

Este exemplar corresponde a redação
final de tese defendida por André
Ribeiro Cotrim e aprovada pela
Comissão Julgadora.
Campinas, 13/01/86. Ulf Schuchardt

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE ÓLEOS PROVENIENTES DA LIQUEFAÇÃO
DIRETA DO BAGAÇO DE CANA

Tese de Mestrado
ANDRÉ RIBEIRO COTRIM
Orientador: Ulf F. Schuchardt

Dezembro - 1985

Aos meus pais,

Vilma e Gustavo

AGRADECIMENTOS

- A Direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho
- A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Comissão de Aperfeiçoamento de Professores do Ensino Superior (CAPES), pelas bolsas de Mestrado concedidas.
- A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelos auxílios concedidos através do Instituto de Química da UNICAMP.
- A CG - Instrumentos Científicos Ltda., pelo uso de equipamentos.
- A Rhodia, pelas microanálises.
- Aos Professores Doutores Antonio Pires Valente, Carol Hollingworth Collins e Peter Uden, pelas sugestões e discussões.
- Ao Prof. Dr. H. H. Oelert pelo estímulo para a continuação deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. D. Severin e ao Dr. Phillipe Cleon, pelas análises de CG/EM.
- Ao Prof. Dr. Marco A. de Paoli, pela amizade e colaboração.
- Ao amigo Marginal, por todas as sugestões e pela leitura deste trabalho.
- A Solange, pela ajuda na montagem final deste trabalho.
- Ao Luís, pelo apoio nos trabalhos de oficina mecânica.
- A Valquíria, Eliete, Lena e Ana, pela colaboração na secretaria do Instituto de Química da UNICAMP.
- A Valda, pela datilografia.
- Aos meus amigos, por tudo.
- Em particular, ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt pela amizade e ajuda para a realização deste trabalho.

INDICE

I - INTRODUÇÃO	pag. 1
1.1 - COMPOSIÇÃO GERAL DA BIOMASSA	2
1.1 - Celulose	3
1.2 - Hemiceluloses	4
1.3 - Ligninas	5
1.2 - PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSAS	8
2.1 - Hidrólise	8
2.2 - Processos Não Seletivos	9
2.2.1 - Pirólise	10
2.2.2 - Gaseificação	11
2.2.3 - Liquefação	12
1.3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 - Métodos Baseados em Extração Química	15
3.2 - Fracionamento Direto por Cromatografia Líquida	21
OBJETIVOS	29
II - PARTE EXPERIMENTAL	30
II.1 - APARELHAGEM UTILIZADA	30
1.1 - Reações de Conversão	30
1.2 - Destilação à Vácuo	30
1.3 - Medidas Espectrométricas	30
1.4 - Cromatografia Gasosa	31
1.5 - Espectrometria de Massa - EM	31
1.6 - Extrações Líquido-líquido	32
II.2 - MATERIAL	32
II.3 - PROCEDIMENTOS	32
3.1 - Reações de Conversão do Bagaço de Cana	32
3.2 - Destilação à Vácuo	34
3.3 - Extração Líquido-líquido	35
3.3.1 - Extração dos Componentes Ácidos	35
3.3.2 - Extração dos Componentes Básicos, Polares Neutros e Apolares	37
3.4 - Tratamento das Fases Aquosas	38
3.4.1 - Recuperação dos Componentes Ácidos	38
3.4.2 - Recuperação dos Componentes Básicos	40
3.4.3 - Recuperação dos Componentes Polares Neutros	40
3.4.4 - Recuperação dos Componentes Ácidos em RAC-05	41
3.4.5 - Extração dos Componentes Ácidos em RAC-03 e 04	41
3.4.6 - Extração dos Componentes Ácidos em RAC-01 e 02	41
3.5 - Reações de Metilação	42
3.6 - Cromatografia Líquida	43

	pag.
3.6.1 - Colunas Empacotadas com Sílica Gel Neutra	43
3.6.2 - Coluna Empacotada com Pó de Vidro	44
3.6.3 - Coluna Empacotada com Carvão Vegetal	45
3.7 - Cromatografia Gasosa	46
3.7.1 - Análise Cromatográfica com Colunas Empacotadas	46
3.7.2 - Análise Cromatográfica com Colunas Capilares	47
3.8 - Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa	48
3.9 - Espectrometria de Massa de Baixa Energia	49
3.9.1 - Espectros de Massa de Baixa Resolução	49
3.9.2 - Espectros de Massa de Alta Resolução	49
3.9.3 - Estimativa das Concentrações	50
II.4 - MICROANÁLISE	50
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
III.1 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	51
III.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES SEPARADAS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	56
2.1 - Espectros de Infravermelho	56
2.1.1 - Componentes Ácidos	56
2.1.2 - Componentes Básicos	62
2.1.3 - Componentes Polares Neutros	62
2.1.4 - Componentes Solúveis em Hexano	63
2.2 - Espectros de Ressonância Magnética de Próton (RMP)	64
2.2.1 - Componentes Ácidos	65
2.2.2 - Componentes Básicos	70
2.2.3 - Componentes Polares Neutros	71
2.2.4 - Componentes Solúveis em Hexano	72
2.3 - Microanálise das Frações Obtidas na Extração Líquido-líquido	72
III.3 - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA	77
3.1 - Colunas Empacotadas com Sílica Gel Neutra	77
3.2 - Coluna Empacotada com Pó de Vidro	82
3.3 - Coluna Empacotada com Carvão Vegetal	82
III.4 - PRODUTOS VOLÁTEIS	83
4.1 - Espectros de Infravermelho	83
4.2 - Espectros de Ressonância Magnética de Próton	85
4.3 - Cromatografia Gasosa	88
4.3.1 - Análise com Colunas Empacotadas e Capilares	88
4.4 - Espectros de Massa de Baixa Energia	92

	pag.
4.4.1 - Espectros de Massa de Baixa Resolução	92
4.4.2 - Espectros de Massa de Alta Resolução	92
4.5 - Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa	94
CONCLUSÕES	104
BIBLIOGRAFIA	107
ANEXOS	113

