

*com o nome de ...
fornecido ...
Ribeiro Cotrim e experimentado pelo ...
São José do Rio Preto 13/12/90*

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Depto de Química Inorgânica

*impl
o cat.*

80/9101067

SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ÓLEOS PROVENIENTES DA LIQUEFAÇÃO
DIRETA DE LIGNINAS DA HIDRÓLISE
ÁCIDA DE EUCALIPTO

Tese de Doutorado

ANDRÉ RIBEIRO COTRIM *n.t.*

Orientador: Ulf Schuchardt *t.*

1990

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À memória de meu pai

Gustavo

AGRADECIMENTOS

A minha mulher, Natália, pelo carinho, apoio e palavras de estímulo

A minha irmã Paula pela dedicação com que fez os desenhos e a minha família pela amizade e apoio

Ao Prof. Dr. Dieter Severin pela calorosa acolhida na Alemanha e co-orientação do trabalho analítico

Ao Prof. Dr. H.H. Oelert pelas sugestões

A Solange pela amizade e correção do trabalho

Ao amigo Ulf pela orientação e apoio

Ao Adilson pela grande força na preparação dos óleos

Aos amigos e colegas de trabalho do IFE e do IQ

Aos Drs. D. Meier e O. Faix pela colaboração e valiosas discussões

Ao Dr. Kopsch pelas análises de TGA

A CAPES e ao DAAD pela concessão das bolsas de estudo

A FAPESP pelo financiamento dos nossos projetos

A Direção do Institut für Erdölforschung, RFA, por oferecer os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho

A Eliete pela colaboração e simpatia

ÍNDICE

Resumo	1
Summary	2
1. Introdução	3
1.1 Composição Geral da Biomassa	4
1.2. Principais Fontes de Lignina	10
1.3. Processos para a Conversão de Ligninas	11
1.3.1. Pirólise	12
1.3.2. Gasificação	14
1.3.3. Liquefação	15
2. Objetivos	18
3. Experimental	19
3.1. Lignina Solvolítica (SL)	19
3.2. Conversão	20
3.2.1. Hidrogenólise (H)	20
3.2.2 Hidrogenação Catalítica (C) com Catalisador de Co-Mo	21
3.2.3 Hidrogenação Catalítica com Catalisador de Pd	21
3.3. Determinação do Rendimento e da Conversão	23
3.4. Tratamento Analítico	24
3.4.1. Métodos de Caracterização	25
3.4.1.1. Métodos de Caracterização das Ligninas	25
3.4.1.2. Método de Análise Elementar	25
3.4.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)/Destilação Simulada	25
3.4.1.4. Determinação da Massa Molar Média ($\bar{M}$)	25
3.4.1.5. Espectrometria de Infravermelho	26
3.4.1.6. Ressonância Magnética Nuclear de Próton ($^1\text{H-NMR}$)	26
3.4.1.7. Espectrometria de Massas de Baixa Energia e Alta Resolução (LVHRMS)	26
3.4.2. Métodos de Separação	28
3.4.2.1. Destilação a Vácuo	28
3.4.2.2. Destilação Fracionada do Alcatrão	28
3.4.2.3. Cromatografia Líquida	28
3.4.2.3.1. Fracionamento por Polaridade	28
3.4.2.3.2. Separação dos Componentes	29
3.4.2.4. Cromatografia Gasosa (GC)	30
3.4.2.5. Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)	31
3.4.2.6. Derivatização com N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA)	31

4. Resultados e Discussão	32
4.1. Caracterização dos Substratos	32
4.2. Caracterização dos Produtos	34
4.2.1. Rendimento e Conversão	34
4.2.2. Destilação Simulada	35
4.2.3. Análise Elementar e Massa Molar Média	37
4.2.4. Espectrometria de Infravermelho	39
4.2.5. Espectrometria de Ressonância Nuclear Magnética de Próton	45
4.3. Destilação Fracionada do Alcatrão de Madeira	49
4.4. Cromatografia Líquida	54
4.4.1. Fracionamento por Polaridade	54
4.4.2. Separação dos Componentes por HPLC	58
4.5. Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas	60
4.5.1. Derivatização dos Resíduos de Destilação	84
4.6. Espectrometria de Massas de Baixa Energia e Alta Resolução	84
5. Conclusões e Perspectivas	102
6. Bibliografia	106
Apêndice	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Alcoois precursores da lignina.....	6
Figura 2	Formação de radicais fenóxi a partir do álcool coniferílico.....	6
Figura 3	Estruturas de dilignóis.....	7
Figura 4	Modelo estrutural da lignina de <i>Fagus sylvatica</i>	9
Figura 5	Principais processos de conversão da lignina.....	15
Figura 6	Reator para hidrogenação de ligninas.....	22
Figura 7	Procedimento de separação e caracterização utilizado.	24
Figura 8	Gradiente de eluição na coluna Lichrosorb RP-18.....	30
Figura 9	Espectros de FTIR das ligninas L e SL.....	33
Figura 10	Absorbâncias relativas (FTIR) para L e SL.....	34
Figura 11	Destilação simulada dos produtos brutos.....	36
Figura 12.1	Absorções relativas dos produtos brutos (FTIR).....	42
Figura 12.2	Absorções relativas dos produtos brutos (FTIR).....	43
Figura 13.1	Espectro de ^1H -NMR de LH280 80Mz, ref. TMS.....	46
Figura 13.2	Espectro de ^1H -NMR de LC400 80Mz, ref. TMS.....	46
Figura 14	Cromatogramas (GC-FID) das Frações 1 a 6 do alcatrão.	51
Figura 15	Fracionamento do alcatrão (HT) por cromatografia líquida numa coluna μ -Porasil-Si-60.....	54
Figura 16.1	Cromatograma (GC-TIC) da Fração I do alcatrão (HT)..	55
Figura 16.2	Cromatograma (GC-TIC) da Fração II do alcatrão.....	57
Figura 17	Separação dos padrões fenólicos por HPLC.....	58
Figura 18	Separação dos componentes de LH280D.....	59
Figura 19	Cromatograma (GC-FID) dos compostos fenólicos utilizados como padrões.....	61

Figura 20.1	
Cromatograma (GC-FID) da amostra LH280D.....	64
Figura 20.2	
Cromatograma (GC-FID) da amostra SLH280D.....	66
Figura 20.3	
Cromatograma (GC-FID) da amostra LH350D.....	68
Figura 20.4	
Cromatograma (GC-FID) da amostra SLH350D.....	70
Figura 20.5	
Cromatograma (GC-FID) da amostra LC400.....	74
Figura 20.6	
Cromatograma (GC-FID) da amostra SLC400.....	76
Figura 20.7	
Cromatograma (GC-FID) da amostra LPd350D.....	78
Figura 20.8	
Cromatograma (GC-FID) da amostra LPd350.....	80
Figura 20.9	
Cromatograma (GC-FID) da amostra HTD.....	82
Figura 21.1	
Espectro de LVHRMS de LH280.....	86
Figura 21.2	
Espectro de LVHRMS de SLH280.....	86
Figura 21.3	
Espectro de LVHRMS de LH350.....	87
Figura 21.4	
Espectro de LVHRMS de SLH350.....	87
Figura 21.5	
Espectro de LVHRMS de LC400.....	89
Figura 21.6	
Espectro de LVHRMS de SLC400.....	89
Figura 21.7	
Espectro de LVHRMS de LPd350D.....	90
Figura 21.8	
Espectro de LVHRMS de LPd350.....	90
Figura 21.9	
Espectro de LVHRMS de HTD.....	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Massas de referência dos componentes utilizados na mistura de calibração para medidas de LVHRMS.	27
Tabela 2	Caracterização das ligninas.....	32
Tabela 3	Condições de conversão, rendimentos e conversões....	34
Tabela 4	Análise elementar e massa molar média dos produtos brutos, respectivos destilados e resíduos...	38
Tabela 5	Atribuição das principais bandas de absorção de ligninas na região do infravermelho.....	40
Tabela 6	Absorbância relativa das bandas de absorção no IR...	41
Tabela 7.	Porcentagens relativas dos diferentes grupos de prótons nos espectros de ¹ H-NMR.....	48
Tabela 8.1	Balanço material, massa molar média e análise elementar das frações coletadas na destilação do alcatrão (HT).....	49
Tabela 8.2	Componentes identificados no alcatrão de madeira (HT).	52
Tabela 9	Fatores de resposta para padrões fenólicos.....	62
Tabela 10.1	Componentes identificados em LH280D.....	65
Tabela 10.2	Componentes identificados em SLH280D.....	67
Tabela 10.3	Componentes identificados em LH350D.....	69
Tabela 10.4	Componentes identificados em SLH350D.....	71
Tabela 10.5	Componentes identificados em LC400.....	75
Tabela 10.6	Componentes identificados em SLC400.....	77
Tabela 10.7	Componentes identificados em LPd350D.....	79
Tabela 10.8	Componentes identificados em LPd350.....	81
Tabela 10.9	Componentes identificados em HTD.....	83

Tabela 11		
	Porcentagem molar relativa para as diferentes classes.	92
Tabela 12.1	Distribuição das séries homólogas na classe	
	C_nH_{2n+Z}	95
Tabela 12.2	Distribuição das séries homólogas na classe	
	$C_nH_{2n+Z}O$	96
Tabela 12.3	Distribuição das séries homólogas na classe	
	$C_nH_{2n+Z}O_2$	97
Tabela 12.4	Distribuição das séries homólogas na classe	
	$C_nH_{2n+Z}O_3$	98
Tabela 12.5	Distribuição das séries homólogas na classe	
	$C_nH_{2n+Z}O_4$	99
Tabela 13	Composição elementar calculada a partir dos dados de	
	LVHRMS.....	100

ABREVIACÕES

L	= Lignina hidrolítica
SL	= Lignina solvolítica
Pi	= Pressão inicial a frio
T _r	= Temperatura de reação
C	= Conversão
R	= Rendimento
PB	= Produto bruto
BSTFA	= N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
RI	= Composto de referência interna
UV	= Detector de ultravioleta
PFK	= Perfluoroquerosene
$\bar{M}$	= Massa molar média
A _i	= Absorbância relativa no comprimento de onda <i>i</i>
f(<i>i</i>)	= Fator de resposta
FID	= Detector por ionização em chama
GC/MS	= Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
t _R	= Tempo de retenção
LVHRMS	= Espectrometria de massas de baixa voltagem e alta resolução
¹ H-NMR	= Ressonância nuclear magnética de próton
TIC	= Corrente inica total
FTIR	= Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
TMS	= Tetrametilsilano
TGA	= Análise termogravimétrica
HDO	= Hidrodesoxigenao

"SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS PROVENIENTES DA
LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIGNINAS DA HIDRÓLISE ÁCIDA DE
EUCALIPTO"

1

Autor: André Ribeiro Cotrim

Orientador: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - Campinas - SP

Outubro - 1990

Com a finalidade de estabelecer condições apropriadas para a produção de insumos químicos ou combustíveis líquidos, foram estudados os processos de hidrogenólise e hidrogenação catalítica para a conversão da lignina. A lignina (L), obtida na hidrólise ácida da madeira de eucalipto, foi cedida pela Fundação de Tecnologia Industrial- FTI, Lorena. Parte desta lignina foi extraída em uma solução acetona/água (3:1 v/v) a 170°C por 30 min, fornecendo lignina solvolítica (SL) com um rendimento de 48,5%. A conversão de L e SL foi realizada (a) com formiato de sódio/água sob pressão de argônio de 2 MPa e 6 MPa a 280°C e 350°C, respectivamente, (b) com um catalisador comercial de $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BASF M 8-10) em xileno, com 10 MPa de pressão de H_2 a 400°C e (c) com catalisador de paládio sobre carvão ativo (Degussa) em acetona a 350°C e 8 MPa de H_2 . Os óleos obtidos na hidrogenólise (a) e na hidrogenação catalítica (b e c), foram comparados com um óleo da pirólise (alcatrão) de madeira de eucalipto, obtido na produção industrial de carvão vegetal pela ACESITA (MG).

Os óleos obtidos e o alcatrão de madeira foram analisados por métodos de cromatografia gasosa de alta resolução (GC), cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) e de espectrometria de massas de baixa energia e alta resolução (LVHRMS), que mostraram ser muito eficientes para a caracterização rápida dos produtos obtidos.

A lignina da hidrólise ácida apresentou baixos valores de conversão, devido ao seu alto grau de reticulação. A temperatura de 280°C para a hidrogenólise é apropriada para a obtenção seletiva de fenóis (2-metoxifenol e 2,6-dimetoxifenol), com um rendimento de 34%. O aumento da temperatura para 350°C diminuiu o rendimento e a conversão, além de provocar a formação de componentes diversos, de difícil recuperação. A hidrogenação catalítica em presença do catalisador de Co-Mo forneceu boa conversão (68%), mas o rendimento em óleo é aparentemente baixo, já que parte dos produtos voláteis foi arrastada na destilação do xileno. Este catalisador mostrou-se muito eficiente para reações de hidrodesoxigenação (HDO), fornecendo um óleo com baixo teor de oxigênio ($\text{O/C}=0,05$). Mais de 80% deste óleo pode ser destilado, tornando-o apropriado para substituir combustíveis líquidos. A conversão com o catalisador de paládio-carvão foi ligeiramente superior (73%) e foi obtido bom rendimento em óleo (59%), mostrando que este catalisador é eficiente para degradar a estrutura polimérica da lignina. Por outro lado, o óleo é altamente oxigenado ($\text{O/C}=0,23$) e, devido ao arranjo experimental, somente 28% de voláteis foram separados. A composição química deste óleo é muito similar à do alcatrão de madeira, apresentando como principais produtos fenol e fenóis substituídos como guaiacol, seringol e seus homólogos metil, etil e propil, substituídos na posição 4.

SEPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE PRODUCTS OBTAINED BY LIQUEFACTION OF HYDROLYTIC EUCALYPTUS LIGNIN

Author: André Ribeiro Cotrim

Advisor: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,
Caixa Postal 6154, 13081 Campinas - Brasil

With the aim to establish appropriate conditions to produce chemical feedstocks and liquid fuels, we have studied the direct liquefaction of hydrolytic eucalyptus lignin by hydrogenolysis and catalytic hydrogenation. The lignin (L) was obtained from the FTI - Lorena. Part of this lignin was extracted with an acetone/water mixture (3:1 v/v) at 170°C for 30 min. This solvolytic lignin (SL) was obtained with 48.5% yield and contained 98% lignin. Conversion of L and SL was performed (a) with sodium formate/water under 6 and 2 MPa argon pressure at 280°C and 350°C, respectively, (b) with a commercial $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst (BASF M 8-10) in xylene and a hydrogen pressure of 10 MPa at 400°C and (c) with a Pd-charcoal catalyst (Degussa) in acetone and 8 MPa hydrogen pressure at 350°C. The oils produced by hydrogenolysis (a) and by catalytic hydrogenation (b and c) were compared with a pyrolysis tar of eucalyptus wood, obtained from a commercial plant for the production of charcoal at ACESITA (MG).

The oils obtained and the pyrolysis tar were analyzed by capillary gas chromatography (GC), capillary gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) and low-voltage high resolution mass spectrometry (LVHRMS), which are shown to have a high efficiency in the fast characterization of the oil products.

The conversion rates of the hydrolytic lignin were low, due to cross-linking of its polymeric structure. The hydrogenolysis at 280°C is appropriate for the selective conversion to phenols (guaiacol and 2,6-dimethoxyphenol) which were obtained with 34% yield. An increase of the temperature to 350°C lowered the yield and the conversion, besides promoting the formation of other components, which are difficult to separate.

The catalytic hydrogenation with the Co-Mo catalyst gave good conversion (68%), but the oil yield was apparently low, as part of volatiles were lost during the distillation of the xylene. This catalyst showed a high efficiency in the hydrodeoxygenation (HDO) furnishing an oil with low oxygen content ($\text{O/C}=0,05$). More than 80% of the oil can be distilled, making it appropriate to substitute liquid fuels. The conversion with the palladium-charcoal catalyst was slightly better (73%) and the oil yield was good (59%), showing that this catalyst is efficient in the degradation of the polymeric structure of lignin. On the other hand, the oil is highly oxygenated ($\text{O/C}=0,23$) and due to the experimental arrangement only 28% of volatiles were separated. The chemical composition of the oil is very similar to the pyrolysis wood tar, containing phenol and substituted phenols as guaiacol, syringol and its homologs with methyl, ethyl and propyl substituents in *para* position.

1. Introdução

O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de biomassas, destacando-se o bagaço de cana com uma produção de aproximadamente 57 milhões de toneladas [1], e indústria de papel com 6,4 milhões de toneladas de lignina (base seca) [2]. A celulose e as hemiceluloses destas biomassas podem ser aproveitadas de diferentes maneiras. Citamos aqui dois processos industriais existentes no Brasil que são: a hidrólise ácida da celulose e das hemiceluloses, fornecendo etanol e furfural, e a polpação da madeira, cujo produto final é o papel [3]. Nestes dois processos são obtidas grandes quantidades residuais de lignina. A lignina da hidrólise ácida da madeira de eucalipto foi produzida no país pela COALBRA, cuja planta foi desativada em 1988, devido à elevada corrosão da unidade de hidrólise e da contaminação do "hemicellulose stream" por lignina solúvel, que impedia a formação de proteínas, essencial para a viabilização econômica da planta. Atualmente este tipo de lignina é produzido na Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) - Lorena, numa planta piloto para a produção de etanol. A exceção dos lignosulfonatos, produzidos pela polpação da madeira no processo sulfito, a lignina ainda não tem outro aproveitamento industrial em grande escala, sendo apenas queimada para geração de vapor [4]. A lignina do processo kraft começa a ser utilizada para a produção de aglomerantes em mistura com resinas de fenol-formaldeído e na produção de madeira compensada [5].

Por outro lado, avanços recentes na área de despolimerização de polissacarídeos para produzir soluções de açúcares fermentáveis têm levado a um crescente interesse pelo pleno aproveitamento de lignina residual na produção de derivados químicos, combustíveis e materiais sólidos [5].

Enquanto a liquefação termoquímica da celulose e das hemiceluloses fornece altos rendimentos em água, dióxido de

carbono e substâncias solúveis em água [6], a lignina mostra maiores possibilidades de conversão em óleo [7]. A lignina vem sendo alvo de inúmeros estudos devido ao seu grande potencial de aproveitamento como matéria-prima na produção de proteínas unicelulares, como agente reforçante em plásticos e borrachas, como surfactantes, como substituta e/ou co-reagente em resinas fenol-formaldeído e uréia-formaldeído e, na forma degradada, para a obtenção de combustíveis e substâncias químicas de baixa massa molar como vanilina, fenóis, ácidos carboxílicos, etc. [5,8].

1.1 Composição Geral da Biomassa

As madeiras são classificadas como duras ou moles. As árvores da classe das *Angiospermas* possuem folhas largas que normalmente caem no inverno em regiões de clima temperado; são chamadas de madeiras duras. As árvores da classe das *Gymnospermas*, ou madeiras de coníferas, possuem folhas afiladas que não caem no inverno; são chamadas de madeiras moles [9].

A biomassa é, em sua maioria, composta por três constituintes macromoleculares: celulose, hemiceluloses (polissacarídeos) e lignina, que participam conjuntamente na constituição da parede celular que define a morfologia da planta, provendo suporte estrutural e controle da passagem de água e nutrientes [9]. Os componentes orgânicos de baixa massa molar, chamados de extrativos, estão presentes em pequenas quantidades (até 5% em massa da biomassa seca) e variam em espécie e quantidade. A este grupo de substâncias orgânicas pertencem álcoois, terpenos, óleos essenciais, resinas, taninos, graxas e corantes [10].

A celulose é o principal componente das madeiras e biomassas, contribuindo com 40-45% em peso nas plantas, e está localizada principalmente nas paredes celulares [11]. É um polímero de cadeia longa de β -D-glicose (na forma piranosídica), unida por ligações glicosídicas 1,4' para formar resíduos de celobiose, que são unidades repetitivas da cadeia celulósica [9]. O grau de polimerização (DP) da celulose varia de 7.000 a 10.000 nas

madeiras, atingindo 15.000 unidades de glucose no algodão nativo [11].

A conformação das ligações β -glicosídicas requerem que cada unidade de glicose sofra rotação de 180° . Isto confere ao polímero uma conformação linear, mantendo-o alinhado na parede celular e unido a outras cadeias paralelas por ligações de pontes de hidrogênio. Esta disposição e a forte interação das cadeias de celulose possibilitam ao polímero assumir um arranjo cristalino definido e, a conformação das unidades piranosídicas é tal, que a energia total aproxima-se de um mínimo, fator principal da alta estabilidade da celulose [9,10].

As hemiceluloses contribuem com 20-30% em peso da biomassa total. Em contraste com a celulose, as hemiceluloses são heteropolissacarídeos, cujos principais açúcares constituintes são, em ordem decrescente de abundância, xilose, galactose e manose, com menores quantidades de arabinose, glicose, ácido 4-O-metilglucurônico, ácido D-glucurônico e ácido D-galacturônico. Em geral as pentosanas predominam nas madeiras duras, enquanto as hexosanas predominam nas madeiras moles [9,10].

Estas cadeias de polissacarídeos são normalmente ramificadas, com grau de polimerização na faixa de 100-200 unidades de açúcares [9], apresentando maior susceptibilidade que a celulose ao ataque ácido. As hemiceluloses também podem ser solubilizadas em bases concentradas, já que são amorfas e possuem baixas massas molares [11].

A lignina é um polímero tridimensional de unidades de fenilpropano e compõe 20-30% do material existente nas paredes celulares [9]. A lignina tem várias funções na planta: serve como "cimento" entre as fibras polissacarídicas, proporciona resistência mecânica ao vegetal, atua no transporte de nutrientes, metabólitos e água, diminui a permeabilidade das fibras à água e protege a madeira do ataque enzimático [12,13].

A lignina se origina da polimerização radicalar, enzimaticamente iniciada, de três precursores primários (Figura 1): álcool *trans*-*p*-cumarílico I, álcool *trans*-coniferílico II e álcool *trans*-sinapílico III [14]. Esta definição é derivada dos

dados obtidos por Erdtman [15] que, em 1930, estudou a dimerização oxidativa de vários fenóis na biogênese de produtos naturais, chegando à conclusão que a lignina deveria ser formada a partir dos precursores mencionados acima.

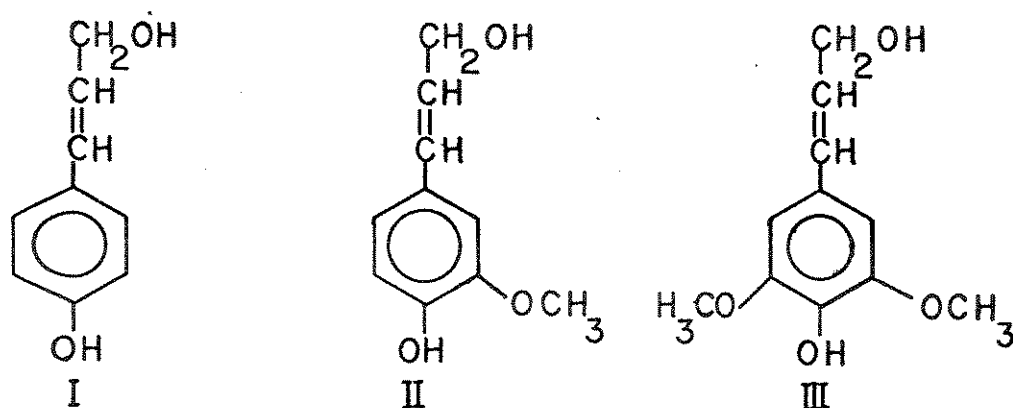


Figura 1: Alcoois precursores da lignina [14]

A primeira etapa na formação das macromoléculas de lignina (Figura 2) é a desidrogenação enzimática destes precursores pela

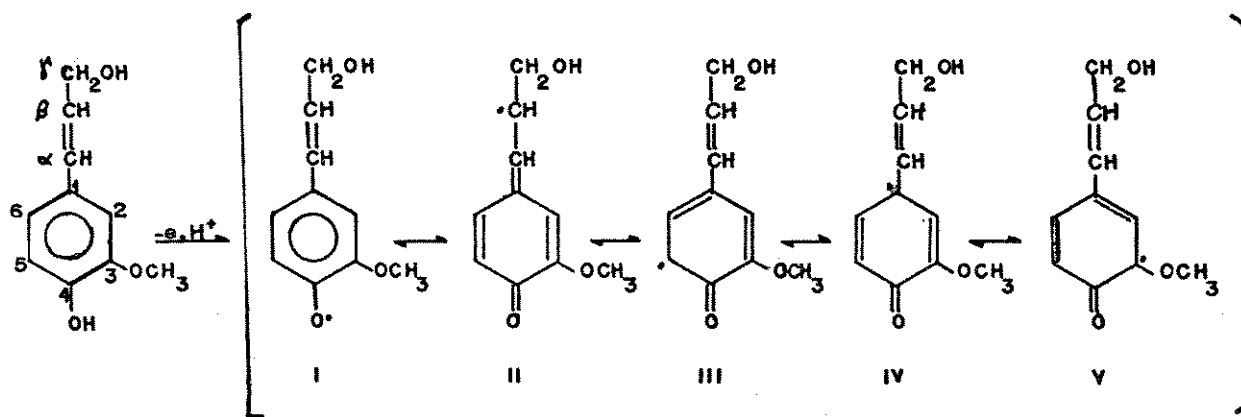


Figura 2: Formação de radicais fenoxi a partir do álcool coniferílico [15]

transferência de um próton e abstração de um elétron, resultando na formação de radicais fenóxi, estabilizados pela deslocalização do elétron não emparelhado no anel aromático. Destes radicais, apenas as espécies I a IV (Figura 2) estão realmente envolvidas na biossíntese, já que reações do radical V são estericamente impedidas ou termodinamicamente desfavorecidas [16]. A

polimerização dos precursores monoméricos é impossível de ser estudada *in vivo*, mas experimentos *in vitro* comprovam que este processo ocorre espontaneamente, ou seja, sem controle enzimático [14,15,16]. A primeira etapa na polimerização é a formação de dímeros (dilignóis), regida pelas diferentes densidades eletrônicas dos sítios envolvidos nas reações de acoplamento. A partir de modelos quânticos foi calculada uma maior densidade de elétrons π no átomo de oxigênio fenólico, favorecendo a formação de ligações aril-éter do tipo β -O-4, observadas com maior frequência em madeiras duras e moles [16]. Alguns exemplos de acoplamentos dos precursores I a IV (Figura 2) para formar dilignóis são dados na Figura 3.

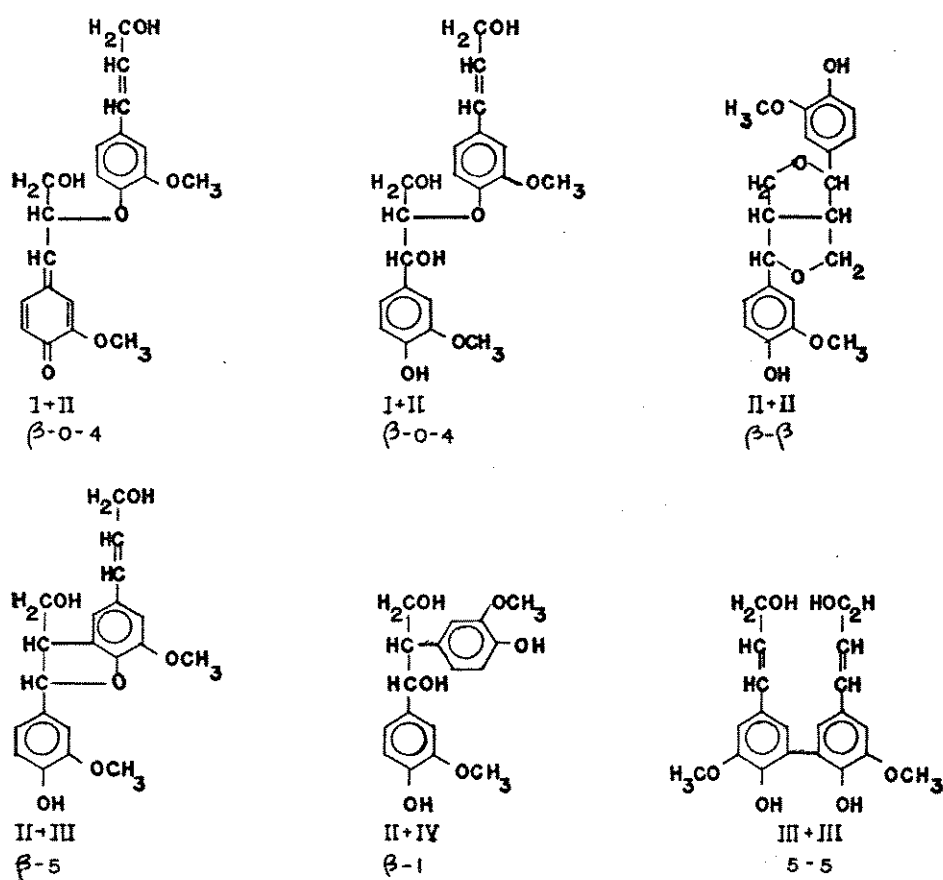


Figura 3: Estruturas de dilignóis

A etapa posterior da polimerização, chamada de polimerização terminal ("*end-wise polymerization*"), envolve o acoplamento de

monolignóis com grupos fenólicos de di- ou oligolignol ou o acoplamento de dois radicais, dando origem a um polímero ramificado via tri-, tetra-, penta- e oligolignóis [14,15].

A identificação de uma estrutura única para as ligninas é impossível, já que vários fatores determinam sua conformação estrutural: a quantidade inicial e a reatividade dos álcoois precursores, a reatividade dos intermediários sofrendo reações de acoplamento não-seletivas e, também, as diferentes condições climáticas a que estão sujeitas todas as plantas. Assim, a sua estrutura continua sendo objeto de modelos que procuram acomodar grande quantidade de dados analíticos, obtidos de amostras representativas de ligninas, que devem ser isoladas de maneira a preservar suas estruturas originais. Estes dados analíticos baseiam-se principalmente em análise elementar, na determinação e quantificação de grupos funcionais, polimerização desidrogenativa dos álcoois precursores e em experimentos de degradação como etanólise, acidólise, hidrogenólise, hidrólise em condições suaves, oxidação, etc. [16].

O primeiro modelo estrutural para lignina de pinheiro foi elaborado por *Freudenberg* [17], em 1964, baseado na polimerização desidrogenativa de álcoois precursores, complementando os dados analíticos e informações disponíveis na época, acerca da sua reatividade. Neste modelo são representadas 18 entre as 100 unidades de fenilpropano, supostamente encontradas na macromolécula de lignina no estado nativo. Posteriormente algumas modificações foram introduzidas com a finalidade de acomodar novas informações. Desde então, uma série de outros modelos estruturais para ligninas de madeiras moles vêm sendo propostos [13].

Estudos sobre a estrutura de madeiras duras como o eucalipto, foram realizados por *Larsson e Miksche* [18], tendo como base a oxidação de lignina exaustivamente extraída da madeira em moinho de bolas (*milled wood lignin*, MWL) de *Betula verrucosa* e, por *Nimz* [19], que utilizou tioacetólise para extrair a lignina de *Fagus sylvatica*. Devido à alta seletividade deste sistema para a clivagem de ligações α e β ao anel aromático, foi possível calcular as proporções de dez tipos de ligações entre unidades C₉

a partir da quantidade relativa de componentes monoméricos e diméricos formados. Combinando estas informações a dados espectroscópicos, Nimz [19] propôs, em 1974, o primeiro modelo estrutural para uma lignina de madeira dura com 25 unidades de fenilpropano, das quais seis podem ser substituídas por estruturas modificadas. Além das conhecidas unidades de ligninas de madeiras moles, Nimz introduziu uma unidade adicional de dibenziltetrahidrofurano (9',10'), correspondente às ligações γ -O- γ e β - β [16]. A Figura 3 ilustra este modelo, que

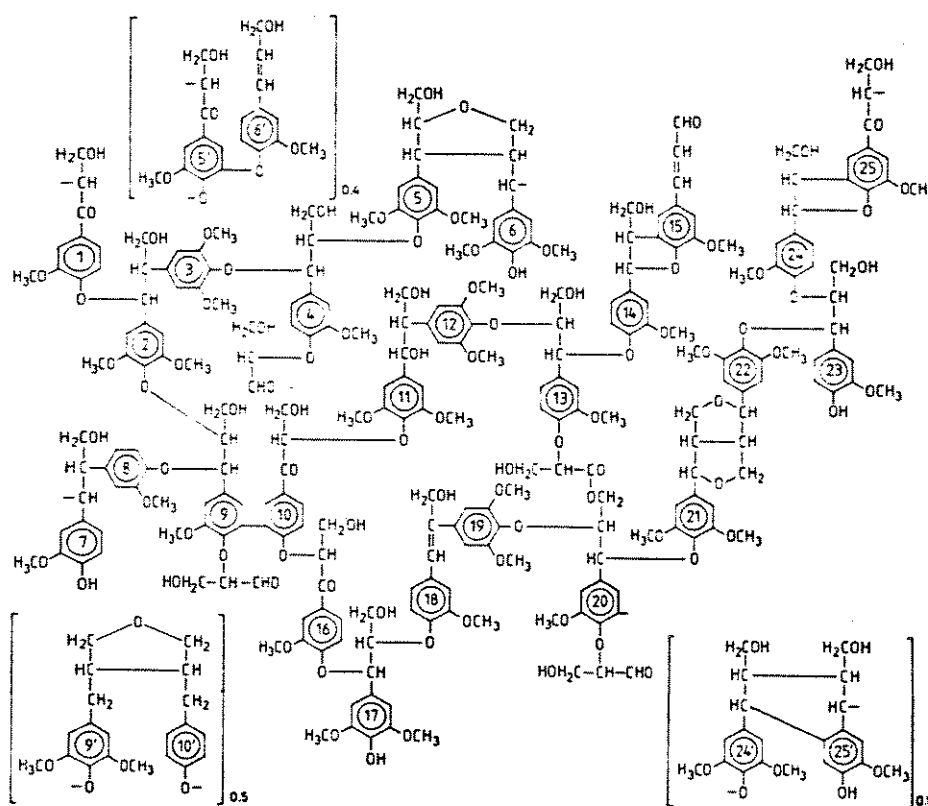


Figura 4: Modelo estrutural da lignina de *Fagus sylvatica* [19]

deve ser próximo à estrutura da lignina de madeira de eucalipto, utilizada neste trabalho.

1.2. Principais Fontes de Lignina

A utilização de madeira ou biomassa para a produção de papel e para a obtenção de açúcares fermentáveis, são as principais fontes comerciais de obtenção da lignina na forma isolada.

Na indústria de papel a lignina é obtida como resíduo do processo de separação das fibras de celulose (polpação) pela solubilização da lignina em solução alcalina (processo kraft) ou solução de bissulfito (processo sulfito). Alternativamente, a remoção da lignina e das hemiceluloses no processo de polpação pode levar à obtenção de uma celulose mais pura (para produzir derivados) pela combinação de pré-hidrólise nos processos kraft e sulfito. Estes principais processos utilizados na produção de papel modificam consideravelmente a estrutura da lignina [20]. A lignina obtida pelo processo kraft é geralmente reutilizada no próprio processo para geração de energia, mas pode também ser sulfonada ou purificada para comercialização como componente de aglomerantes. O processo sulfito produz lignosulfonatos que são purificados ao grau necessário, dependendo da aplicação almejada, para sua comercialização como tensoativos [5].

Outra fonte de lignina é a hidrólise ácida, que pode ser realizada em ácido sulfúrico diluído, requerendo temperaturas elevadas [21], mas degrada a estrutura dos polissacarídeos e da glicose formada, diminuindo o rendimento em açúcares redutores. Devido à ação do ácido diluído a altas temperaturas, a lignina é recondensada. A alternativa do uso de ácido concentrado a baixas temperaturas fornece rendimentos de açúcares acima de 90%. Por outro lado, requer a reciclagem do ácido para a viabilização do processo e também fornece lignina condensada. Conforme *Goldstein e col.* [22], esta lignina é mais reativa que a obtida com ácido diluído. Entretanto, estudos realizados com lignina de bagaço de cana, mostram que em condições de hidrogenólise, a lignina extraída com ácido concentrado é a menos reativa, portanto mais condensada [23].

Outros métodos para isolar lignina, celulose e hemiceluloses como o processo de explosão à vapor e o processo de

deslignificação com solventes orgânicos e água (processo organosolv), apresentam um grande potencial para o aproveitamento completo destes três materiais. Nestes processos, a lignina isolada em solução (organosolv) ou na forma sólida (explosão à vapor), apresenta uma menor massa molar e é mais reativa, principalmente comparada à lignina da hidrólise ácida, facilitando sua conversão em combustíveis ou produtos químicos de baixa massa molar [5,23].

1.3. Processos para a Conversão de Ligninas

A degradação da estrutura macromolecular da lignina pode ser realizada de maneira seletiva, utilizando-se principalmente reações hidrolíticas em condições suaves [24]. Processos termoquímicos são normalmente pouco seletivos, devido ao emprego de condições enérgicas, ou seja, temperaturas e pressões elevadas, e produzem principalmente gás de síntese, óleo pesado e semi-coque, em relações variadas, dependendo do tipo de conversão empregado [25]. Estes processos podem ser resumidos como mostra o quadro abaixo.

PIRÓLISE

- energia provida por fontes externas.
- são requeridas temperaturas entre 450 e 900°C.
- rendimento em gases relativamente baixo, mas são obtidos altos rendimentos em produtos líquidos (alcatrão) e semi-coque.

