

Cardanolo: una preziosa materia prima rinnovabile



Una vecchia immagine rappresentante un ramo di anacardio con foglie, fiori, falsi frutti (mele) e frutti (noci)

di Orazio A. Attanasi, Paolino Filippone

Nei Paesi in cui si produce la noce di anacardio l'impiego industriale del CNSL contenuto nel guscio della noce rappresenta sia una soluzione ai problemi ambientali correlati alla lavorazione a fini alimentari della noce, sia un'utile fonte rinnovabile di derivati fenolici, che devono altrimenti essere preparati per sintesi o, più frequentemente, importati da paesi industrializzati. Il cardanolo, ottenuto dalla distillazione del CNSL, può essere adatto a diverse applicazioni nella chimica fine per le sue peculiari proprietà chimiche e chimico-fisiche, con particolare riguardo a quelle attribuibili ai doppi legami presenti nella lunga catena laterale non facilmente riproducibili per sintesi.

“Cashew nut shell liquid” (CNSL) è il nome internazionale dell'olio alchilfenolico contenuto nel mesocarpo spugnoso del guscio della noce dell'anacardio (*Anacardium occidentale* L.).

Quest'olio rappresenta quasi il 25% del peso totale della noce (5-6 g in media). Il CNSL viene ottenuto come sottoprodotto di processi di lavorazione meccanici per l'uso alimentare del gheriglio di anacardio [1-5]. Dal momento che la produzione mondiale di anacardio nel 2002 è stata stimata di circa 1.200.000 Mt, la disponibilità di CNSL dovrebbe essere vicina alle 300.000 Mt (Tabella).

La maggior parte di CNSL presente sul mercato è un prodotto catramoso, scuro, parzialmente polimerizzato con una composizione chimica variabile, a seconda del diverso procedimento meccanico di tostatura della noce dell'anacardio. Inoltre quest'olio può rappresentare sia un inquinante pericoloso, sia una materia prima, a basso costo, largamente disponibile e rinnovabile per ottenere derivati alchilfenolici utili in processi di chimica fine. A causa del brutto aspetto e della composizione chimica variabile del CNSL grezzo, il primo obiettivo è la purificazione su larga scala di questa materia prima al fine di ottenere un pro-

dotto con colore piacevole, composizione chimica riproducibile e proprietà chimico-fisiche adatte per un impiego industriale nel campo della chimica fine.