ÍNDICE DE FIGURAS

	pag.
Figura 1. Resíduo de celobiose	4
Figura 2. Alcoois precursores das ligninas	5
Figura 3. Radicais fenóxi estabilizados por ressonância	6
Figura 4. Modelo estrutural para ligninas de madeiras moles	7
Figura 5. Frequência relativa de núcleos aromáticos e cadeias laterais após a hidrogenólise	14
Figura 6. Esquema de separação líquido-líquido utilizada por Schmeltz	16
Figura 7. Esquema de separação de fenóis de alto P.M.	26
Figura 8. Esquema de extração líquido-líquido do	36
Figura 9. Esquema de tratamento da solução alcalina	39
Figura 10. Espectros de infravermelho das fra- ções obtidas na extração líquido- líquido	58 e 59
Figura 11. Esqueleto da unidade de fenilpropano.....	65
Figura 12. Espectros de RMP das frações separa- das na extração líquido-líquido	66, 67 e 68
Figura 13. Massa de óleo eluído em função do volume do solvente	79
Figura 14. Massa de componentes metilados eluí- dos em função do volume do solvente	81
Figura 15. Espectros de IV dos destilados RAC- 05 e RAC-06	84
Figura 16. Espectros de RMP (100 MHz) dos desti- lados RAC-05 e RAC-06	86 e 87
Figura 17. Cromatogramas dos destilados RAC-05 (a) e RAC-06(b) em uma coluna capi- lar de 50mmx0,20mm com f.e. de Car- bowax-20M	90
Figura 18. Espectros de massa de baixa energia e baixa resolução dos destilados RAC-05 e RAC-06	93
Figura 19. Cromatograma (TIC) do destilado RAC-05 obtido no sistema CG/EM	96

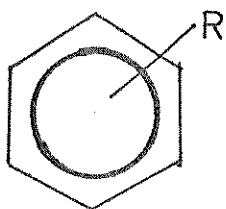
ÍNDICE DE TABELAS

	pag.
Tabela 1. Solventes utilizados no fracionamento dos produtos de liquefação de carvão e respectivos tipos de componentes separados	22
Tabela 2. Solventes utilizados para o fracionamento de óleos da liquefação de madeiras e respectivas frações separadas	27
Tabela 3. Condições de operação com colunas empacotadas	46
Tabela 4. Condições de operação com colunas capilares	47
Tabela 5. Colunas cromatográficas utilizadas	48
Tabela 6. Condições de operação no sistema CG/EM	48
Tabela 7. Condições de operação para obtenção do espectro de massa de baixa resolução	49
Tabela 8. Condições de operação para obtenção do espectro de massa de alta resolução	50
Tabela 9. Rendimentos obtidos nos experimentos de liquefação do bagaço de cana e porcentagem de extração	52
Tabela 10. Atribuição geral das bandas de absorção na região do infravermelho	57
Tabela 11. Rendimento e microanálise das frações obtidas em RAC-05	73
Tabela 12. Rendimento e microanálise das frações obtidas em RAC-06	74
Tabela 13. Tempos de retenção relativos dos componentes destilados a 120°C e 1 mmHg do óleo obtido na liquefação direta do bagaço de cana, com o sistema formiato/água/argônio	91
Tabela 14. Porcentagem, atribuição, peso e fórmula moleculares dos componentes voláteis encontrados nos destilados RAC-05 e RAC-06	95

ABREVIACÖES

- HAP - Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares.
- ESS - Eluição sequencial de solventes.
- CG - Cromatografia gasosa.
- CL - Cromatografia líquida.
- CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência.
- EM - Espectrometria de massa.
- CG/EM - Cromatografia gasosa / espectrometria de massa.
- DIC - Detector por ionização em chama.
- ca. - Cerca.
- SRC - Solvent Refined Coal (Carvão refinado por solventes).

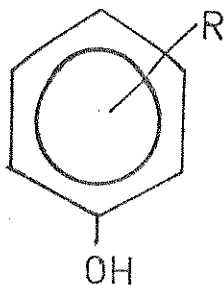
ESTRUTURAS MOLECULARES DOS PRINCIPAIS COMPONENTES CITADOS



$R = H$ Benzeno

$R = CH_3$ Tolueno

$R = OH$ Fenol



$R = H$ Fenol

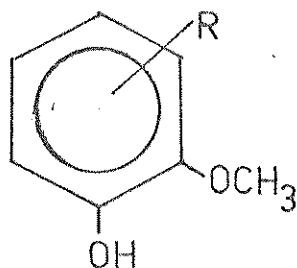
$R = OH$ Dihidróxifenol (o-dihidróxifenol = catecol)

$R = CH_3$ Metilfenol (o-metilfenol = cresol)

$R = C_2H_5$ Etilfenol

$R = OCH_3$ Metoxifenol (o-metoxifenol = guaiacol)

$R = C_3H_7$ Propilfenol



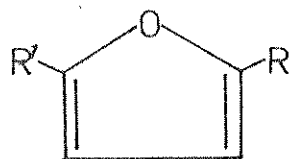
$R = H$ Guaiacol

$R = CH_3$ Metilguaiacol

$R = C_2H_5$ Etilguaiacol

$R = C_3H_7$ Propilguaiacol

$R = CH=CH_2$ Vinilguaiacol

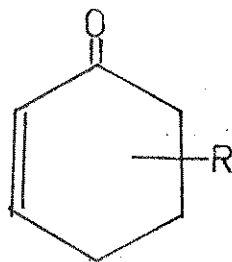


$R = H ; R' = H$ Furano

$R = H ; R' = OCOCH_3$ Fúrilmetilcetona

$R = H ; R' = CH_3$ Metilfurano

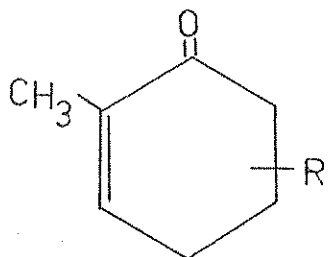
$R = CH_3 ; R' = CH_3$ Dimetilfurano



$R = H$ Ciclohexenona

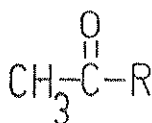
$R = CH_3$ Metilciclohexenona

$R = OH$ Hidroxiciclohexenona



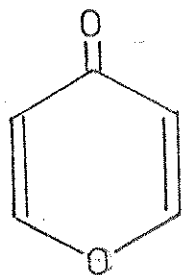
$R = CH_3$ Dimetilciclohexenona

$R = OH$ Hidroximetilciclohexenona

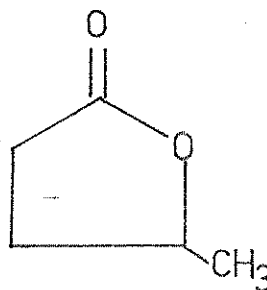


$R = CH_3$ Acetona

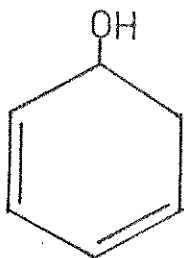
$R = OH$ Ácido acético



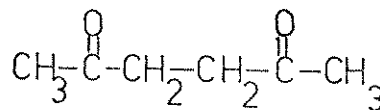
γ Pirona



γ Valerolactona



Ciclohexadienol



Acetonilacetona

SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS PROVENIENTES DA LIQUEFAÇÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA

Autor: André Ribeiro Cotrim

Orientador: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154 - 13.083 - Campinas - SP

Dezembro - 1985

Descrevemos, neste trabalho, a tentativa de separação do óleo pesado obtido na liquefação direta do bagaço de cana com o sistema formiato de sódio/água/argônio, por cromatografia líquida, destilação e extração líquido-líquido. A caracterização do óleo cru e das frações obtidas foi realizada por espectrometria de infravermelho, ressonância magnética nuclear e massa, cromatografia gasosa, cromatografia gasosa/espectrometria de massa e microanálise.