GASIFICAÇÃO

- energia provida internamente por reações exotérmicas com oxigênio.
- são requeridas temperaturas entre 900 e 1000°C.
- todo carbono é convertido à forma gasosa (CO, CO ₂), deixando apenas um resíduo inerte (cinzas) e pouco alcatrão.

LIQUEFAÇÃO

- pequena demanda de energia.
-são requeridas temperaturas relativamente baixas, mas são utilizadas altas pressões.
- são obtidos altos rendimentos em líquidos (óleo) e poucos produtos gasosos.

1.3.1. Pirólise

A pirólise é uma degradação térmica exaustiva em ausência de oxidantes, que produz líquidos condensáveis (alcatrão), semi-coque e produtos gasosos. Distingue-se da gaseificação no que se refere aos produtos, pois proporciona a obtenção de coque ou semi-coque e líquidos, resultantes da incompleta volatilização, que conservam grande parte da estrutura da matéria-prima [26].

Diversos produtos podem ser obtidos da pirólise de biomassas, especialmente metanol, ácido acético, semi-coque (carvão vegetal) e ácido pirolignoso (mistura de vários fenóis e ácidos carboxílicos), cujo balanço é determinado pelos parâmetros reacionais. Se o objetivo é maximizar o rendimento de carvão vegetal, a velocidade de aquecimento deve ser baixa e os gases devem permanecer o maior tempo possível no reator. Como o rendimento de carvão é dependente da quantidade de oxigênio, o aumento da temperatura diminui o rendimento. Se os produtos desejados são gases ou líquidos, a permanência dos mesmos no meio reacional deve ser curta. A relação entre a quantidade de produtos gasosos e líquidos é controlada pela velocidade de aquecimento: se a velocidade de aquecimento é alta, os produtos gasosos são favorecidos; se a velocidade de aquecimento é baixa, os produtos líquidos são favorecidos [26].

No processo de carbonização a madeira é aquecida numa retorta, em processo contínuo ou não, sem entrada de ar ou oxigênio, e pode-se distinguir quatro etapas principais. Na primeira etapa, aquecimento a temperaturas da ordem de 150-170°C, a madeira é seca

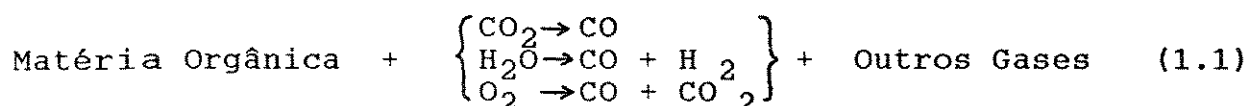
pelo arraste da água adsorvida e não sofre degradação acentuada. Acima desta temperatura inicia-se a segunda etapa, onde a madeira é degradada por um processo endotérmico formando principalmente água, ácido acético (a partir da holocelulose) e metanol (a partir de grupos metoxílicos da lignina). A 270°C o processo torna-se exotérmico, devido à formação de ligações carbono-carbono que causam a reticulação das cadeias poliméricas, elevando a temperatura até aproximadamente 400°C. Nesta terceira etapa são formadas as maiores quantidades de produtos de decomposição e a madeira é transformada em semi-coque com teor de carbono da ordem de 80%. Na quarta etapa o carvão vegetal é aquecido a temperaturas de até 900°C para produzir coque (alto teor de carbono), havendo, portanto, perda de rendimento, devido à eliminação do oxigênio, principalmente na forma de CO [27].

Além do carvão, são formadas também quantidades apreciáveis de gases e produtos condensáveis: alcatrão, ácido acético e metanol, cujo percentual varia com o material de partida e com as condições de operação. O alcatrão é uma mistura complexa composta principalmente de fenóis e ácidos carboxílicos. Esta fração é separada do ácido acético e do metanol por simples decantação ou mesmo destilação. Rendimentos típicos para os produtos de carbonização de *Eucalyptus regnans* em processo contínuo são os seguintes: carvão vegetal 36,5%, água 28,7%, gases 16,3%, ácido acético 4,1%, metanol 2,1% e alcatrão 12,3% [27].

Na carbonização rápida da lignina pura, por outro lado, observa-se maiores rendimentos de semi-coque. A 400°C, o rendimento de semi-coque formado é de 75,3%, sendo drasticamente reduzido a 44,6% (coque) com o aumento da temperatura de carbonização para 900°C. A madeira e a holocelulose, nas mesmas condições, fornecem $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$ destes rendimentos, respectivamente [28]. Resultados semelhantes foram obtidos na pirólise lenta da lignina da hidrólise ácida de eucalipto, para a obtenção de coque metalúrgico [29].

1.3.2. Gasificação

A gasificação é a conversão de matéria orgânica numa mistura de gases combustíveis, principalmente gás de síntese (mistura de CO e H₂), através de reação com ar, oxigênio, dióxido de carbono ou água, submetidos a temperaturas da ordem de 700°C a 1000°C. A Equação 1.1 ilustra as principais reações envolvidas no processo.



A gasificação de biomassa com oxigênio puro, fornece uma mistura de gases de elevado valor calorífico ($\approx 11 \text{ MJm}^{-3}$), contendo essencialmente hidrogênio, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e, em menores quantidades, metano, cujos percentuais relativos dependem da temperatura, da pressão e da composição da biomassa [30]. Esta mistura gasosa pode ser diretamente utilizada em motores de combustão interna ou ser purificada e enriquecida com hidrogênio, fornecendo gás-de-síntese (CO e H₂) [31].

A gasificação da biomassa na presença de ar é vantajosa devido ao reduzido custo de produção. Na gasificação com ar, há adição de até 50% de nitrogênio ao gás, que reduz o seu valor calorífico para aproximadamente 5 KJm^{-3} . Este gás pode ser diretamente utilizado para queima em caldeiras industriais e aquecedores domésticos [31] ou para gerar energia elétrica em unidades rurais, tornando-as independentes. O gás gerado neste processo pode ser utilizado na síntese de amônia pelo processo *Haber-Bosch* [32], após sua conversão a hidrogênio pela reação de deslocamento de gás d'água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) e lavagem com água para eliminar o CO₂.

O gás de síntese, gerado a partir da biomassa, apresenta a vantagem de ser livre de enxôfre, permitindo o uso de catalisadores de cobre, sob pressão reduzida, para produzir metanol. Este é o principal processo de obtenção do metanol, que, além do emprego direto como combustível, é utilizado como matéria-prima em diversos processos petroquímicos para produção de

formaldeído, ácido acético, álcoois superiores, hidrocarbonetos saturados, gasolina, etc. (química de C_1) [33].

1.3.3. Liquefação

A liquefação das biomassas, isto é, a diminuição das cadeias poliméricas, pode ser realizada por vários processos. Os rendimentos obtidos na presença de holocelulose são geralmente baixos, devido à formação de produtos gasosos, tornando-a desapropriada para a liquefação. Portanto, estuda-se preferencialmente a liquefação da lignina. Na Figura 5 são dadas as características dos principais processos para a conversão da lignina em produtos de baixa massa molar: hidrogenação catalítica, hidrogenólise, oxidação, solvólise, fusão alcalina e pirólise.

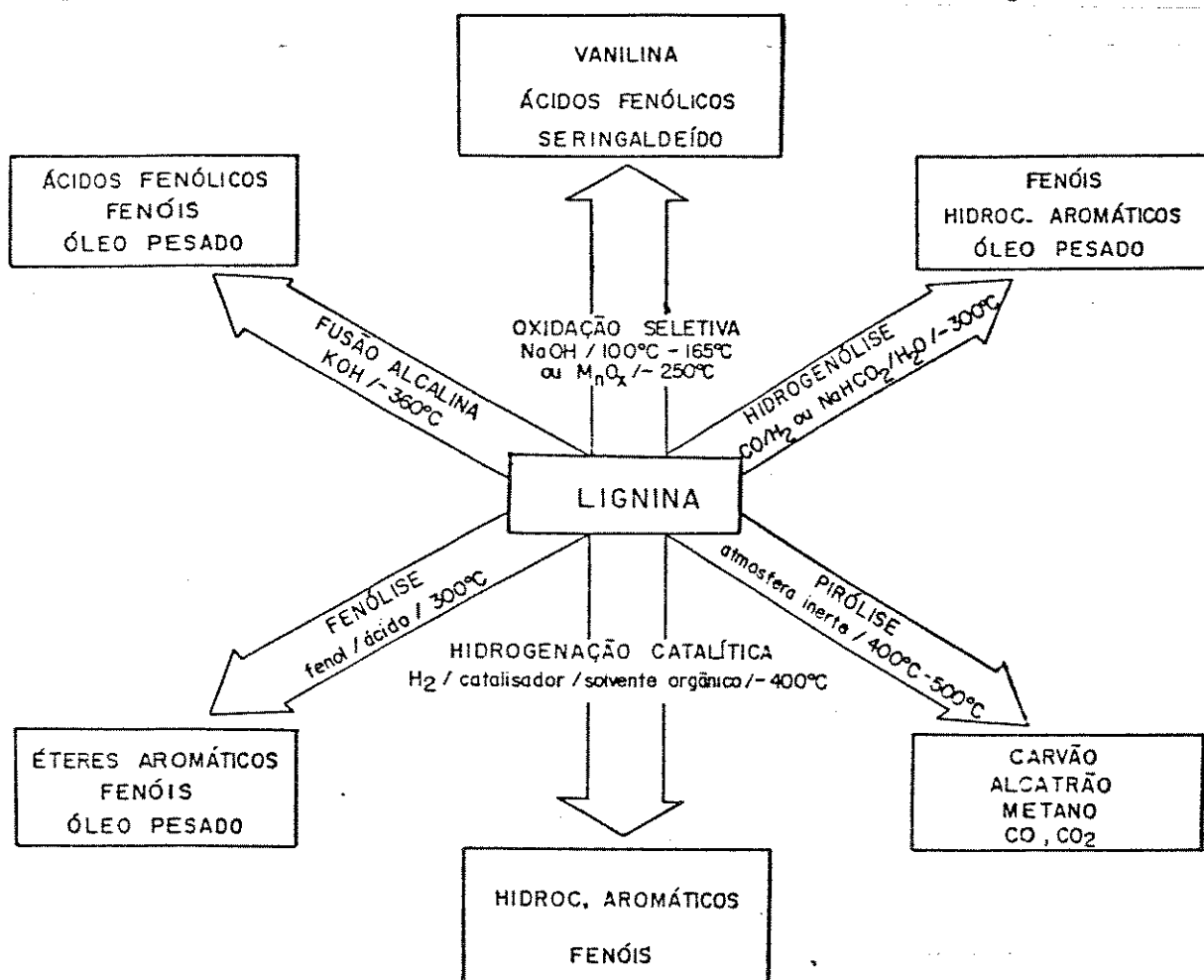


Figura 5: Principais processos de conversão da lignina

Em muitos trabalhos, a hidrogenação catalítica é também chamada de hidrogenólise. Porém, preferimos chamar de hidrogenólise, a hidrólise com transferência de hidrogênio em processo não-radicalar. A hidrogenação catalítica, por outro lado, é feita em solventes orgânicos e na presença de catalisadores, que ativam o hidrogênio molecular, participam na quebra das ligações carbono-carbono e transferem hidrogênio atômico [34].

A liquefação direta da lignina é baseada nos processos de liquefação de carvões, que usam um meio redutor e elevadas pressões e temperaturas para a conversão. Após o trabalho pioneiro realizado por *Fischer e Schrader* [35], em 1921, para liquefazer lignito, *Appel et al.* [36,37] mostraram que CO e água efetivamente liquefaziam carvões de baixo "rank", produzindo óleos solúveis em benzeno. Estas conversões são normalmente realizadas em temperaturas acima de 300°C, mas melhores rendimentos são obtidos em temperaturas da ordem de 450°C. Entretanto, utilizando bases como catalisadores a temperatura de conversão é significativamente reduzida, obtendo-se rendimentos da mesma ordem de grandeza. Na presença de carbonato de sódio, *Appell et al.* [38] mostraram que a liquefação era promovida pela formação intermediária de formiato, que transfere átomos de hidrogênio para os produtos de degradação.

A utilização direta de formiato no lugar de CO e base, mostrou que o bagaço-de- cana pode ser quantitativamente liquefeito em temperaturas de apenas 240°C [39]. O emprego deste sistema para liquefação direta da lixívia negra (lignina residual do processo kraft) e da lignina hidrolítica de eucalipto fornece um óleo rico em fenóis, com rendimentos da ordem de 60%, em reator contínuo, e, 47% em autoclave [40]. Estudos em sistemas similares mostram que a madeira também pode ser quantitativamente liquefeita na presença de formiato e cresol, em temperaturas da ordem de 250 a 280°C, com rendimento médio de 50% em óleo [41].

O primeiro trabalho importante sobre a hidrogenação catalítica da lignina foi realizado por *Harris e Adkins* [42], em 1938, que obtiveram rendimentos expressivos de derivados do propilciclohexano, na conversão da lignina em dioxano a 250-260°C, em presença de cobre-cromio, por 18 h. Este estudo deu suporte à

teoria, até então especulativa, de que a lignina é constituída por unidades de fenilpropano [43].

Desde então, vários trabalhos foram realizados não só com a finalidade de elucidar a estrutura da lignina, mas também para a produção de fenóis e hidrocarbonetos. *Giesen* [44] patenteou alguns processos de hidrogenação de lignosulfonatos com sulfetos de molibdênio e tungstênio como catalisadores, produzindo óleos destiláveis contendo 35% de fenóis. Em atmosfera de hidrogênio (350-700 bar) e ausência de catalisador a 350°C, foi possível liquefazer lignina hidrolítica com rendimentos de 40-50% em óleos destiláveis [45].

Entretanto, o processo Noguchi é o único testado em planta piloto [46]. Neste processo, o licor do processo sulfito é previamente dessulfonado e convertido a monofenóis com 44% de rendimento. A lignina em suspensão com óleo de reciclagem é hidrogenada na presença de 1 a 10% de catalisador a 370-430°C por 0,5 a 4 h, com pressões de H₂ entre 100-200 atm. A composição do catalisador baseada em FeS-CuS é o fator crítico do processo [47].

Trabalhos posteriores mostraram que este processo era economicamente inviável, devido às dificuldades encontradas para separar *para-* e *meta-*cresol e ao fato de que parte do fenol utilizado para suspensão da lignina foi incorporada aos produtos. O processo só seria viável com rendimentos em monofenóis da ordem de 50% [48].

O estudo de condições apropriadas para conversão da lignina a monofenóis ou hidrocarbonetos continua sendo um tema atual de pesquisa. Os trabalhos mais recentes concentram-se na busca de catalisadores metálicos do tipo ácidos de Lewis [49-52] e, catalisadores comerciais com metais de transição suportados em alumina ou carvão [53-55], usando hidrogênio como meio redutor ou solventes doadores de hidrogênio [56].

2. OBJETIVOS

Diferentes processos de conversão de lignina vêm sendo estudados pelo nosso grupo de trabalho, com a finalidade de obter rendimentos máximos em fenóis (principalmente fenol, *o-m-p*-cresol, guaiacol, metilguaiacóis e catecóis) para serem utilizados como insumos químicos pela indústria [57], além dos hidrocarbonetos leves, que podem ser utilizados para fins combustíveis. Por outro lado, nossas tentativas para separar os óleos produzidos, por métodos de extração com solventes e cromatografia líquida de coluna [58], não apresentaram bons resultados. Em decorrência deste fato, não foi possível avaliar a eficiência dos diferentes processos na formação de produtos específicos.

O objetivo deste trabalho é estabelecer métodos apropriados para a produção de insumos químicos ou combustíveis líquidos a partir da lignina. Com esta finalidade, são estudados os processos de hidrogenólise e hidrogenação catalítica. Os óleos obtidos são caracterizados por métodos rápidos de análise, tais como cromatografia gasosa de alta resolução (GC), cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), espectrometria de massas de baixa energia e alta resolução (LVHRMS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia líquida semi-preparativa, espectrometria de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de próton (^1H -NMR). Estas análises foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Dieter Severin no Institut für Erdölforschung, em Clausthal-Zellerfeld, Alemanha.

Para fins comparativos utilizamos um alcatrão típico da pirólise de madeira de eucalipto, obtido na produção industrial de carvão vegetal.

3. EXPERIMENTAL

A lignina utilizada nos experimentos foi obtida pela hidrólise ácida de madeira de eucalipto para a produção de etanol pela Fundação de Tecnologia Industrial (FTI), Lorena. A lignina recebida foi lavada com água destilada aquecida a 60°C, para eliminar os resíduos de ácido sulfúrico provenientes do processo de hidrólise, e seca à temperatura ambiente. Esta lignina (L) foi moída em grãos de tamanho $\leq 0,5$ mm em um moinho do tipo Wiley.

Para fins comparativos utilizamos um alcatrão (HT) de madeira de eucalipto, obtido na produção de carvão vegetal pela firma ACESITA (MG). Neste processo a madeira de eucalipto é carbonizada a 400-500°C em um forno de alvenaria, fornecendo os seguintes rendimentos:

1. carvão vegetal.....	33%
2. gases não condensáveis	23%
3. gases condensáveis.....	44%
alcatrão	10%
ácido pirolignoso.....	34%

3.1. Lignina Solvolítica (SL)

A solvólise da lignina descrita acima foi realizada em uma autoclave de 1 l. Nesta autoclave foram misturadas aproximadamente 90 g de lignina com 800 ml de uma solução acetona/água (3:1 v/v) e, posteriormente, adicionados 1,8 g de FeCl₃. A autoclave foi fechada e montada num suporte que permite agitação mecânica horizontal com frequência de 1,5 Hz e aquecimento através de uma manta elétrica de 1500 W. A autoclave foi, então, aquecida a 170°C em 15 min, e mantida nesta temperatura por 30 min. Decorrido este tempo a autoclave foi retirada do suporte e resfriada em um banho de água corrente. A mistura reacional foi retirada da autoclave e transferida para um balão de fundo redondo de 1 l, para evaporar a acetona em um rotavapor. A lignina solvolítica (SL), que precipitou após a evaporação da acetona, foi filtrada, lavada com 600 ml de água destilada a 60°C para remover os açúcares, e seca à

temperatura ambiente. Este procedimento foi repedido dez vezes para obter-se quantidade suficiente de lignina para ser utilizada nas conversões. SL foi obtida com rendimento médio de 48,5%.

3.2. Conversão

3.2.1. Hidrogenólise (H)

Cerca de 100 g de lignina e 9 g de formiato de sódio (NaHCO_2) foram misturados com 400 ml de água destilada num bēquer de 1 l e o pH desta suspensão elevado a 9 com aproximadamente 9 ml de uma solução de hidróxido de sódio 40%, sob agitação contínua. A suspensão foi quantitativamente transferida para a autoclave, que foi pressurizada com argônio à pressão inicial (P_i) e montada no sistema de agitação e aquecimento descrito em 3.1.. O sistema foi aquecido e mantido na temperatura de reação (280°C e 350°C) por 15 min. Ao final do tempo de reação a manta de aquecimento foi desligada e o sistema resfriado à temperatura ambiente, sob agitação contínua.

Após a descarga dos gases a mistura reacional foi retirada da autoclave, filtrada e transferida para um funil de separação, onde foi sucessivamente (4 x 240 ml) extraída com uma mistura clorofórmio/etanol (3:1 v/v). As paredes da autoclave foram raspadas com uma espátula e lavadas com solvente para retirar o semi-coque aderido às mesmas. Estes sólidos foram combinados ao resíduo da filtração e extraídos em um aparelho do tipo Soxhlet com 50 ml da solução clorofórmio/etanol (3:1 v/v) por 24h. Esta solução foi então combinada à solução da extração líquido-líquido, e o solvente evaporado a 40°C em um rotavapor. Os produtos brutos obtidos (LH280, SLH280, LH350 e SLH350, para as diferentes ligninas e condições de conversão) foram deixados sob vácuo durante 2 h para completa remoção do solvente e, posteriormente, pesados para o cálculo do rendimento. O resíduo sólido foi seco em estufa a 105°C para o cálculo da conversão. As condições de conversão foram baseadas em trabalho realizado anteriormente [40].

3.2.2 Hidrogenação Catalítica (C) com Catalisador de Co-Mo

Colocou-se 20 g de lignina e 60 g de *m*-xileno em uma autoclave de 200 ml que foi deixada em repouso por 12 h para o inchamento da lignina. Foram, então, adicionados 3g de um catalisador contendo 6% de CoO e 13,5% MoO₃ suportado em Al₂O₃ com 2% de SiO₂ (BASF M 8-10) e 0,4 g de CS₂. A autoclave foi fechada, 2 vezes purgada com hidrogênio e finalmente carregada com o mesmo a uma pressão inicial de 10 MPa. A autoclave foi montada num sistema de agitação e aquecimento similar ao descrito em 3.1., e aquecida em 90 min a 400°C, sendo mantida nesta temperatura por 30 min. Ao final deste tempo o aquecimento foi desligado e a autoclave deixada sob agitação para resfriar à temperatura ambiente.

Após a descarga dos gases a autoclave foi aberta, a mistura reacional transferida para um béquer de 100 ml e as paredes da mesma raspadas com uma espátula e lavadas com mais 20 ml de *m*-xileno. O solvente usado para a lavagem foi combinado à mistura reacional e a solução resultante filtrada. O filtrado foi reservado e o resíduo transferido para um aparelho do tipo Soxhlet, onde foi extraído com 100 ml de xileno durante 24 h. Este extrato foi combinado ao primeiro filtrado e destilado a 160°C para remover o solvente. O produto bruto obtido (LC400 e SLC400) e o resíduo da extração foram pesados para o cálculo do rendimento e da conversão, respectivamente. Os parâmetros temperatura, pressão e tempo de conversão foram derivados de estudos realizados anteriormente [52].

3.2.3 Hidrogenação Catalítica com Catalisador de Pd

Esta conversão foi realizada no Institut fuer Holzforschung em Hamburgo, RFA, em colaboração com o Dr. D. Meier. O esquema do reator utilizado é mostrado na Figura 6 [59]. Cerca de 110 g de lignina L, 400 ml de acetona, 40 ml de água destilada e 10,4 g de catalisador de Pd (5 %) sobre Al₂O₃ (Degussa) foram misturados em um béquer de 600 ml e transferidos para uma autoclave de 1 l,

provida de agitador mecânico e aquecimento externo. A autoclave foi fechada, purgada 2 vezes com H_2 e finalmente pressurizada com

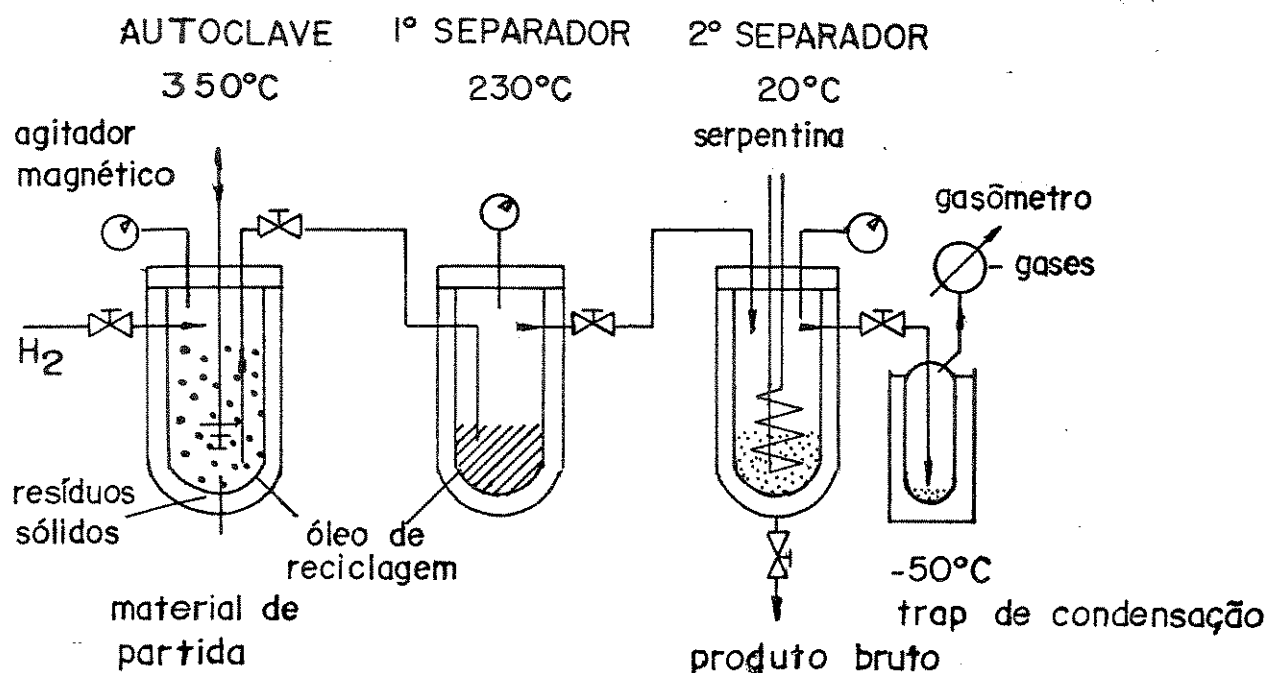


Figura 6: Reator para hidrogenação de ligninas [59]

o mesmo a 8 MPa. O sistema de agitação foi ligado e a autoclave aquecida a 350°C, sendo mantida nesta temperatura por 30 min (tr). Decorrido este tempo, o aquecimento foi desligado e a válvula, que interliga a autoclave ao separador, aberta. Os produtos voláteis passam pela linha aquecida para o primeiro separador, mantido a 230°C, onde são coletados os produtos de alto ponto de ebulição. Depois de equalizada a pressão, a segunda válvula foi aberta, permitindo a passagem dos produtos não condensados para o segundo separador, resfriado a 20°C. Neste, condensa-se a acetona e o produto bruto leve. Após a equalização da pressão, a terceira válvula foi aberta e os gases coletados em um saco de polietileno, acoplado na saída do gasômetro. Pequenas quantidades de produtos de maior volatilidade arrastados com os gases foram retidas no condensador de vidro mantido a 50°C.

O resíduo sólido foi completamente removido da autoclave com uma espátula e transferido para um cartucho de extração. As

paredes da autoclave foram lavadas com 100 ml de acetona, que foi posteriormente utilizada para a extração do resíduo sólido em um aparelho Soxhlet por 24 h. O produto oleoso condensado no primeiro separador foi transferido com uma espátula para um frasco de vidro com tampa rosqueável e as paredes do separador foram lavadas com outros 100 ml de acetona. O produto desta lavagem foi combinado com a solução de extração do resíduo sólido e a acetona evaporada em um rotavapor. O óleo foi transferido para o mesmo frasco de vidro, contendo o produto bruto com ponto de ebulição maior que 230°C (LPd350).

A solução coletada no 2º separador foi escoada para um balão de fundo redondo e o separador lavado com 20 ml de acetona. A acetona foi evaporada em um rotavapor. O produto bruto obtido foi chamado de LPd350D. As pequenas quantidades de produtos coletados no condensador de vidro foram extraídas com diclorometano. Após evaporar o solvente em um rotavapor os produtos foram combinados a LPd350D, que foi posteriormente pesado.

3.3. Determinação do Rendimento e da Conversão

A conversão (C[%]) foi calculada segundo a Equação 3.1.

$$C[\%] = \left(1 - \frac{\text{massa (resíduo)}}{\text{massa (lignina)}} \right) * 100 \quad (3.1)$$

O rendimento (R[%]) foi calculado com base no conteúdo de carbono no produto bruto e na lignina (Equação 3.2).

$$R[\%] = \frac{\% \text{ de carbono no PB} * \text{massa (PB)}}{\% \text{ de carbono na lignina} * \text{massa (lignina)}} * 100 \quad (3.2).$$

Esta avaliação nos parece mais correta, visto que fornece diretamente o teor de carbono nos produtos. Para o cálculo do rendimento, foram usados valores médios da massa de produto bruto (PB) e da massa de lignina, obtidos de oito (hidrogenólise) e três experimentos (hidrogenação catalítica). Para uma avaliação da

confiabilidade dos valores de rendimento calculados, foi considerado um erro relativo de 1% no teor de carbono determinado por análise elementar. Com tratamento estatístico adequado [60], calculou-se um erro relativo de 2,8% para o rendimento da hidrogenólise a 350°C.

3.4. Tratamento Analítico

O procedimento de separação e caracterização dos produtos brutos obtidos foi idealizado segundo o esquema mostrado na Figura 7. Os produtos brutos, assim como as frações e destilados, foram caracterizados por ressonância magnética de próton (^1H -NMR), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar, massa molar média ($\bar{M}$), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) e espectrometria de massas de baixa energia e alta resolução (LVHRMS), de acordo com as possibilidades de cada amostra.

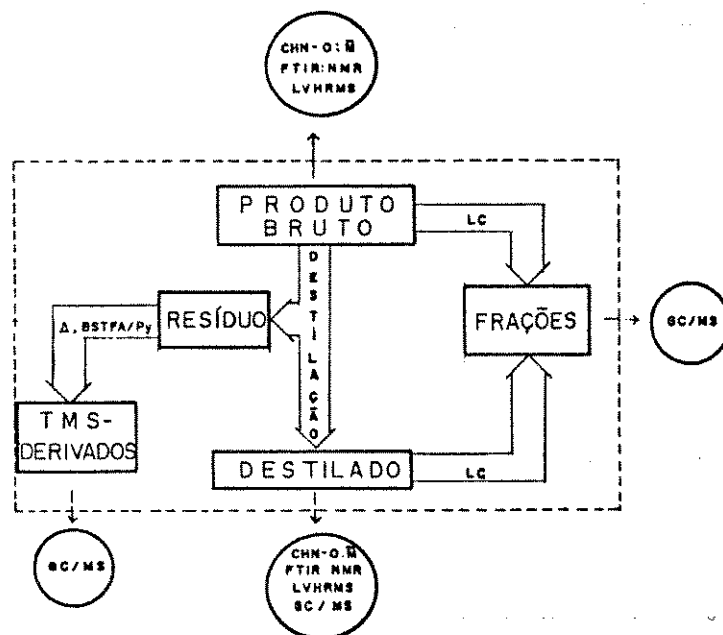


Figura 7: Procedimento de separação e caracterização utilizado

3.4.1. Métodos de Caracterização

3.4.1.1. Métodos de Caracterização das Ligninas

As ligninas utilizadas foram caracterizadas segundo o teor de cinzas e umidade, o teor de lignina solúvel e insolúvel (lignina Klason) em ácido [61], o teor de holocelulose [62], quantidade de grupos OCH_3/C_9 [63] e por análise elementar. Os dados são mostrados na Tabela 2.

3.4.1.2. Método de Análise Elementar

A análise elementar das ligninas L e SL, dos produtos brutos e dos destilados foi realizada em um analisador VARIAN, modelo CHN, no Institut für Erdölforschung.

3.4.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)/Destilação Simulada

A análise termogravimétrica foi realizada em uma balança termogravimétrica VARIAN, modelo STA 780. O aquecimento deu-se sob atmosfera de argônio (25 ml/min) a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura máxima de 800°C . Como referência foi utilizado um cadinho de platina vazio.

As curvas de destilação foram obtidas pela transformação do eixo de temperaturas do termograma para a temperatura equivalente à pressão atmosférica. A transformação é feita por equações que relacionam as temperaturas de transição (T_{TG}) de *n*-parafinas na termoanálise com a temperatura normal de ebulição das mesmas à pressão atmosférica, segundo método adotado no Institut für Erdölforschung [64].

3.4.1.4. Determinação da Massa Molar Média (M)

As massas molares médias dos produtos brutos, assim como dos destilados foram obtidas por osmometria de pressão de vapor em um aparelho KNAUER 11.00, equipado com uma sonda do tipo universal.

As amostras foram medidas em solução de clorofórmio a 37°C. As curvas de calibração foram obtidas com soluções de diferentes concentrações de hexametiltetracosano (esqualano) no mesmo solvente.

3.4.1.5. Espectrometria de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos num aparelho FTIR - NICOLET 60 XS. As amostras sólidas foram preparadas em pastilhas de KBr (100 mg) com uma concentração de 1,5% (em massa), após 20 min de moagem. Os espectros das amostras líquidas foram medidos em filmes sobre janelas de KBr

3.4.1.6. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H -NMR)

Os espectros de ^1H -NMR (0 a 13 ppm) foram obtidos em um aparelho BRUKER AC 80 . As amostras foram dissolvidas em CDCl_3 e os deslocamentos químicos calculados em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno.

3.4.1.7. Espectrometria de Massa de Baixa Energia e Alta Resolução (LVHRMS)

Os espectros de LVHRMS foram obtidos em um espectrômetro de massas de dupla focalização, KRATOS MS 50TC, acoplado a um sistema de processamento de dados DS-55.

Cerca de 1 mg de amostra foi inserido na câmara de ionização através de um sistema de inserção de alta temperatura HTI (*High Temperature Inlet*) mantido a 350°C e cerca de 1 μl da mistura de calibração injetado no sistema de inserção AGHIS (*All-Glass High Temperature Inlet System*), mantido a 300°C. Amostra e mistura de calibração interna foram primeiramente vaporizadas, em sequência introduzidas na câmara de ionização e medidas simultaneamente.

Condições de operação:

Resolução:	20.000
Energia de Ionização:	12 eV
Faixa de Calibração:	50 - 362 Dalton
Velocidade de Varredura:	300 s/decade
Pressão:	13,3 mPa
Temperatura da Câmara de Ionização:	200°C

Como mistura de calibração foram utilizados os componentes relacionados na Tabela 1.

Tabela 1: Massas de referência dos componentes utilizados na mistura de calibração para medidas de LVHRMS.

Nº Componente	Fórmula	Isótopo*	Massa
1 Pirrol	C ₄ H ₅ N	¹³ CC ₃ H ₅ ¹⁴ N	67,0422
2 Tiofeno	C ₄ H ₄ S	C ₄ H ₄ ³² S	84,0034
3 Fluorobenzeno	C ₆ H ₅ F	C ₆ H ₅ F	96,0375
4 Clorobenzeno	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ ³⁵ Cl	112,0080
5 Clorofluorobenzeno	C ₆ H ₄ FCl	C ₆ H ₄ F ³⁵ Cl	129,9986
6 Diclorobenzeno	C ₆ H ₄ Cl ₂	C ₆ H ₄ ³⁵ Cl ₂	145,9690
7 Bromobenzeno	C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ ⁷⁹ Br	155,9575
8 Cloronaftaleno	C ₁₀ H ₇ Cl	C ₁₀ H ₇ ³⁵ Cl	162,0236
9 Triclorobenzeno	C ₆ H ₃ Cl ₃	C ₆ H ₃ ³⁵ Cl ₃	179,9300
10 Bromoclorobenzeno	C ₆ H ₄ BrCl	C ₆ H ₄ ⁸¹ Br ³⁵ Cl	191,9163
11 Bromonaftaleno	C ₁₀ H ₇ Br	C ₁₀ H ₇ ⁸¹ Br	207,9712
12 Bromodiclorobenzeno	C ₆ H ₃ BrCl ₂	C ₆ H ₃ ⁷⁹ Br ³⁵ Cl ₂	225,8773
13 Cloroiodobenzeno	C ₆ H ₄ ClI	C ₆ H ₄ ³⁵ ClI	237,9048
14 Dibromofluorobenzeno	C ₆ H ₃ Br ₂ F	C ₆ H ₃ ⁷⁹ Br ⁸¹ BrF	253,8567
15 Octafluoronaftaleno	C ₁₀ F ₈	C ₁₀ F ₈	271,9872
16 2-Bromoiodobenzeno	C ₆ H ₄ BrI	C ₆ H ₄ ⁸¹ BrI	283,8524
17 Dibromotetrafluorobenzeno	C ₆ Br ₂ F ₄	C ₆ ⁷⁹ Br ⁸¹ BrF ₄	307,8284
18 Decafluorobifenil	C ₁₂ F ₁₀	C ₁₂ F ₁₀	333,9840
19 Decafluorobenzofenona	C ₁₃ F ₁₀ O	C ₁₃ F ₁₀ O	361,9789

* Fórmula molecular do pico utilizado como referência

Os dados coletados foram processados com um programa escrito em FORTRAN IV, que foi adaptado para operar no sistema Eclipse 120 (Data General). Este programa auxiliar separa os componentes em classes de fórmula geral C_nH_{2n-Z}X_xY_y (onde X e Y = O, N ou S), em séries homólogas (mesmo valor de Z), normaliza as intensidades relativas dos componentes detectados, calcula as porcentagens atômicas (composição elementar) e a massa molar média de cada amostra. Durante o trabalho foram introduzidas algumas modificações no programa para corrigir as intensidades relativas

dos componentes em função da abundância natural de seus elementos e possibilitar a atribuição manual de fórmulas aos picos. Com este procedimento foi possível manter o desvio padrão das atribuições entre 6 e 7ppm.

3.4.2. Métodos de Separação

3.4.2.1. Destilação a Vácuo

Os produtos brutos obtidos nas conversões e o alcatrão de madeira (como recebido) foram destilados sob pressão reduzida de 1,33 Pa, na faixa de temperatura de 30 a 280°C, em um micro-rotavapor BÜCHI M-240, adaptado para destilação do tipo "trap-trap". Os destilados LH280D, SLH280D, LH350D, SLH350D e HTD foram analisados por GC/MS e LVHRMS e quantificados por GC. Os resíduos LH280R, SLH280R, LH350R, SLH350R e HTR foram caracterizados por FTIR e derivatizados com N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA).

3.4.2.2. Destilação Fracionada do Alcatrão

O alcatrão de madeira também foi fracionado em uma coluna de destilação FISCHER HMS-500 na faixa de temperatura de 30 a 280°C, sob pressão reduzida de até 1,33 Pa. Os resultados desta destilação são apresentados na Tabela 8.1.

