. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 45(1–2), 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2006.11.004>
- [26] Kiuchi, Y., Soyama, M., Iji, M., Tanaka, S., Toyama, K., Iji, M., ... Toyama, K. (2013). Improvement in impact strength of modified cardanol-bonded cellulose thermoplastic resin by using olefin resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(3), n/a–n/a. <https://doi.org/10.1002/app.39829>
- [27] Kobayashi, S. (2017). Green polymer chemistry: new methods of polymer synthesis using renewable starting materials. *Structural Chemistry*, 28(2), 461–474. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0861-3>
- [28] Ladmiraal, V., Jeannin, R., Fernandes Lizarazu, K., Lai-Kee-Him, J., Bron, P., Lacroix-Desmazes, P., & Caillol, S. (2017). Aromatic biobased polymer latex from cardanol. *European Polymer Journal*, 93, 785–794. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2017.04.003>
- [29] Lochab, B., Varma, I. K., & Bijwea, J. (2013). Sustainable Polymers Derived From Naturally Occurring Materials. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 02(04), 221–225. <https://doi.org/10.4236/ampc.2012.24b056>
- [30] Lomonaco D, Mele G, Mazzetto SE (2017). Cashew Nutshell Liquid (CNSL): From an Agro-industrial Waste to a Sustainable Alternative to Petrochemical Resources. In *Cashew Nut Shell Liquid* (pp. 19–38). Cham: Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-47455-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-47455-7_2)
- [31] Loureiro T, Dip RMM, Lucas E, Spinelli L "Cardanol Polymerization Under Acid Conditions By Addition And Condensation Reactions", *J. Polymers and the Environment*, 26(2), 555 (2018) <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0969-6>
- [32] Mazzetto, S. E., Oliveira, L. D. M., Lomonaco, D., & Veloso, P. A.. Antiwear and Antioxidant Studies of Chemical Engineering. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(03), 519 (2012)
- [33] Mestry, S., Kakatkar, R., & Mhaske, S. T. (2019). Cardanol derived P and Si based precursors to develop flame retardant PU coating. *Progress in Organic Coatings*, 129, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.016>
- [34] Mishra, V., Desai, J., & Patel, K. I. (2018). (UV/Oxidative) dual curing polyurethane dispersion from cardanol based polyol: Synthesis and characterization. *Industrial Crops and Products*, 111, 165–178. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.015>
- [35] Papadopoulou, E., & Chrissafis, K. (2011). Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid. *Thermochimica Acta*, 512(1–2), 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.09.008>
- [36] Shi, Y., Kamer, P. C. J., & Cole-Hamilton, D. J. (2019). Synthesis of pharmaceutical drugs from cardanol derived from cashew nut shell liquid. *Green Chemistry*, 21(5), 1043–1053. <https://doi.org/10.1039/c8gc03823f>
- [37] Silva AL da, Silva LRR da, Camargo I de A, Agostini DL da S, Rosa D dos S, Oliveira DLV de, Mazzetto SE "Cardanol-based thermoset plastic reinforced by sponge gourd fibers (*Luffa cylindrica*)", *Polímeros*, 26(1), 21 (2016). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2276>
- [38] Souza, F. G., Orlando, M. T. D., Michel, R. C., Pinto, J. C., Cosme, T., & Oliveira, G. E. (2011). Effect of pressure on the structure and electrical conductivity of cardanol-furfural-polyaniline blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(5), 2666–2673. <https://doi.org/10.1002/app.32848>
- [39] Tawade, B. V., Salunke, J. K., Sane, P. S., & Wadgaonkar, P. P. (2014). Processable aromatic polyesters based on bisphenol derived from cashew nut shell liquid: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Research*, 21(12), 617. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0617-y>
- [40] Telaschrêa, M., Leão, A. L., Ferreira, M. Z., Pupo, H. F. F., Cherian, B. M., & Narine, S. (2014). Use of a Cashew Nut Shell Liquid Resin as a Potential Replacement for Phenolic Resins in the Preparation of Panels – A Review. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 604(1), 222–232. <https://doi.org/10.1080/15421406.2014.968509>
- [41] Toyama, K., Soyama, M., Tanaka, S., & Iji, M. (2015). Development of cardanol-bonded cellulose thermoplastics: high productivity achieved in two-step heterogeneous process. *Cellulose*, 22(3), 1625–1639. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0601-7>
- [42] Vaithilingam, S., K.P., J., & Muthukaruppan, A. (2017). Synthesis and characterization of cardanol based fluorescent composite for optoelectronic and antimicrobial applications. *Polymer*, 108, 449–461. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2016.12.017>
- [43] Varela A, Oliveira G, Souza FG, Rodrigues CHM, Costa MAS. New petroleum absorbers based on cardanol-furfuraldehyde magnetic nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 53(1), 44 (2013). <https://doi.org/10.1002/pen.23229>

- [44] Vasapollo G, Mele G, Sole R. Del. "Molecules Cardanol-Based Materials as Natural Precursors for Olefin Metathesis", *Molecules*, *16*, 6871 (2011). <https://doi.org/10.3390/molecules16086871>
- [45] Voirin C, Caillol S, Sadavarte NV, Tawade BV, Boutevin B, Wadgaonkar PP "Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives", *Polym. Chem.*, *5*(9), 3142 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3PY01194A>
- [46] Wang X, Kalali EN, Wang D-YY "Renewable Cardanol-Based Surfactant Modified Layered Double Hydroxide as a Flame Retardant for Epoxy Resin", *3*(12), 3281 (2015). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00871>
- [47] Wang X, Zhou S, Guo W-W W, Wang P-LL, Xing W, Song L, Hu Y "Renewable Cardanol-Based Phosphate as a Flame Retardant Toughening Agent for Epoxy Resins". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *5*(4), 3409 (2017). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00062>
- [48] Wazarkar K, Kathalewar M, Sabnis A. Anticorrosive and insulating properties of cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings. *Reactive and Functional Polymers*, *122*, 148–157 (2018). <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2017.11.015>
- [49] Wazarkar K, Sabnis A "Cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings", *Progress in Organic Coatings*, *118*, 9 (2018). <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2018.01.018>
- [50] Zheng K, Wu L, He Z, Yang B, Yang Y "Measurement of the total protein in serum by biuret method with uncertainty evaluation", *Measurement*, *112*, 16 (2017). <https://doi.org/10.1016/J.Measurement.2017.08.013>