Na tentativa de fracionamento do óleo cru por cromatografia líquida, constatamos que a separação dos componentes apolares pode ser realizada em colunas de sílica gel neutra, sendo facilmente eluídos nas primeiras frações. Entretanto, a separação dos componentes fenólicos e ácidos não foi eficiente e necessita ser aperfeiçoada.

A destilação do óleo cru, sob vácuo a 120 °C, forneceu uma fração de componentes voláteis, com rendimento de ca. 20 %, contendo ácido acético, hidroxiacetona, metilfurano, fenol, dimetilfurano, cresóis, ciclohexenonas, etilfenol, guaiacol, guaiacóis substituídos e dimetoxifenol. A separação, identificação e caracterização destes produtos, foi realizada por cromatografia gasosa/espectrometria de massa e por espectrometria de massa de baixa energia e alta resolução.

A extração com solventes permitiu a separação do óleo residual em componentes ácidos (extraídos em solução aquosa de NaOH), básicos (em solução aquosa de HCl) e neutros (solúveis em hexano). Obtivemos um rendimento de ca. 30 % de compostos de natureza ácida (principalmente ácidos carboxílicos mono e polifenóis). Os componentes básicos estão presentes em quantidades inferiores a 1 %, o que justifica-se pelo baixo teor de N e S nestes óleos derivados de materiais lignocelulósicos. Já os compostos neutros representam ca. 10 % do óleo e são misturas de álcoois e cetonas alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos. Os componentes precipitados e insolúveis são substâncias de alto peso molecular, como polifenóis oligomerizados, que compreendem os 30 % restantes deste óleo.

SEPARATION AND CHARACTERIZATION OF OILS PRODUCED BY DIRECT LIQUEFACTION OF SUGAR CANE BAGASSE

Author: André Ribeiro Cotrim

Supervisor: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154 - 13083 - Campinas - SP

December - 1985

In this work we describe our attempts to separate the heavy oil, obtained in the direct liquefaction of sugar cane bagasse with sodium formate/water/argon, using liquid chromatography, distillation and liquid-liquid extraction. Both, the crude oil and the resulting fractions were characterized by infrared, nuclear magnetic resonance and mass spectrometry, gas chromatography, gas chromatography/mass spectrometry and microanalysis.

In our attempt to fractionate the crude oil by liquid chromatography, we found that the apolar components can be separated on neutral silica gel columns, from which they are easily eluted in the first fractions. On the other hand, the separation of the phenolic and acidic compounds was inefficient and needs to be improved.

Vacuum distillation of the crude oil at 120°C produced a fraction of volatiles with a 20 % yield, which contained acetic acid, hydroxyacetone, methylfuran, toluene, phenol, dimethylfuran, cresols, cyclohexenones, ethylphenol, guaiacol, substituted guaiacols and dimethoxyphenol. The separation, identification and quantitative determination of these products were performed by high resolution gas chromatography/mass spectrometry and by high resolution low voltage mass spectrometry.

The solvent extraction allowed the separation of the residual oils into acidic components (extracted with NaOH solution), basic compounds (extracted with HCl solution) and neutral components (soluble in hexane). We obtained a yield of ca. 30 % of acidic compounds (mainly carboxylic acids, mono- and polyphenols). The quantity of basic components present is smaller than 1%, justified by the low N and S content in the oils obtained from lignocellulosic materials. The neutral compounds represent ca. 10 % of the oil and are mixtures of alcohols, aliphatic ketones and aromatic hydrocarbons. The precipitated and the insoluble components are substances of high molecular weight, such as oligomerized polyphenols, which make-up the remaining 30 % of this oil.

I. INTRODUÇÃO

Após a II Guerra Mundial suprimentos abundantes de alimentos constituíam parte importante do crescimento econômico. Contudo, entre 1973/74, acontecimentos mundiais conturbaram esta situação favorável. O embargo do petróleo pela OPEP, provocou uma súbita alta nos preços, afetando a balança comercial dos países do ocidente e, principalmente dos países do terceiro mundo, como o Brasil. Em 1972 eram gastos 10 % do total de nossas exportações na compra de petróleo; em 1980 este total representou 55 % de nossas divisas. Como consequência, os países do terceiro mundo iniciaram uma política agressiva de exportação de matérias primas para compensar a conta do petróleo. A super oferta de matérias primas no mercado internacional gerou uma grande instabilidade nos preços que, aliada à possibilidade de haver um colapso total no fornecimento de petróleo, devido a conflitos internacionais, criou possibilidades para a busca de fontes alternativas de energia: carvão, xisto e biomassa [1].

A biomassa, como fonte renovável, é correntemente utilizada nas formas de resíduos e também de alimentos ou rações, tendo sido vista como a principal solução para suprir as necessidades de combustíveis líquidos e sólidos. Em 1975, com a criação do PROALCOOL no Brasil, visando a substituição dos combustíveis derivados de petróleo, principalmente a gasolina, incentivou-se a produção de cana-de-açúcar, chegando esta a substituir culturas necessá-

rias para o abastecimento de grãos e cereais no mercado interno.

Em virtude da grande expansão do setor canavieiro e da indústria açucareira e alcooleira, o Brasil passou a produzir imensas quantidades de bagaço de cana [2] e, encontra-se hoje, numa posição privilegiada em relação aos países do terceiro mundo, devido à grande abundância de biomassa disponível. Considerando somente o bagaço de cana, esperava-se uma produção de aproximadamente 56,6 milhões de toneladas para a safra 1984/85 [3]. Este bagaço é, em sua maioria queimado nas próprias usinas para geração de vapor, após um período conveniente de estocagem para diminuir a umidade a 20 %, tornando-o apropriado para a queima [4].

Há várias décadas utilizado pelo setor sucro-alcooleiro como combustível em caldeiras e fornalhas, com comprovada eficiência, o bagaço de cana-de-açúcar tem sido, nos últimos anos, de grande interesse para utilização como fonte energética alternativa, como ração animal, na fabricação de papel e celulose [5], como fonte de açúcares [6], e como matéria-prima para a fabricação de materiais orgânicos sintéticos tais como adesivos, fibras e borrachas, de grande importância para a nossa economia [7].

1.1 COMPOSIÇÃO GERAL DA BIOMASSA

A biomassa é em sua maioria composta por três constituintes principais: celulose, hemiceluloses e lignina, cada um dos quais constituindo uma parede celular que, juntas, definem a morfologia da planta, provém suporte estrutural e controle da passagem de água e nutrientes [7]. No entanto, as suas quantidades relativas

variavam pouco de espécie para espécie, dependendo também das condições climáticas da região.