3.4.2.3. Cromatografia Líquida

3.4.2.3.1. Fracionamento por Polaridade

Os produtos brutos obtidos nas conversões e o alcatrão de madeira foram fracionados em função da polaridade seus componentes em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, MILTON ROY, composto de duas bombas CONSTAMETRIC-III, um processador CCM, um detetor de ultra-violeta (UV) com comprimento de onda variável e um detetor de índice de refração, para a detecção dos compostos saturados, conectados em série. O fracionamento foi realizado em

uma coluna semi-preparativa μ -Porasil Si60 (15 - 25 μ m) de 280 x 7,8 mm, fabricada pela firma Waters. Os solventes (grau de pureza cromatográfica) foram desgasificados em banho ultrasônico e filtrados a vácuo antes da utilização. As amostras foram diluídas em clorofórmio a 15 mg/ml.

Para o fracionamento do produto bruto foram adotadas as seguintes condições experimentais:

Coluna: μ -Porasil Si60 (15 - 25 μ m)

Volume de Amostra: 0,2 ml e 1 ml

Fluxo: 3 ml/min

Detector: UV (280 nm)

Fase Móvel: 0 - 5 min Hexano

5 - 15 min Clorofórmio

15 - 20 min Metanol

20 - 40 min Metanol/Ácido Acético

linear de 0 - 100 %)

40 - 45 min Ácido Acético

45 - 70 min Ac. Acético/Metanol (gradiente

linear de 0 a 100 %)

A primeira bomba foi alimentada com hexano, clorofórmio e metanol por um tubo de Teflon, separado dos reservatórios dos solventes por duas torneiras de Teflon de 3 vias, conectadas em série. A segunda bomba foi utilizada somente para bombear o ácido acético.

Após a separação, o equilíbrio da coluna foi restabelecido pela eluição dos solventes metanol, clorofórmio e hexano, na ordem inversa.

3.4.2.3.2. Separação dos Componentes

Os produtos brutos foram separados em seus componentes, utilizando-se o sistema descrito acima, e empregando-se uma coluna Lichrosorb RP-18 (7 μ m), de 250 x 4 mm (Merck). As condições de separação foram otimizadas para uma mistura de compostos

fenólicos: fenol, 2-metilfenol, 2,3-dimetilfenol, 2,6-dimetilfenol, 4-etilfenol, 4-propilfenol, 1,2-dihidroxibenzeno, 4-metil-1,2-dihidroxibenzeno, 2-metoxifenol e 2,6-dimetoxifenol.

As condições experimentais de separação foram as seguintes:

Coluna: Lichrosorb RP-18 (7 μ m)

Volume de Amostra: 20 μ l

Fluxo: 1 ml/min

Detector: UV (280 nm)

Fase Móvel: os componentes foram eluídos com um gradiente de uma solução aquosa de KH_2PO_4 (0,05 N, pH 2) e metanol, conforme a Figura 8. O equilíbrio da coluna foi restabelecido em 15 min.

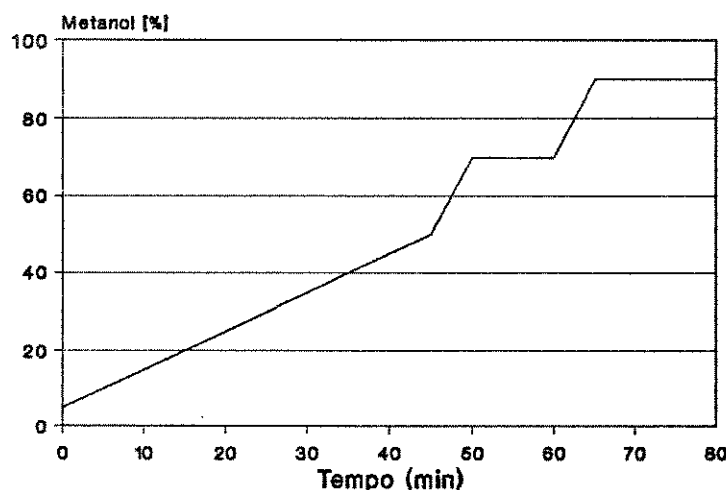


Figura 8: Gradiente de eluição na coluna Lichrosorb RP-18.

3.4.2.4. Cromatografia Gasosa (GC)

A separação dos componentes dos destilados foi realizada em um cromatógrafo a gás CARLO ERBA, modelo GC-330, equipado com um detetor de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária ligada DB-17 (J&W Scientific) de 0,25 μ m de espessura, utilizando hélio como gás de arraste com pressão 1 ou 2 bar. As amostras foram inseridas na coluna através de um injetor do tipo "cold-on-column". Para preservar a coluna foi utilizado uma pré-coluna de 20 cm de comprimento. O forno foi mantido inicialmente a 35°C por 2 min e aquecido a uma taxa de

4 °C/min, até a temperatura de 280°C; a temperatura final foi mantida por mais 5 min. Os cromatogramas foram registrados e integrados em um integrador PERKIN ELMER modelo LCI-100.

3.4.2.5. Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)

Para identificar os componentes separados foi utilizado um espectrômetro de massas KRATOS MS 50 TC diretamente acoplado ao cromatógrafo a gás (item 3.4.2.4.), por intermédio de um tubo capilar desativado por sililação (20 cm x 0,25 mm). Os espectros foram medidos após a ionização das moléculas por impacto de elétrons (70 eV), na faixa de varredura de m/z 50 a 500, com uma resolução de 2000 e velocidade de varredura de 3,0 e 1,5 s. O aparelho foi calibrado com perfluoroquerosene (PFK).

3.4.2.6. Derivatização com N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA)

Aproximadamente 20 mg de resíduo foram pesados em um frasco de 1,5 ml com tampa de teflon e dissolvidos em 100 µl de piridina seca. A seguir foi adicionado 1 ml de BSTFA, o frasco fechado e mantido a 60°C por 1 h [65]. Imediatamente após resfriar à temperatura ambiente, 0,5 µl da mistura reacional foram injetados no cromatógrafo.

4 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.Caracterização dos Substratos

Na Tabela 2 são apresentados o teor de umidade e cinzas, o teor de ligninas solúvel e insolúvel, o teor de holocelulose, a análise elementar e a relação OCH_3/C_9 , para as ligninas L e SL.

Tabela 2: Caracterização das ligninas hidrolítica (L) e solvolítica (SL) utilizadas nos experimentos.

	L	SL
Cinzas (%)	0,5	0,2
Umidade (%)	8,6	4,8
Lignina Klason (%) *	74,1	97,7
Lignina Solúvel (%) *	0,6	0,8
Holocelulose (%) *	24,6	<1,0
OCH_3/C_9	1,24	n.d.
Análise Elementar (%) *		
C	54,0	62,0
H	5,6	5,7
O (dif.)	40,4	32,3

*: livre de umidade e cinzas.

Os resultados apresentados na Tabela 2 para a lignina L, mostram que o teor de carbono e o número de grupos metoxílicos por unidade de fenilpropano (OCH_3/C_9) são relativamente baixos para uma lignina de madeira dura, que contém valores típicos de OCH_3/C_9 em torno de 1,5 [66]. Estes resultados são explicados pela contaminação desta lignina com carboidratos (24,6 %), devido à hidrólise incompleta da madeira de eucalipto realizada a 170°C. Por outro lado, a solvólise se mostra bastante eficiente para a dissolução dos carboidratos, fornecendo a lignina SL com teor de lignina insolúvel maior que 97%.

Os espectros de FTIR das ligninas L e SL são apresentados na Figura 9. SL mostra uma melhor resolução das bandas de absorção na

região de 1400cm^{-1} a 1000cm^{-1} , devida à remoção dos polissacarídeos, que absorvem fortemente nesta região [67].

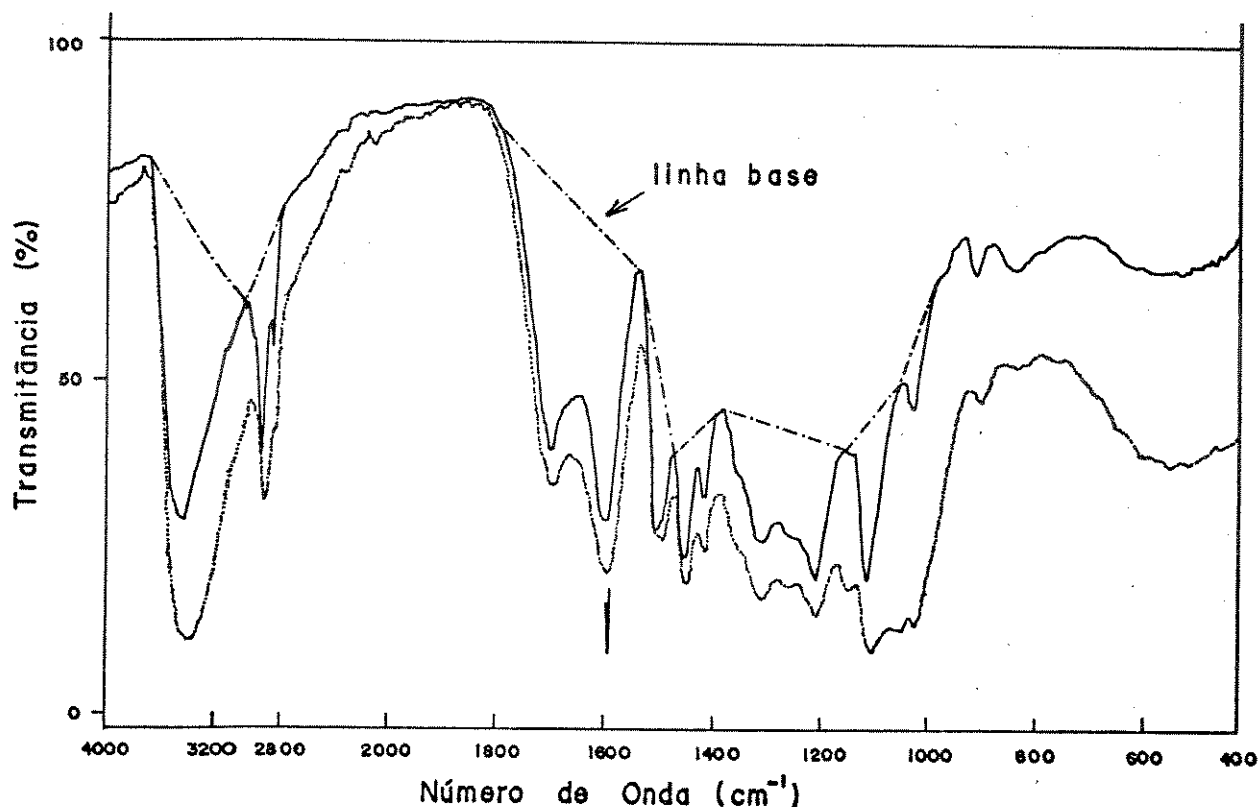


Figura 9: Espectros de FTIR das ligninas L (---) e SL (—)

Estes espectros são interpretados pelo método das absorbâncias relativas à banda de vibrações do esqueleto aromático em 1500 cm^{-1} , descrito no item 4.2.4.. Os resultados são apresentados na Figura 10.

A diminuição das absorbâncias relativas da lignina, após a solvólise, mostra que a quantidade de grupos estruturais por unidades aromáticas em SL é menor. As reduções mais drásticas são observadas nas vibrações de estiramento de grupos carbonílicos (1710 cm^{-1}) e nas vibrações de anéis aromáticos em 1610 cm^{-1} . Por outro lado, a absorbância relativa da banda de vibrações do anel guaiacílico, com estiramento C-O em 1280 cm^{-1} , mantém-se constante e é acompanhada pela diminuição da absorbância relativa da banda de deformações C-H (1030 cm^{-1}), nestas mesmas unidades, mostrando

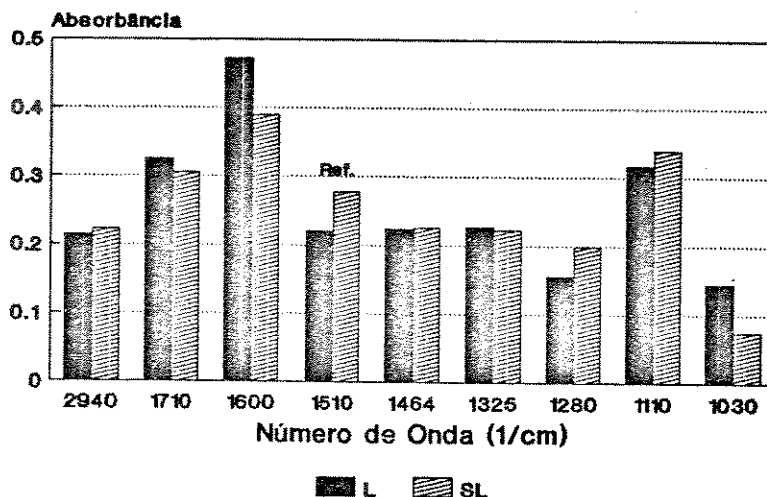


Figura 10: Absorbâncias relativas (FTIR) para L e SL

que na solvólise a lignina também sofre reticulação na posição 5 dos anéis guaiacílicos.

4.2. Caracterização dos Produtos

4.2.1. Rendimento e Conversão

A Tabela 3 mostra as condições experimentais, a conversão e o rendimento calculados pelas equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3: Condições de conversão, rendimentos e conversões para a hidrogenólise (H) e hidrogenação catalítica (C)

Amostra	Pi [MPa]	Pf [MPa]	Pr [MPa]	t [min]	tr [min]	T [°C]	R [%]	C [%]
LH280	6,0	6,8	22	40	15	280	33,1	55,2
SLH280	6,0	6,6	22	40	15	280	23,6	59,9
LH350	2,0	4,0	27	75	15	350	26,5	59,9
SLH350	2,0	3,4	27	75	15	350	15,8	43,3
LC400	10,0	5,3	32	150	30	400	37,9	68,0
SLC400	10,0	4,4	32	150	30	400	24,7	58,3
LPd350+	8,0	n.d	28	60	30	350	59,1	73,4

Pi: pressão inicial; Pf: pressão final; Pr: pressão à temperatura (T) de reação; t: tempo de aquecimento; tr: tempo de reação; T: temperatura de reação; R: rendimento em óleo; C: conversão e LPd350+ = LPd350 + LPd350D.

A conversão a 280°C é apenas razoável, devido às condições suaves utilizadas. O rendimento em produto bruto de LH280 é baixo, mas acredita-se que poderia ser maior em condições ótimas. A lignina solvolítica fornece rendimentos ainda menores de produto bruto, mostrando que sua purificação não é vantajosa. O aumento da temperatura para 350°C na reação de hidrogenólise não traz qualquer benefício, já que não aumenta a conversão e reduz ainda mais os rendimentos de produto bruto.

A hidrogenação catalítica de L em xileno, na presença de catalisador de cobalto-molibdênio, fornece conversão melhor. O rendimento de produto bruto de 38%, entretanto, não deve ser considerado como verdadeiro, visto que parte dos produtos voláteis foi perdida na evaporação do solvente. A purificação da lignina também não mostrou vantagem, pois tanto a conversão quanto o rendimento foram diminuídos.

A hidrogenação catalítica em acetona, na presença de catalisador de paládio, fornece uma conversão levemente superior à da hidrogenação com catalisador de cobalto-molibdênio. O rendimento de produto bruto de 59,1% foi o melhor obtido, embora acreditemos que a hidrogenação na presença do catalisador de cobalto-molibdênio forneça um rendimento verdadeiro (LC400 + voláteis) semelhante a esta conversão.

4.2.2 Destilação Simulada

Na Figura 11 são apresentadas as curvas de destilação simulada dos produtos brutos obtidos e do alcatrão de madeira, plotadas conjuntamente com a curva de "destilação" da lignina L.

Estas curvas mostram que a hidrogenação catalítica (LC400 e SLC400) degrada totalmente a lignina, conferindo aos produtos brutos um comportamento típico de óleo cru. Por outro lado, a hidrogenólise a 280°C quebra somente as ligações entre as unidades oligoméricas da lignina. Isto significa que, após atingir temperatura suficiente para a clivagem térmica das ligações, L mostra o mesmo comportamento que LH280 e SLH280. A 350°C observa-

se um comportamento intermediário, com produtos já termicamente bastante degradados.

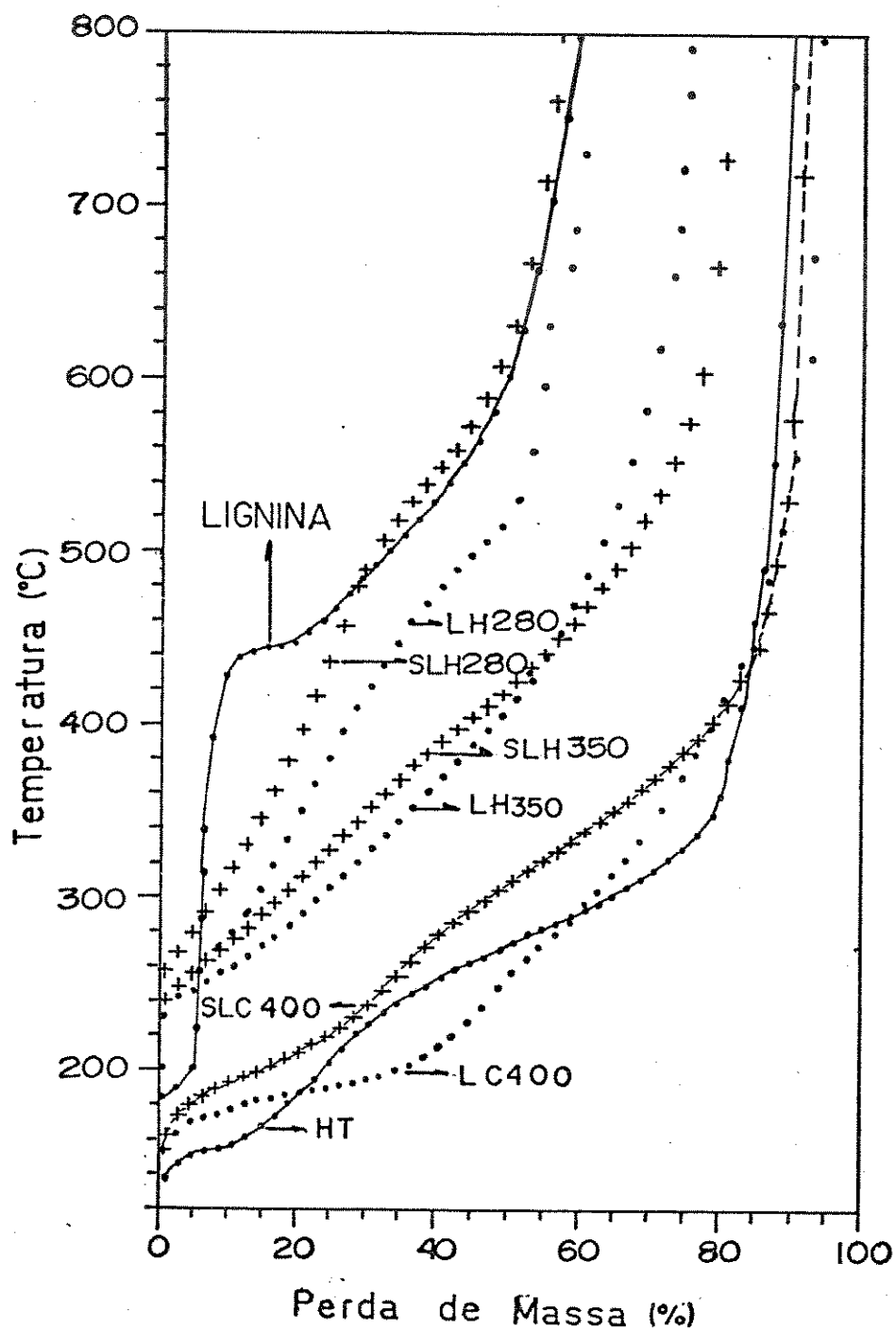


Figura 11: Destilação simulada dos produtos brutos

O rendimento em produtos destiláveis pode ser estimado através das curvas de destilação mostradas na Figura 11. Para as condições experimentais de destilação, 250°C à pressão de 1,33 Pa (item 3.4.3.1.), a temperatura de destilação à pressão atmosférica seria de 400°C. Traçando-se uma reta paralela ao eixo-x à temperatura de 400°C, obtém-se os pontos de interseção com as curvas de destilação, que projetados no eixo-x fornecem rendimentos da ordem de 20 a 25% para LH280 e SLH280, 40 a 45% para LH350 e SLH350 e 80% para LC400, SLC400 e alcatrão de madeira. Prolongando-se as curvas sobre o eixo-y, constata-se que o início da destilação dar-se-ia a 240°C para os produtos brutos da hidrogenólise (LH280, SLH280, LH350 e SLH350), e a 150°C para os produtos brutos da hidrogenação catalítica. O alcatrão de madeira mostra um comportamento similar ao das amostras LC400 e SLC400, por tratar-se de um produto obtido a temperaturas bastante elevadas.

4.2.3. Análise Elementar e Massa Molar Média

A Tabela 4 contém os resultados da análise elementar, da osmometria de pressão de vapor e os rendimentos da destilação dos produtos brutos no micro-rotavapor adaptado.

Com exceção dos produtos brutos obtidos na hidrogenação catalítica (LC400 e SLC400), os produtos se mostram altamente oxigenados. A relação O/C de aproximadamente 0,5 para LH280 e SLH280 indica uma quantidade razoável de unidades seringílicas no produto bruto. As massas molares médias observadas indicam que há, ainda, uma boa quantidade de oligômeros nos produtos brutos. O aumento da temperatura para 350°C (LH350 e SLH350) diminuiu drasticamente a M destes produtos brutos pela quebra das ligações etéricas dos oligômeros, reduzindo a relação O/C para 0,21, mostrando que nesta temperatura há forte degradação dos oligômeros formados inicialmente.

A hidrogenação catalítica, na presença do catalisador de cobalto-molibdênio a 400°C, reduz ainda mais a M, mas principalmente abstrai átomos de oxigênio através da formação de água.

Tabela 4: Análise elementar e massa molar média dos produtos brutos, respectivos destilados e resíduos.

Amostra	$\bar{M}$ [g/mol]	C [%]	H [%]	O _{dif.} [%]	H/C	O/C	Rend. Dest. [% massa]
LH280	607	57,0	6,3	36,7	1,32	0,48	
SLH280	680	57,5	6,5	36,0	1,36	0,48	
LH350	286	72,3	7,6	20,1	1,26	0,21	
SLH350	290	71,2	8,7	20,1	1,46	0,21	
HT	267	63,8	6,7	29,5	1,27	0,35	
LC400	217	85,3	8,5	6,2	1,20	0,05	
SLC400	217	84,9	9,6	5,5	1,36	0,05	
LPd350D	n.d	66,3	8,8	24,9	1,59	0,28	
LPd350	n.d	71,1	7,6	21,3	1,28	0,22	
LH280D	223	51,6	7,9	40,8	1,83	0,59	40,8
SLH280D	267	44,5	5,6	49,9	1,51	0,84	40,6
LH350D	177	67,9	8,4	23,6	1,49	0,26	41,2
SLH350D	221	59,0	8,7	32,3	1,77	0,41	39,8
HTD	198	56,1	7,5	36,4	1,60	0,49	73,0
LH280R	n.d	73,0	5,9	21,6	0,97	0,22	
SLH280R	n.d	72,5	5,9	21,6	0,98	0,22	
LH350R	n.d	79,9	6,8	13,4	1,02	0,12	
SLH350R	n.d	77,7	8,0	14,3	1,24	0,14	
HTR	n.d	73,0	5,8	21,2	0,95	0,22	

D: destilado; R: resíduo da destilação

Este comportamento é típico para estes catalisadores [68] e mostra porque eles são utilizados na produção de metano a partir do gás de síntese. Os produtos brutos LC400 e SLC400 são, termicamente, bastante estáveis e podem ser diretamente utilizados como óleo combustível. Porém, sua baixa relação H/C os torna pouco apropriados para motores do tipo Diesel.

Os produtos brutos obtidos na hidrogenação com catalisador de paládio sobre carbono têm características totalmente diferentes, devido ao seu elevado conteúdo de oxigênio. LPd350D (produto leve obtido no 2º separador) mostra a mais elevada relação H/C e acredita-se que possa ser utilizado para aumentar a octanagem da gasolina (*octane booster*), embora não tenha sido determinado se sua M é suficientemente baixa para esta finalidade. O produto

bruto LPd350 é um óleo relativamente pesado que deve ser utilizado como óleo de reciclagem neste processo.

O alcatrão de madeira tem um teor de oxigênio bastante elevado e uma relação H/C baixa, que dificulta o seu aproveitamento direto como óleo de caldeira.

Como esperado, a destilação não só aumenta a relação H/C, mas também a relação O/C. As massas molares médias indicam que os destilados contêm principalmente mono- e difenóis, o que os torna interessantes para uma análise completa, visando seu aproveitamento como insumos químicos.

O destilado do alcatrão foi obtido com bom rendimento, porém, acredita-se que o seu aproveitamento seja mais difícil, visto que contém produtos, não só da pirólise da lignina, como também das hemiceluloses.

Os resíduos das destilações podem ser utilizados para substituir asfalto mineral. Porém, o elevado conteúdo de oxigênio promove sua degradação térmica e fotoquímica, que os classifica como asfalto de baixa qualidade [5]. É provável que os resíduos de destilação possam ser melhor aproveitados pela sua transformação em coque ou semi-coque.

4.2.4. Espectrometria de Infravermelho

A espectrometria de infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR) tem sido largamente empregada na determinação quantitativa e na caracterização de matérias-primas de diferentes naturezas [69,70]. A análise quantitativa de parâmetros característicos de ligninas requer o emprego de modelos de regressão linear múltipla, empregando de 4 a 14 bandas do IR [69]. Nossa tentativa de utilizar as equações gerais desenvolvidas por Meier e col.[71] para caracterizar ligninas e madeiras, não apresentou resultados satisfatórios quando aplicadas aos produtos brutos obtidos neste trabalho. Foi verificado, entretanto, que seria necessário obter um conjunto de dados a partir de compostos-modelo para o cálculo das constantes das equações por regressão múltipla [72].

Assim, os espectros dos produtos brutos, do alcatrão de madeira e dos destilados foram analisados apenas qualitativamente e as bandas atribuídas com base em dados obtidos na literatura [72-74]. Na Tabela 5 são apresentadas as principais bandas de absorção encontradas nos espectros de ligninas.

Tabela 5: Atribuição das principais bandas de absorção de ligninas na região do infravermelho

Região [$\pm 5 \text{ cm}^{-1}$]	Atribuição
3450	Estiramento O-H
2920	Estiramento C-H em grupos metila, metilênicos e aromáticos
1710	Estiramento C=O de cetonas não conjugadas e grupos carboxílicos
1610	Vibrações de anéis aromáticos, fortemente influenciadas por grupos carbonílicos
1500	Vibrações do esqueleto aromático
1460	Deformação assssimétrica de grupos C-H
1420	Vibrações do esqueleto aromático em ligninas. Sensível à natureza do anel substituinte e às deformações simétricas CH ₂ em carboidratos
1360	Estiramento C-O-R em ésteres ou éteres
1325	Respiração do anel seringílico com estir. C-O
1280	Respiração do anel guaiacílico com estir. C-O
1210	Respiração do anel guaiacílico com estir. C-O
1145	Deformação C-H (aromático-guaiacil) no plano
1110	Estiramento C-OH em álcoois, C-OR em éteres alifáticos e deformação C-H (ar.) no plano
1070	Deformação C-O em álcoois secundários
1030	Deformação C-H (aromático-guaiacil) no plano e deformação C-O em álcoois primários
820	Deformação C-H (aromático)
750	Deformação ou C-H (aromático) fora do plano

Considerando-se que a banda de absorção devida a vibrações do esqueleto aromático em 1500 cm^{-1} é, normalmente, livre da interferência de outros grupos [71,73] e está presente em todas as amostras, serão consideradas as absorbâncias relativas à esta banda, para algumas das frequências características de materiais lignocelulósicos. Na Tabela 6 são listados os valores de absorbância relativa para todas as amostras, calculados pela

relação $A_i = A_i/A_{1500}$, onde i é o comprimento de onda. As absorbâncias foram calculadas pelo método da linha base [75].

Tabela 6: Absorbância relativa das bandas de absorção no IR em relação à banda em 1500 cm^{-1}

Amostra	Absorbância Relativa							
	A_{2920}	A_{1710}	A_{1610}	A_{1464}	A_{1325}	A_{1280}	A_{1110}	A_{1030}
LH280	1,2	0,7	1,2	0,8	0,7	0,7	1,2	0,2
LH350	5,5	2,4	2,4	1,8	1,1	3,0	0,4	0,3
LC400	8,8	0,1	2,5	2,3	0,8	1,2	0,5	0,3
HT	0,9	1,2	1,1	0,6	0,2	0,7	1,0	0,3
SLH280	1,2	0,9	1,0	1,0	0,4	0,9	0,8	0,2
SLH350	6,9	3,0	3,2	1,6	0,8	2,8	0,4	0,3
SLC400	24	0,1	2,3	4,2	0,7	0,9	0,4	0,3
LH280D	0,6	0,8	1,3	0,3	0,1	1,0	1,7	0,7
LH350D	1,9	1,4	1,5	0,8	0,5	2,0	0,3	1,1
SLH280D	0,5	0,8	1,3	0,9	0,1	1,1	1,1	0,2
SLH350D	2,9	2,2	2,0	1,0	0,2	2,1	0,3	2,0
HTD	0,5	1,6	1,5	0,4	0,2	0,9	1,1	0,2
LH280R	1,9	1,1	2,2	1,2	0,3	1,2	0,9	0,3
SLH280R	2,7	1,5	2,1	1,2	0,5	1,5	0,8	0,3
LH350R	23	7,7	11	7,8	1,7	6,8	0,2	0,6
SLH350R	47	13	9,7	10	1,7	6,5	1,1	0,6
HTR	0,9	1,2	1,1	0,6	0,2	0,7	1,0	0,3

As Figuras 12.1 e 12.2 mostram as absorbâncias relativas dos produtos brutos obtidos e do alcatrão de madeira nos comprimentos de onda 2920, 1710, 1610, 1464, 1325, 1280, 1110 e 1030 cm^{-1} .

A absorbância relativa às vibrações de estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos ligados ao anel aromático em 2920 cm^{-1} (Figura 12.1a) é maior nos produtos brutos LC400 e SLC400. A absorbância relativa de SLC400 é, entretanto, tres vezes maior que LC400, devido ao maior número de componentes saturados, produzidos nesta conversão. Nas amostras da hidrogenólise observa-se que o aumento da temperatura de hidrogenólise para 350°C aumenta a quantidade de grupos metílicos e metilênicos no produto bruto (LH350 e SLH350). Embora com valores diferentes de

Figura 12.1: Abs. relativas dos produtos brutos: (a) 2920 cm^{-1} ; (b) 1710 cm^{-1} ; (c) 1610 cm^{-1} e; (d) 1460 cm^{-1} .

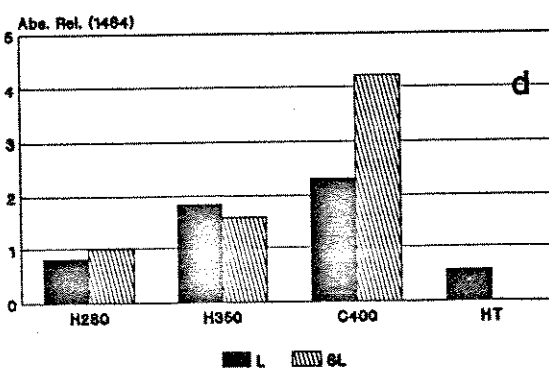
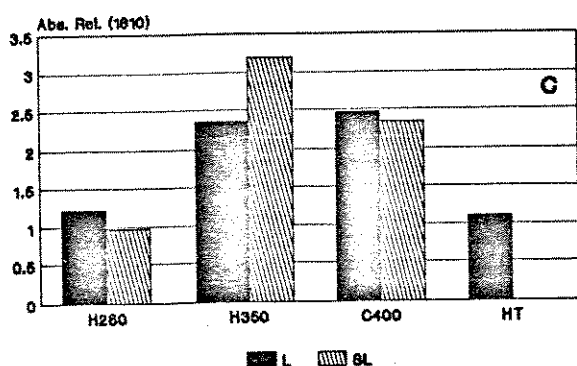
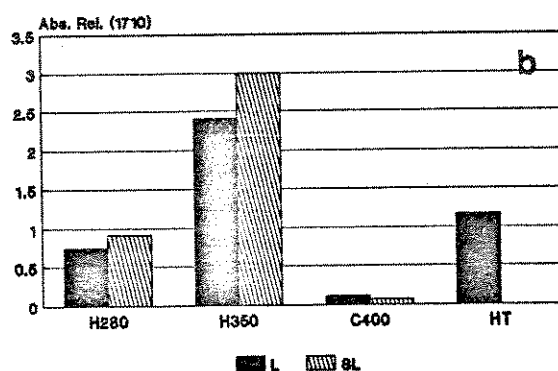
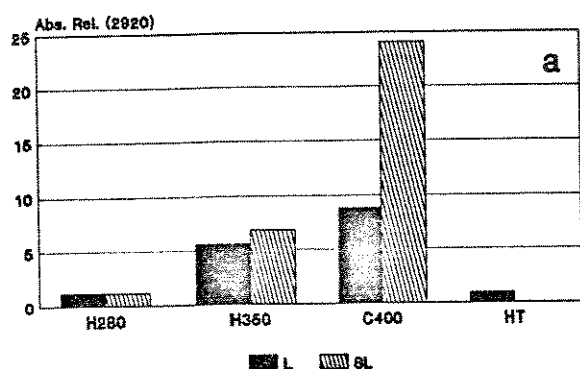
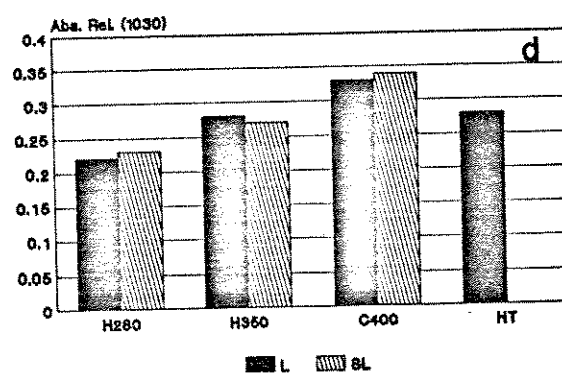
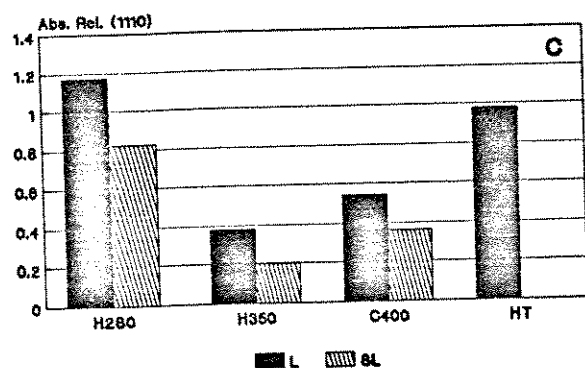
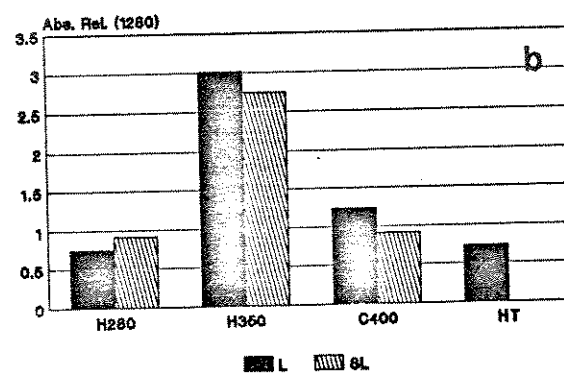
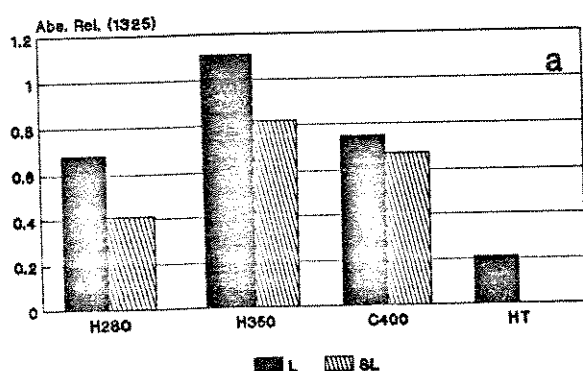


Figura 12.2: Abs. relativas dos produtos brutos: (a) 1325 cm^{-1} ; (b) 1280 cm^{-1} ; (c) 1110 cm^{-1} e; (d) 1030 cm^{-1} .



absorbância relativa, as deformações assimétricas de grupos C-H na região de 1460 cm^{-1} (Figura 12.1d), mostram o mesmo comportamento para os produtos brutos.

A absorbância relativa dos grupos carbonílicos e carboxílicos em 1710 cm^{-1} é consideravelmente maior nos produtos brutos da hidrogenólise a 350°C , como mostra a Figura 12.1b. Os produtos da hidrogenação catalítica (LC400 e SLC400) contém apenas pequenas quantidades de grupos carbonílicos, como era esperado devido à promoção de reações de HDO pelo catalisador de cobalto-molibdênio. A grande quantidade destes grupos em LH350 e SLH350, indica que os produtos brutos contém um elevado número de componentes com substituintes cetônicos, já que os respectivos destilados apresentam valores similares (1,35 e 2,23).