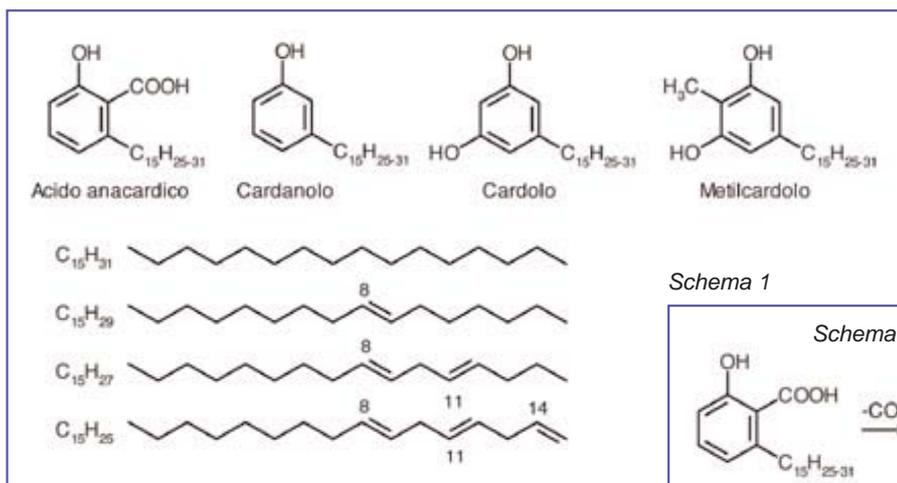
La purificazione del cardanolo

L'acido anacardico è il componente principale (quasi 80-85%) del CNSL, mentre cardanolo, cardolo e metilcardolo sono presenti in quantità inferiori. In generale la lunga catena laterale può essere saturata, monoolefinica (in posizione 8), diolefinica (in posizione 8 e 11) e triolefinica (in posizione 8, 11 e 14), con una media di due doppi legami per molecola (Schema 1) [1-5]. Il trattamento termico delle noci di anacardio e del CNSL nei più diffusi processi meccanici di tostatura determina la parziale decarbossilazione dell'acido anacardico (Schema 2), che è normalmente completata dalla successiva purificazione per distillazione, con rese fino al 70-80% in cardanolo tecnico, contenente soprattutto cardanolo (fino al 90%), cardolo e metilcardolo, come componenti minoritari (Schema 3) [6-7]. Piccole variazioni nella composizione sia di CNSL sia di cardanolo distillato, possono essere attribuite a fattori che normalmente influenzano la composizione di prodotti naturali (per esempio specie, località, fattori meteorologici, trattamenti ecc.). Il cardanolo tecnico distillato di fresco è di solito un olio giallo pallido tendente a scurirsi rapidamente se non appropriatamente stabilizzato, a causa di specie chinoniche derivate dall'ossidazione di derivati del cardolo contenuti nel cardanolo distillato [5-6].

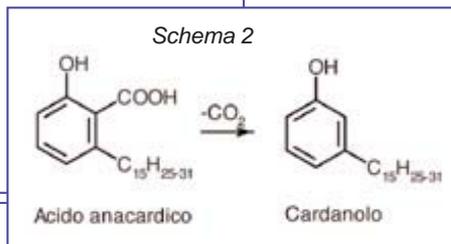
Produzione mondiale di anacardio nel 2002

Paese	Mt	%
Tanzania	110.000	9,25
Mozambico	60.000	5,05
Guinea Bissau	55.000	4,65
Nigeria	52.000	4,35
Costa d'Avorio	50.000	4,25
Benin	27.000	2,25
Kenya	15.000	1,25
Senegal	10.000	0,85
Madagascar	4.000	0,35
Altri	15.000	1,25
Africa	398.000	33,5
India	375.000	31,55
Viet Nam	115.000	9,65
Indonesia	50.000	4,25
Tailandia	14.000	1,15
Sri Lanka	12.000	1,05
Altri	15.000	1,25
Asia	581.000	48,9
Brasile	190.000	15,95
Altri	20.000	1,65
America	210.000	17,6
Totale	1.189.000	100

O.A. Attanasi, P. Filippone, Centro di Studio delle Sostanze Organiche di Origine Naturale - Università di Urbino. attanasi@uniurb.it

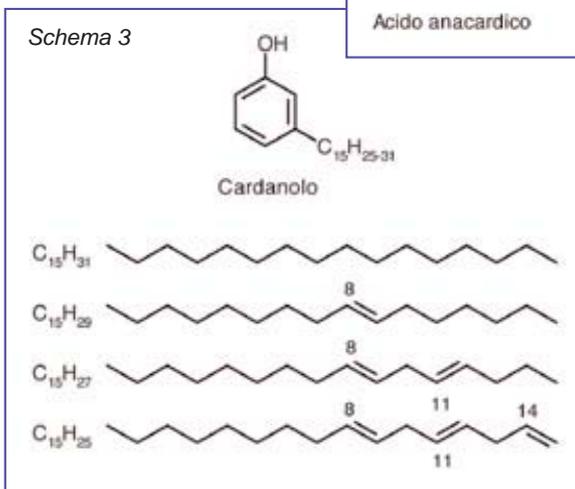


Schema 1



Schema 2

Schema 3



Proprietà

Rispetto a derivati fenolici simili di sintesi, il cardanolo presenta particolari caratteristiche chimiche e chimico-fisiche principalmente attribuibili ai doppi legami sulla catena laterale, non facilmente riproducibili per via sintetica. Infatti questi doppi legami permettono alcune ulteriori interessanti funzionalizzazioni, oltre alle abituali dell'anello fenolico. Tali funzionalizzazioni conferiscono proprietà peculiari ai prodotti derivati (resistenza alla combustione, idrofilia, idrofobicità ecc.) e, grazie sempre a questi doppi legami, il cardanolo riesce a mantenersi liquido, con solo piccoli cambiamenti di densità e viscosità, a temperature molto basse (fino a -70°C), permettendo, anche in condizioni climatiche severe, lo stoccaggio e la movimentazione all'aperto. Inoltre il cardanolo possiede un odore leggermente meno pungente e irritante, una volatilità più bassa e un punto di ebollizione più alto degli altri derivati fenolici, favorendo processi di lavorazione più compatibili sia con la salute del lavoratore sia con l'ambiente. Grazie a queste proprietà il cardanolo sembra adatto a numerosi trattamenti chimici e impieghi industriali [8-24]:

a) trattamenti chimici: idrogenazione, alchilazione, acilazione, tionazione, solfonazione, solfatazione, fosfatazione, fosforilazione, condensazione, nitratura, amminazione, diazotazione, diazo-coupling, alogenazione, fluorurazione, esterificazione, eterificazione, etossilazione, epossidazio-

ne, idratazione, riduzione, ossidazione, polimerizzazione, copolimerizzazione, reazione di Mannich;

b) impieghi industriali: prodotti per la chimica fine e intermedi, additivi per lubrificanti e combustibili per motori diesel, inibitori del congelamento, antiossidanti e stabilizzanti, ritardanti di fiamma, tannini, resine, inchiostri, diluenti, vernici anticorrosive e antiruggine, materiali isolanti, idrorepellenti, adesivi, abrasivi, materiali d'attrito, biocidi, emulsionanti e tensioattivi, polimeri e copolimeri.

La tendenza del cardanolo distillato a scurire costituisce chiaramente un fattore limitante per alcune applicazioni nel campo della chimica fine, quindi la conservazione di un buon grado di colore è molto importante per questo prodotto. L'idrogenazione del cardanolo distillato, fornisce 3-*n*-pentadecilfenolo solido di un color ocra pallido avente un grado di purezza industriale apprezzabile. Inoltre questo prodotto può rappresentare un materiale di partenza utile per la sintesi di vari derivati fenolici ad alto valore applicativo.

Bibliografia

- [1] J.H.P. Tyman, *Synthetic and Natural Phenols*, Elsevier, Amsterdam, 1996 and references cited therein.
- [2] J.H.P. Tyman, *Chem. Soc. Rev.*, 1979, **8**, 499 and references cited therein.
- [3] O.A. Attanasi, *et al.*, *Chim. Ind. (Milano)*, 1996, **78**, 693 and references cited therein.
- [4] O.A. Attanasi, *Chimica Oggi*, 1983, **11**(8) and references cited therein.
- [5] O.A. Attanasi *et al.*, *Chim. Ind. (Milano)*, 1979, **61**, 718 and references cited therein.
- [6] *Ital. Pat. No.* 12458 A/79, 09.12.1979.
- [7] Oltremare SpA, Zola Predosa (Bologna), Stabilcardo technical bulletin.
- [8] O.A. Attanasi, unpublished results.
- [9] "Cashew Nut Shell Liquid Patents", vols I and II, The Cashew Export Promotion Council, Ernakulam, India, 1964.
- [10] J.H.P. Tyman, *Chem. Ind. (London)*, 1980, 59.
- [11] O.A. Attanasi *et al.*, *Gazz. Chim. Ital.*, 1991, **121**, 487; *Ital. Pat. No.* 47920 A/86, 22.04.1986.
- [12] *Ital. Pat. No.* RM93A000605, 09.09.1993.
- [13] O.A. Attanasi *et al.*, *Phosph. Sulf.*, 1988, **35**, 63; *Ital. Pat. No.* 48737 A/85, 31.10.1985.
- [14] O.A. Attanasi *et al.*, *Org. Prep. Proced. Int.*, 1995, **27**, 653.
- [15] *Ital. Pat. No.* PS95A000021, 11.07.1995.
- [16] C. Neri, *Chim. Ind. (Milano)*, 1997, **79**, 1223 and references cited therein.
- [17] Y.A. Shlyapnikov *et al.*, *Antioxidative Stabilization of Polymers*, Taylor & Francis, London, 1996; E.T.D. Denisov, T.G. Denisova, *Handbook of Antioxidants*, II Ed., CRC Press, New York, 2000.
- [18] M. Coletta *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 581.
- [19] R. Amorati *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 2142.
- [20] O.A. Attanasi *et al.*, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2002, **6**, 12.
- [21] P. Filippone *et al.*, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 8493.
- [22] R. Amorati *et al.*, *Synthesis*, 2002, 2749.
- [23] O.A. Attanasi *et al.*, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2003, **7**, 52.
- [24] O.A. Attanasi *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75**, 261.