Os extrativos (diterpenos, óleos essenciais, resinas, taninos, graxas, corantes, etc.) estão presentes em quantidades inferiores, atingindo normalmente 5 % em peso (matéria seca) da biomassa total [8].

As madeiras são classificadas segundo as classes a que pertencem como madeiras duras ou madeiras moles. As árvores da classe das Angiospermas possuem folhas largas que normalmente caem no inverno, em climas temperados; 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 [7].

1.1 - Celulose

A celulose é o principal componente das plantas, contribuindo com cerca de 40 a 45 % em peso nas plantas, e está localizada, principalmente, nas paredes celulares [9]. É um polímero de cadeia longa de α -D-Glicose na forma de piranose, unidas por ligações glicosídicas 1,4' para formar resíduos de celobiose (Figura 1), que são as unidades repetitivas na cadeia celulósica [7]. O grau de polimerização da celulose varia de 7.000 a 10.000 nas madeiras, atingindo 15.000 unidades de glucose no algodão nativo [7,9].

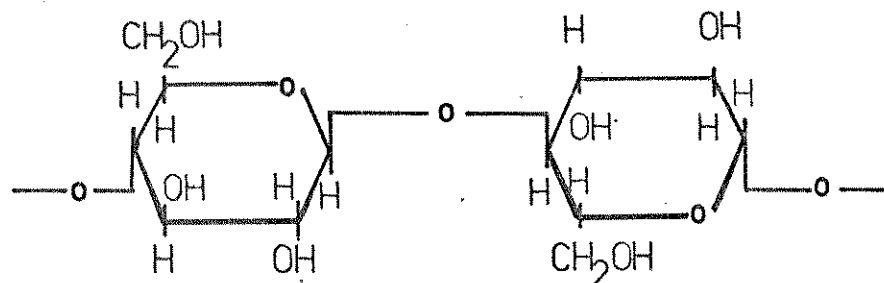


Figura 1: Resíduo de celobiose [7].

As ligações β -glicosídicas requerem que cada unidade de glicose seja rotada 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 possibilita que o polímero assumira 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 [7,9].

1.2 - Hemiceluloses

As hemiceluloses contribuem com cerca de 20 a 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, ácido 4-O-metilglucurônico, ácido D-glucurônico e ácido D-galacturônico. Em geral, predominam as pentosanas em madeiras duras enquanto, em madeiras moles, predominam as hexosanas [7,9].

Estas cadeias de polissacarídeos são normalmente ramificadas,

com grau de polimerização na faixa de 100 a 200 unidades de açúcares [7], apresentando maior susceptibilidade ao ataque ácido que a celulose, podendo também ser dissolvidas em bases concentradas, visto que são amorfas e possuem baixos pesos moleculares [9].

1.3 - Ligninas

As ligninas são polímeros tridimensionais de unidades de fenilpropano e compoem cerca de 20 a 30 % do material existente nas paredes celulares [7]. Interessantemente, as ligninas têm várias funções na planta, servindo como "cimento" entre as fibras da madeira, proporcionando resistência mecânica ao vegetal, atuando no transporte de nutrientes, metabólitos e água, diminuindo a permeabilidade da água através das fibras e protegendo a madeira do ataque enzimático [10,11].

Pode-se definir ligninas como produtos poliméricos naturais, originados da polimerização radicalar, enzimaticamente iniciada, de três precursores primários: álcool trans-coniferílico 1, álcool trans-sinapílico 2 e álcool trans-p-cumarílico 3 [13].

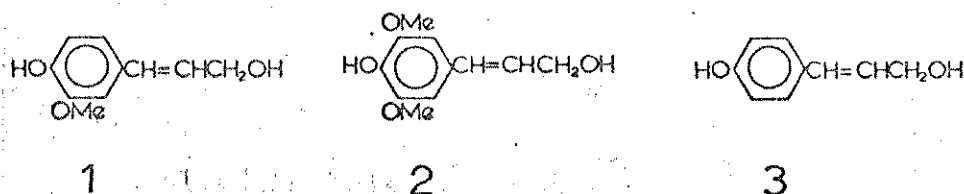


Figura 2: Alcoois precursores das ligninas [13].

Chegou-se a esta definição, principalmente devido aos dados

obtidos por Erdtman [12] que, em 1930, estudou a dimerização oxidativa de vários fenóis na biogênese de produtos naturais, chegando à conclusão de que as ligninas deveriam ser formadas a partir dos precursores mencionados acima. A reação de desidrogenação enzimática é iniciada pela transferência de um elétron, que resulta na formação de um radical fenóxi estabilizado por ressonância (Figura 3) [12].

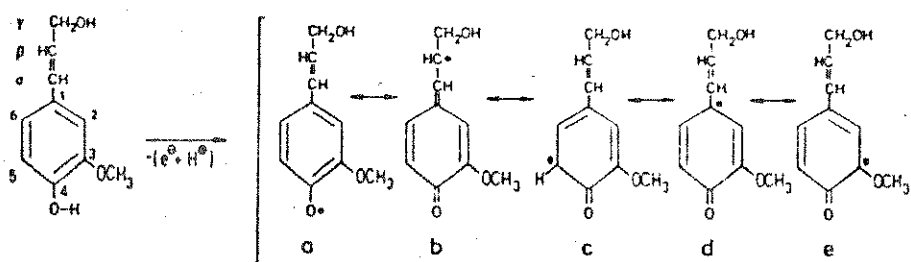
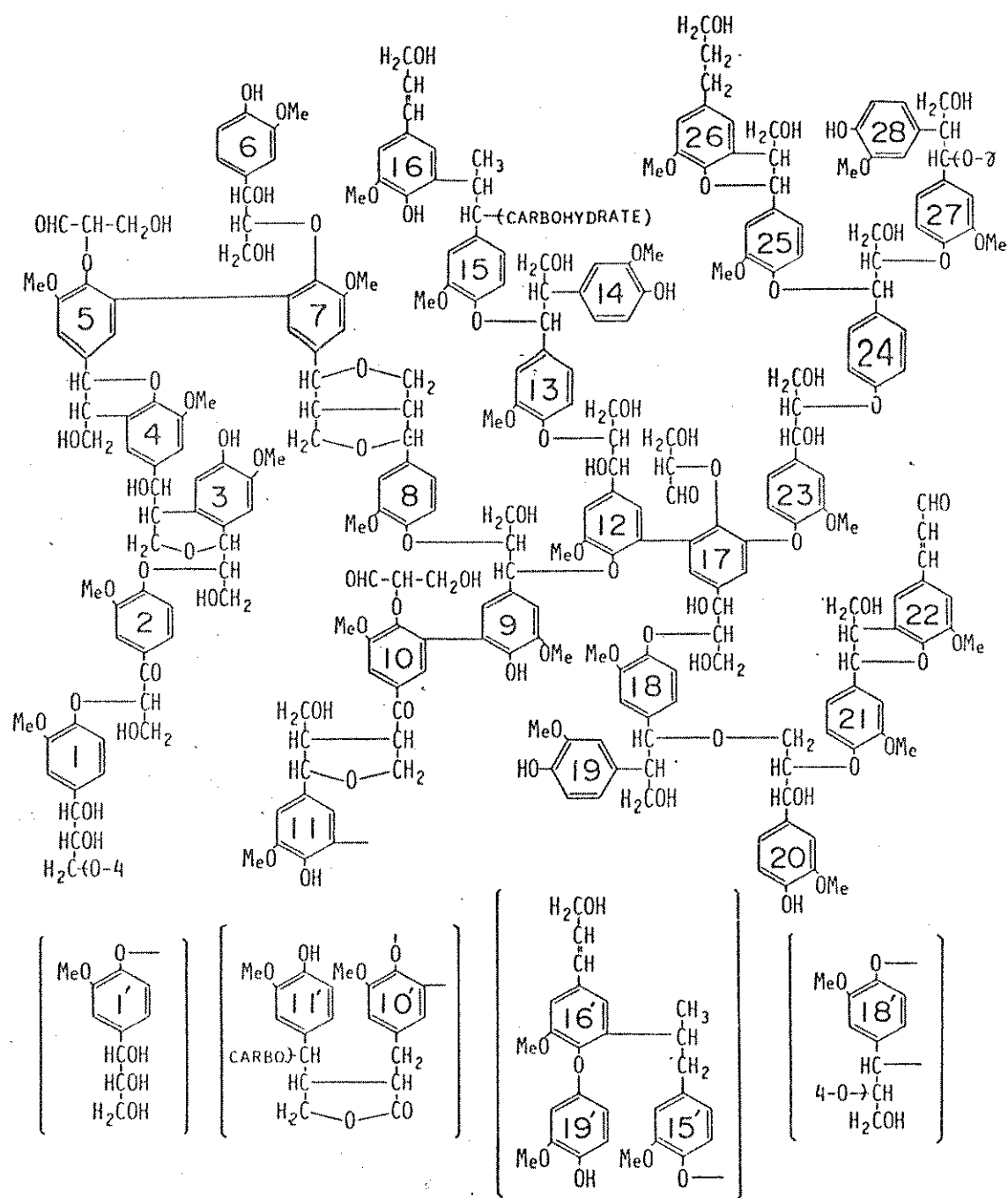