As vibrações das ligações C=C em anéis aromáticos em 1610 cm^{-1} (Figura 12.1c), mostram um número de estruturas aromáticas em LH350, SLH350, LC400 e SLC400 duas vezes maior que nos produtos brutos da hidrogenólise a 280°C (LH280, SLH280) e no alcatrão de madeira (HT). Por outro lado, nos destilados LH350D e SLH350D as absorbâncias relativas neste comprimento de onda diminuem.

As absorções relativas das vibrações atribuídas à respiração de anéis seringílicos e guaicílicos em 1325 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} (Figuras 12.2a e 12.2b), respectivamente, mostram um número elevado destas unidades nos produtos brutos obtidos na hidrogenólise a 350°C . Por outro lado, os valores obtidos para LC400 e SLC400 são muito elevados, visto que na hidrogenação catalítica com catalisador de cobalto-molibdênio o teor de oxigênio dos produtos é muito baixo. Estes resultados confirmam que estas bandas não podem ser tomadas para a identificação positiva de unidades seringílicas e guaiacílicas, tanto em ligninas [73], quanto nestes produtos brutos.

As absorções relativas em 1110 cm^{-1} para LH280, SLH280 e HT (Figura 12.2c) mostram uma maior quantidade de álcoois ou éteres nos produtos brutos da hidrogenólise a 280°C e no alcatrão de madeira. O fato de que as absorções relativas sejam menores e que a presença de grupos hidroxílicos em cadeias alifáticas nos produtos da hidrogenólise a 350°C também é esperada, sugere que as

vibrações de estiramento C-OR têm uma maior contribuição neste comprimento de onda. As absorbâncias relativas, atribuídas à deformação de grupos C-H aromáticos no plano em 1030 cm^{-1} (Figura 12.2d), mostram o comportamento esperado, com os maiores valores atingidos nas amostras LC400, SLC400 e HT.

Os espectros de FTIR dos destilados mostram uma maior resolução das bandas de absorbância. As absorções relativas comportam-se de maneira similar aos respectivos produtos brutos, exceto nos casos mencionados acima. Por outro lado, a melhor resolução dos espectros possibilita a identificação das bandas de deformação angular de grupos C-H aromáticos, na região compreendida entre 900 e 675 cm^{-1} . Nos destilados da hidrogenólise as bandas mais intensas estão localizadas em 735 cm^{-1} (LH280D, SLH280D) e 746 cm^{-1} (LH350D e SLH350D). Nos produtos brutos da hidrogenação catalítica (LC400 e SLC400) estas bandas também são observadas, sendo a de maior intensidade localizada em 735 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR dos resíduos de destilação mostram bandas de absorção muito largas, o que dificulta a definição das linhas de base. Nos resíduos de destilação LH350R e SLH350R a fusão da banda de absorção em 1500 cm^{-1} (referência) com a larga banda de deformação assimétrica C-H em 1464 cm^{-1} resulta em elevados valores de absorbância relativa (Tabela 6), que tornam difícil sua comparação com os resíduos LH280R e SLH280R.

4.2.5. Espectrometria de Ressonância Nuclear Magnética de Próton

As Figuras 13.1 e 13.2 mostram os espectros de ^1H -NMR dos produtos brutos da hidrogenólise a 280°C (LH280) e da hidrogenação com catalisador de cobalto-molibdênio (LC400), respectivamente. O espectro do produto LH280 ilustra a forma típica dos espectros de ^1H -NMR dos produtos brutos oxigenados, obtidos na hidrogenólise e na hidrogenação catalítica na presença do catalisador de paládio sobre carvão, que apresentam uma grande quantidade de sinais agrupados. Já os produtos brutos da hidrogenação catalítica na presença do catalisador de cobalto-molibdênio apresentam espectros com uma menor superposição dos sinais, como mostra a Figura 13.2.

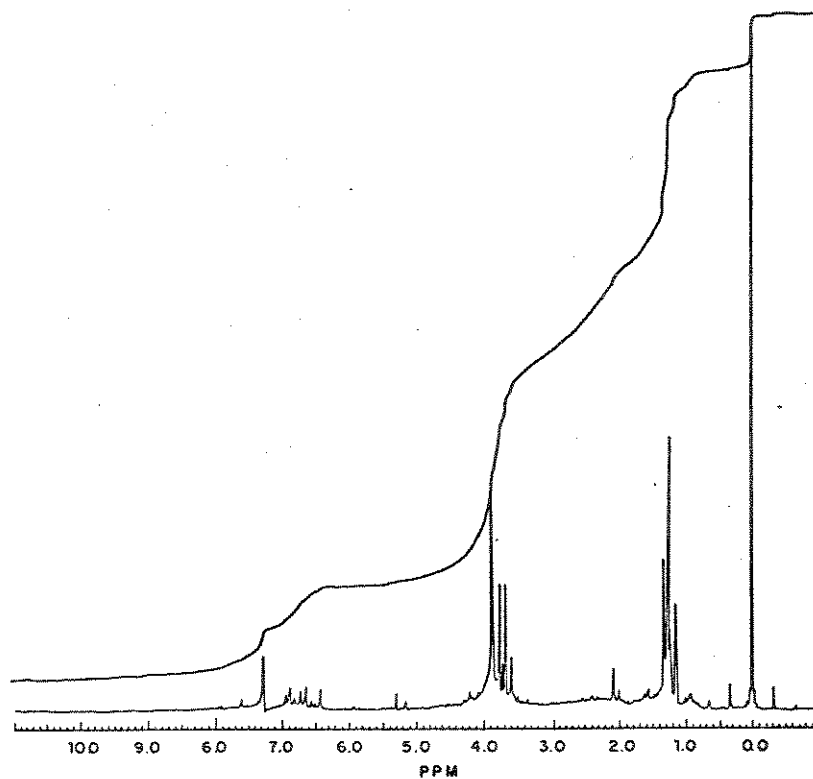


Figura 13.1: Espectro de ^1H -NMR de LH280: 80Mz, ref. TMS

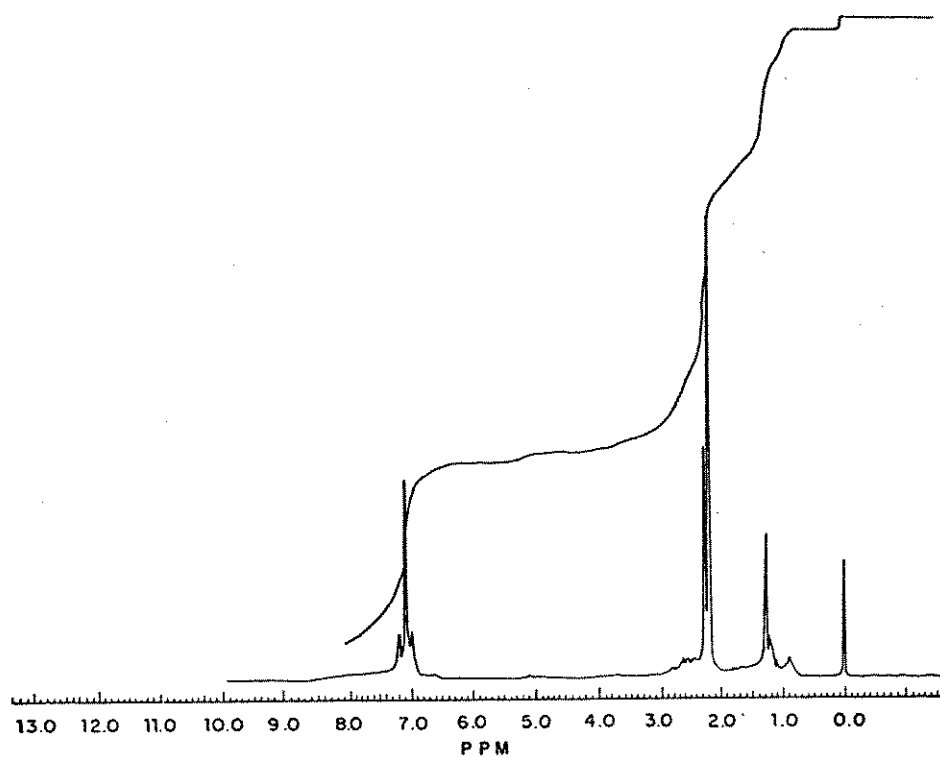


Figura 13.2: Espectro de ^1H -NMR de LC400: 80Mz, ref. TMS

A atribuição exata dos sinais observados é difícil, uma vez que os produtos brutos obtidos são misturas complexas de diferentes compostos com diferentes grupos estruturais e os sinais se sobrepõem. Com o objetivo de avaliar semi-quantitativamente os espectros obtidos, os sinais observados foram separados em faixas de deslocamentos químicos (δ), com base em dados encontrados na literatura [76-78]. Considerando que os produtos brutos contenham principalmente estruturas monoméricas, os sinais dos prótons foram divididos nas seguintes regiões:

- (a) sinais na região de 0,5 a 1,5 ppm: prótons de grupos metílicos e metilênicos protegidos (alifáticos) e ligados aos carbonos *gamma* e *beta* (H_γ e H_β) a anéis aromáticos;
- (b) sinais na região de 1,5 a 3,6 ppm: prótons de grupos metilênicos em posição α a anéis aromáticos (H_α), em posição γ quando em estruturas α - β insaturadas e em prótons metílicos e metilênicos vizinhos a grupos carbonílicos e hidroxílicos;
- (c) sinais na região de 3,6 ppm a 4,2 ppm: prótons metílicos ou metilênicos diretamente ligados ao oxigênio;
- (d) sinais na região de 4,2 a 6,0 ppm: prótons vinílicos e benzílicos em estruturas condensadas e, também, prótons hidroxílicos em álcoois ou fenóis, com deslocamento químico dependente do ambiente químico, da concentração e do pH da amostra [78];
- (e) sinais na região de 6,0 a 8,0 ppm: prótons aromáticos e fenólicos.

Na região de campo baixo (8,0 a 13,0 ppm) não foram observados sinais de grupos aldeídicos ou ácidos. A normalização das curvas de integração forneceu os resultados apresentados na Tabela 7.

Os dados desta tabela mostram uma maior porcentagem de prótons metoxílicos nos produtos brutos da hidrogenólise a 280°C (LH280 e SLH280), atribuída às condições relativamente suaves de conversão,

Tabela 7: Porcentagens relativas dos diferentes grupos de prótons nos espectros de ^1H -NMR.

Amostra	ppm				
	0,5-1,5	1,5-3,6	3,6-4,2	4,2-6,0	6,0-8,0
LH280	38	17	24	2	19
SLH280	36	18	24	3	19
LH350	49	34	4	2	10
SLH350	45	34	7	4	10
HT	20	47	16	5	12
LC400	20	46	1	2	31
SLC400	24	44	1	1	30
LPd350	25	43	16	4	12
LPd350D	17	55	11	7	10
LH280D	19	20	33	10	18
SLH280D	24	13	31	16	16
LH350D	25	36	11	13	15
SLH350D	29	29	12	18	12
HTD	15	30	18	23	14

que mantêm estes grupos nos produtos de degradação. O alcatrão de madeira (HT) e os produtos brutos da hidrogenação catalítica com paládio (LPd350 e LPd350D) apresentam uma porcentagem intermediária destes prótons. Em LC400, SLC400, LH350 e SLH350 observa-se quantidades muito pequenas de prótons metoxilicos, o que era esperado, devido aos seus menores teores de oxigênio.

Na região de prótons aromáticos e fenólicos os produtos LC400 e SLC400 têm a maior porcentagem relativa, mostrando o caráter aromático destes óleos. Para os produtos da hidrogenólise, para o alcatrão e para LPd350 e LPd350D não se poderia fazer a mesma afirmação, visto que os prótons fenólicos também absorvem nesta região.

As porcentagens relativas na região de prótons α mostram que os produtos brutos da hidrogenólise a 280°C são menos substituídos que os produtos de conversão a temperaturas mais altas, concordando os dados de FTIR. Os prótons β e δ (região a) indicam que os produtos brutos LH350 e SLH350 têm substituintes de cadeias mais longas.

Os valores obtidos para os destilados são muito contrastivos, pois o aumento drástico de prótons na região de 4,2 a 6,0 ppm é devido a prótons fenólicos, confirmados pela troca com deutério. Consequentemente, as porcentagens dos prótons na região de 6,0 a 8,0 ppm mostram que a aromaticidade dos produtos da hidrogenólise e do alcatrão são semelhantes.

As porcentagens de prótons β e γ (0,5-1,5 ppm) revelam ainda que a alta porcentagem destes prótons em LH350 e SLH350 é devida a produtos condensados. Os produtos destilados LH350D, SLH350D e HTD mantêm o mesmo grau de substituição observado nos produtos brutos e no alcatrão. Acreditamos, portanto, que os destilados sejam frações representativas da estrutura média dos produtos brutos.

4.3. Destilação Fracionada do Alcatrão de Madeira

O rendimento da destilação fracionada, assim como a faixa de ebulição na pressão operacional, massa molar média e análise elementar das oito frações coletadas são apresentados na Tabela 8.1.

Tabela 8.1: Balanço material, massa molar média e análise elementar das frações coletadas na destilação do alcatrão (HT).

Fração	Faixa de Ebul. (°C)	Pressão (Pa)	Rend. (%)	$\bar{M}$ (g/mol)	C [%]	H [%]	O _{dif} [%]
1	95,3 - 99,5	101.325	1,9	n.d	77,1	7,7	21,2
2	71,5 - 124,4	1330	9,7	157	61,0	6,9	32,1
3	124,4 - 136,6	1330	11,1	160	61,1	6,4	32,5
4	136,6 - 146,0	1330	9,3	176	63,7	6,8	29,5
5	146,0 - 155,5	1330	4,0	179	65,3	6,9	27,8
6	155,6 - 182,0	1330	9,2	184	66,0	6,7	27,3
7	167,4 - 169,5	133	3,0	231	68,3	6,8	24,9
8	87,2 - 150,9	1,33	1,0	216	70,9	7,3	21,8
Trap:			4,3				
Água*:			17,9				
Total:			71,4				
Resíduo:			25,4				

* destilada juntamente com a Fração 1

O rendimento total em produtos destiláveis recuperados perfaz 71,4% da massa inicial do alcatrão de madeira, mas foi observada uma perda de 3,2% de produtos voláteis na coluna que é considerada pequena. A destilação foi iniciada à pressão atmosférica para a coleta da primeira fração, que destila na faixa de 95,3 a 99,5°C. Esta fração continha, principalmente, água, que representou 17,9 % (em massa) do alcatrão bruto. Os produtos orgânicos arrastados nesta fração foram extraídos com clorofórmio, fornecendo 1,9% de rendimento.

Surpreendentemente, o aumento da massa molar média com a temperatura de ebulição é relativamente pequeno, sugerindo que os componentes destas frações sejam bastante semelhantes. Entretanto, a porcentagem de carbono aumenta de 61% (Fração 2) para 70,9% (Fração 8), diminuindo a relação H/C de 1,3 para 1,2, mostrando um aumento na quantidade de componentes condensados. Por outro lado, a relação O/C também diminui de 0,39 para 0,23, o que explica a pequena variação das massas molares médias.

Para uma melhor caracterização dos produtos, as Frações 1 a 6 foram analisadas por GC e GC/MS. Os cromatogramas destas frações são apresentados conjuntamente na Figura 14, o que oferece uma boa correlação do deslocamento das faixas de ebulição das frações com o tempo de retenção dos componentes na coluna. Os picos numerados na Figura 14 foram atribuídos aos compostos relacionados na Tabela 8.2.

A composição da Fração 1 mostra que na destilação da água foram arrastados componentes fenólicos derivados da lignina, cetonas cíclicas e derivados furânicos provenientes da degradação das hemiceluloses eluindo no início do cromatograma. Além destes produtos foram encontrados hidrocarbonetos aromáticos tais como naftaleno, indeno e dimetilnaftaleno. Nesta fração os principais componentes são fenol, guaiacol (pico de maior intensidade) e seus homólogos metil-, etil-, e propilguaicol. A composição da Fração 2 é bastante similar à da Fração 1. Entretanto, já se observa o deslocamento da faixa de ebulição, pelo aumento da altura dos picos dos homólogos do guaiacol e do 2,6-dimetoxifenol (seringol). Nesta fração os principais produtos são fenol, furfural, *o*- e *m/p*-

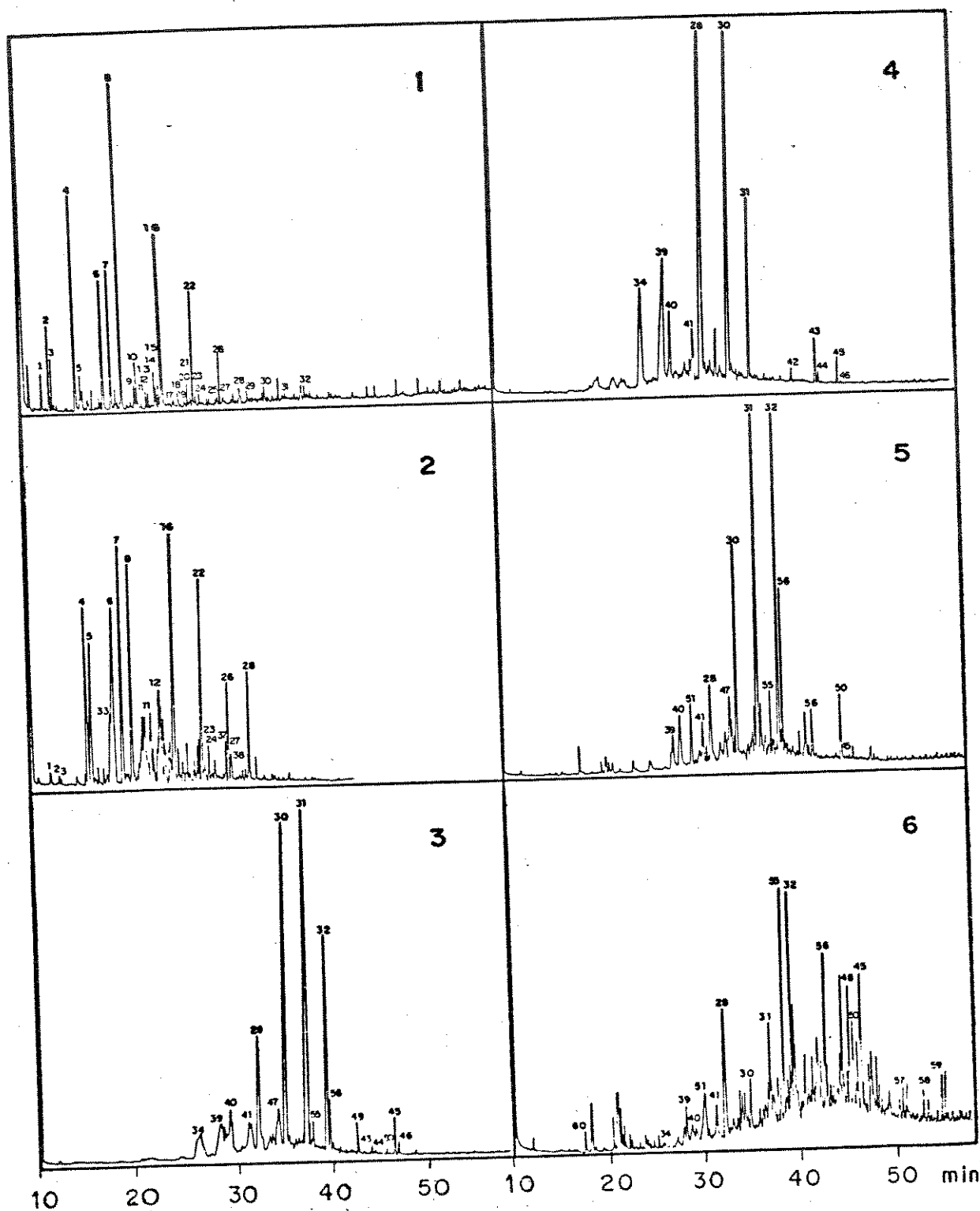


Figura 14: Cromatogramas (GC-FID) das Frações 1 a 6 do alcatrão de madeira (HT) 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (1 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4°C/min até 280°C; injetor: cold-on-column;

Tabela 8.2: Componentes identificados no alcatrão de madeira (HT)

Nº	Componente
1	Metiltetrahidrofurano
2	Metilciclopentenona
3	Etilciclopentanona
4	Fenol
5	Furfural
6	2-Metilfenol (<i>o</i> -Cresol)
7	<i>m</i> , <i>p</i> -Cresol
8	2-Metoxifenol (guaiacol)
9	2,4-Dimetilfenol
10	2,5-Dimetilfenol
11	3,5-Dimetilfenol
12	4-Etilfenol
13	3,4-Dimetoxibenzeno
14	2,3-Dimetilfenol
15	2,4,6-Trimetilfenol
16	4-Metilguaiacol
17	Etilmetilfenol
18	2,3,6-Trimetilfenol
19	4-Propilfenol
20	Dimetilmetoxifenol
21	2,3,5-Trimetilfenol
22	4-Etilguaiacol
23	4-Vinilguaiacol
24	Naftaleno
25	Etilmetilguaiacol
26	4-Propilguaiacol
27	4-Propenilguaiacol
28	2,6-Dimetoxifenol (seringol)
29	Dimetilnaftaleno
30	4-Metilseringol

Nº	Componente
31	4-Etilseringol
32	4-Propilseringol
33	Metilhidroxiciclopentenona
34	1,2-Dihidroxibenzeno (catecol)
35	Metilcatecol
36	Dimetildihidroxibenzeno
37	Dihidroindenona
38	Trimetoxibenzeno
39	3-Metoxibenzeno-1,2-diol
40	3-Metilbenzenodiol
41	4,5-Dimetilbenzenodiol
42	n-C ₂₀ H ₄₂
43	n-C ₂₁ H ₄₄
44	n-C ₂₁ H ₄₂
45	n-C ₂₂ H ₄₆
46	n-C ₂₂ H ₄₄
47	3-Metilseringol
48	1-Acetoseringona
49	Palmitato de metila
50	Fenantreno
51	Etoxifenol
52	3-Metilguaiacol
53	n-C ₂₃ H ₄₈
54	n-C ₂₃ H ₄₆
55	1-Guaiacilacetona
56	1-Seringilpropeno
57	n-C ₂₄ H ₅₀
58	n-C ₂₅ H ₅₂
59	n-C ₂₆ H ₅₄
60	Acido n-Valérico

cresol (não foram resolvidos), guaiacol e seus homólogos, em maiores quantidades.

As Frações 3, 4 e 5 são muito semelhantes e contêm como produtos principais catecol, metilcatecol, seringol, metilseringol e etilseringol. A quantidade destes produtos varia com o aumento da temperatura, sendo observada a diminuição de catecóis e do seringol e o enriquecimento dos homólogos e metil, etil e propilseringol nas Frações 4 e 5. Estas frações contêm, ainda, pequenas quantidades de *n*-alcanos e *n*-alcenos eluindo no final do cromatograma.

A identificação dos componentes da Fração 6 foi mais problemática, devido ao grande número de produtos presentes em pequenas quantidades. Como pode ser visto no cromatograma desta fração (Figura 14), há uma grande quantidade de componentes não-resolvidos, causando o deslocamento da linha base. Entretanto, foi possível verificar a presença de alguns dos componetes destilados nas frações anteriores e identificar outros derivados seringílicos com substituintes oxigenados tais como guaiacilacetona e acetilseringol.

As Frações 7 e 8 (mais pesadas) foram caracterizadas apenas por FTIR e $^1\text{H-NMR}$ (Apêndice), devido à difícil separação dos componentes por cromatografia gasosa. Os espectros de $^1\text{H-NMR}$ (Apêndice) mostram que estas frações são muito similares ao destilado HTD. Entretanto, são observadas algumas variações nas quantidades relativas dos prótons: (a) a quantidade relativa de prótons aromáticos é aproximadamente 50% maior na Fração 8, (b) a quantidade relativa de prótons α sofre redução proporcional e, (c) a quantidade relativa de prótons metoxílicos é pouco maior. Esses dados evidenciam uma maior quantidade de produtos condensados na Fração 8.

Nos espectros de FTIR (Apêndice) foi possível constatar o aumento das absorbâncias relativas de grupos carbonílicos (1710 cm^{-1}) e confirmar o aumento da aromaticidade (1610 cm^{-1}) na Fração 8.

4.4. Cromatografia Líquida

4.4.1. Fracionamento por Polaridade

As condições de fracionamento dos produtos brutos na coluna de sílica gel foram descritas na parte experimental. Os cromatogramas foram monitorados a 280 nm para detectar os componentes fenólicos mas, nos primeiros cinco minutos, houve monitoração paralela com um detector de índice de refração, para verificar a eluição de compostos saturados. A Figura 15 ilustra a eluição dos componentes do alcatrão de madeira (HT) e os intervalos de corte para a coleta das seis frações, representados pelos traços verticais.

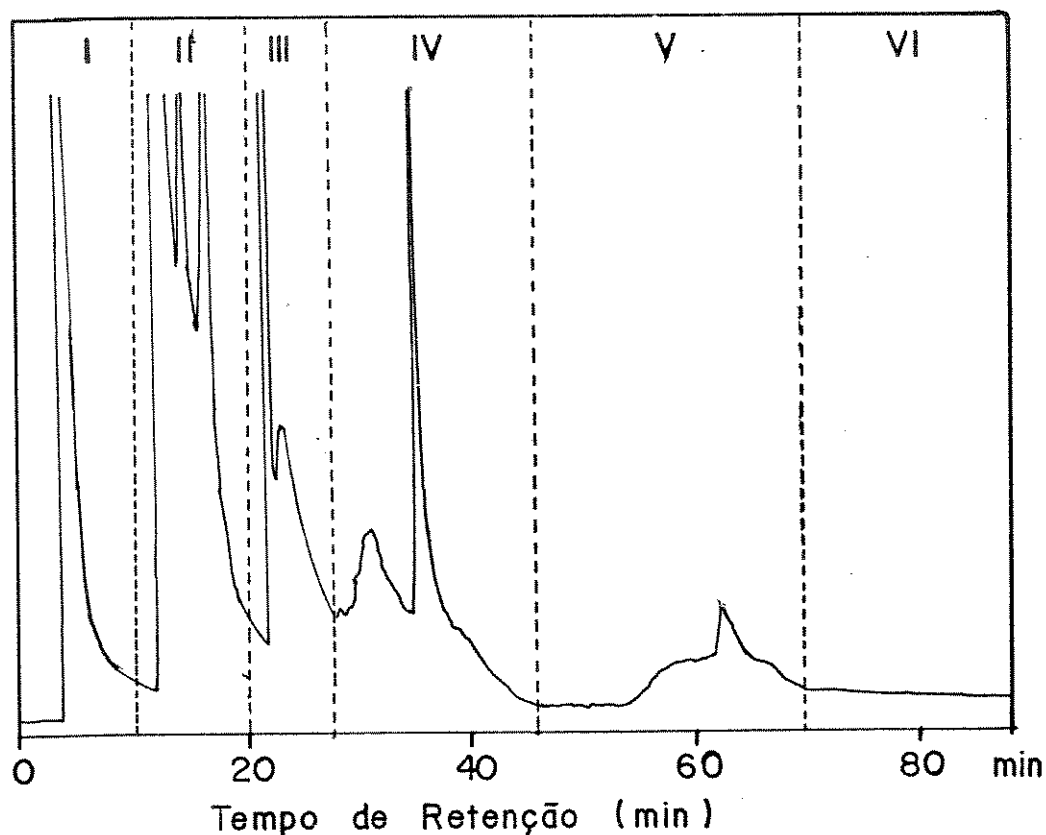


Figura 15: Fracionamento do alcatrão (HT) por cromatografia líquida numa coluna μ -Porasil-Si-60; UV = 280 nm (1 AU).

As frações foram coletadas na saída do detector, em balões de fundo redondo, para serem pesadas após a evaporação do solvente em um rotavapor. Entretanto, as determinações gravimétricas não apresentaram resultados reprodutíveis, o que pode ser atribuído à

perda dos produtos na evaporação dos solventes, principalmente nas Frações IV e V, que foram eluídas com ácido acético. As curvas de detecção a 280 nm também não foram utilizadas para a quantificação das frações, visto que os coeficientes de extinção molar sofrem grandes variações nos diferentes compostos. Por outro lado, esta separação permitiu a identificação de alguns componentes por GC/MS.

As Frações I e II eluídas com hexano e clorofórmio, respectivamente, foram redissolvidas em diclorometano e a Fração III eluída com metanol, redissolvida em THF, que possibilitou a identificação de alguns componentes por GC/MS. As Frações IV e V não foram analisadas, porque não puderam ser redissolvidas nos solventes testados. As Figuras 16.1 e 16.2 mostram os cromatogramas (GC-TIC) das Frações I e II do alcatrão de madeira, respectivamente.

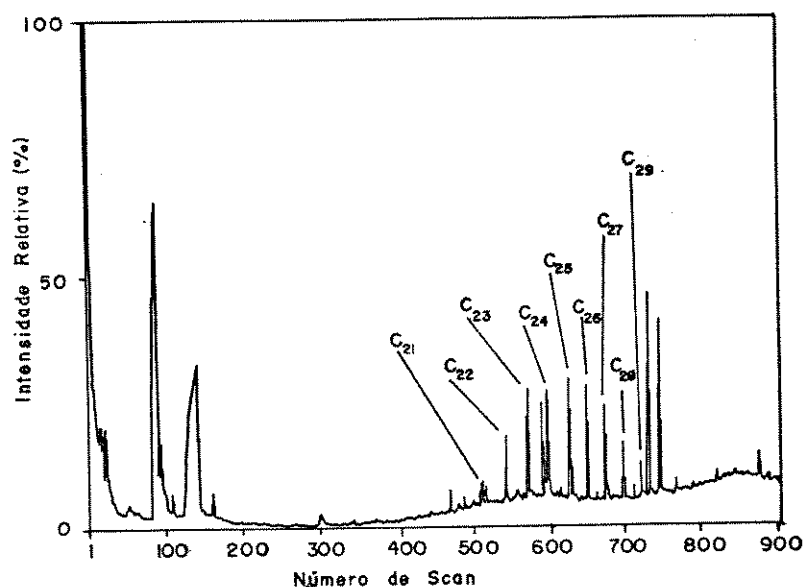


Figura 16.1: Cromatograma (GC-TIC) da Fração I do alcatrão (HT), separada por cromatografia líquida:

A Figura 16.1 mostra o cromatograma da Fração I do alcatrão, eluída com hexano na cromatografia líquida (LC). Esta separação prévia possibilitou a identificação de n-parafinas (C₂₀ a C₂₉), que correspondem aos principais picos neste cromatograma. Em

menores quantidades foram identificados alguns hidrocarbonetos aromáticos como alquilindenos e naftalenos, já observados nos produtos da destilação fracionada. Os dois últimos picos de massas 330 e 386 não puderam ser positivamente identificados como componentes do alcatrão. Em análises posteriores, foi constatado que o aparecimento destes picos foi provocado pela sangria da pré-coluna.

Os produtos brutos da hidrogenólise (LH280 e SLH350) não apresentaram uma boa separação, tendo-se observado o guaiacol e o seringol (LH280) assim como dihidroxibenzenos (SLH350) eluindo na Fração I. Entretanto, componentes destes produtos brutos presentes em pequenas quantidades foram enriquecidos nesta fração. Desta forma, foi possível identificar ésteres metílicos e etílicos de cadeia longa como o $C_{15}H_{31}COOCH_3$ (possivelmente palmitato de metila), entre outros ésteres de ácidos graxos mais pesados contendo no máximo 24 átomos de carbono, e álcoois insaturados de cadeia longa (C_{16} a C_{25}). Estes compostos são oriundos de ácidos e álcoois graxos residuais, encontrados em quantidades de 0,3-0,4% na madeira bruta [79].

Nos produtos brutos da hidrogenação catalítica, a Fração I é predominantemente composta por hidrocarbonetos aromáticos, mas n-parafinas também são encontradas. Devido ao baixo teor de oxigênio de LC400 e SLC400, seus cromatogramas são muito semelhantes aos do produto bruto sem fracionamento por cromatografia líquida.

A Fração II é a mais importante nos produtos brutos oxigenados, sendo caracterizada pela presença predominante de componentes fenólicos, guaiacílicos e seringílicos. A Figura 16.2 mostra o cromatograma da Fração II do alcatrão de madeira.

Este cromatograma mostra os principais componentes do alcatrão (HT), catecol, seringol, metilseringol, etilseringol e propilseringol, eluindo nesta fração. Os cromatogramas dos produtos brutos da hidrogenólise (LH280 e SLH350) são muito semelhantes aos dos respectivos destilados. Por outro lado, a pequena quantidade de produtos recuperados na Fração II dos

produtos brutos LC400 e SLC400, não permitiu sua caracterização por GC/MS.

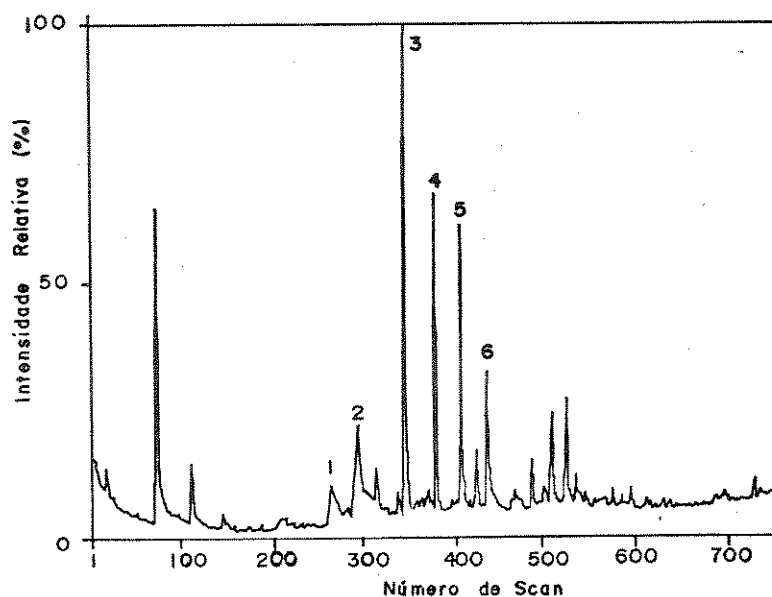


Figura 16.2: Cromatograma (GC-TIC) da Fração II do alcatrão; (1) catecol, (2) metoxicatecol, (3) seringol, (4) 4-metilseringol, (5) 4-etilseringol e (6) 4-propilseringol.

O cromatograma da Fração III do alcatrão de madeira mostra baixa resolução dos componentes na coluna, que também foi observada nos outros produtos brutos. Nesta fração somente metiltetrahidrofurano foi positivamente identificado. Nos espectros de massas dos outros componentes foram observados fragmentos muito intensos em $m/z = 71$ (100%), que podem indicar a presença de derivados furânicos. Entretanto, seus íons moleculares não foram reconhecidos e a tentativa de aumentar a intensidade dos íons moleculares, reduzindo a energia de ionização para 12 eV, também não permitiu sua identificação. Acredita-se que esta fração seja composta por produtos instáveis que sofram decomposição dentro da coluna capilar, o que causa a má qualidade dos cromatogramas. Por outro lado, a observação dos fragmentos em $m/z = 71$ sugere que nesta fração tenham sido separados derivados furânicos com substituintes em posição *alfa*.

Os resultados obtidos indicam que é possível conseguir um melhor fracionamento dos produtos brutos por cromatografia líquida e, de fato, vários autores vêm desenvolvendo tais métodos para a caracterização dos mais variados tipos de amostras com melhores resultados [71,80,81]. Entretanto, acredita-se que seja necessário escolher cuidadosamente a sequência dos solventes e o tipo de coluna, além dos fatores técnicos envolvidos, para que se possa obter a separação seletiva dos componentes.

4.4.2. Separação dos Componentes por HPLC

HPLC com colunas de fase ligada, em sistemas de fase normal ou reversa, tem sido amplamente utilizada para a separação de compostos fenólicos em diferentes tipos de amostras, principalmente devido à maior seletividade obtida [82]. Com base em resultados publicados [83,84], tentamos separar os componentes dos produtos brutos e dos destilados numa coluna de octadecilsílica com gradiente de eluição. A Figura 17 mostra o cromatograma de dez padrões fenólicos, utilizados para otimizar as condições de separação.

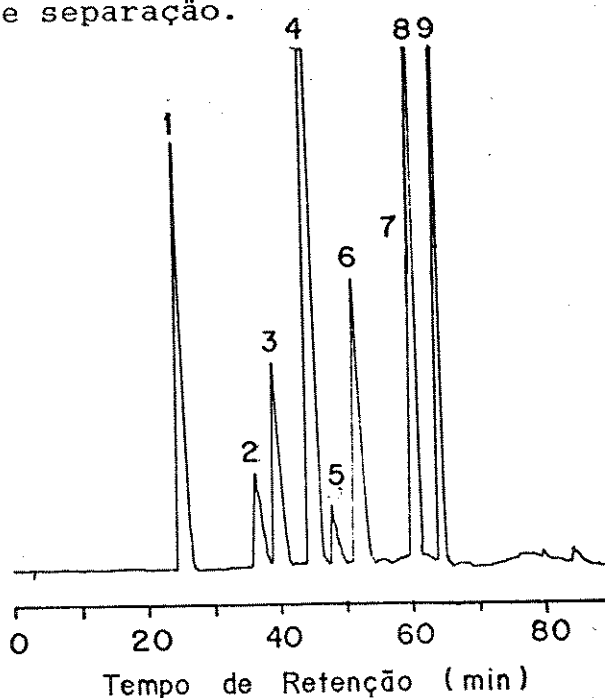


Figura 17: Separação dos padrões fenólicos por HPLC; coluna: LICHROSORB RP-18; fase móvel: KH_2PO_4 0,01 N (pH 2) e gradiente de metanol; fluxo: 1,0 ml/min; detector: UV a 280 nm (0,1 UA); volume injetado: 0,20 μl .