Figura 3: Radicais fenóxi estabilizados por ressonância [12].

A combinação destes dímeros produz vários oligômeros chamados lignóis. Um posterior acoplamento oxidativo de fenóis simples, di e oligolignóis, reações de deslocamento, desidrogenação, etc., através de um mecanismo muito complexo, impossível de ser estudado *in vivo*, constroem o polímero de lignina [12,13]. Em 1964, com o intento de elucidar a estrutura das ligninas, o grupo de Freudenberg reuniu dados analíticos e informações disponíveis acerca da reatividade da lignina de pinheiro, propuseram um modelo estrutural para as ligninas de madeiras moles com cerca de 20 unidades diferentes. Posteriormente, algumas modificações foram introduzidas por Freudenberg e Harkin e, algum tempo depois por Harkin, com a finalidade de acomodar novas informações obtidas [11].

Mais recentemente, Sakakibara et al. [14], propuseram um ou-

Figura 4: Modelo estrutural para ligninas de madeiras moles[14]



tro modelo estrutural para a lignina de madeiras moles, com cerca de 28 unidades estruturais (Figura 4), baseados no estudo de reações de hidrólise e hidrogenólise catalítica de protoligninas e em dados analíticos, onde encontram-se presentes os mesmos tipos de ligação apresentados por Adler [12] em 1977.

A quantidade relativa de unidades guaiacila e siringila, formadas a partir dos álcoois 1 e 2 (Figura 2), respectivamente, na lignina, varia de planta para planta, de acordo com a espécie. Nas ligninas de madeiras moles as unidades predominantes são guaiacila, mas em madeiras duras predominam as unidades do tipo guaiacila-siringila [15].

1.2 - PROCESSOS DE CONVERSAO DE BIOMASSAS

A conversão de biomassas pode ser realizada por vários processos diferentes. O emprego de conversões de maior seletividade como a hidrólise ácida e enzimática dos polissacarídeos visa, principalmente, a obtenção de glicose, metanol, ácido láctico, furfural e outros derivados. Por outros processos de conversão não-seletivos tais como gaseificação, pirólise, hidrogenólise, hidrogenação, fusão alcalina, etc., obtém-se uma variada gama de produtos, principalmente fenóis, ácidos carboxílicos, álcoois e combustíveis líquidos [16].

2.1 - Hidrólise

Tanto na hidrólise ácida quanto na hidrólise enzimática, pre-

tende-se obter açúcares livres, de forma que possam posteriormente produzir etanol, n-butanol, ácido acético, ácido láctico, ácido oxálico, glicerol e uma série de outros produtos, por fermentação aeróbica ou anaeróbica [16]. Os processos de hidrólise são conhecidos há alguns anos e vêm sendo amplamente estudados e desenvolvidos. A hidrólise ácida pode ser realizada em ácido sulfúrico diluído (2 %), requerendo temperaturas mais elevadas [17]. Estes processos, devido às altas temperaturas empregadas, degradam a estrutura dos polissacarídeos e da glicose, diminuindo sobremaneira o rendimento em açúcares redutores.

Outros processos utilizando ácido clorídrico concentrado foram utilizados na Alemanha até o final da Segunda Guerra Mundial. Neste processo, otimizado do processo Rheinau, a reação era realizada à temperaturas entre 30 e 50 °C e o ácido clorídrico recuperado por destilação a vácuo [18]. Atualmente, Schuchardt e Duarte [6], têm estudado a hidrólise do bagaço de cana com ácido clorídrico concentrado e a possibilidade de recuperação do ácido por meio de membranas.

2.2 - Processos Não-seletivos

Os processos termoquímicos para a conversão de biomassas são pouco seletivos, produzindo, principalmente, gás de síntese, óleo pesado e semi-coque, em relações variadas dependendo do tipo de conversão empregado [19]. Pode-se resumir estes processos da seguinte maneira:

- Pirólise
- energia provida por fontes externas.
 - são requeridas temperaturas entre 450 e 600 °C.
 - rendimento em gases relativamente baixo, mas são obtidos altos rendimentos em produtos líquidos e semi-coque
- Gasificação
- energia provida internamente por reações exotérmicas de parte do insumo, na presença de oxigênio
 - são requeridas temperaturas entre 900 e 1000 °C.
 - normalmente todo carbono é convertido à forma gasosa, deixando apenas um resíduo inerte (cinzas) e poucos produtos líquidos.
- Liquefação
- energia provida externamente.
 - são requeridas temperaturas relativamente baixas, mas são utilizadas altas pressões.
 - são obtidos altos rendimentos em líquidos e poucos produtos gasosos.

2.2.1 - Pirólise

A pirólise é uma degradação térmica incompleta, em ausência de agentes oxidantes, que produz líquidos condensáveis ou óleo, semi-coque e produtos gasosos. Distingue-se da gasificação no que se refere aos produtos, pois esta proporciona a obtenção de carvão e líquidos, resultantes da incompleta natureza do proces-

so, que conserva grande parte da estrutura da matéria-prima [20].

Diversos produtos podem ser obtidos da pirólise de biomassas, especialmente metanol, ácido acético, carvão e ácido pirolignoso (que é uma mistura de centenas de fenóis e ácidos carboxílicos). Considerando os parâmetros reacionais e os produtos desejados, Soltes e Elder [20] resumem as condições de pirólise da seguinte forma:

- Se o objetivo é maximizar o rendimento de produtos líquidos, o processo requer uma baixa temperatura, alta velocidade de aquecimento e curto tempo de residência do gás.
- Para uma alta produção de carvão pode-se escolher um processo a uma baixa temperatura e com velocidade de aquecimento lenta.
- Se o objetivo é maximizar o rendimento de gás combustível, um processo realizado a uma alta temperatura, velocidade de aquecimento lenta e longo tempo de residência do gás é preferível.

2.2.2 - Gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico no qual a biomassa é aquecida a temperaturas normalmente em torno de 1000 °C, na presença de agentes oxidantes. Neste processo toda matéria orgânica é gaseificada deixando um resíduo inerte (cinzas). O gás de síntese produzido pode ser convertido a metanol, que dá origem a diversos processos de síntese de materiais carbonáceos, inclusive gasolina. Este processo gera uma quantidade apreciável de gás metano que é separado antes da síntese do metanol. Além deste, outros produtos podem ser obtidos e isto dependerá das condições de

gasificação. Se a gasificação ocorrer na presença de ar, adiciona-se até 60 % de nitrogênio ao gás. Nestas condições, temos um gás apropriado para a síntese de amônia. Na presença de oxigênio puro, o produto da gasificação é mais conveniente para a síntese de hidrocarbonetos e combustíveis líquidos [19].

Em condições adequadas de reação os produtos de gasificação são essencialmente hidrogênio, água, monóxido de carbono, dióxido, de carbono e metano, cujas quantidades relativas dependem da temperatura, pressão, composição da biomassa e do agente oxidante [21].

2.2.3 - Liquefação

Os processos de liquefação de biomassas (hidrogenação catalítica, hidrogenólise, oxidação, solvólise, etc.), produzem uma mistura oleosa, composta por substâncias de menor peso molecular e resultantes da degradação da macromolécula de lignina, das hemiceluloses e da celulose. A conversão dos polissacarídeos produz ácido acético, ácido oxálico, ácido propiônico, furfural e outros compostos de baixo peso molecular, solúveis em água. Por outro lado, os produtos de conversão das ligninas são, principalmente, compostos aromáticos, fenólicos e ácidos carboxílicos em menor quantidade.

A liquefação direta de biomassas pode ser comparada aos processos de liquefação de carvões, que usam meio redutor, pressão e temperatura para a conversão. O primeiro sistema para a conversão de carvões, utilizando CO/água como agente redutor, foi idealiza-

do por Fischer e posteriormente empregado na liquefação de lignito por Fischer e Schrader [22] em 1921. A partir do estudo do mecanismo de liquefação do lignito, chegou-se à conclusão de que este sistema poderia também liquefazer materiais celulósicos [23]. Acredita-se que o mecanismo de liquefação seja devido à reação de deslocamento de gás d'água, que forma hidrogênio ativo ou atômico [22].



Estas conversões são realizadas em temperaturas acima de 300°C, sendo obtidos melhores rendimentos com temperaturas da ordem de 450 °C. Utilizando bases como catalisadores, esta temperatura é significativamente reduzida, obtendo-se rendimentos da mesma ordem de grandeza. Com carbonato de sódio, Appell et al. [24] propoem que a hidrogenação se dá via íon formiato, pois o carbonato reage com CO a partir de 200 °C, produzindo o íon formiato, que facilmente transfere o hidrogênio [63]. Estudos realizados recentemente, mostram que a reação de deslocamento de gás d'água ocorre via ciclo catalítico [63].

Schuchardt e Matos [25], mostraram a eficiência do sistema formiato/água/gás inerte na liquefação direta do bagaço de cana, onde são obtidos rendimentos de ca. 65 % de óleo pesado, com uma relação ótima de água e bagaço de cana de 2,5:1 e 1 % de formiato de sódio, a 240 °C e 15 min. de reação. Acredita-se que neste sistema a ruptura das ligações ocorra através da formação de um éster fórmico que se desproporciona formando CO₂. Nestas condi-

ções a fração celulósica reage formando produtos de baixo peso molecular como os ácidos fórmico, acético, oxálico e protocatecóico, que são solubilizados na água. O produto oleoso solúvel em solventes orgânicos é, então, principalmente composto por produtos de degradação da lignina tais como fenóis, álcoois, cetonas ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Nesta mistura complexa predominam os compostos fenólicos derivados das unidades aromáticas guaiacila e siringila da estrutura polimérica da lignina.

Estas unidades dão origem a compostos aromáticos tais como fenóis, guaiacóis e catecóis substituídos, álcool dihidrosinapílico, siringilpropano e uma série de outros compostos. As frequências relativas destes produtos aromáticos presentes na mistura oleosa proveniente da hidrogenólise da lignina pode ser representada como mostra a Figura 5 [26].

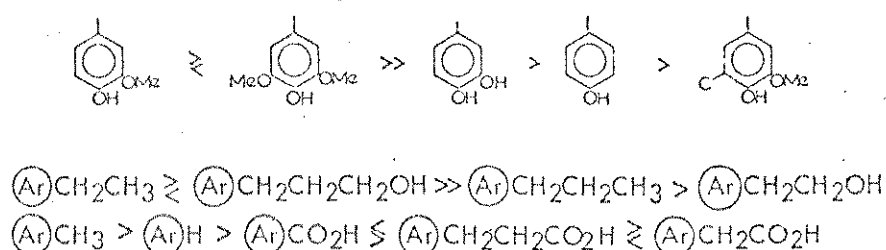


Figura 5: Frequência relativa de núcleos aromáticos e cadeias laterais após a hidrogenólise [26].