Após testar diferentes programas de eluição com acetonitrila/ KH_2PO_4 e metanol/ KH_2PO_4 , obteve-se uma boa separação do 1,2-dihidroxibenzeno (1), do fenol (2), do 4-metil-1,2-dihidroxibenzeno (3), do 2-metoxifenol (4), do 2,6-dimetoxifenol (5), do 2-metilfenol (6) e do 4-propilfenol (9), mas não foi possível separar o 2,3-dimetilfenol (7), o 2,6-dimetilfenol e o 4-etilfenol, que eluem com o mesmo tempo de retenção (pico 8).

A análise dos produtos brutos e dos destilados, nas mesmas condições, fornece cromatogramas de grande complexidade, que dificultam a atribuição correta dos picos observados. A Figura 18 mostra o cromatograma do destilado (LH280D).

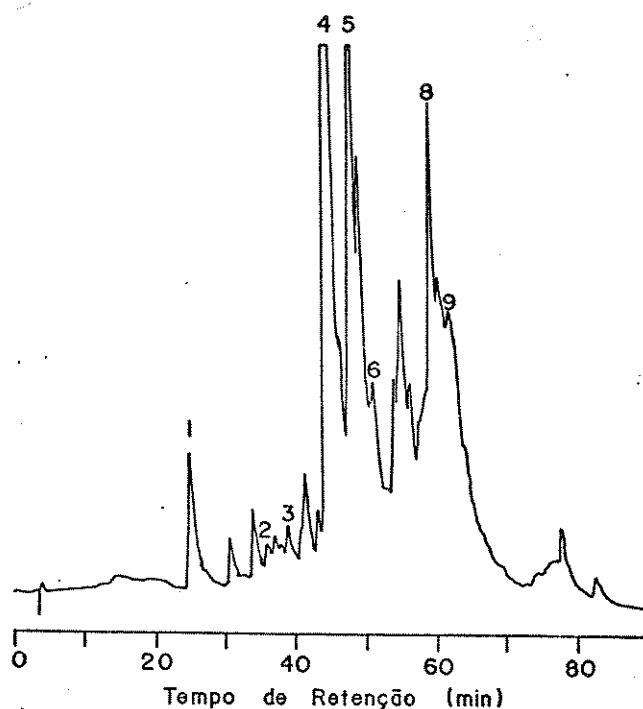


Figura 18: Separação dos componentes de LH280D; 1,2-dihidroxibenzeno (1), fenol (2), 4-metil-1,2-dihidroxibenzeno (3), 2-metoxifenol (4), 2,6-dimetoxifenol (5), 2-metilfenol (6), 4-etilfenol e 2,6-dimetilfenol(8) e 4-propilfenol (9) coluna: LICHROSORB RP-18; fase móvel: KH_2PO_4 0,01 N (pH 2) e gradiente de metanol; fluxo: 1,0 ml/min; detector: UV a 280 nm (0,1 UA); volume injetado: 0,20 μl .

O cromatograma do destilado LH280D mostra uma grande quantidade de produtos. Por comparação com os tempos de retenção dos padrões fenólicos foi possível fazer a atribuição de alguns dos picos. O 1,2-dihidroxibenzeno elui isoladamente no início do cromatograma, sugerindo um pequeno número de componentes de alta polaridade no destilado. Por outro lado, a maior parte dos componentes da amostra elui com tempos de retenção entre 30 e 70 min, dificultando a correta identificação dos picos. Alguns destes picos foram atribuídos, como mostra a Figura 18, embora a forma do cromatograma sugira que há um grande número de compostos não resolvidos. Estes resultados mostram que sem pré-fracionamento das amostras, a identificação positiva e a quantificação dos produtos são tarefas difíceis. Por outro lado, os melhores resultados obtidos na separação dos destilados por cromatografia gasosa, além da possibilidade de identificar seus componentes pelos espectros de massas, levaram-nos a desistir desta técnica.

4.5. Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas

A análise dos destilados por cromatografia gasosa mostrou que grande parte dos componentes pode ser separada. A Figura 19 mostra o cromatograma dos compostos fenólicos utilizados como padrões.

Neste cromatograma pode-se observar que todos os componentes da mistura são resolvidos. Contudo, os picos do 2,5 dimetilfenol e do 4-etilfenol, assim como do 2,4,6-trimetilfenol e do 4-metil-2-metoxifenol (metilguaiacol), apresentam uma ligeira sobreposição. O ciclohexanol, foi utilizado como composto de referência interna (RI) para o cálculo dos fatores de resposta com detector de ionização de chama (FID). Estes fatores foram calculados pela Equação 4.1,

$$f(i) = \frac{\text{massa } i}{\text{massa RI}} \times \frac{\text{área RI}}{\text{área } i} \quad (4.1)$$

onde i é o componente a ser determinado e RI é o composto de referência [85].

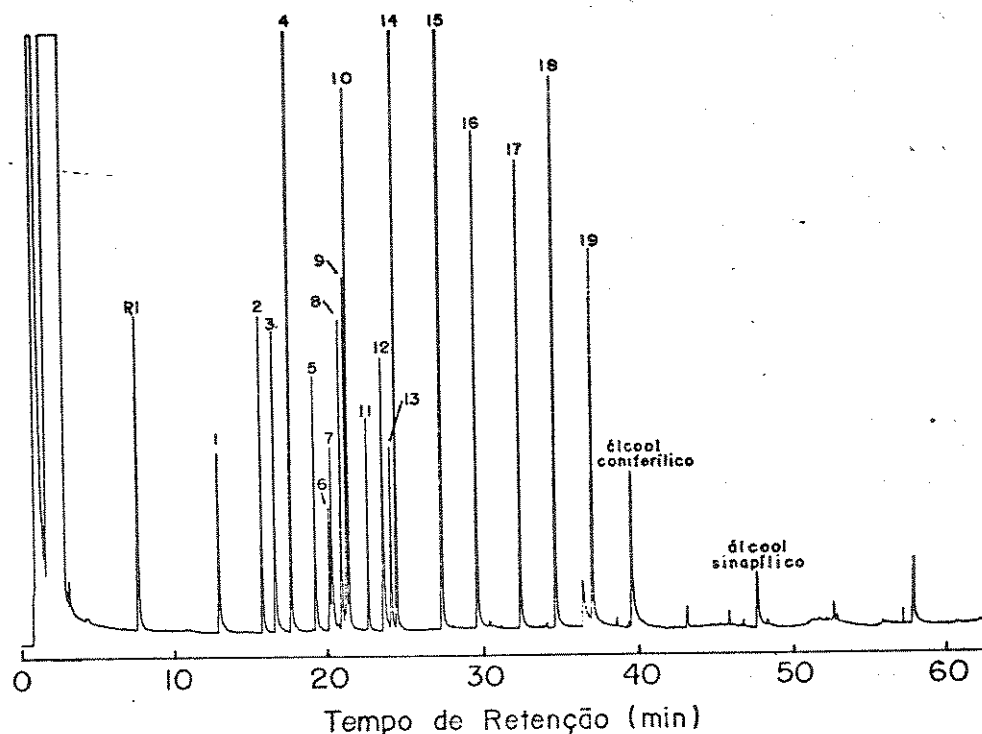


Figura 19: Cromatograma (GC-FID) dos compostos fenólicos utilizados como padrões; 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (2 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4°C/min até 280°C; injetor: cold-on-column; os produtos numerados são atribuídos na Tabela 9.

Na Tabela 9 são apresentados os fatores de resposta $f(i)$, obtidos em seis determinações, a estimativa do desvio padrão (s) e o desvio-padrão relativo (CV).

Os fatores de resposta foram determinados com desvio-padrão relativo médio (CV médio) de 2,9%. Os maiores valores de CV são encontrados para os componentes com maior tempo de retenção e com menor resolução dos picos. Assim, toma-se como exemplo extremo o caso do 4-propil-2,6-dimetoxifenol (CV = 7,7%) que elui na cauda do pico do 4-(γ -hidroxipropil)fenol.

Os cromatogramas das amostras destiladas apresentam boa resolução, apesar da complexidade destas misturas e foram bem reproduzidos nas condições de GC/MS. Os espectros de massa obtidos para cada pico foram comparados com espectros de arquivo (rotina "library search"), que permitiu a identificação de grande número dos componentes. Na Tabela 9 são relacionados os compostos-padrão

utilizados para confirmar os tempos de retenção e para quantificar os componentes na amostra. O cálculo da concentração de cada componente na amostra foi realizado segundo a Equação 4.2.

$$[\%]_i = \frac{\text{massa}_i}{\text{massa}_{\text{amostra}}} \times 100 = \frac{f(i) \times \text{área}_i \times \text{massa}_{\text{RI}}}{\text{área}_{\text{RI}} \times \text{massa}_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (4.2)$$

Tabela 9: Fatores de resposta para padrões fenólicos.

i	Componente	f(i) ^a	s	CV
1	Fenol	0,871	0,014	1,6%
2	2-Metilfenol	0,871	0,019	2,2%
3	4-Metilfenol	0,926	0,037	4,0%
4	2-Metoxifenol	0,711	0,005	0,7%
5	2,5-Dimetilfenol	0,803	0,019	2,4%
6	3,5-Dimetilfenol	0,946	0,022	2,3%
7	4-Etilfenol	0,762	0,027	3,5%
8	2,3-Dimetilfenol	0,814	0,009	1,1%
9	2,4,6-Trimetilfenol	0,806	0,011	1,4%
10	4-Metil-2-metoxifenol	1,068	0,031	2,9%
11	2,3,6-Trimetilfenol	0,771	0,011	1,5%
12	4-Propilfenol	0,859	0,015	1,7%
13	2,3,5-Trimetilfenol	0,795	0,019	2,4%
14	4-Etil-2-metoxifenol	0,971	0,058	6,0%
15	4-Propil-2-metoxifenol	0,948	0,015	1,6%
16	2,6-Dimetoxifenol	1,160	0,055	4,7%
17	4-Metil-2,6-dimetoxifenol	1,149	0,045	3,9%
18	4-Etil-2,6-dimetoxifenol	1,240	0,051	4,1%
19	4-Propil-2,6-dimetoxifenol	1,012	0,078	7,7%
CV médio:				2,9%

a= média aritmética de 6 determinações; s= estimativa do desvio padrão;
CV= desvio-padrão relativo.

Para os componentes sem fatores de correção, a concentração foi estimada pela atribuição de um fator de resposta unitário ($f(i)=1$). As concentrações calculadas com fatores de resposta apresentaram incertezas de até $\pm 20\%$ nas amostras LH280D e SLH280D. Estas incertezas são, entretanto, maiores nas amostras mais complexas.

As amostras LH280D e SLH280D apresentam um padrão distinto, como mostram as Figuras 20.1 e 20.2, devido à formação seletiva de guaiacol e seringol que perfazem 35% dos produtos formados. Isto sugere que no sistema formiato/água as ligações aril-C_α sejam preferencialmente clivadas. A Tabela 10.1 mostra que outros componentes de maior abundância em LH280D (> 1%) são homólogos do guaiacol e do seringol com substituintes alquílicos de um a três átomos de carbono (C₁, C₂ e C₃) na posição para do anel aromático. Porém, em SLH280D (Tabela 10.2) a quantidade destes homólogos é <1%, à exceção do 4-metilguaiacol com 1,2%. Os componentes 1 e 2, na Tabela 10.2 não puderam ser identificados, mas foram inseridos na tabela por serem muito intensos. O 2-metiltetrahidrofurano, identificado nos dois destilados, pode comprovar a existência de unidades tetrahidrofurânicas na lignina de eucalipto, já observadas na lignina de *Fagus Sylvatica* [19]. Por outro lado, deve-se considerar que alguns compostos derivados das hemiceluloses (furfural, metilciclopentenona) também foram identificados em ambos os destilados. A quantidade total dos ésteres metílicos e etílicos, observados na Fração I dos produtos brutos LH280 e SLH280 (item 4.4.), é exagerada nos destilados (3,3% em LH280D e 0,7% em SLH280D), para serem provenientes da madeira.

Nos cromatogramas das amostras LH350D e SLH350D (Figuras 20.3 e 20.4) observa-se uma complexa distribuição dos produtos, que diminui a resolução dos picos. Os principais componentes formados na hidrogenólise a 350°C (LH350D) são fenol, *o*-cresol, *m/p*-cresol, guaiacol, catecol, 4-metilcatecol e dimetildihidroxibenzenos, como mostra a Tabela 10.3. A redução das quantidades de guaiacol e seringol, assim como de seus homólogos, indica que estes componentes sejam degradados para formar fenóis e dihidroxibenzenos substituídos. De fato, observa-se que a ligação ariloxi-alquil, ArO-CH₃, de compostos aromáticos com substituintes metoxílicos como anisol [86,87] e guaiacol [88], em condições similares de temperatura e pressão, é clivada homoliticamente para formar os fenoxi-radicais correspondentes e, metil-radicais.

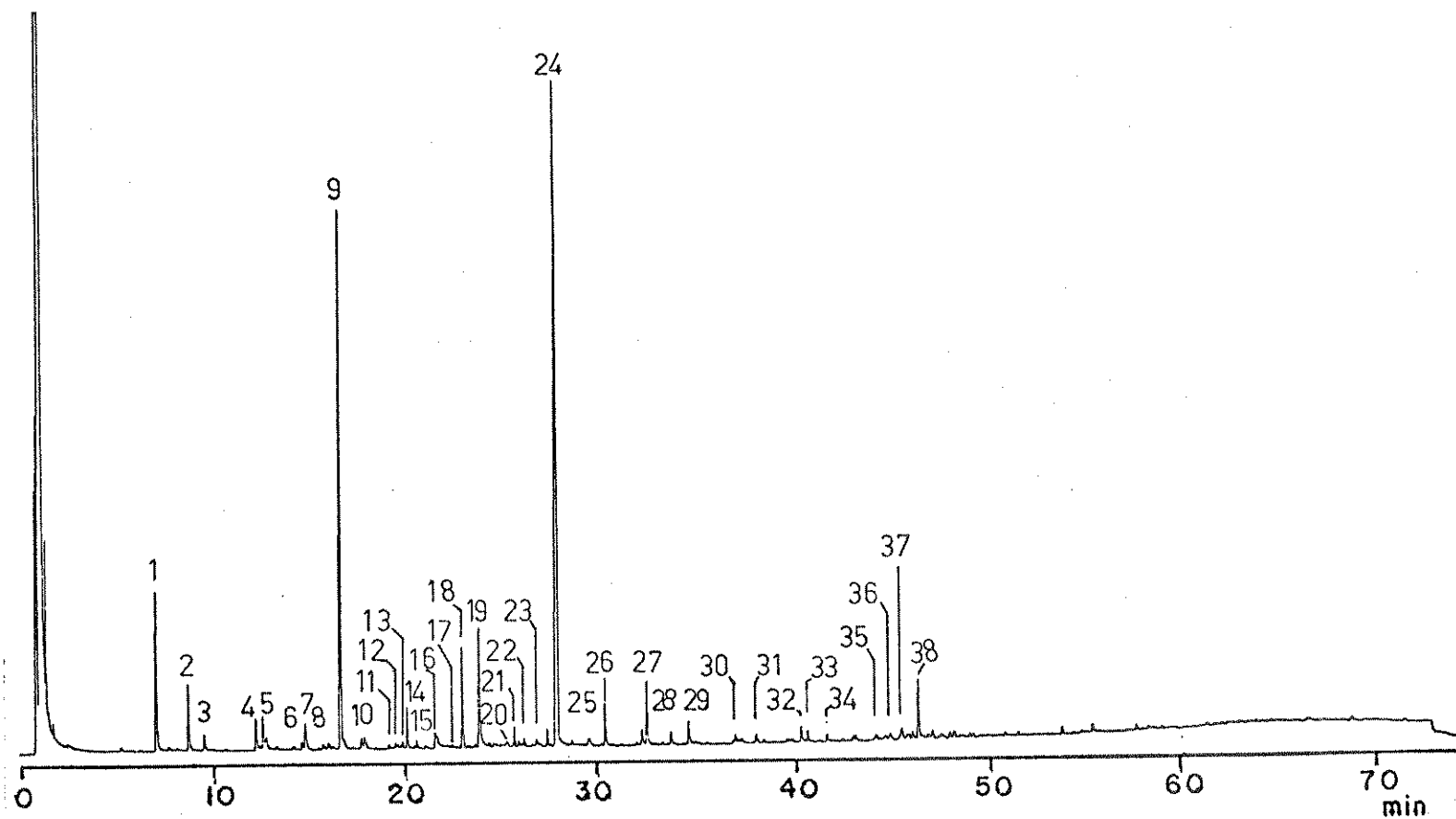


Figura 20.1: Cromatograma (GC-FID) da amostra LH280D: 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (2 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4K/min até 280°C; injetor: cold-on-column.

Tabela 10.1: Componentes identificados na amostra LH280D

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
1	Ciclohexanol (RI)	7,05	---
2	2-Metiltetrahidrofurano	8,72	1,0
3	3-Metilciclopentenona	9,53	0,4
4	Fenol	12,20	0,6
5	Furfural	12,57	0,7
6	Metiletilindeno	14,58	0,2
7	<i>o</i> -Cresol	14,76	0,6
8	<i>m/p</i> -Cresol	15,67	0,1
9	Guaiacol	16,64	10
10	2,5-Dimetilfenol	17,83	0,3
11	3,5-Dimetilfenol	19,09	0,1
12	4-Etilfenol	16,05	0,1
13	2,3-Dimetilfenol	19,78	0,2
14	4-Metilguaiacol	20,04	0,8
15	2-Propilciclohexadiona	20,54	0,4
16	Catecol	21,50	1,6
17	2,3,5-Trimetilfenol	22,38	0,4
18	4-Etilguaiacol	22,92	1,7
19	4-Hidroxiguaiacol	23,81	3,2
20	4-Metilcatecol	24,58	0,6
21	4-Propilguaiacol	25,63	0,6
22	Trimetoxibeneno	26,14	0,5
23	3,4-Dimetoxifenol	26,79	0,8
24	Seringol	27,96	20
25	M ⁺ =182	29,56	0,8
26	4-Metilseringol	30,42	2,3
27	4-Etilseringol	32,61	1,8
28	Guaiacilpropanona	33,85	0,5
29	4-Propilseringol	34,78	0,8
30	Guaiacolmetilacetato	37,24	0,5
31	C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₃	38,32	0,3
32	Acetoseringona	40,55	0,4
33	<i>n</i> -Alcool	40,88	0,3
34	Seringilpropanona	41,83	0,3
35	Alcool sinapílico	44,33	0,3
36	C ₁₈ H ₃₇ COOCH ₃	46,02	0,2
37	C ₁₈ H ₃₇ COOCH ₂ CH ₃	46,18	0,2
38	Hexil- <i>n</i> -tridecanol	46,49	1,2
Total de componentes identificados:			53,2

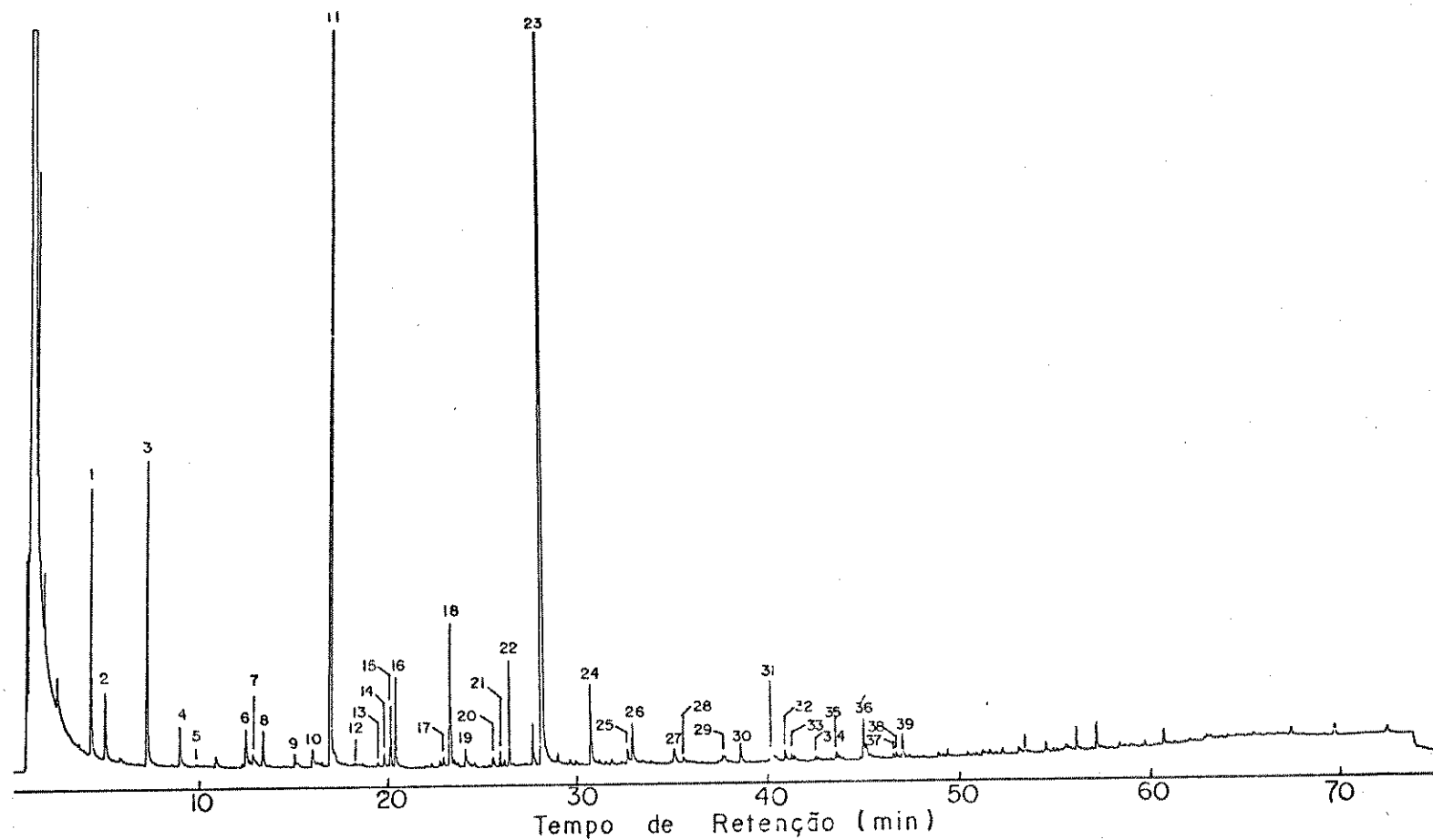


Figura 20.2: Cromatograma (GC-FID) da amostra SLH280D: 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (2 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4K/min até 280°C; injetor: cold-on-column.

Tabela 10.2: Componentes identificados na amostra SLH280D

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
1	?	4,19	2,2
2	?	4,92	0,7
3	Ciclohexanol (RI)	7,05	---
4	2-Metiltetrahidrofurano	8,76	0,5
5	3-Metilciclopentenona	9,53	0,1
6	Fenol	12,19	0,5
7	Furfural	12,58	0,3
8	C ₂ HCl ₅	13,09	0,4
9	<i>o</i> -Cresol	14,74	0,2
10	<i>m/p</i> -Cresol	15,66	0,2
11	Guaiacol	16,65	15
12	2,5-Dimetilfenol	17,92	0,2
13	3,5-Dimetilfenol	19,10	0,1
14	4-Etilfenol	19,45	0,1
15	Dimetoxibenzeno	19,77	0,5
16	4-Metilguaiacol	20,04	0,9
17	4-Propilfenol	22,57	0,1
18	4-Etilguaiacol	22,91	1,6
19	4-Hidroxiguaiacol	23,79	0,3
20	Metilcatecol	24,59	0,2
21	4-Propilguaiacol	25,63	0,1
22	Trimetoxibenzeno	26,12	0,8
23	Seringol	27,92	17
24	4-Metilseringol	30,41	1,2
25	5-Etilseringol	32,34	0,2
26	4-Etilseringol	32,59	0,7
27	4-Propilseringol	34,80	0,3
28	4-(τ -hidroxipropil)guaiacol	35,29	0,2
29	C ₁₄ H ₂₉ COOCH ₃	37,38	0,3
30	C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₃	38,30	0,3
31	C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₂ CH ₃	39,85	1,1
32	Acetoseringona	40,55	0,2
33	<i>n</i> -Alcool	40,88	0,1
34	C ₁₆ H ₃₃ COOCH ₂ CH ₃	42,08	0,2
35	C ₁₇ H ₃₅ COOCH ₃	43,14	0,2
36	C ₁₇ H ₃₅ COOCH ₂ CH ₃	44,52	1,0
37	C ₁₈ H ₃₇ COOCH ₃	46,03	0,1
38	C ₁₈ H ₃₇ COOCH ₂ CH ₃	46,18	0,1
39	Hexil- <i>n</i> -tridecanol	46,49	0,4
Total de componentes identificados:			48,6

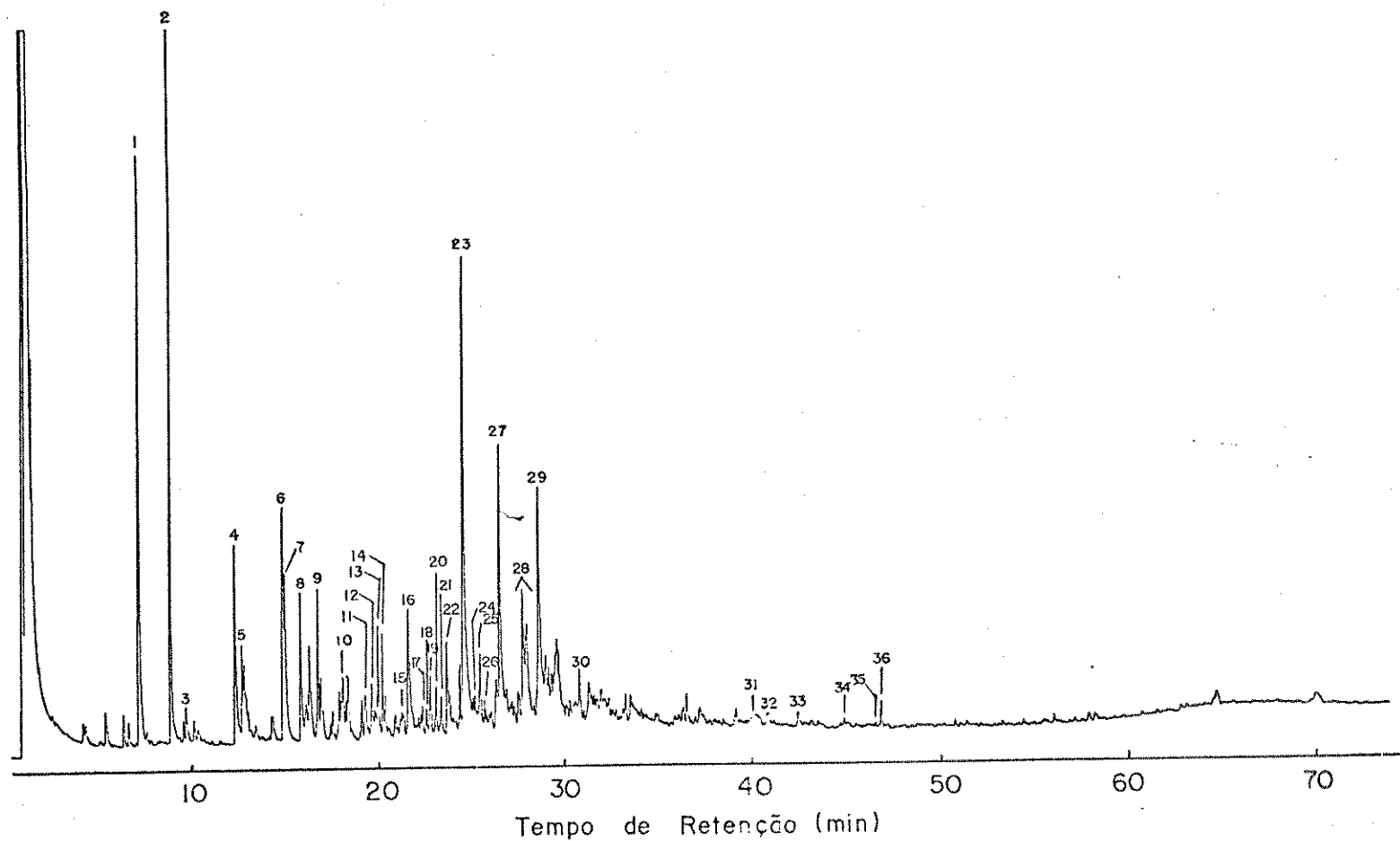


Figura 20.3: Cromatograma (GC-FID) da amostra LH350D: 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (2 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4K/min até 280°C; injetor: cold-on-column.

Tabela 10.3: Componentes identificados em LH350D

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
1	Ciclohexanol (RI)	7,06	---
2	2-Metiltetraidrofurano	8,73	4,3
3	3-Metilciclopentanona	9,54	0,4
4	Fenol	12,17	1,7
5	Furfural	12,55	0,6
6	<i>o</i> -Cresol	14,71	2,0
7	Metilfurfural	14,84	1,6
8	<i>m/p</i> -Cresol	15,63	1,1
9	Guaiacol	16,56	1,3
10	2,5-Dimetilfenol	17,89	0,7
11	3,5-Dimetilfenol	19,10	0,6
12	4-Etilfenol	19,43	0,4
13	Dimetoxibenzeno	19,77	0,8
14	4-Metilguaiacol	20,02	0,7
15	2,4,6-Trimetilfenol	21,08	0,5
16	Catecol	21,41	1,8
17	2,3,6-Trimetilfenol	22,06	0,1
18	4-Propilfenol	22,37	0,2
19	2,3,5-Trimetilfenol	22,59	0,5
20	Dimetilguaiacol	22,89	0,5
21	4-Etilguaiacol	23,16	0,5
22	3-Metilcatecol	23,47	1,7
23	4-Metilcatecol	24,38	6
24	4- <i>i</i> -Propilguaiacol	25,51	0,3
25	4-Propilguaiacol	25,62	0,2
26	Trimetoxibenzeno	26,13	0,8
27	Dimetilcatecol	26,33	3,9
28	Dimetildihidroxibenzeno	27,80	2,5
29	Dimetildihidroxibenzeno	28,42	3,9
30	4-Propilcatecol	30,41	0,9
31	C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₂ CH ₃	39,81	1,1
32	Dimetilnaftol	40,59	1,0
33	C ₁₆ H ₃₃ COOCH ₂ CH ₃	42,80	0,2
34	C ₁₇ H ₃₅ COOCH ₃	44,51	0,5
35	C ₁₈ H ₃₇ COOCH ₂ CH ₃	46,16	0,3
36	Hexyl- <i>n</i> -tridecanol	46,46	0,4
Total de componentes identificados:			43,9

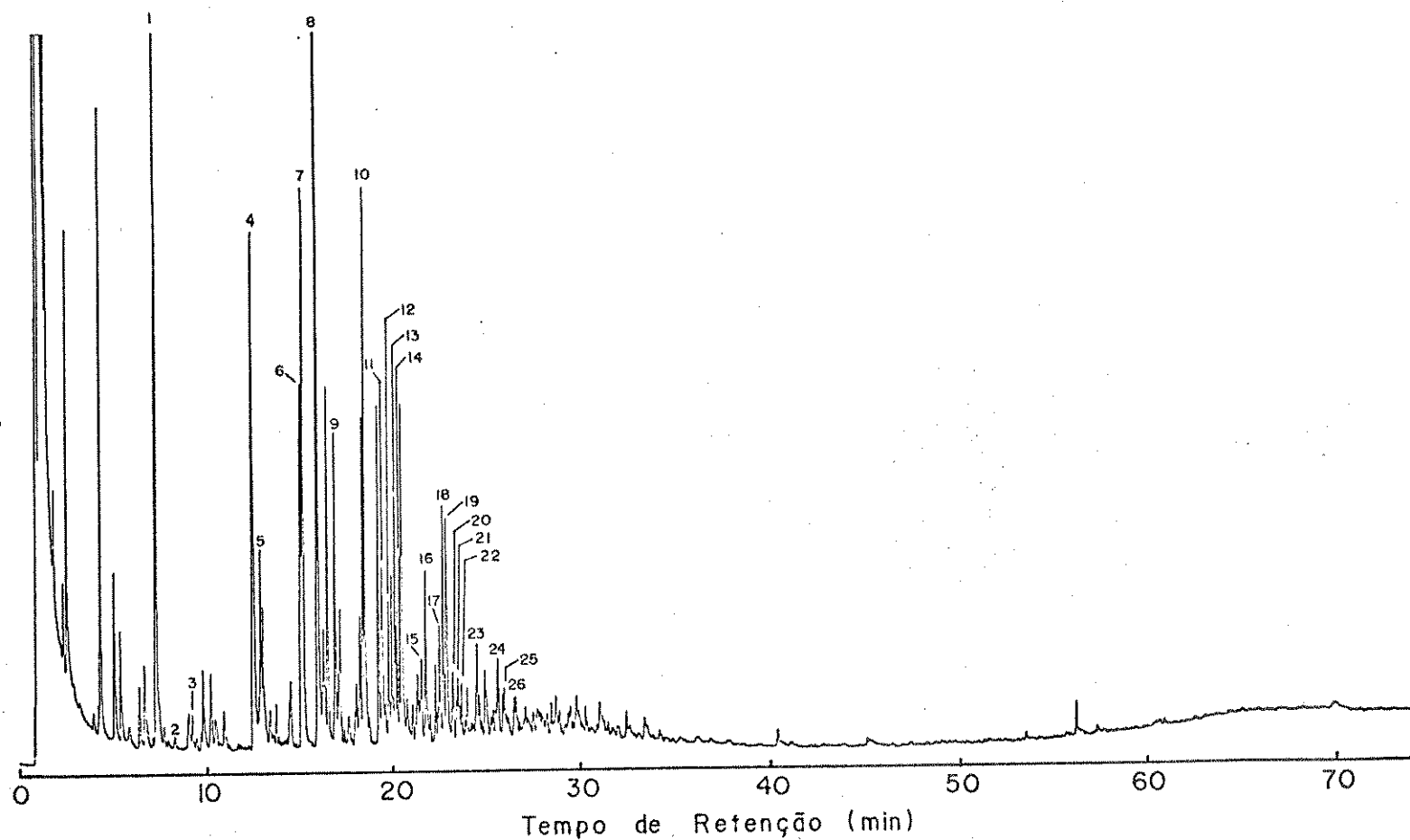


Figura 20.4: Cromatograma (GC-FID) da amostra SLH350D: 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (2 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4K/min até 280°C; injetor: cold-on-column.

Tabela 10.4: Componentes identificados em SLH350D

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
1	Ciclohexanol (RI)	7,10	---
2	2-Metiltetraidrofurano	8,81	0,2
3	3-Metilciclopentanona	9,98	0,4
4	Fenol	12,17	2,3
5	Furfural	12,60	1,0
6	o-Cresol	14,76	1,6
7	Metilfurfural	14,89	2,4
8	m/p-Cresol	15,66	3,7
9	Guaiacol	16,59	1,4
10	2,5-Dimetilfenol	18,07	0,7
11	3,5-Dimetilfenol	19,12	0,9
12	4-Etilfenol	19,45	0,4
13	Dimetoxibenzeno	19,79	0,8
14	4-Metilguaiacol	20,05	0,6
15	2,4,6-Trimetilfenol	21,10	0,1
16	Catecol	21,44	0,8
17	2,3,6-Trimetilfenol	22,08	0,1
18	4-Propilfenol	22,38	0,7
19	2,3,5-Trimetilfenol	22,57	0,9
20	Dimetilguaiacol	22,92	0,4
21	4-Etilguaiacol	23,18	0,5
22	3-Metilcatecol?	23,37	0,2
23	4-Metilcatecol	24,32	0,3
24	4-Propilguaiacol	25,64	0,5
25	Trimetoxibenzeno	26,16	0,2
Total de componentes identificados:			21,0

Numa etapa posterior, estes radicais podem ser (a) estabilizados pela transferência de hidrogênio fornecido pelo formiato, e/ou (b) abstrair átomos de hidrogênio de outras substâncias presentes, formando novos radicais que se recombina para formar compostos aromáticos substituídos e produtos de condensação.

Os dados apresentados na Tabela 10.4 mostram que no destilado SLH350D os principais produtos são fenol e *o*- e *m/p*-cresol. Por outro lado, as quantidades de metil- e dimetilcatecóis são menores que em LH350D. Nesta análise os componentes identificados correspondem a apenas 21% do destilado, sugerindo que este produto contenha um grande número de componentes em pequenas quantidades e, também, que parte dos produtos fiquem retidos na coluna.

Os produtos brutos da hidrogenação catalítica, na presença do catalisador de cobalto-molibdênio, apresentam uma grande variedade de componentes, não tendo sido observada nenhuma espécie com maior seletividade, o que pode ser visto nas Figuras 20.5 e 20.6. Os picos observados nos cromatogramas de LC400 e SLC400 são atribuídos nas Tabelas 10.4 e 10.5, respectivamente. A vários picos foram atribuídas somente fórmulas moleculares, visto que muitos dos isômeros não puderam ser reconhecidos. Tanto em LC400 quanto em SLC400 os principais produtos são hidrocarbonetos aromáticos. Entretanto, LC400 contém ainda grandes quantidades de *o/m*- e *p*-xileno (36%), mostrando que a destilação para separar o xileno dos produtos da conversão foi incompleta. Entretanto, os isômeros *orto/meta* e *para* também são produzidos neste processo pela hidrodesoxigenação (HDO) de compostos fenólicos [89,90]. As quantidades de C_3 -alquilbenzenos (metiletilbenzeno, mesitileno, propilbenzeno, etc.) são menores em SLC400, sugerindo que estes produtos tenham sido arrastados na destilação do solvente. Porém, as quantidades individuais dos componentes restantes são comparáveis em ambas as amostras.