1.3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

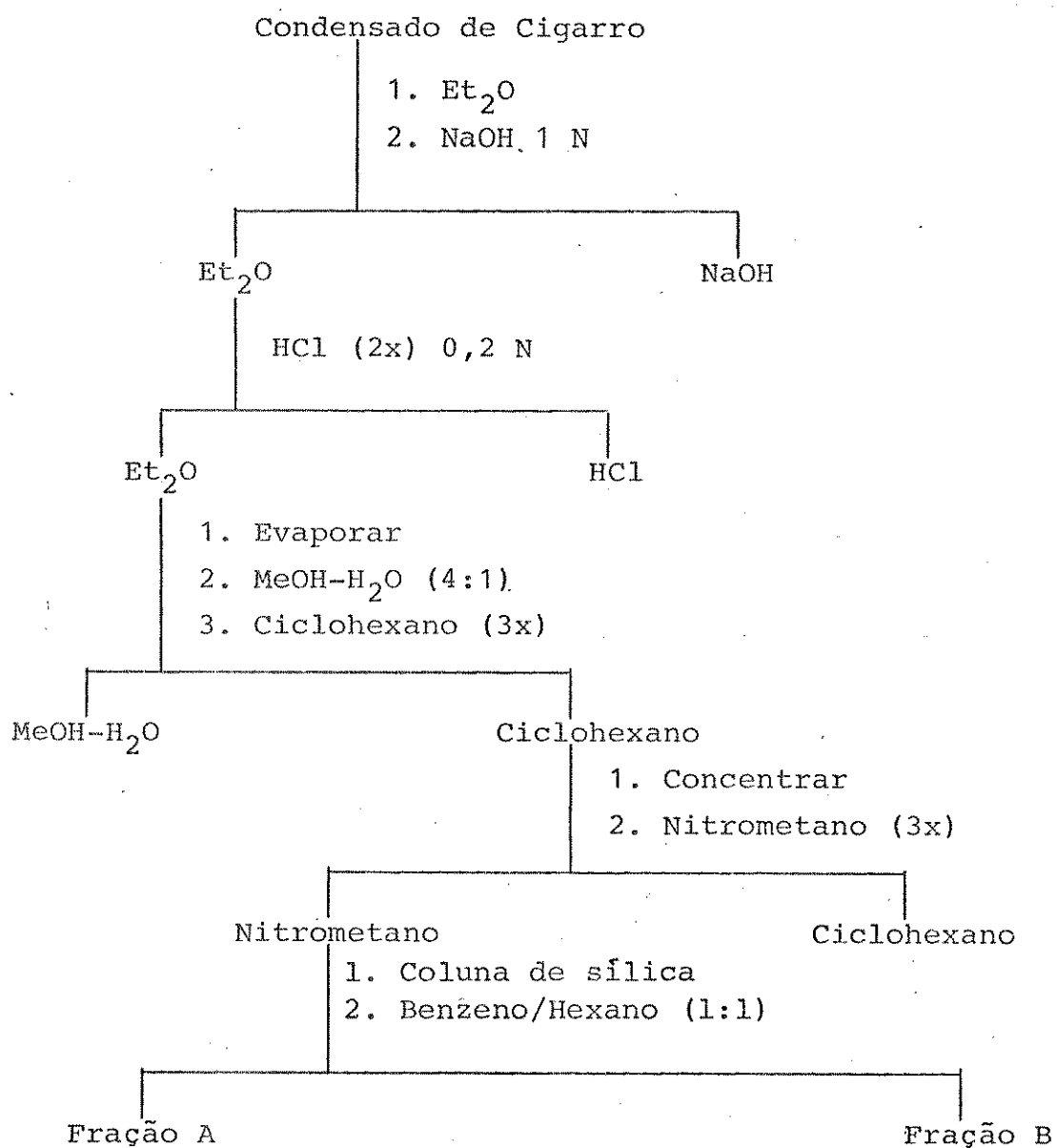
A separação e análise de misturas complexas é frequentemente difícil, e cada caso particular requer a utilização de uma metodologia própria. Os trabalhos sobre separação e análise de materiais lignocelulósicos são poucos. Entretanto, a separação dos produtos de liquefação de carvões, de componentes de petróleo, de óleos de xisto, etc., encontra-se relativamente desenvolvida e existe uma grande quantidade de trabalhos disponíveis, nos quais são utilizadas técnicas de destilação, cromatografia líquida, cromatografia gasosa e extração química.

3.2 - Métodos Baseados em Extração Química

Em 1967, Schmeltz et al. [27], visando o estudo de substâncias carcinogênicas elaboraram um método de separação e análise para hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAP), condensados da fumaça de cigarros. Os autores separaram os HAP por extração com solventes, obtendo seis frações principais (Figura 6). O condensado foi dissolvido em éter etílico e esta solução lavada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 1 N, para extrair os fenóis e ácidos carboxílicos. A fase orgânica remanescente foi adicionada uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,2 N para extrair os compostos básicos. O solvente da fase orgânica foi evaporado, e o resíduo redissolvido em ciclohexano. Com uma solução de metanol/água 4:1, foram extraídos os componentes polares neutros. A fase orgânica remanescente foi lavada com nitrometano para ex-

trair os HAP. Esta fração de HAP foi separada em duas frações A e B, em uma coluna de sílica com uma mistura benzeno/hexano 1:1.

Figura 6: Esquema de separação líquido-líquido utilizado por Schmeltz [27].



A fração A, eluída com 3 l de solvente, foi fracionada em uma coluna de alumina com eluição sequencial de solventes (ESS), sendo obtidas 17 frações que foram posteriormente analisadas e separadas por cromatografia gasosa (CG) com colunas preparativas (SE-30 sobre Chromosorb W). Foram identificados hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, indóis e carbazóis. A fração B, coletada após a eluição da fração A, foi separada em uma coluna de alumina, com uma mistura de éter de petróleo/benzeno 1:1, produzindo uma fração contendo quatro diferentes derivados do ácido cinâmico.

Em 1974, baseado no procedimento descrito por Schmeltz [27], Novotny et al. [28], isolaram, em poluentes aéreos, uma fração de HAP livre de compostos interferentes (ácidos, bases, etc.), que facilitou a análise e identificação dos produtos. Para o posterior fracionamento destes HAP por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), os autores utilizaram uma fase estacionária lipofílica (Sephadex LH-20), que possibilitou uma maior recuperação da amostra aplicada. As frações separadas nesta coluna foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução, com colunas capilares de vidro de 35 e 70 m de comprimento, recobertas com fases estacionárias de fenilmetilsilicone (SE-52). Alguns produtos foram identificados por comparação com compostos de referência. Estas análises mais sofisticadas mostraram que este tipo de misturas são muito mais complexas podendo conter centenas de produtos diferentes.

Em 1979, Schultz et al. [29], utilizaram este método de extração líquido-líquido para analisar frações de HAP e hidrocarbonetos alifáticos, provenientes de carvões liquefeitos pelo pro-

cesso SRC (carvão refinado por solventes). As frações de HAP e hidrocarbonetos alifáticos foram purificadas em colunas curtas de sílica para eliminar compostos interferentes de alto peso molecular. Após a purificação estas amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás e os produtos identificados em um espectrômetro de massa acoplado (sistema CG/EM), equipado com colunas capilares de vidro de 20 m x 0,25 mm d.i., recobertas com fenilmetilsilicone (SE-52). Foram identificados ca. 150 componentes aromáticos diferentes na fração de HAP.