Os produtos aromáticos metilados, o di(metilfenil)etano e seus isômeros de fórmula $C_{16}H_{18}$, são formados pela recombinação de radicais. O total de componentes fenólicos identificados perfaz somente 5,7%, e 6,8% dos produtos brutos LC400 e SLC400,

respectivamente, mostrando que a HDO dos compostos fenólicos ocorre em grande extensão. As quantidades individuais destes fenóis é normalmente menor que 0,5%.

As *n*-parafinas encontradas perfazem ca. 16% do produto bruto SLC400, enquanto que em LC400 esta porcentagem atinge somente 3%.

Uma explicação razoável para este fato, é de que estas parafinas sejam formadas pela condensação de radicais metil, etil e propil na superfície do catalisador [91], de maneira semelhante à síntese de Fischer-Tropsch.

O cromatograma do produto LPd350D é mostrado na Figura 20.7. A quantificação dos seus componentes (Tabela 10.7) mostra que neste processo produtos fenólicos, guaiacílicos e seringílicos são formados em quantidades aproximadamente iguais (1 a 2%). Os dados desta tabela mostram também que os guaicóis e seringóis com substituintes na posição *para*, que são produtos primários da degradação da lignina, são preservados neste processo de liquefação.

O cromatograma do produto bruto LPd350 (coletado no 1º separador) apresenta poucos componentes resolvidos, como pode ser visto na Figura 20.8. A Tabela 10.8 mostra que apenas 11,4% dos produtos puderam ser identificados, devido à baixa volatilidade do produto bruto coletado no 1º separador, mantido a 230°C. Por outro lado, a composição da parte volátil de LPd350 é semelhante à dos produtos leves coletados no 2º separador (LPd350D), embora a quantidade relativa de componentes voláteis mais pesados (seringol, metilseringol, etc.) seja maior. Além disso, acreditamos que os 27,6% de produtos identificados em LPd350D mostram que além de novos componentes formados, cujas estruturas não foram esclarecidas, compostos pesados também foram arrastados pelo gás para o 2º separador. Isto comprova que o sistema de destilação em linha (item 3.2.3.) não é eficiente para separar os produtos.

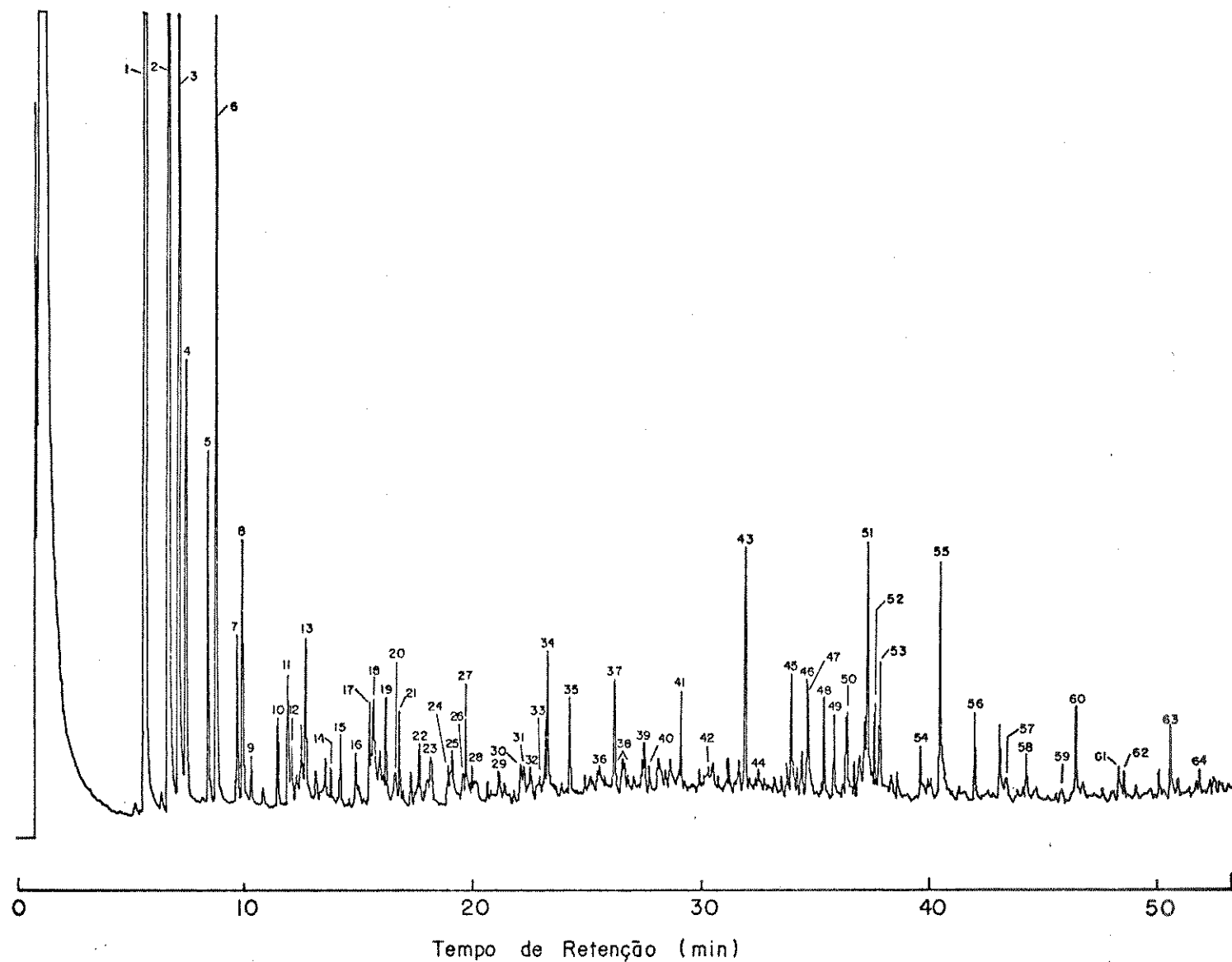


Figura 20.5: Cromatograma (GC-FID) da amostra LC400: 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (2 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4K/min até 280°C; injetor: gold-en-column

Tabela 10.5: Componentes identificados em LC400

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
1	Etilbenzeno e <i>p</i> -Xileno	5,73	15
2	<i>o</i> / <i>m</i> -Xileno	6,78	21
3	Ciclohexanol (RI)	7,23	—
4	Metiletilbenzeno	7,55	1,8
5	<i>n</i> -Propilbenzeno	8,52	1,2
6	Mesitileno	8,88	3,6
7	C ₉ H ₁₂	9,80	0,7
8	C ₉ H ₁₂	10,03	1,0
9	<i>n</i> -butilbenzeno	10,40	0,2
10	C ₉ H ₁₂	11,54	0,4
11	<i>p</i> -Cimeno	11,98	0,7
12	Fenol	12,16	0,2
13	C ₁₀ H ₁₄	12,79	0,8
14	Metilpropilbenzeno	13,69	0,3
15	Metilpropilbenzeno	14,34	0,4
16	<i>o</i> -Cresol	15,01	0,4
17	<i>m</i> / <i>p</i> -Cresol	15,65	0,3
18	Propilfenilacetona?	15,81	0,8
19	Propenilbenzeno	16,37	0,5
20	Guaiacol	16,75	0,3
21	Vinilbenzeno	17,00	0,3
22	Tetraidro-2-metilnaftaleno	17,88	0,4
23	2,5-Dimetilfenol	18,35	0,5
24	3,5-Dimetilfenol	19,15	0,2
25	4-Etilfenol	19,31	0,5
26	2,3-Dimetilfenol	19,78	0,2
27	C ₁₀ H ₁₀ O (Metilnaftol)	19,94	0,5
28	Propilciclohexadione	20,19	0,1
29	2,4,6-Trimetilfenol	21,33	0,2
30	2,3,6-Trimetilfenol	22,28	0,2
31	4-Propilfenol	22,75	0,3
32	4-Etilguaiacol	23,13	0,2
33	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	23,41	0,3

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
34	Metilnaftaleno	23,53	0,6
35	1-Metilnaftaleno	24,49	0,4
36	4-Propilguaiacol	25,81	0,3
37	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	26,48	0,6
38	Dimetilnaftaleno	26,84	0,4
39	Dimetilnaftaleno	27,78	0,2
40	Seringol	28,00	0,2
41	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆	29,41	0,7
42	4-Metilseringol	30,60	0,3
43	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈	32,21	0,9
44	4-Etilseringol	32,78	0,4
45	Di(metilfenil)etano	34,22	0,5
46	Di(metilfenil)etano	34,89	0,5
47	4-Propilsiringol	34,99	0,4
48	C ₁₆ H ₁₈	35,63	0,4
49	Di(metilfenil)etano	36,07	0,4
50	Di(metilfenil)etano	36,65	0,6
51	C ₁₆ H ₁₈ (M ⁺ =210)	37,54	1,1
52	C ₁₆ H ₁₈	37,84	0,4
53	C ₁₆ H ₁₈	38,07	0,8
54	<i>n</i> -C ₂₁ H ₄₄	40,19	0,1
55	C ₁₆ H ₁₈	40,74	1,4
56	<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	42,24	0,3
57	C ₁₆ H ₁₆ (M ⁺ =216)	43,58	0,2
58	<i>n</i> -C ₂₃ H ₄₈	44,51	0,4
59	C ₁₆ H ₁₂	46,07	0,1
60	<i>n</i> -C ₂₄ H ₅₀	46,68	0,5
61	C ₁₇ H ₁₄ (M:218)	48,54	0,1
62	<i>n</i> -C ₂₅ H ₅₂	48,78	0,2
63	<i>n</i> -C ₂₆ H ₅₄	50,81	0,3
64	C ₁₆ H ₂₄ (M ⁺ =216)	52,13	0,1
65	<i>n</i> -C ₂₇ H ₅₆	52,77	0,2
Total de componentes identificados:			67,4%

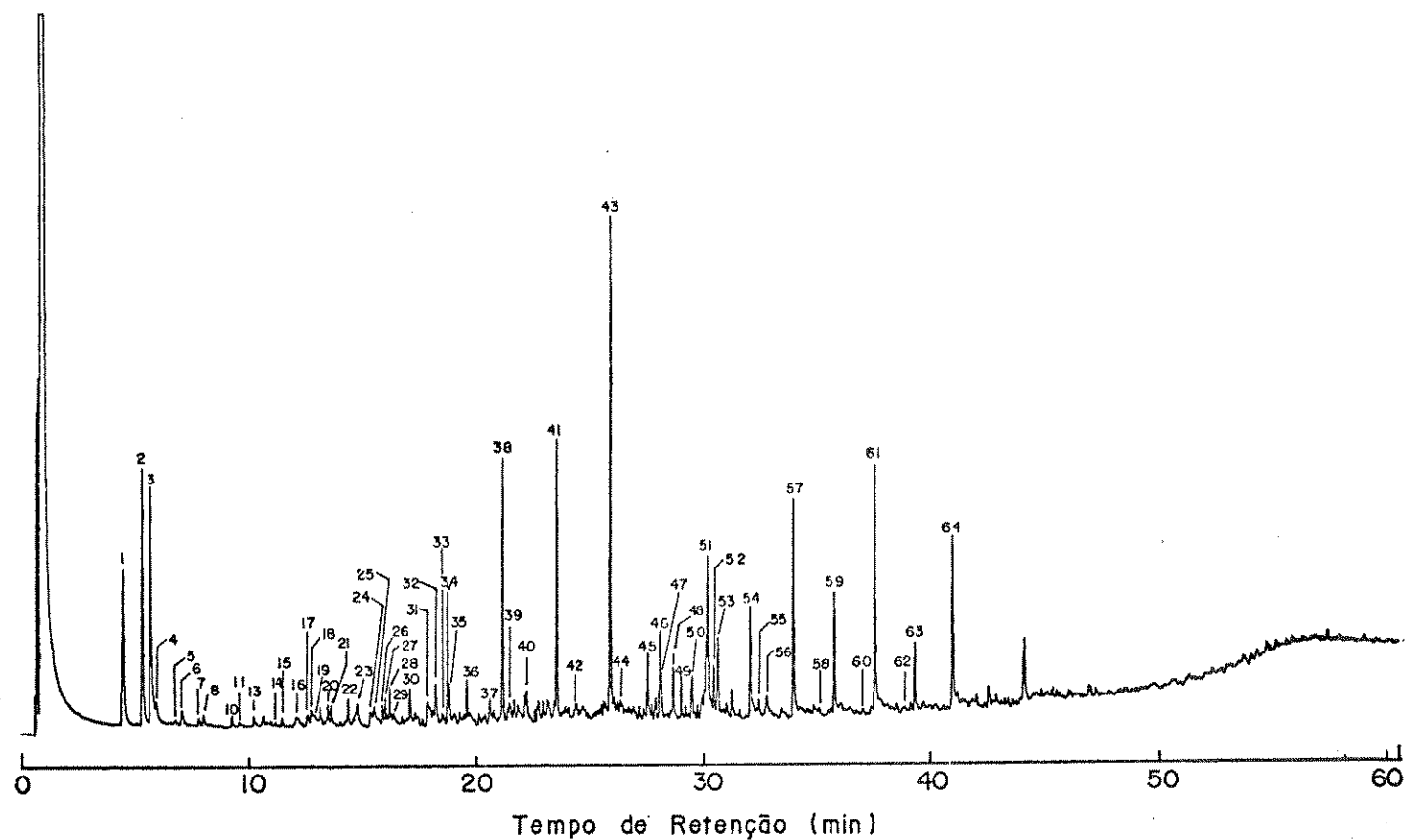


Figura 20.6: Cromatograma (GC-FID) da amostra SLC400: 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (2 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4K/min até 280°C; injetor: cold-on-column.

Tabela 10.6: Componentes identificados em SLC400

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
1	Etilbenzeno e <i>p</i> -Xileno	5,74	2,2
2	<i>o</i> / <i>m</i> -Xileno	6,77	2,7
3	Ciclohexanol (RI)	7,25	—
4	Metiletilbenzeno	7,57	0,2
5	<i>n</i> -Propilbenzeno	8,54	0,1
6	Mesitileno	8,90	0,3
7	C ₉ H ₁₂	9,82	0,1
8	C ₉ H ₁₂	10,06	0,2
9	<i>n</i> -butilbenzeno	10,43	<0,1
10	C ₉ H ₁₂	11,57	0,1
11	<i>p</i> -Cimeno	12,00	0,1
12	Fenol	12,39	0,1
13	C ₁₀ H ₁₄	12,81	0,2
14	Metilpropilbenzeno	13,70	0,1
15	Metilpropilbenzeno	14,36	0,1
16	<i>o</i> -Cresol	15,00	0,4
17	<i>m</i> / <i>p</i> -Cresol	15,77	0,6
18	Propilfenilacetona	16,07	0,2
19	Propenilbenzeno	16,38	0,3
20	Guaiacol	16,84	0,3
21	Vinilbenzeno	17,01	0,2
22	Tetraidro-2-metilnaftaleno	17,90	0,3
23	2,5-Dimetilfenol	18,32	0,4
24	3,5-Dimetilfenol	19,05	0,2
25	<i>p</i> -Etilfenol	19,26	0,5
26	2,3-Dimetilfenol	19,76	0,2
27	C ₁₀ H ₁₀ O	19,96	0,3
28	4-Metilguaiacol	20,08	0,1
29	Propilciclohexadiona	20,22	0,3
30	2,4,6-Trimetilfenol	21,35	0,4
31	2,3,6-Trimetilfenol	22,24	0,5
32	<i>p</i> -Propilfenol	22,74	0,5
33	<i>p</i> -Etilguaiacol	23,13	0,2
34	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	23,45	0,9
35	Metilnaftaleno	23,53	0,4

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
36	1-Metilnaftaleno	24,49	0,4
37	<i>p</i> -Propilguaiacol	25,81	0,4
38	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	26,54	1,8
39	Dimetilnaftaleno	26,86	0,3
40	Dimetilnaftaleno	27,78	0,5
41	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆	29,48	0,3
42	Metilseringol	30,81	<0,1
43	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈	32,30	3,9
44	<i>p</i> -Etilseringol	32,81	0,5
45	Di (metilfenil)etano	34,23	0,6
46	Di (metilfenil)etano	34,90	0,8
47	Propilseringol	35,01	0,4
48	C ₁₆ H ₁₈	35,65	0,7
49	Di (metilfenil)etano	36,08	0,4
50	Di (metilfenil)etano	36,61	0,6
51	C ₁₆ H ₁₈	37,55	1,4
52	C ₁₆ H ₁₈	37,85	0,5
53	C ₁₆ H ₁₈	38,08	0,9
54	<i>n</i> -C ₂₁ H ₄₄	39,92	1,2
55	Scan 521	40,18	0,1
56	C ₁₆ H ₁₈	40,76	0,5
57	<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	42,29	1,9
58	C ₁₆ H ₁₆ (M ⁺ :208)	43,66	0,2
59	<i>n</i> -C ₂₃ H ₄₈	44,54	1,1
60	C ₁₆ H ₁₂	46,02	0,1
61	<i>n</i> -C ₂₄ H ₅₀	46,74	2,2
62	C ₁₇ H ₁₄ (M ⁺ :218)	48,14	<0,1
63	<i>n</i> -C ₂₅ H ₅₂	48,81	0,7
64	<i>n</i> -C ₂₆ H ₅₄	50,86	1,8
65	M ⁺ :216	51,06	0,2
66	M ⁺ :216	52,12	0,2
67	<i>n</i> -C ₂₇ H ₅₆	52,79	0,3
68	<i>n</i> -C ₂₈ H ₅₈	54,76	1,1

Total de componentes identificados: 56,4%

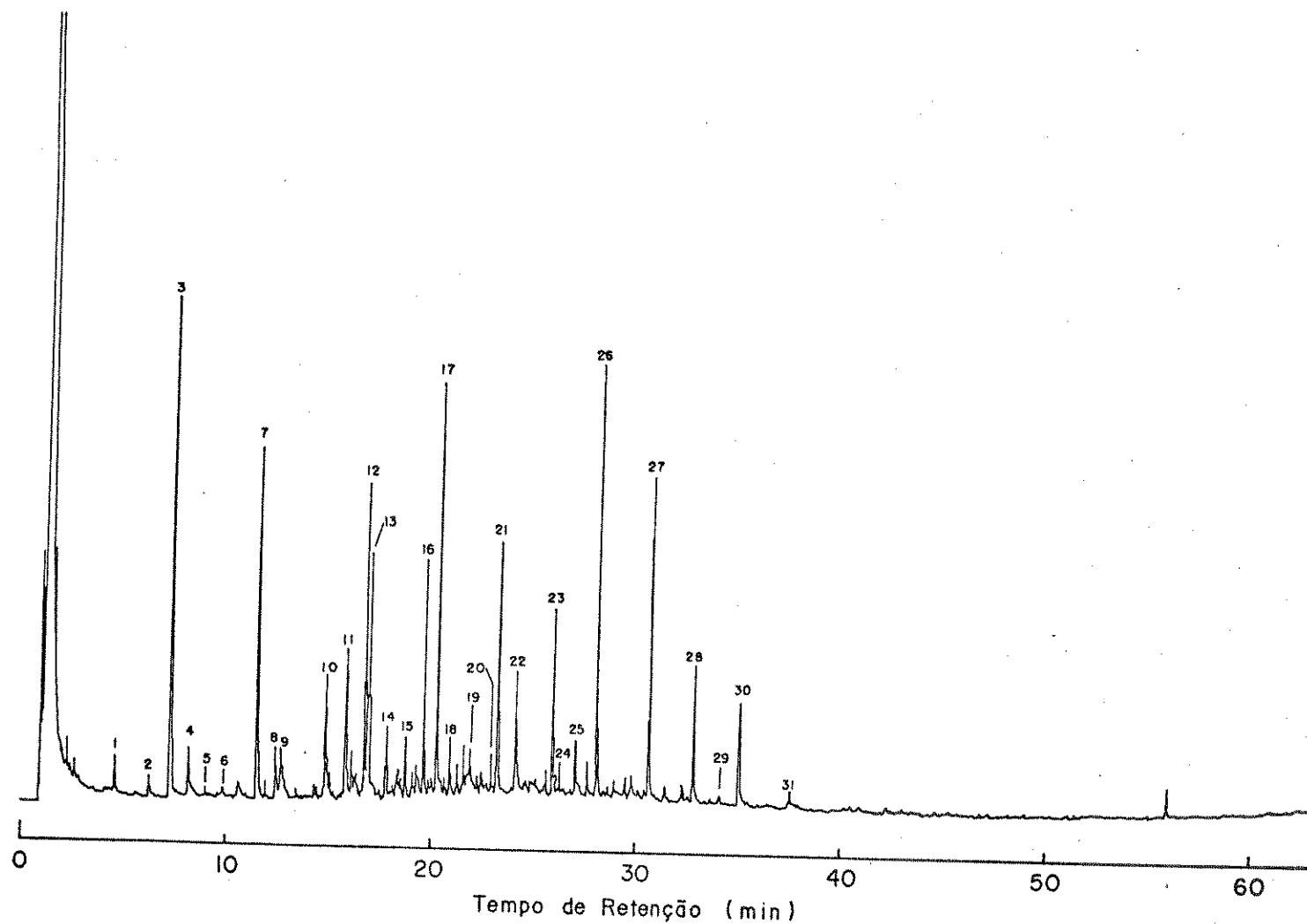


Figura 20.7: Cromatograma (GC-FID) da amostra LPd350D: 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (2 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4K/min até 280°C; injetor: cold-on-column.

Tabela 10.7: Componentes identificados em LPd350D

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
1	C ₆ H ₁₀ O	4,42	0,2
2	3-Penten-2-ol	6,10	0,2
3	Ciclohexanol (RI)	7,13	---
4	C ₅ H ₁₀ O	7,98	0,4
4	2-Metiltetrahidrofurano	8,81	0,1
5	3-Metilciclopentenona	9,64	0,1
6	2,5-Hexadiona	11,38	2,0
8	Fenol	12,33	0,4
9	Furfural	12,59	0,8
11	o-Cresol	15,01	0,2
12	m/p-Cresol	15,68	0,1
13	Guaiacol	16,74	2,0
7	M ⁺ = 138	16,93	2,1
14	2,5-Dimetilfenol	17,79	0,5
15	3,5-Dimetilfenol	19,27	0,4
16	4-Etilfenol	19,62	1,0
20	4-Metilguaiacol	20,26	2,5
21	Propilciclohexadiona	20,86	0,5
22	Catecol	21,80	0,9
25	4-Propilfenol	22,85	0,3
27	4-Etilguaiacol	23,17	1,8
28	4-Hidroxiguaiacol	24,05	1,6
31	4-Propilguaiacol	25,94	1,0
32	Trimetoxibenzeno	26,29	0,3
34	3,4-Dimetoxifenol	27,09	0,9
36	Seringol	28,17	2,8
37	4-Metilseringol	30,82	2,3
39	4-Etilseringol	33,02	1,1
40	Guaiacilacetona	34,29	0,1
42	4-Propilseringol	35,24	0,7
43	4-(8-hidroxipropil)guaiacol	37,73	0,3
Total de componentes identificados:			27,6

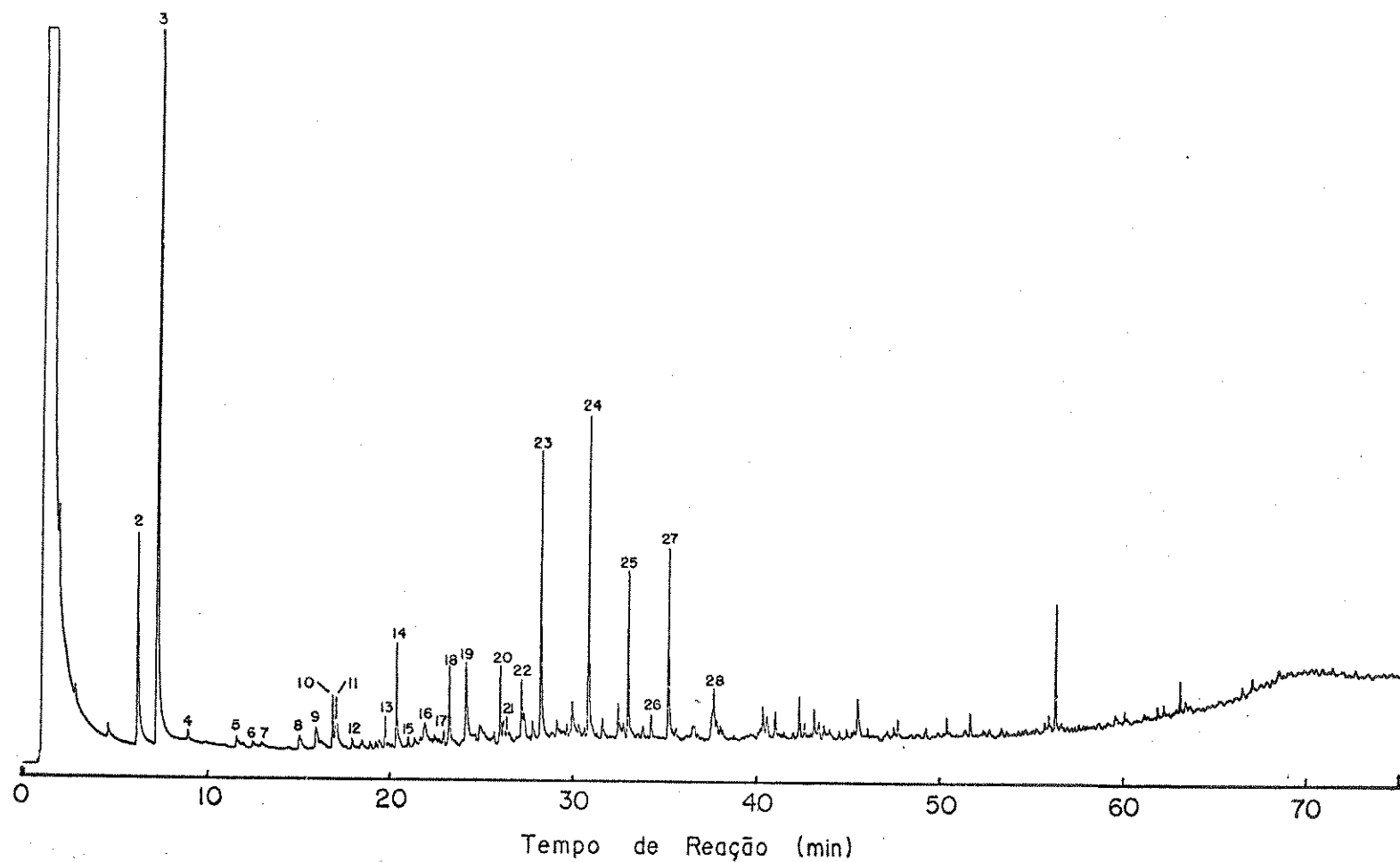


Figura 20.8: Cromatograma (GC-FID) da amostra LPd350: 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (2 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4K/min até 280°C; injetor: cold-on-column.

Tabela 10.8: Componentes identificados em LPd350

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
1	C ₆ H ₁₀ O	4,54	0,1
2	3-Penten-2-ol	6,15	1,0
3	Ciclohexanol (RI)	7,21	---
4	2-Metiltetrahidrofurano	8,85	0,1
5	2,5-hexadiona	11,48	0,1
6	Fenol	12,38	0,1
7	Furfural	12,86	0,1
8	o-Cresol	14,93	0,1
9	m/p-Cresol	15,83	0,3
10	Guaiacol	16,75	0,2
11	M ⁺ =138	16,95	0,4
12	2,5-Dimetilfenol	17,84	0,1
13	4-Etilfenol	19,30	0,1
14	4-Metilguaiacol	20,24	0,4
15	Propilciclohexadiona	20,90	0,1
16	Catecol	21,82	0,4
17	4-Propilfenol	22,85	0,1
18	4-Etilguaiacol	23,16	0,4
19	4-Hidroxiguaiacol	24,06	0,8
20	4-Propilguaiacol	25,92	0,3
21	Trimetoxibenzeno	26,28	0,3
22	3,4-Dimetoxifenol	27,09	0,6
23	Seringol	28,14	1,5
24	4-Metilseringol	30,79	1,5
25	4-Etilseringol	33,00	0,9
26	Guaiacilacetona	34,26	0,2
27	4-Propilseringol	35,20	0,9
28	4-(δ -hidroxipropil)guaiacol	37,68	0,6
29	Dimetilnaftol	41,08	0,4
Total de componentes identificados:			11,4

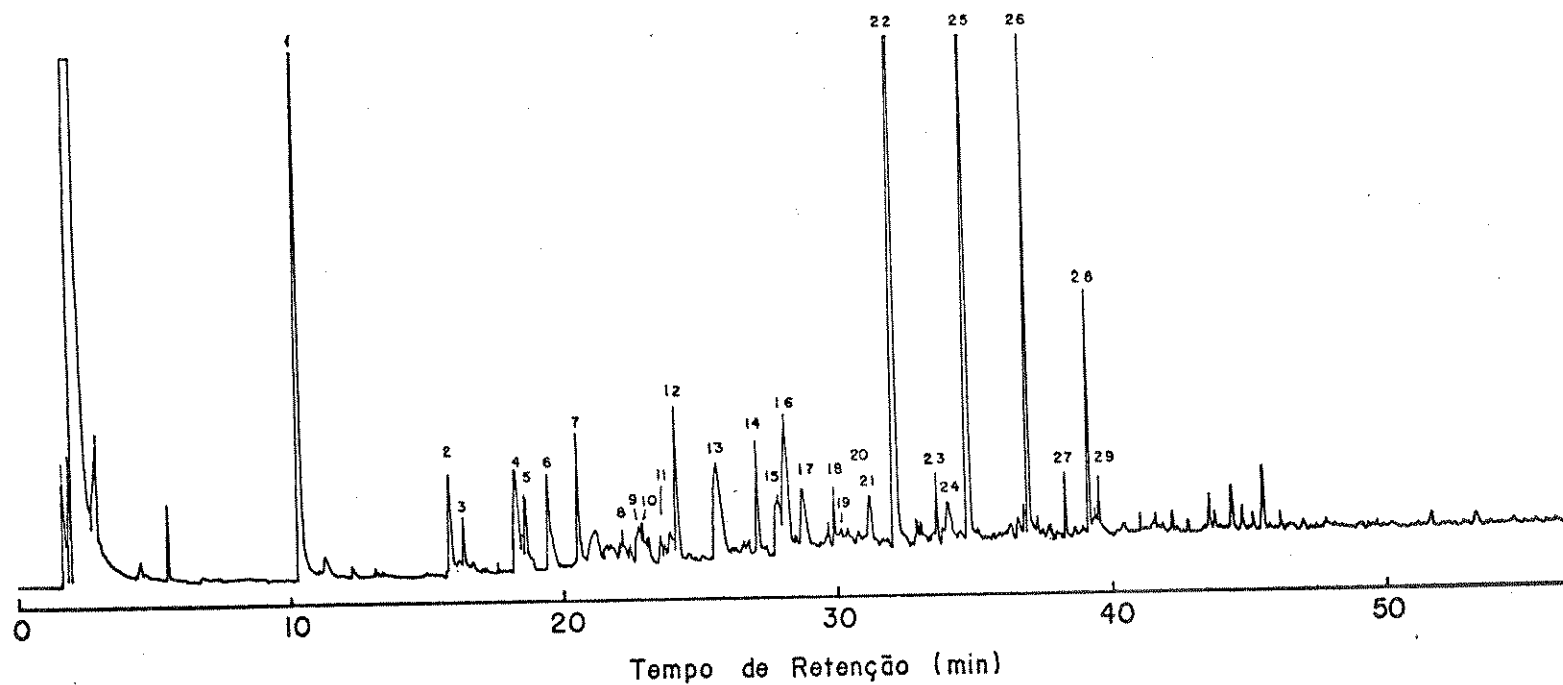


Figura 20.9: Cromatograma (GC-FID) da amostra HTD: 30m DB-17 (J&W); gás de arraste: He (1 bar); 35°C (2 min) e aquecimento programado a 4K/min até 280°C; injetor: cold-on-column.

Tabela 10.9: Componentes identificados em HTD

Nº	Componente	t _R [min]	Quantidade [%]
1	Ciclohexanol (RI)	10,51	---
2	Fenol	15,96	0,7
3	Furfural	16,46	0,5
4	Metilhidroxíciclopentenona	18,46	1,1
5	<i>o</i> -Cresol	18,80	0,7
6	<i>m/p</i> -Cresol	19,62	1,0
7	Guaiacol	20,71	1,0
8	2,5-Dimetilfenol	22,20	0,1
9	3,5-Dimetilfenol	22,93	0,5
10	4-Etilfenol	23,06	0,3
11	2,3-Dimetilfenol	24,09	0,4
12	4-Metilguaiacol	24,34	1,2
13	Catecol	25,84	2,3
14	4-Etilguaiacol	27,33	0,9
15	4-Hidroxiguaiacol	28,10	1,0
16	Metoxicatecol	28,38	2,2
17	3-Metilcatecol	29,01	1,5
18	4-Propilguaiacol	30,14	0,5
19	4-Propenilguaiacol	30,41	2,8
20	Trimetoxibenzeno	30,63	0,5
21	4,5-Dimetilresorcinol	31,46	1,1
22	Seringol	32,50	8
23	C ₁₁ H ₁₆ O ou C ₁₀ H ₁₂ O ₂	33,79	0,2
24	3-Metilseringol	34,34	1,0
25	4-Metilseringol	35,17	6
26	4-Etilseringol	37,36	3,7
27	Guaiacilacetona	38,67	0,6
28	4-Propilseringol	39,56	1,4
29	4-Propenilguaiacol	39,90	0,9
Total de componentes identificados:			42,1

Como esperado, o destilado do alcatrão (HTD) também mostra um grande número de diferentes produtos formados (Figura 20.9). Por outro lado, observa-se uma porcentagem individual elevada de seringol (8%), metil-, etil-, e propilseringol (6%, 3,7% e 1,4%), além de vários guaiacóis e catecóis que contribuem com quantidades superiores a 2% (Tabela 20.9). Como foi mostrado no item 4.3., estes fenóis podem ser separados em uma fração contendo principalmente seringóis, com rendimento total da ordem de 30%.

4.5.1. Derivatização dos Resíduos de Destilação

Os resíduos de destilação LH280R, SLH280R, LH350R, SLH350R e HTR foram derivatizados com BSTFA, na tentativa de aumentar sua volatilidade e permitir a identificação de componentes mais complexos por GC/MS. Embora os resíduos tenham sido derivatizados e totalmente solubilizados no meio reacional, a maioria dos componentes, que apresentam alta massa molar, ficou retida na pré-coluna. Nos cromatogramas foram observados somente trimetilsilil derivados do seringol e seus homólogos com substituintes alquílicos em posição *para*. Como estes compostos não eram representativos e não foi possível eluir di- e trilignóis, resolveu-se abandonar a tentativa de identificar componentes pesados nos resíduos da destilação.

4.6. Espectrometria de Massas de Baixa Energia e Alta Resolução

A espectrometria de massas é reconhecida como uma das técnicas analíticas mais poderosas para a caracterização de misturas orgânicas de alta complexidade, especialmente quando combinada à cromatografia gasosa (GC/MS) ou à cromatografia líquida (LC/MS). Entretanto, a combinação destas técnicas de separação aumenta consideravelmente o tempo requerido para a análise de misturas complexas.

A ionização das moléculas com feixe de elétrons (EI) de alta energia, normalmente 70 eV, fornece uma grande quantidade de fragmentos, o que limita o número máximo de componentes que podem ser simultaneamente detectados, além de fornecer pouca informação

sobre a composição da amostra [92]. Entretanto, a redução da energia do feixe de elétrons para 12 eV (LVMS, Low-Voltage Mass Spectrometry) diminui drasticamente a quantidade de fragmentos, possibilitando que nos espectros de massa sejam registrados, principalmente, os íons moleculares (M^+). Por outro lado, misturas complexas frequentemente contêm compostos diferentes com massas muito próximas, por exemplo $C_{12}H_{10}$ (154,0780) e $C_8H_{10}O_3$ (154,0627). Para que se possa distinguir os íons moleculares destes dois compostos ($C_{12}H_{10}^+$ e $C_8H_{10}O_3^+$) é necessário que os espectros sejam medidos com uma resolução mínima de 10.065.

Embora a espectrometria de massas de baixa energia e alta resolução (LVHRMS) não permita a identificação de isômeros estruturais, a determinação da composição elementar dos vários componentes permite a caracterização da amostra como um todo, complementando os dados obtidos por GC/MS. Dados quantitativos sobre a composição da amostra são de difícil obtenção, uma vez que assume-se valores unitários para a eficiência de ionização dos diferentes tipos de componentes detectados, entre outros fatores. Entretanto, LVHRMS pode ser utilizada semiquantitativamente para a comparação de amostras semelhantes [93].

Os espectros de LVHRMS dos produtos brutos são apresentados nas Figuras 21.1 a 21.9. Os espectros 21.1 e 21.2 confirmam que o guaiacol ($m/z=124$) e o seringol ($m/z=154$) são os principais componentes dos produtos brutos LH280 e SLH280. Além destes dois produtos, observa-se também os picos dos homólogos metilguaicol ($m/z=138$), etilguaicol ($m/z=152$), metilseringol ($m/z=168$), etilseringol ($m/z=182$) e propilseringol ($m/z=196$). O sinal em $m/z=210$ foi atribuído ao álcool sinapílico. Os compostos de menor massa molar $m/z=72$, 82, 84 e 96 foram atribuídos aos produtos tetrahydrofurano, ciclohexeno, diclorometano e 2-metilciclopentanona, com base nas suas fórmulas moleculares.

Os outros espectros mostram os componentes regularmente distribuídos na faixa m/z 50 a 300, sendo o máximo desta distribuição localizado por volta de 150. Os espectros de LVHRMS dos produtos brutos LH350 e SLH350 (Figuras 21.3 e 21.4) mostram uma composição diferente para estes óleos, como também foi

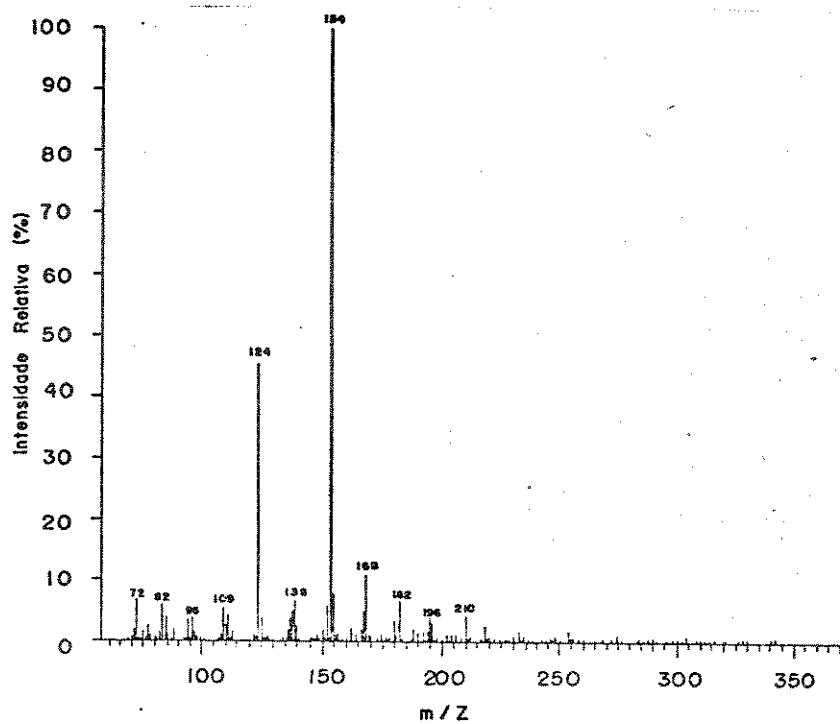


Figura 21.1: Espectro de LVHRMS de LH280

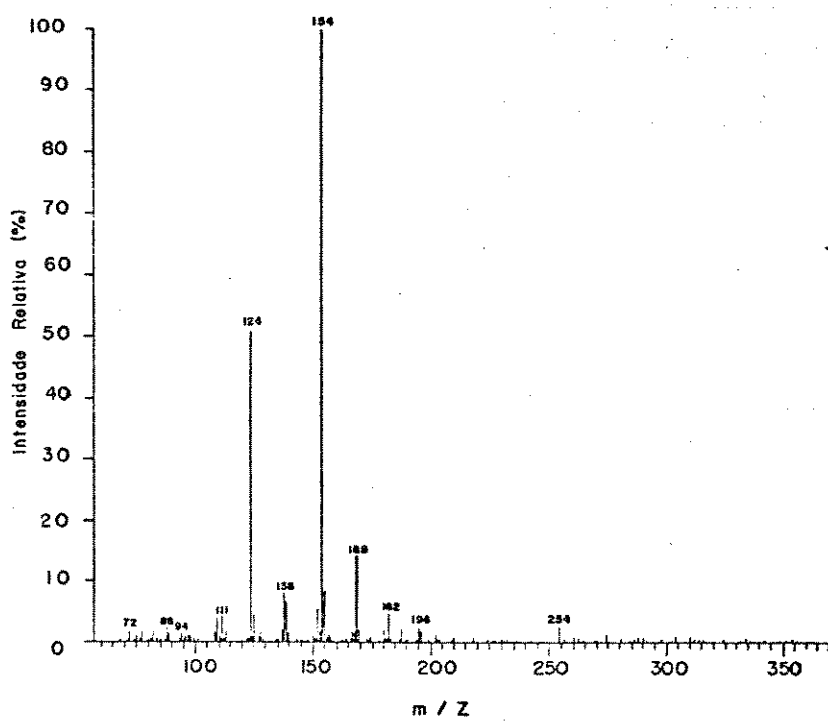


Figura 21.2: Espectro de LVHRMS de SLH280

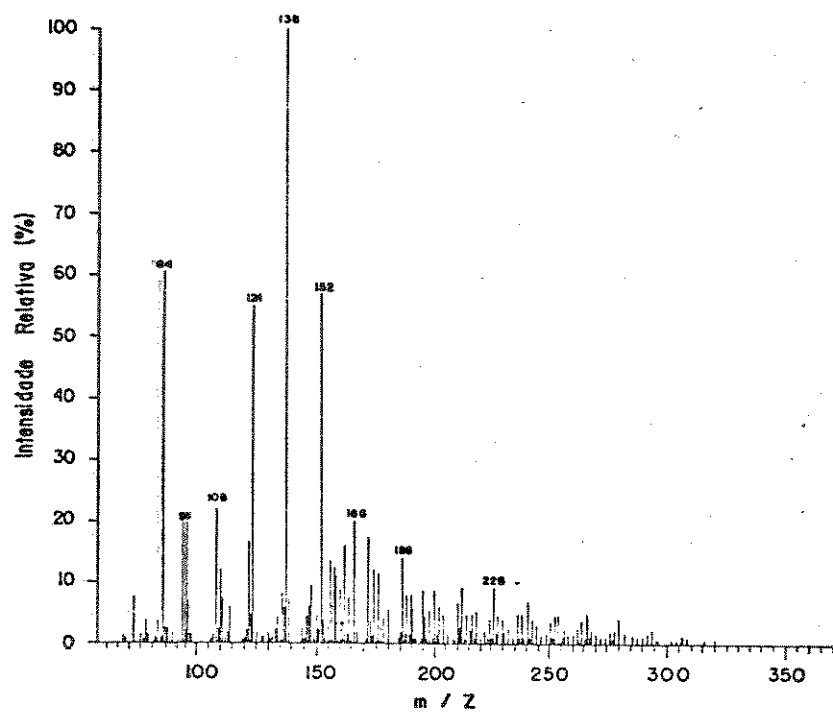


Figura 21.3: Espectro de LVHRMS de LH350

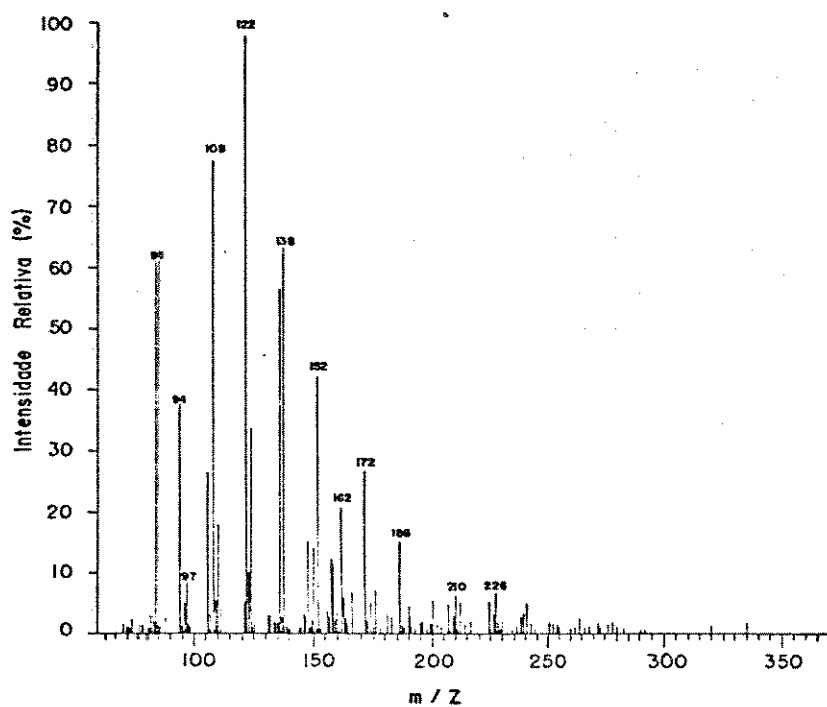


Figura 21.4: Espectro de LVHRMS de SLH350

observado por GC/MS. Em LH350 os principais produtos pertencem à série homóloga ($m/z = 110, 124, 138, 152$ e 166) dos dihidroxibenzenos ($m/z = 110$), mas os dimetilcatecóis ($m/z = 138$) são os produtos de maior abundância relativa. Nesta amostra encontram-se também grandes quantidades relativas de fenol ($m/z = 94$) e cresóis ($m/z = 108$). O pico de massa 84 foi atribuído ao tiofeno, utilizado na mistura de calibração. Em SLH350, por outro lado, os principais componentes são pertencentes à série homóloga do fenol ($m/z = 94, 108, 122$ e 136), com os dimetilfenóis ($m/z = 122$) em maior quantidade relativa. Estes resultados confirmam que, durante a solvólise, a lignina sofre condensação na posição 5 dos anéis guaiacílicos.

As Figuras 21.5 e 21.6 mostram os espectros de LVHRMS de LC400 e SLC400, respectivamente. Nestas amostras a massa correspondente ao xileno foi subtraída dos espectros para uma melhor avaliação dos produtos formados. Na amostra LC400, o pico dos C_3 -alquilbenzenos ($m/z = 120$) é o mais intenso do espectro. Os outros produtos estão presentes em quantidades inferiores, mas observa-se que há duas regiões de distribuição dos produtos com máximos em $m/z = 120$ e $m/z = 210$. Aos componentes em $m/z = 210$ com fórmula molecular $C_{16}H_{18}$ foi atribuída a estrutura do di(metilfenil)etano (item 4.5.). Entretanto, vários isômeros estruturais contribuem para a alta intensidade relativa destes produtos e a série homóloga tem início em $m/z = 154$ ($C_{12}H_{10}$) com o bifenil. SLC400 apresenta $m/z = 210$ com a maior intensidade relativa, causada pela perda de componentes mais leves na destilação do solvente. Deve-se também observar que nas duas amostras foram determinadas quantidades elevadas de monofenóis ($m/z = 94, 108, 122$ e 136), com maiores intensidades relativas de cresóis ($m/z = 108$).

Os espectros de LVHRMS de LPd350D e LPd350 são mostrados nas Figuras 21.7 e 21.8, respectivamente. Em LPd350D os principais produtos estão distribuídos nas séries homólogas do seringol ($m/z = 154, 168, 182$ e 196) e do guaiacol ($m/z = 124, 138, 152$ e 166). LPd350, por sua vez, apresenta os mesmos produtos voláteis, mas com maior quantidade relativa de metil seringol.

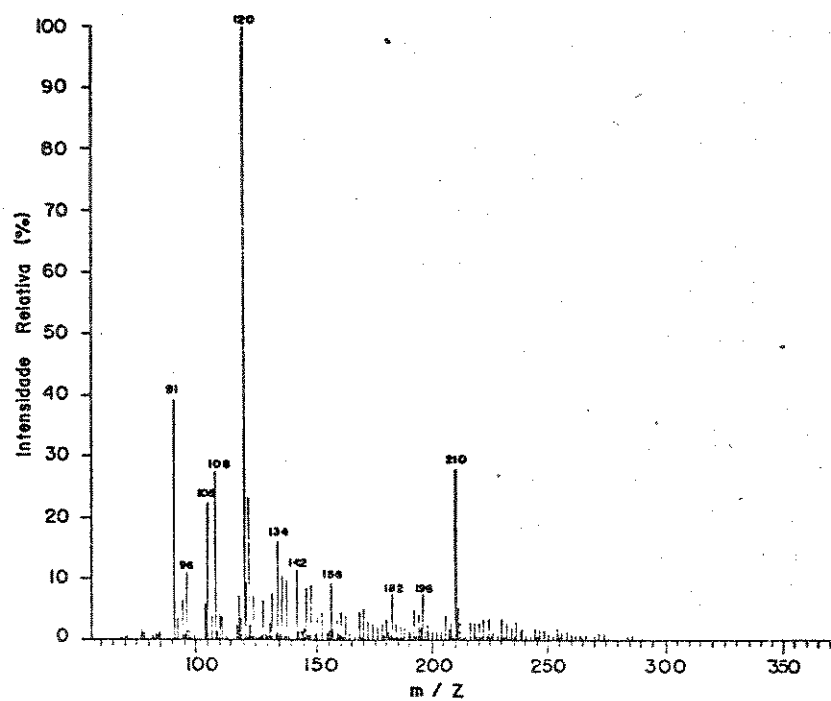


Figura 21.5: Espectro de LVHRMS de LC400

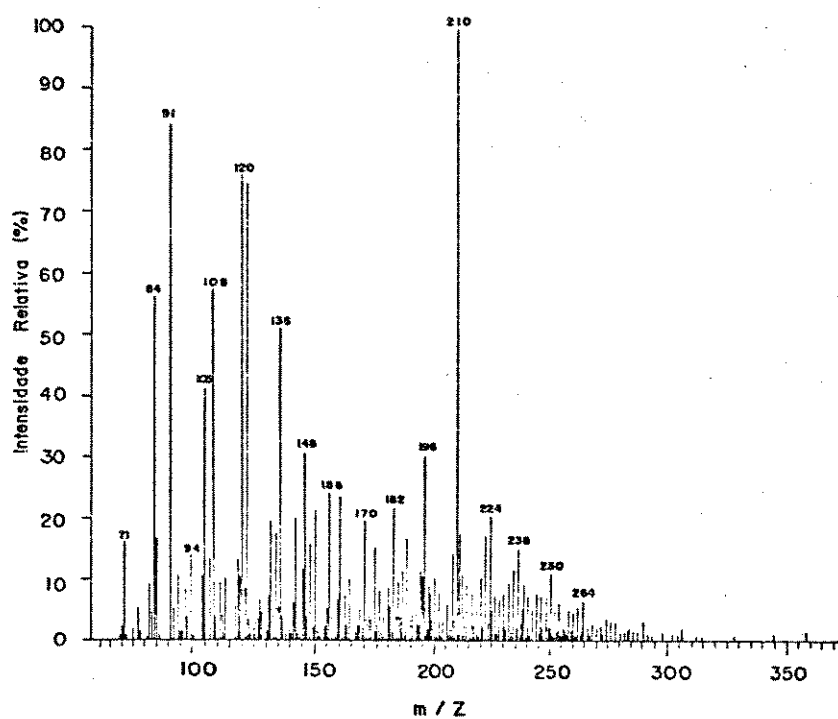


Figura 21.6: Espectro de LVHRMS de SLC400

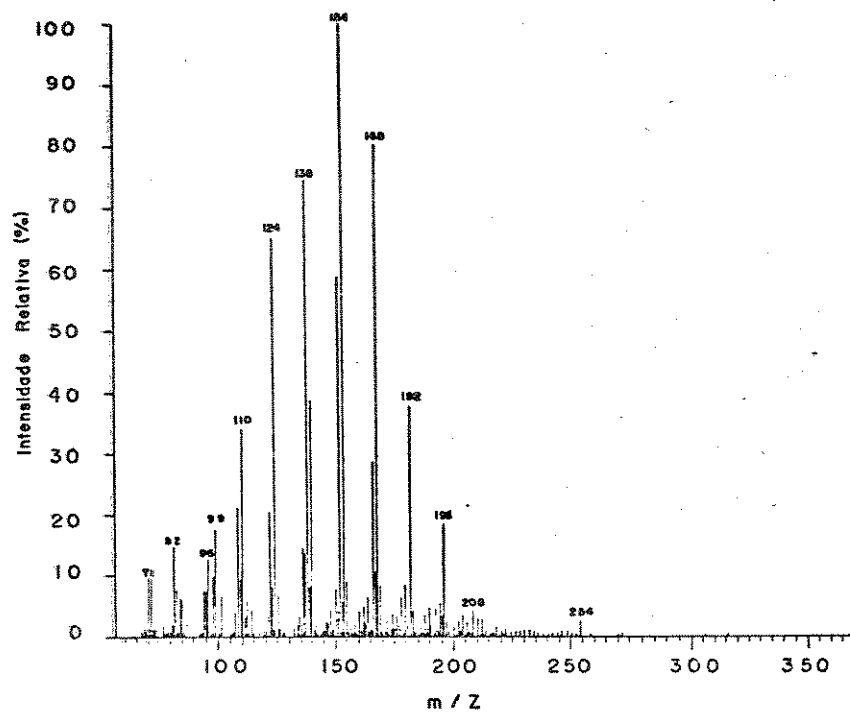


Figura 21.7: Espectro de LVHRMS de LPd350D

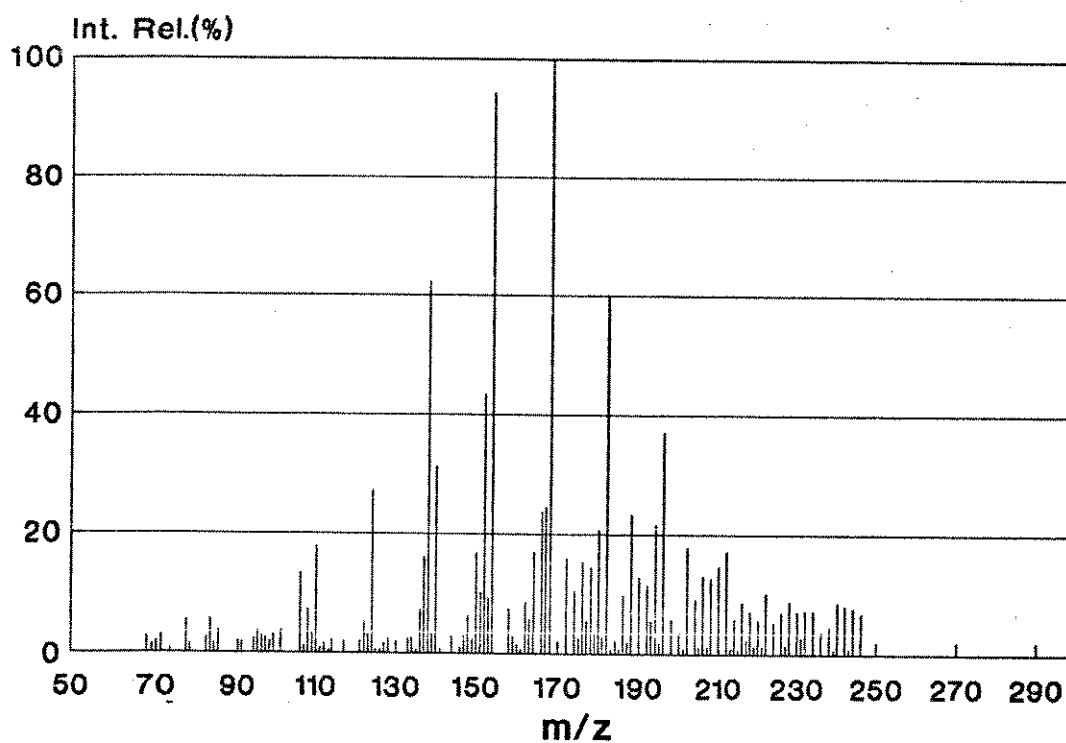


Figura 21.8: Espectro de LVHRMS de LPd350

Neste produto bruto pode-se constatar a presença de produtos mais pesados na região acima de $m/z = 300$.

No alcatrão de madeira (Figura 21.9) pode-se novamente

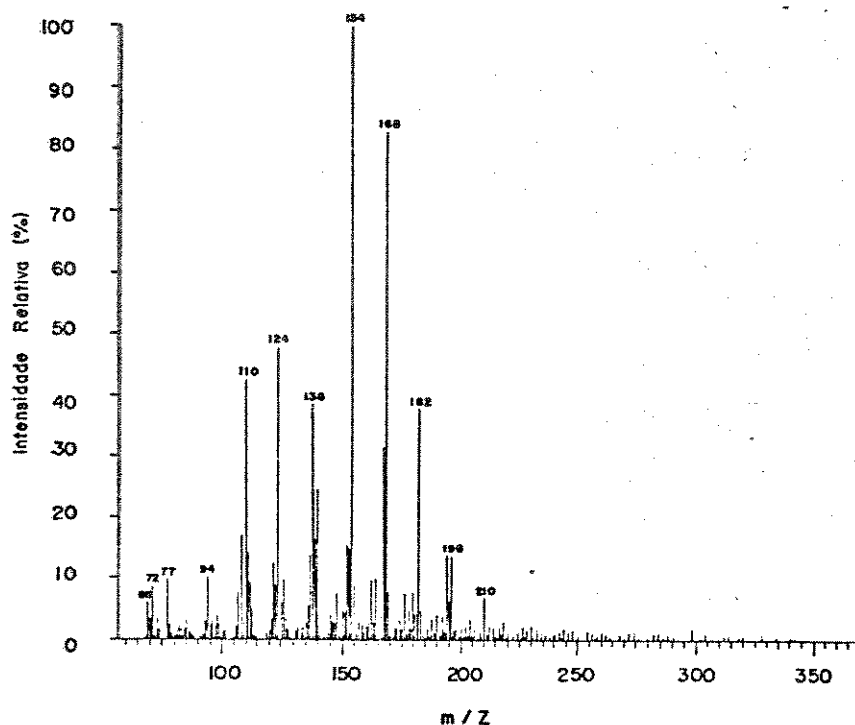


Figura 21.9: Espectro de LVHRMS de HTD

identificar o seringol e seus homólogos como principais produtos. Este espectro mostra muita semelhança com o do produto bruto da hidrogenação catalítica em presença de paládio (LPd350D).

Os espectros de LVHRMS dos destilados não foram discutidos devido a sua grande semelhança com os produtos brutos.

Para uma comparação direta e semi-quantitativa dos produtos brutos e destilados, seus componentes foram agrupados nas classes de fórmula geral $C_nH_{2n+2}O_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$), $C_nH_{2n+2}S$, $C_nH_{2n+2}N$ e suas intensidades relativas normalizadas. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Nesta tabela são dadas ainda as porcentagens de fragmentos formados. Estes resultados mostram que a quantidade de fragmentos varia entre 10 e 20%, mas não foi possível estabelecer qualquer relação com propriedades das amostras.

Tabela 11: Porcentagem molar relativa para as diferentes classes.

Amostra	Fórmula Geral (classes)									
	C_nH_{2n+Z}	$C_nH_{2n+Z}O$	$C_nH_{2n+Z}O_2$	$C_nH_{2n+Z}O_3$	$C_nH_{2n+Z}O_4$	$C_nH_{2n+Z}O_5$	$C_nH_{2n+Z}S$	$C_nH_{2n+Z}N$	Outros	Fragmentos
LH280	2,21	8,02	23,64	48,36	5,37	n.dt.	n.dt.	n.dt.	n.dt.	12,40
SLH280	3,57	3,88	26,49	45,34	2,98	0,24	0,15	0,09	1,27	15,99
LH280D	0,76	4,65	24,81	54,52	3,86	n.dt.	0,03	n.dt.	0,18	11,20
SLH280D	1,33	4,40	33,86	48,39	1,69	0,07	0,62	0,17	0,72	8,76
LH350	2,83	40,20	43,61	1,40	n.dt.	n.dt.	n.dt.	n.dt.	3,40	8,57
SLH350	4,88	51,11	20,02	1,16	4,12	n.dt.	0,47	n.dt.	2,34	15,90
LH350D	3,70	31,30	54,60	1,10	n.dt.	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,15	9,15
SLH350D	9,83	59,44	17,80	0,01	n.dt.	n.dt.	n.dt.	n.dt.	n.dt.	12,93
LC400	56,74	19,47	5,36	0,13	n.dt.	0,05	1,39	n.dt.	2,02	14,85
SLC400	55,83	20,51	0,09	0,16	n.dt.	n.dt.	1,18	n.dt.	0,73	21,50
LPd350D	2,93	19,13	31,20	27,02	0,57	n.dt.	0,06	0,70	0,85	17,54
LPd350	2,63	13,84	32,20	35,66	8,52	n.dt.	n.dt.	2,67	4,23	0,25
HT	1,46	10,19	26,06	35,33	3,17	0,34	n.dt.	n.dt.	0,53	22,93
HTD	1,17	10,12	28,84	46,80	2,19	n.dt.	0,26	n.dt.	0,94	9,96

n.dt. = não detectado

De maneira geral, os componentes encontram-se distribuídos nas classes dos hidrocarbonetos C_nH_{2n+Z} e hidrocarbonetos oxigenados $C_nH_{2n+Z}O_x$ com até 4 átomos de oxigênio. Compostos pertencentes a outras classes foram detectados apenas em quantidades não representativas.

Os produtos da hidrogenólise a 280°C , assim como seus destilados, contêm grandes quantidades (ca. 50%) de produtos seringílicos e guaiacílicos (ca. 25%) e menores quantidades de monofenóis e compostos pertencentes à classe $C_nH_{2n+Z}O_4$. O aumento da temperatura de hidrogenólise para 350°C reduz drasticamente a porcentagem de dimetoxifenóis ($C_nH_{2n+Z}O_3$) para formar dihidroxifenóis e fenóis substituídos. Este resultado mostra que, nestas condições de hidrogenólise, os componentes seringílicos sofrem desidratação para formar dihidroxifenóis e fenóis que, entretanto, são mais estáveis. A quantidade de componentes $C_nH_{2n+Z}O_2$ é, novamente, muito inferior no produto bruto e no destilado.

Os produtos da hidrogenação catalítica com catalisador de cobalto-molibdênio contêm a maior quantidade de hidrocarbonetos (ca. de 56%), devido à HDO dos compostos oxigenados. LC400 e SLC400 apresentam ainda 20% de produtos mono-oxigenados. Nos produtos brutos da conversão com o catalisador de paládio, observa-se a distribuição dos produtos nas classes de fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O$, $C_nH_{2n+Z}O_2$ e $C_nH_{2n+Z}O_3$. Entretanto, observa-se que há uma maior quantidade de componentes pesados em LPd350 pelo aumento da quantidade de produtos tri- e tetraoxigenados. O alcatrão de madeira e seu destilado mostram novamente composição similar aos produtos LPd350 e LPd350D.

Até o momento, os componentes dos produtos brutos e dos destilados foram classificados apenas pelo número de heteroátomos. Porém, o número Z, num componente de fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O_x$, representa séries homólogas distintas. Desta forma, os componentes podem ser agrupados em séries homólogas de hidrocarbonetos saturados ($Z = +2$), hidrocarbonetos cíclicos ou mono-olefinas ($Z = 0$), compostos benzênicos ($Z = -6$), compostos naftalênicos ($Z = -12$) e bifenílicos ($Z = -14$). As porcentagens molares relativas

de cada série homóloga Z, nas classes de fórmula geral C_nH_{2n+Z} , $C_nH_{2n+Z}O$, $C_nH_{2n+Z}O_2$, $C_nH_{2n+Z}O_3$ e $C_nH_{2n+Z}O_4$, são dadas nas Tabelas 12.1 a 12.5.

A Tabela 12.1 mostra a distribuição dos hidrocarbonetos nas séries homólogas Z. Como foi discutido anteriormente (Tabela 11), a classe dos hidrocarbonetos só é representativa nas amostras da hidrogenação catalítica com catalisador de cobalto-molibdênio. Em LC400 e SLC400 os principais produtos formados pertencem às séries de hidrocarbonetos monoaromáticos ($Z = -6$) com 22,68% (LC400) e 8,21% (SLC400) e de bifenilos ($Z = -14$) com 9,47% e 11,99%,

Outros componentes em quantidades representativas pertencem às séries homólogas de indanos ($Z = -8$) e naftalenos ($Z = -12$). Nas outras amostras estes hidrocarbonetos são formados em quantidades muito inferiores (abaixo de 4%). Em LH e SLH280 observa-se a predominância de componentes da série $Z = -2$, atribuída a cicloalcenos.

A Tabela 12.2 mostra que fenóis ($Z = -6$) são os principais componentes da classe $C_nH_{2n+Z}O$. Outros produtos de relevância são os da série homóloga $Z = -4$ (furanos e cetonas cíclicas) formados no sistema formiato/água e na hidrogenação com catalisador de paládio. Na hidrogenação catalítica com cobalto-molibdênio estes produtos sofrem HDO.

As Tabelas 12.3 e 12.4 mostram ca. 80% dos componentes das classes de fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O_2$ e $C_nH_{2n+Z}O_3$ na série homóloga $Z = -6$, representando grupos estruturais de dihidroxibenzenos e guaiacóis, e seringóis, respectivamente. Nas amostras onde são observadas grandes quantidades de compostos seringílicos, observa-se, também, componentes da série $Z = -8$ em quantidades representativas. De acordo com as identificações realizadas por GC/MS, os produtos desta série são compostos guaiacílicos com substituintes cetônicos em posição para (acetoguaiacona e guaiacilpropanona). Os produtos desta série são também os principais produtos na classe $C_nH_{2n+Z}O_4$, como mostra a Tabela 12.5. Entretanto, nesta série encontram-se a acetoseringona e a seringilacetona, também identificadas por GC/MS.

Tabela 12.1: Distribuição das Séries Homólogas na Classe $C(n)H(2n+Z)$

-Z	LH280		SLH280		LH280D		SLH280D		LC400		SLC400		LPd350D	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
-2	-	-	-	-	-	-	5	0,19	-	-	5	0,05	-	-
0	5 a 8	0,48	8	0,11	-	-	-	-	5 a 7	0,16	5 a 18	1,56	5,6,8	0,60
2	5 a 8	0,82	5 a 13	1,86	5 a 8	0,54	7	0,05	6 a 9	0,47	6 a 13	1,19	5 a 8	0,47
4	6,8,9	0,33	6 a 8	0,24	6 a 9	0,10	-	-	9	0,05	-	-	6 a 11	0,61
6	6 a 9	0,42	10 a 16	0,51	6 a 9	0,03	8 a 10	0,63	6 a 15	22,68	6 a 19	8,21	6 a 12	0,39
8	6	0,15	6	0,13	-	-	7	0,04	8 a 17	6,66	8 a 20	8,89	11 a 16	0,32
10	10	0,06	10	0,56	-	-	10,14,15	0,09	10 a 17	1,22	10 a 19	3,36	11 a 16	0,51
12	10	0,20	-	-	10	0,44	-	-	10 a 18	6,31	10 a 21	6,74	10 a 17	0,35
14	-	-	-	-	-	-	-	-	12 a 20	9,47	13 a 21	11,99	15	0,08
16	-	-	-	-	-	-	-	-	13 a 20	2,42	13 a 23	5,58	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-	14 a 21	3,17	14 a 23	3,19	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	16 a 21	1,79	16 a 21	2,01	-	-
22	-	-	-	-	-	-	-	-	17 a 22	1,89	17 a 22	1,90	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	18 a 22	0,42	19 a 22	0,45	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-Z	LH350		SLH350		LH350D		SLH350D		HT		HTD		LPd350	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	-	-	5,7,10	0,28	-	-	5 a 9	0,60	-	-	-	-	-	-
2	5 a 8	0,80	5 a 7	0,63	5 a 9	0,41	5 a 9	1,08	5 a 7	0,11	-	-	6 a 7	0,11
4	-	-	-	-	6 a 7	0,11	6 a 10	0,39	6	0,04	-	-	7	0,04
6	6 a 10	0,42	8	3,13	6 a 8	0,82	6-13,15	2,26	6 a 8	0,34	6 a 8	0,09	6 a 8	0,77
8	10 a 14	0,45	12	0,12	10 a 14	0,64	8 a 15	2,63	-	-	-	-	-	-
10	12 a 15	0,67	12	0,12	11 a 16	1,04	10 a 16	1,30	-	-	-	-	13 a 13	0,03
12	10,14,15	0,33	-	-	10,14-16	0,33	10 a 15	1,23	10 a 13	0,30	10 a 13	0,25	10	0,13
14	16	0,13	-	-	14 a 16	0,21	13 a 15	0,39	12 a 12	0,54	15 a 16	0,06	-	-
16	-	-	19	0,13	18	0,03	-	-	14 a 16	0,08	13 a 15	0,22	15	0,08
18	-	-	-	-	-	-	-	-	14 a 16	0,34	14 a 17	0,43	16	0,04
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16 a 17	0,12	-	-
22	-	-	21	0,12	-	-	-	-	16 a 17	0,17	-	-	22	0,08
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	19	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 12.2: Distribuição das Séries Homólogas na Classe $C(n)H(2n-2)O(1)$

-Z	LH280		SLH280		LH280D		SLH280D		LC400		SLC400		LPd350D	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
0	4	2,03	4	0,58	4	0,40	4	0,46	-	-	-	-	4 a 5	0,15
2	4 a 6	0,70	6 a 7	0,46	4 a 6	0,21	4 a 6	1,94	-	-	-	-	4 a 9	1,65
4	5 a 9	2,63	6-10,18	0,99	5 a 9	1,55	6 a 18	0,72	7	0,06	-	-	4 a 12	5,68
6	6 a 10	2,04	6-8,11,18	1,68	6-11,18	1,63	7 a 9	0,91	6 a 12	11,86	6 a 14	13,18	6 a 15	7,02
8	8 a 11	0,36	-	-	8 a 13	0,36	10 a 10	0,04	8 a 14	1,87	9 a 17	2,37	7 a 16	1,74
10	10 a 11	0,23	10	0,05	9 a 12	0,34	9 a 11	0,14	9 a 14	0,71	11 a 16	0,52	9 a 15	1,33
12	11	0,06	11	0,05	11 a 13	0,13	11 a 12	0,06	10 a 14	1,82	10 a 12	0,41	10,15-17	0,90
14	-	-	-	-	-	-	-	-	12 a 18	1,43	13 a 18	2,13	13 a 16	0,13
16	-	-	-	-	-	-	-	-	13 a 19	1,37	13 a 19	1,54	13,15-17	0,09
18	-	-	-	-	-	-	-	-	15 a 16	0,15	16 a 19	0,32	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-Z	LH350		SLH350		LH350D		SLH350D		HT		HTD		LPd350	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
0	4	0,80	4	0,16	4	1,11	4 a 5	0,84	4	0,03	-	-	-	-
2	5 a 7	0,35	6	0,16	4 a 7	0,66	4 a 8	1,48	4 a 6	0,57	5	0,14	4 a 6	0,32
4	6 a 11	3,81	6 a 10	3,75	6 a 10	4,42	5 a 11	6,27	5 a 8	0,94	4 a 8	0,64	5 a 10	1,09
6	6 a 11	7,75	6 a 11	33,98	6 a 12	7,93	6 a 13	41,71	6 a 10	4,72	6 a 11	5,17	6 a 13	1,75
8	9 a 14	5,10	9 a 12	5,41	7 a 15	5,32	7 a 14	5,21	6 a 11	0,88	7 a 12	0,81	9 a 16	0,95
10	9 a 15	4,76	13 a 15	0,50	9 a 16	4,05	9 a 15	2,21	9 a 13	0,99	9 a 14	1,19	10 a 15	0,92
12	10 a 19	7,04	10 a 15	7,56	10 a 18	5,34	11 a 15	1,52	10 a 14	0,81	10 a 15	1,02	10 a 18	2,63
14	13 a 19	3,37	16 a 16	0,17	13 a 18	1,41	14 a 15	0,10	12 a 15	0,30	12 a 15	0,24	13 a 18	0,98
16	14 a 18	2,71	14 a 15	1,06	14 a 18	0,92	14 a 16	0,07	12 a 16	0,74	12 a 17	0,83	14 a 20	1,23
18	15 a 20	1,96	18 a 20	0,77	17 a 18	0,11	-	-	14 a 16	0,17	13 a 14	0,09	15 a 19	0,38
20	18 a 22	0,80	20	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	19 a 19	0,15
22	18 a 21	0,51	19	0,10	-	-	-	-	16 a 18	0,06	-	-	18 a 24	0,37
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24	0,26
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24 a 26	0,18
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24	0,06

Tabela 12.3: Distribuição das Séries Homólogas na Classe $C(n)H(2n+Z)O(2)$

-Z	LH280		SLH280		LH280D		SLH280D		LC400		SLC400		LPd350D	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
-2	-	-	-	-	-	-	3	0,13	-	-	-	-	-	-
0	4	0,50	4,17,18	1,02	3 a 4	0,15	4 e 18	0,31	-	-	-	-	3	0,08
2	-	-	-	-	5 a 5	0,03	4	0,07	-	-	-	-	4 a 7	0,48
4	6 a 7	0,26	18 a 18	0,21	6,10-18	0,95	18	0,03	-	-	-	-	5 a 11	1,27
6	6 a 9	18,06	6 a 10	22,85	6 a 11	20,00	6 a 11	31,45	6 a 10	4,27	8 e 10	0,09	6 a 14	23,76
8	9 a 13	1,16	9, 17	0,52	8 a 13	1,34	8 a 10	0,27	11 a 12	0,20	-	-	8 a 15	2,36
10	9 a 13	1,65	9 a 14	0,43	9 a 14	1,13	9 a 12	0,22	9 a 12	0,74	-	-	9 a 15	1,85
12	11 a 14	1,39	11 a 13	1,41	10 a 16	0,96	11 a 14	1,23	-	-	-	-	11 a 17	0,87
14	13 a 16	0,36	-	-	13 a 15	0,13	14 a 15	0,09	15	0,08	-	-	13 a 16	0,17
16	13 a 15	0,28	-	-	14 a 15	0,06	14 a 15	0,05	15	0,07	-	-	14 a 17	0,11
18	15	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-Z	LH350		SLH350		LH350D		SLH350D		HT		HTD		LPd350	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	4	0,17	4 e 9	0,33	4	0,29	3 a 5	0,74	3 a 4	0,20	3	0,10	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	3 a 5	0,31	4 a 5	0,17	6	0,12
4	-	-	-	-	-	-	6	0,04	4 a 8	1,69	5 a 8	1,61	5 a 8	0,19
6	6 a 12	26,52	6 a 10	17,91	6 a 13	45,80	6 a 13	14,13	5 a 11	15,24	5 a 11	17,95	6 a 13	10,04
8	8 a 14	2,13	-	-	8 a 14	2,34	7 a 13	1,89	7 a 12	2,30	7 a 12	2,46	8 a 15	3,81
10	9 a 15	4,89	10 a 11	0,55	9 a 16	3,80	9 a 13	0,74	8 a 14	3,38	8 a 14	3,97	9 a 17	3,42
12	11 a 16	2,23	-	-	11 a 17	1,14	12 a 13	0,07	9 a 14	1,19	9 a 14	1,10	10 a 19	4,12
14	13 a 18	2,26	14 a 16	0,70	13 a 17	0,59	13,17,18	0,17	11 a 16	0,73	11 a 16	0,85	12 a 20	1,95
16	13 a 19	3,57	13 a 18	1,40	13 a 18	0,58	18	0,27	13 a 17	0,73	13 a 17	0,50	13 a 20	2,31
18	15 a 21	2,44	18	0,13	16 a 16	0,03	-	-	14 a 16	0,16	15 a 16	0,08	15 a 20	0,83
20	17 a 21	0,99	22	0,15	-	-	-	-	16 a 17	0,13	-	-	17 a 21	0,63
22	-	-	19	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	18 a 22	0,82
24	21	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	0,06

Tabela 12.4: Distribuição das Séries Homólogas na Classe $C(n)H(2n+Z)O(3)$

Z	LH280		SLH280		LH280D		SLH280D		LC400		SLC400		LS-Die80	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
-2	-	-	-	-	-	-	-	-	4	0,03	21, 22	0,16	-	-
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	0,02
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	7 a 11	40,31	7 a 11	42,57	6 a 12	48,54	7 a 12	47,00	8	0,10	-	-	6 a 13	24,29
8	8 a 13	3,05	8 a 10	1,52	8 a 13	2,84	8 a 13	1,01	-	-	-	-	8 a 15	1,61
10	10 a 15	1,48	10, 13	0,16	9 a 15	1,12	10 a 11	0,08	-	-	-	-	9 a 15	0,52
12	11 a 15	2,40	12 a 14	0,64	11 a 16	1,64	12 a 13	0,22	-	-	-	-	12 a 15	0,29
14	12 a 17	0,75	14	0,17	13 a 16	0,32	13 a 14	0,08	-	-	-	-	12 a 17	0,23
16	14 a 16	0,35	15 a 17	0,29	15, 17	0,07	-	-	-	-	-	-	15	0,02
18	16 a 17	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Z	LH350		SLH350		LH350D		SLH350D		HT		HTD		LPd350	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	10	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	13	0,14	-	-	-	-	-	-	5	0,05	-	-
6	8	0,08	11 a 14	0,91	7 a 10	0,73	8 a 9	0,44	5 a 7	0,07	6 a 7	0,11	-	-
8	-	-	-	-	-	-	8 a 9	0,11	6 a 12	27,40	5 a 12	38,63	7 a 12	17,67
10	14	0,08	-	-	10 a 14	0,25	-	-	8 a 13	3,39	7 a 13	4,57	8 a 15	4,20
12	15	0,08	-	-	12	0,04	-	-	9 a 13	1,46	9 a 14	1,81	9 a 16	2,60
14	16 a 17	0,24	-	-	15	0,04	-	-	10 a 15	1,41	10 a 13	1,23	11 a 18	2,09
16	14 a 17	0,49	-	-	-	-	-	-	12 a 17	0,80	12 a 16	0,43	12 a 19	2,22
18	17 a 19	0,32	-	-	-	-	-	-	14 a 16	0,39	16	0,06	13 a 18	0,80
20	18	0,11	-	-	-	-	-	-	14 a 18	0,41	-	-	15 a 20	1,36
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17 a 22	1,01
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18 a 22	0,56
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24	0,09
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
													24	0,07

Tabela 12.5: Distribuição das Séries Homólogas na Classe $C(n)H(2n+Z)O(4)$

-Z	LH280		SLH280		LH280D		SLH280D		LC400		SLC400		LPd3500	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	8 a 11	0,69	-	-	8 a 11	0,28	-	-	-	-	-	-	10 a 11	0,29
8	10 a 13	2,45	10 a 12	1,08	8 a 14	2,42	8 a 13	1,38	-	-	-	-	9 a 14	0,21
10	13, 14	0,21	-	-	10 a 13	0,37	-	-	-	-	-	-	-	-
12	12,14-16	0,69	14 a 14	0,09	13 a 16	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-
14	14 a 18	0,75	14 a 18	1,30	14 a 18	0,44	14 a 17	0,31	-	-	-	-	-	-
16	15,16-18	0,30	17 a 17	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	17 a 19	0,40	17 a 18	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	18, 19	0,15	19 a 21	0,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-Z	LH350		SLH350		LH350D		SLH350D		HT		HTD		LPd350	
	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)	n	Mol (%)
0	-	-	8 a 10	0,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	9	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	9-11,13	0,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	11 a 14	1,71	-	-	-	-	9	0,03	7	0,04	10 a 13	1,36
8	-	-	13 a 16	0,27	-	-	11	0,01	9 a 13	1,75	8 a 12	1,83	9 a 15	2,12
10	-	-	13,14,16	0,41	-	-	-	-	11	0,07	8 a 12	0,17	11 a 15	0,48
12	-	-	15 a 16	0,31	-	-	-	-	11 a 16	0,49	10 a 13	0,14	12 a 18	0,84
14	-	-	-	-	-	-	17	0,02	14 a 18	0,46	16	0,02	14 a 20	1,68
16	-	-	-	-	-	-	-	-	14 a 17	0,24	-	-	15 a 20	0,78
18	-	-	-	-	-	-	-	-	16 a 17	0,13	-	-	16 a 21	0,45
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18 a 19	0,52
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19 a 21	0,25
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21	0,07

Os dados obtidos na LVHRMS foram utilizados para calcular a composição elementar e a massa molar média dos produtos brutos e dos destilados. Estes valores são dados na Tabela 13.

Tabela 13: Composição elementar calculada a partir dos dados de LVHRMS

Amostra	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]	O/C	H/C	$\bar{M}$ [g/mol]
LH280	67,8	6,9	0,1	25,2	0,28	1,22	152,9
SLH280	67,2	7,0	0,4	25,3	0,28	1,25	143,0
LH350	77,6	7,6	0,1	14,7	0,14	1,18	170,5
SLH350	75,2	8,0	0,0	16,8	0,17	1,28	138,8
HT	69,1	6,7	0,1	24,1	0,26	1,16	141,5
LC400	86,6	8,4	0,5	4,1	0,04	1,17	135,8
SLC400	87,7	8,2	0,1	2,7	0,02	1,12	147,9
LPd350D	70,7	7,7	0,2	21,2	0,23	1,31	135,9
LPd350	73,3	6,7	0,2	19,4	0,20	1,10	199,3
LH280D	65,8	6,7	0,2	27,3	0,31	1,22	146,1
SLH280D	65,9	6,7	0,1	26,9	0,31	1,22	138,6
LH350D	74,6	7,6	0,1	17,7	0,18	1,22	138,3
SLH350D	78,0	8,2	0,0	13,8	0,13	1,26	129,2
HTD	67,9	6,8	0,1	24,9	0,28	1,20	148,7

$\bar{M}$: massa molar média

Para as amostras LC400, SLC400, LPd350D e LPd350, as porcentagens de carbono são similares às da microanálise (discutidas no item 4.2.3., Tabela 4). Entretanto, para LH280, SLH280, LH350, SLH350 e HT estes valores são muito mais elevados devido à vaporização incompleta das amostras. Consequentemente, espera-se que o método de LVHRMS seja mais adequado para determinar o teor de carbono dos destilados, já que os valores obtidos na microanálise são muito irregulares.

As porcentagens de hidrogênio calculadas para os produtos brutos são semelhantes aos valores obtidos experimentalmente, mas os valores para os destilados são, novamente, diferentes. Por outro lado, verifica-se que a relação H/C de 1,83 (LH280D) dada pela análise elementar é impossível para compostos fenólicos e, que as relações H/C calculadas pelo método de LVHRMS correspondem melhor aos componentes identificados por GC/MS.

Verifica-se, ainda, que a relação O/C calculada é menor que a determinada, o que é explicado pelo fato de que na microanálise o teor de oxigênio é determinado por diferença e, portanto, fornece valores mais elevados. Entretanto, constatou-se novamente que os valores determinados para os destilados não podem ser corretos, pois os compostos identificados só podem ter uma relação máxima de 0,5, mostrando que os valores calculados são mais razoáveis.

Conclui-se então que: (a) a microanálise fornece melhores valores para os produtos brutos da hidrogenólise e para o alcatrão, devido à volatilização incompleta destes produtos no sistema de amostragem do espectrômetro de massas; (b) a microanálise fornece valores errados para os produtos destilados que são muito voláteis e; (c) os óleos obtidos na hidrogenação catalítica, que mostram boa estabilidade e volatilização sob vácuo, fornecem bons resultados pelos dois métodos, mostrando que a LVHRMS é adequada para caracterizar estes tipos de produtos sem prévio tratamento.

5. CONCLUSOES E PERSPECTIVAS

A lignina de hidrólise ácida apresentou baixos valores de conversão, devido ao seu alto grau de reticulação. A temperatura de 280°C para a hidrogenólise é apropriada para a obtenção seletiva de guaiacol e seringol e acredita-se que seus rendimentos podem ainda ser aumentados em condições otimizadas. O aumento da temperatura para 350°C não é vantajoso, pois diminui o rendimento e a conversão, além de provomover a formação de componentes diversos, de difícil aproveitamento.

A hidrogenação catalítica, na presença do catalisador de cobalto-molibdênio, fornece uma alta conversão e o rendimento em óleo poderia ser melhorado com a escolha de um solvente de mais fácil separação. Por outro lado, o baixo teor de oxigênio do óleo e a grande quantidade de hidrocarbonetos aromáticos tornam o processo apropriado para a produção de combustíveis líquidos ou aditivos para aumentar a octanagem da gasolina.

A conversão da lignina pela hidrogenação, em presença do catalisador de paládio sobre carvão, é ligeiramente superior à conversão na presença do catalisador de cobalto-molibdênio. O óleo produzido é altamente oxigenado, apresentando como principais componentes fenóis, cresóis, guaiacóis e seringóis. Entretanto, os produtos formados são diferentes dos da hidrogenólise a 280°C, já que os fenóis produzidos são normalmente substituídos, o que mostra que a quebra das ligações aril-C_α ocorre em menor extensão que na hidrogenólise.

O alcatrão de madeira tem composição semelhante à do óleo obtido na hidrogenação catalítica em presença de paládio. A destilação fracionada mostrou que é possível obter uma fração que contém seringol, metilseringol, etilseringol e propilseringol como produtos principais.

Os resultados obtidos permitem tirar as seguintes conclusões acerca dos processos de conversão:

- A hidrogenólise a 280°C apresenta uma alta seletividade para a formação de seringol e guaiacol pela clivagem das ligações aril-C_α;
- o aumento da temperatura de hidrogenólise para 350°C provoca a ruptura das ligações ariloxi-alquil de unidades guaiacílicas e seringílicas. Catecóis e fenóis substituídos são os principais produtos. Nesta temperatura o formiato não estabiliza os produtos formados, o que causa a diminuição do rendimento em óleo;
- a utilização de atmosfera de hidrogênio e catalisadores estabiliza os produtos finais, aumentando o rendimento em óleo;
- o catalisador de cobalto-molibdênio promove reações de desoxigenação (HDO), diminuindo drasticamente o teor de oxigênio do óleo obtido. O caráter radicalar destas reações explica a formação dos compostos poliaromáticos identificados;
- a hidrogenação catalítica, na presença do catalisador de paládio sobre carvão, promove a degradação não-seletiva da estrutura polimérica da lignina em compostos fenólicos diferenciados, preservando os substituintes alquílicos na posição *para* do anel aromático.

O procedimento analítico adotado mostrou ser eficiente para a caracterização dos diferentes tipos de óleos. A utilização de métodos simples como destilação simulada, osmometria de pressão de vapor e análise elementar revelam características gerais das amostras (volatilidade, massa molar média, composição elementar), importantes para uma primeira avaliação dos diferentes tipos de óleos do processo.

A caracterização por FTIR e ¹H-NMR é bastante limitada, devido à dificuldade de quantificação dos grupos pelas absorvidades

relativas no FTIR e à sobreposição dos sinais nos espectros de ^1H -NMR.

Os voláteis podem ser facilmente caracterizados por GC/MS após a destilação. Porém, a existência de componentes com estruturas mais complexas, determinados em pequenas quantidades (LVHRMS), mostra a necessidade de se utilizar padrões internos na determinação quantitativa por GC-FID, visto que grande parte dos componentes não são resolvidos e/ou permanecem retidos na coluna.

Desde que haja disponibilidade de equipamentos e programas, a técnica de LVHRMS é a mais rápida e adequada para caracterizar tanto óleos brutos quanto destilados, pois fornece o número de componentes, fórmula molecular e a intensidade relativa, além de informações estruturais, análise elementar e massa molar média da amostra total. A combinação com GC/MS permite identificar a maior parte dos compostos individuais.

Aprimorar o fracionamento preparativo e seletivo dos óleos por cromatografia líquida é de grande interesse, pois em combinação com as outras técnicas, permite a caracterização da amostra total. Entretanto, é preciso estabelecer fases móveis e estacionárias adequadas para uma separação efetiva, o que requer um estudo mais profundo.

Acreditamos que o objetivo de estabelecer métodos de conversão adequados para a produção de insumos fenólicos ou combustíveis líquidos, tenha sido atingido. A seletividade do sistema formiato/água em meio alcalino para a clivagem de ligações $\text{Ar}-\text{C}_\alpha$ abre novas perspectivas para a conversão da lignina em fenóis não substituídos, sob condições amenas de reação. Entretanto, ainda é necessário estudar melhor este processo para esclarecer o mecanismo de degradação envolvido, de modo que se possa controlar o processo e aumentar o rendimento e a conversão.

O estudo da hidrogenação catalítica com catalisadores de cobalto-molibdênio deve ser aprofundado com os seguintes

objetivos: (a) aumentar o rendimento pelo emprego de solventes mais voláteis; (b) controlar o processo para conseguir seletividade na formação de hidrocarbonetos aromáticos com baixo grau de substituição; (c) minimizar o consumo de hidrogênio e; (d) melhorar a qualidade (*upgrading*) de óleos com alto teor de compostos fenólicos, como o alcatrão da madeira, através da HDO.

O estudo do aproveitamento dos componentes do alcatrão de madeira e dos fenóis *p*-substituídos deve ser concentrado na sua utilização direta como desinfetantes ou reagentes para a síntese de resinas de fenol-formaldeído. Para esta última finalidade, entretanto, é necessário que as unidades fenólicas tenham posições *orto* ou *para* livres para reagirem com formaldeído. Os produtos da hidrogenólise a 280°C mostram, portanto, um grande potencial de aproveitamento para esta finalidade.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Coronado, J., *Química e Derivados* (1982) 190, 44.
2. Goes, A., *Química Industrial* (1988) 89, 20-27.
3. Goldstein, I.S. (ed.), "Organic Chemicals from Biomass", CRC-Press, Inc., Boca Raton, (1981).
4. Neumüller, Otto-Albrecht (ed.), "Römppps Chemie-Lexikon", Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, (1983), Vol. 3, p. 2369.
5. Chum, H.L. et al., "The Economic Contribution of Lignins to Ethanol Production from Biomass", Report SERI/TR-231-2488, preparado para o US Department of Energy, Solar Energy Research Institute, Golden, (1985).
6. Davis, H.G., Relatório final de atividades, contrato DE-AC03-76SF00098, preparado para o U.S. Department of Energy, Energy Environment Division, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, 1983.
7. Macedo Costa, J.L., Schuchardt, U. e Rodrigues, J.A.R., "Obtenção de Oleo Combustível Através da Liquefação Direta de Lixívia Negra", Anais do III Congresso Brasileiro de Energia, Rio de Janeiro, outubro de 1984, p.293.
8. Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (eds.), "Lignins: occurrence, formation, structure and reactions", Wiley-Interscience, New York (1971).
9. Goldstein, I.S., "Composition of Biomass" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S. (ed.), CRC-Press, Boca-Raton (1981), p. 9-18.
10. Fengel, D. e Wegener G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin (1989), p. 27-28.
11. Sjostrom, E., "Wood Polysacharides" em "Wood Chemistry: Fundamentals and Applicatios", Academic Press, New York, 1981, p. 68-82.
12. Sjostrom, E., "Lignin" em "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", Academic Press, New York (1981), p. 49-66.

13. Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H., "Definition and Nomenclature" em "Lignins: occurrence, formation, structure and reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), p. 1-17.
14. Sarkanen, K.V., "Precursors and Their Polymerization" em "Lignins: occurrence, formation, structure and reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), p. 95-155.
15. Brauns, F.E. e Brauns, D.A., "The Biosynthesis of Lignin" em "The Chemistry of Lignin", Volume suplementar, Academic Press, London (1960), p. 659-727.
16. Fengel, D. e Wegener G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin, 1989, p. 136-151.
17. Freudenberg, K., *Holzforschung* (1964) 18, 3-9.
18. Larsson, S e Miksche, G.E., *Acta Chem. Scand.* (1971) 25, 647.
19. Nimz, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1974) 13, 313-321.
20. Detroy, R.N., "Bioconversion of Agricultural Biomass to Organic Chemicals" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S. (ed.), CRC-Press, Boca Raton (1981), p. 19-44.
21. Filgueiras, G., *Fontes Alternatizas de Energia* (1980) 2, 15.
22. Winston, M.H., Chen, C.L., Cratzl, J.S., e Goldstein, I.S., "Characterization of the Lignin Residues from Hydrolysis of Sweetgum wood with Superconcentrated HCl", anais do 181st National Meeting, ACS, Atlanta (1981).
23. Duarte, H.C., "Hidrólise de Bagaço de Cana com Acido Clorídrico Concentrado", Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1989, p. 91-93.
24. Schuchardt, U. e Gonçalves, A.R., "Production of Chemical and Pharmaceutical Feedstocks from Hydrolytic Eucalyptus Lignin" em "Biomass for Energy and Industry", Vol. 2, "Conversion and Utilization of Biomass", Grassi, G., Gosse, G. e dos Santos, G. (eds.), Elsevier Applied Science, London-New York, 1990, p.897-902.

25. Bridgwater, A.V., "The Thermochemical Processing System" em "Thermochemical Processing of Biomass", Bridgwater, A.V. (ed.), Butterworth, Londres (1984), p. 35-52.
26. Soltes, E.T. e Elder, T.J., "Pyrolysis" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S. (ed.), CRC-Press, Boca-Raton (1981), p. 63-100.
27. Pohl, W., "Holzverkohlung", Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Wilhelm Foerst (ed.), 3ª Edição, Urban & Schwarzenberg, Berlin (1957), p. 579-590.
28. Sakadata, M., Takahashi, K., Saito, M. e Sakai, T., *Fuel* (1987) 66, 1667.
29. Nascimento, E.A e Schuchardt, U.F., *Química Nova* (1987) 10, 93.
30. Brink, D.L., "Gasification" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S. (ed.), CRC-Press, Boca-Raton (1981), p. 45-62.
31. Fengel, D. e Wegener G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin (1989), p. 529-531.
32. Neumüller, O.A. (ed.), Römpps Chemie-Lexikon, Franck'sche Verlagshandlung, Vol. 1, Stuttgart (1983), p. 184.
33. Neumüller, O.A. (ed.), Römpps Chemie-Lexikon, Franck'sche Verlagshandlung, Vol. 4, Stuttgart (1983), p.2573.
34. Pereira Matos, F.A., "Liquefação Direta do Bagaço de Cana", Tese de Doutorado, Instituto de Química- UNICAMP, 1983.
35. Fischer, F. e Schrader, H., *Brennst.-Chem.* (1921) 2, 257.
36. Appell, H.R., e Wender, I., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prepr.* (1968) 12(3), 220.
37. Appell, H.R., Wender, I. e Miller, R.D., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prepr.* (1969), 13(4), 220.
38. Appell, H.R., Fu, Y.C., Friedmann, S., Yavorsky, P.M., e Wender, I., *Bu. Mines RI* (1971), 7560.
39. Schuchardt, U. e Pereira Matos, F.A., *Fuel* (1982) 61, 106.
40. Macedo Costa, J.L., "Liquefação Direta de Lixívia Negra e de Lignina da Hidrólise Ácida de Eucalipto em Reatores Batelada e Contínuo", Tese de Doutorado, Instituto de Química-UNICAMP, 1989.

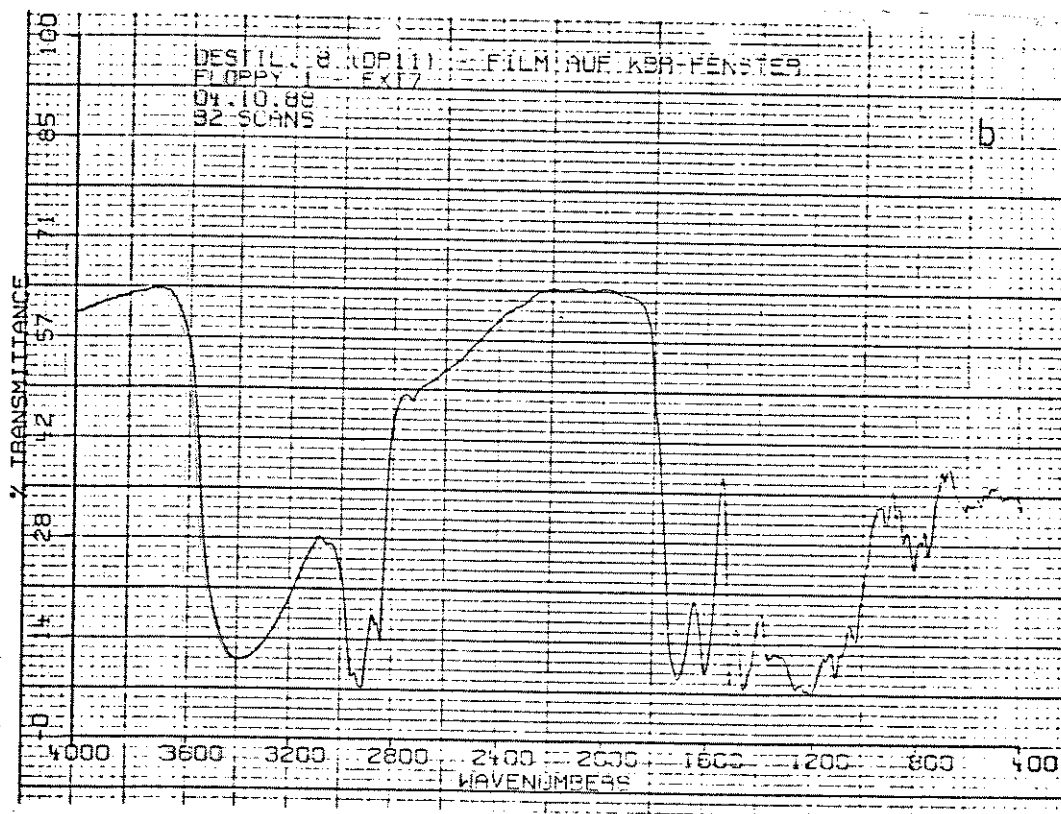
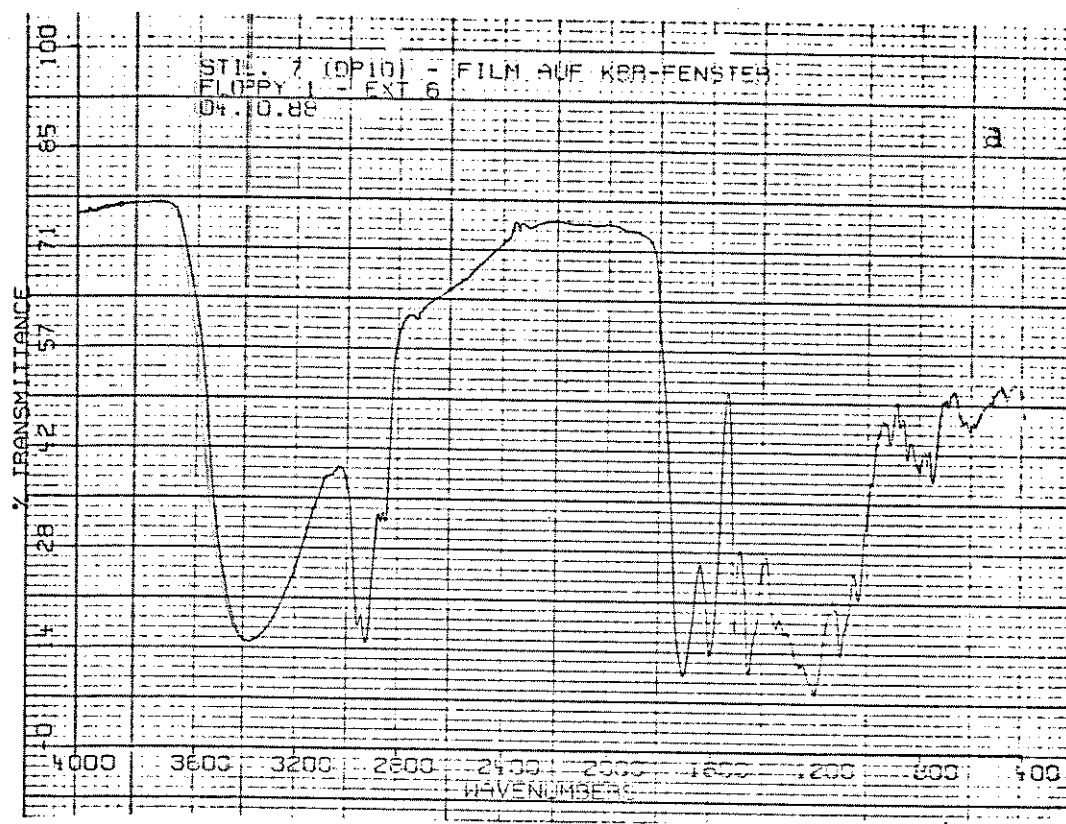
41. White, D.H., Wolf, D. e Zhao, Y., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prepr.* (1987), 106.
42. Harris, E.E. e Adkins, H., *Paper Trade J.* (1938) 107(20), 38.
43. Hrutfiord, B.F., "Reduction and Hydrogenolysis" em "Lignins: occurrence, formation, structure and reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (ed.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 487-510.
44. Giesen, J., *Canadian Patent* 547,591 (1958); 555,997 (1958); 559,006 (1958); 581,528 (1959).
45. Giesen, J., *U.S. Patent* 2,991,314 (1961).
46. Oshima, M., Kashima, K., Watanabe, H. Kubo, T. e Tabata, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* (1966) 39, 2750.
47. Oshima, M., Maeda, Y. e Kashita, K., *Canadian Patent* 700,210 (1964).
48. Goheen, D.W., "Low Molecular Weight Chemicals" em "Lignins: occurrence, formation, structure and reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), p. 797-832.
49. Vuori, A. e Brendenberg, J.B., *Holzforschung* (1988) 42(2),155.
50. Sugita, T., Tsuji, Y. e Mori, H., *Chem. Express* (1988) 3(8),507.
51. Vuori, A. e Niemela, M., *Holzforschung* (1988) 42(5),327.
52. Borges, M. e Schuchardt, U.F., *Catalysis Today* (1989) 5, 523.
53. Pakhurst, H.J., Huibers, D.T.A. e Jones, M.W., ACS Symposium Series, Div. Petroleum Chemistry, American Chemical Society, Washington (1980), p.657.
54. Maggi, R., Churin, E., Grange, P., Delmon, B., "Caracterizacion y Valorizacion de Aceites Producidos por Pirolisis de la Biomassa" nos Anais do 12º Simpósio Iberoamericano de Catálise, Vol. 2, Rio de Janeiro (1990), p. 640.
55. Meier, D., Larimer, D.R. e Faix, O., *Fuel* (1986) 65,910.
56. Stevens, D.J., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prepr.* (1987) 32(2),223.

57. Schuchardt, U., De Paoli, M.A., Rodrigues, J.A.R. e Durán, N., "Ligninas como Insumo para a Indústria Química", projeto de pesquisa financiado pela FINEP-PADCT.
58. Cotrim, A.R., "Separação e Caracterização de Oleos Provenientes da Liquefação Direta do Bagaço de Cana", Tese de Mestrado, Instituto de Química-UNICAMP, 1985.
59. Meier, D. e Faix, O., "Production and Analysis of Oils Obtained by Catalytic Hydroliquefaction of Wood" em *Proceedings of the International Conference: Research in Thermochemical Biomass Conversion*, maio de 1987, Phoenix, USA.
60. Baccan, N., de Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S., "Química Analítica Quantitativa Elementar", 2ª Edição, Edgard Blücher Ltda., São Paulo (1985), p.3-29.
61. Goldschimid, O., "Ultraviolet Spectra" em "Lignins: occurrence formation, structure and reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), p. 241.
62. Cundy, P.F. e Beck, M.M., *Paper Trade J.* (1947) 124, 36.
63. Goldschmid, Otto, *Anal. Chem.* (1954) 9, 1421.
64. Kopsch, W., comunicação pessoal.
65. Prókai, L., *J. Chromtogr.* (1985) 91,331.
66. Bland, D.E. e Menschun, M., *Appita* (1970) 23, 427-433.
67. Fengel, D. e Wegener G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin (1989), p. 81-83.
68. Prins, R. e De Beer, V.H.J., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* (1989) 31(1e2),1-41.
69. Faix, O., *Mikrochim. Acta* (1988) I, 21.
70. Solomon, P.R. e Carangelo, R.M., *Fuel* (1982) 61, 663.
71. Meier, D., Larimer, D. e Faix, O., *Fuel* (1986) 65, 916.
72. Faix, O., *Holzforschung* (1986) 40, 273.
73. Hergert, H. L., "Infrared Spectra" em "Lignins: occurrence, formation, structure and reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), p. 267-293.

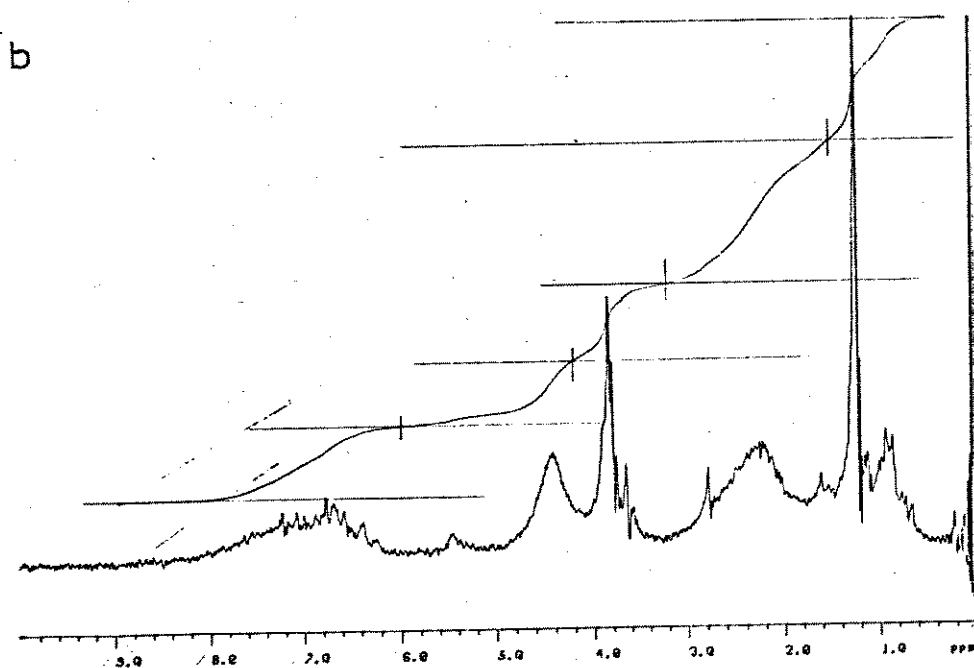
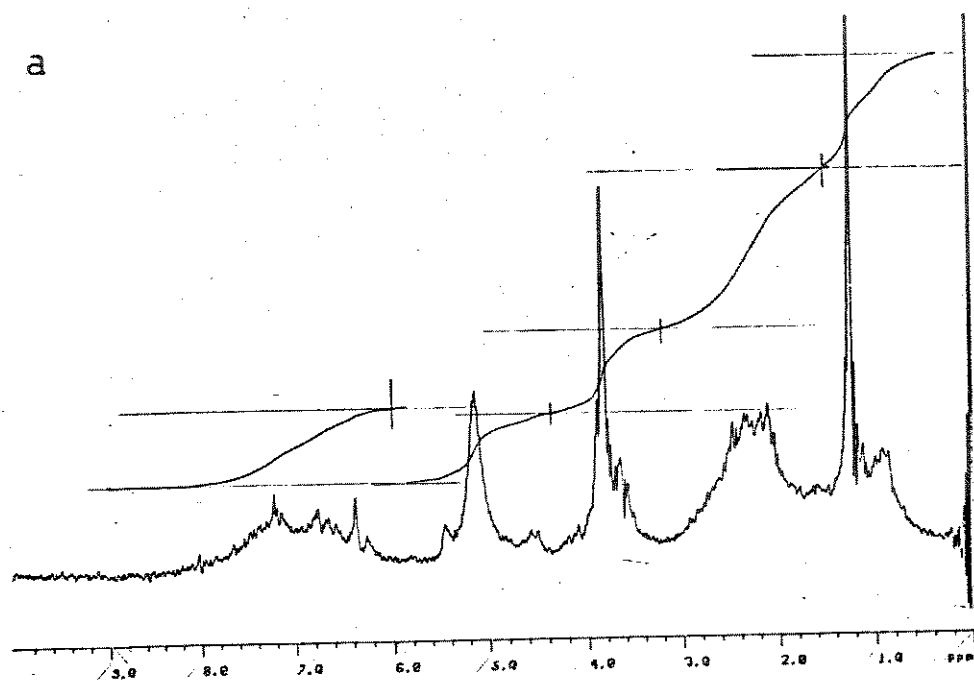
74. Nakanischi, K. e Solomon, P.H., "Infrared Absorption Spectroscopy", 2ª Edição, Holden-Day, San Francisco, 1977.
75. Weitkamp, H. e Barth, R., "Einführung in die quantitative Infrarot-Spektrophotometrie" Georg-Thieme, Stuttgart, 1976.
76. Ludwig, C.H., "Magnetic Resonance Spectra" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), p. 299-340.
77. Gunther, H., "NMR-Spektroskopie", Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
78. Collin, P.J., Ralph, J.T. e Wilson, A., *Fuel* (1980) 59, 479.
79. Fengel, D. e Wegener G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin (1989), p. 192.
80. Hoesterey, B.L., et al., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prepr.* (1987) 32(2), p. 195.
81. Pakdel, H. e Roy, C., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prepr.* (1987) 32(2), p. 203
82. Tesarová, E. e Pacáková, V., *Chromatographia* (1983) 17, 269.
83. Burtscher, E., Binder, H., Concini, R. e Bobleter, O., *J. Chromatogr.* (1982) 252, 167.
84. Pecina, R., Burtscher, P., Bonn, G. e Bobleter, O., *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1986) 325, 461.
85. Lee, M.L., Yang, F.J. e Bartle, K.D., "Open Tubular Column Gas Chromatography", John Wiley & Sons, Inc., New York (1984), p. 222.
86. Afifi, A.I., Hindermann, J.P., Chornet, E. e Overend, R.P., *Fuel* (1989) 68, 498.
87. Brendenberg, J.B., Huuska, M., Rätty, J. e Korpio, M., *J. Catalysis* (1982) 77, 243.
88. Ceylan, R. e Brendenberg, J.B., *Fuel* (1989) 61, 377.
89. Kallury, R.K.M.R., Tidwell, T.T., Boocock, D.G.B., e Chow, D.H.L., *Can. J. Chem.* (1984) 62, 2540.
90. Kallury, R.K.M.R., Resitino, W.M., Tidwell, T.T., Boocock, D.G.B., Crimi, A. e Douglas, J., *J. Catalysis* (1985) 86, 535

91. Furimsky, E., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* (1983) 25, 421.
92. Taghizadeh, K., Davis, B.H., Windig, W. e Meuzelaar, H.L.C.,
"Off-line Process Monitoring of Coal-Derived Liquid Fuels
by Computer-Assisted Low-Voltage Mass Spectrometry" em
"Novel Techniques in Fossil Fuel Mass Spectrometry", ASTM
STP 1019, T.R. Ashe e K.V. Wood (ed.), American Society
for Testing Materials, Philadelphia (1989), p. 144-158.
93. Schmidt, C.E. e Sprecher, R.F., "Analysis of Coal Derived
Materials by Low Voltage, High Resolution Mass
Spectrometry in Conjunction with Direct-Insertion Probe
Techniques" em "Novel Techniques in Fossil Fuel Mass
Spectrometry", ASTM STP 1019, T.R. Ashe e K.V. Wood (ed.),
American Society for Testing Materials, Philadelphia
(1989), p. 116-132.

Apêndice



Espectros de FTIR das Frações 7 (a) e 8 (b) da destilação fracionada do alcatrão de madeira (HT).



Espectros de ^1H -NMR das Frações 7 (a) e 8 (b) da destilação fracionada do alcatrão (HT)