Hertz et al. [30], analisaram óleos de xisto, utilizando vários métodos de separação. Com um procedimento de extração líquido-líquido (baseado no procedimento de Schmeltz [27]), o óleo foi separado em três frações (ácida, básica e neutra), sendo que a fração neutra sofreu uma posterior lavagem com dimetilformamida/água, para separar os hidrocarbonetos alifáticos dos HAP. A análise e determinação quantitativa dos componentes destas frações foi realizada por CG e CG/EM. Utilizando uma coluna de aminosilano (μ Bondapak-NH₂) e fases móveis de diclorometano e diclorometano/hexano, o óleo de xisto foi separado em seis frações diferentes, que foram posteriormente analisadas e identificadas por CG e CG/EM. As análises por CG foram realizadas utilizando-se colunas capilares de 30 m x 0,25 mm d.i., com diversos tipos de fases estacionárias (Carbowax 20 M, SE-52 e SP 1000) e utilizando padrões internos para a determinação das concentrações. Para as análises e identificações realizadas no sistema CG/EM foi utilizada também uma coluna recoberta com SE-30. Para as determinações quantitativas foi utilizado o método de padrões externos. Os va-

lôres obtidos por estes diferentes métodos de separação e análise são da mesma ordem de grandeza, com excessão das quantidades determinadas na extração líquido-líquido, onde verificou-se alguma perda.

Em 1981, Guenther et al. [31], analisaram fenóis de óleo de xisto obtidos pelo processo SRC, separando-os pelo método de extração ácido-base já descrito [27,28,29,30]. A fração fenólica foi identificada e quantitativamente analisada em um sistema CG/EM, com uma coluna capilar de 20 m x 0,30 mm d.i., recoberta com 20 % de Pluronic L 64, tendo sido identificados 14 tipos de fenóis, entre eles os picos de o-, m- e p-cresol, fenol e isômeros de di e trimetilfenóis). As concentrações foram determinadas utilizando-se o-clorofenol como referência interna e compostos-padrão para cálculo dos fatores de correção.

Ainda utilizando o esquema de fracionamento anterior [28], Novotny et al. [32], fizeram, em 1981, uma análise semi-quantitativa do óleo cru de carvão, utilizando um sistema CG/EM para a identificação dos componentes ácidos e fenólicos, previamente derivatizados para aumentar a sua volatilidade. Os autores utilizaram um sistema CG/EM com colunas capilares de 20 m x 0,25 mm d.i., recobertas com SE-52 (para as frações de HAP, fenóis e ácidos), OV-101 (para as frações de hidrocarbonetos alifáticos e compostos neutros) e UCON 50 - HB 2000 (para a fração de bases).

Em 1980, Connors et al. [33], estudaram a degradação térmica da lignina do processo kraft em tetralina, para interpretar as variações no rendimento de fenóis de baixo peso molecular no processo de hidrocraqueamento. Os fenóis foram extraídos da mistura

reacional diluída em acetona com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 10 %. O extrato alcalino foi neutralizado (pH 7) com ácido clorídrico. O sólido precipitado e a solução remanescente foram lavados com éter etílico, obtendo-se uma fração de fenóis solúveis. A solução remanescente foi acidificada até pH 3 e lavada com éter etílico para extrair os ácidos carboxílicos solúveis. Os fenóis solúveis em éter foram acetilados, dissolvidos em acetona e analisados por CG em uma coluna de 1,83 m x 1/8", com fase estacionária de K-20 (similar à Carbowax 20-M). Os espectros de massa dos compostos separados, caracterizaram os acetatos de fenol, p-cresol, catecol e 4-metil, 4-etil e 4-propilguaiaacol e os diacetatos de metil, etil e propilguaiaacol.

Scaringelli, Schultz e Goldstein [34], usaram uma coluna de 1,83 m x 1/8", com fase estacionária de óxido de 2,6-difenil-p-fenileno (Tenax GC), para separar compostos fenólicos obtidos na hidrogenação da lignina previamente isolada na hidrólise de madeira com ácido clorídrico superconcentrado, à temperatura ambiente. Os compostos fenólicos, extraídos da mistura reacional com clorofórmio e destilados sob vácuo, foram separados por CG. Comparando os tempos de retenção com compostos de referência, foram identificados os seguintes componentes: fenol, o-, m- e p-cresol, 4-etil e 4-propilfenol, 4-metil, 4-etil e 4-propilguaiaacol, 2,6-dimetoxifenol, 4-metil e 5-etilsiringol.

Schultz et al. [35], analisaram a fração fenólica extraída com solução de álcali, produzida na reação de hidrogenação catalítica da lignina de madeiras pré-hidrolisadas com ácido clorídrico superconcentrado. A fase aquosa foi lavada com éter etílico

para extrair os fenóis solúveis, que foram posteriormente destilados, acetilados e analisados por CG em uma coluna de 2,63 m x 1/8", com fase estacionária de fenilmetilsilicone (OV-17). Somente ca. 50 % dos produtos voláteis foram identificados.

Os trabalhos citados até aqui utilizam, em essência, o mesmo procedimento para o fracionamento e análise destas frações complexas. A extração líquido-líquido separa componentes de naturezas químicas diferentes pelas suas propriedades ácido-base e pelas suas solubilidades relativas nos diversos solventes utilizados. A cromatografia de adsorção separa os componentes, principalmente pelos seus diferentes grupos estruturais, permitindo uma separação mais eficiente, devido à sua seletividade.

3.2 Fracionamento Direto por Cromatografia Líquida

Em 1977, Farcasiu [36], descreveu a separação dos produtos de liquefação do carvão em diferentes classes químicas, utilizando eluição sequencial de solventes (ESS) em uma coluna de sílica gel. Os solventes utilizados assim como as classes de compostos separados são mostrados na Tabela 1.

Os fatores de retenção relativos (RR) das frações isoladas foram determinados e mostraram que os solventes escolhidos são realmente seletivos. Em um dado solvente as frações não migram, ou todos os seus componentes movem-se juntos, com alto RR. Cada fração tem um único solvente correspondente, com alto RR. Os componentes presentes nas frações de números 1 a 5 são solúveis em

Tabela 1: Solventes utilizados no fracionamento dos produtos de liquefação do carvão e respectivos tipos de componentes separados, em uma coluna de sílica gel [36].

SOLVENTE	COMPONENTES ELUIDOS
1. Hexano	Saturados
2. Hexano/15 % benzeno	Aromáticos
3. Clorofórmio	Aromáticos polares: heterociclos com S,O e N não básico
4. Clorofórmio/4 % éter etílico	Monofenóis
5. éter etílico/3 % etanol	Heterociclos com N básico
6. Metanol	Moléculas com vários grupos funcionais
7. Clorofórmio/3 % etanol	Polifenóis
8. THF/3 % etanol	Compostos com maior teor de O e maior basicidade do N
9. Piridina/3 % etanol	Compostos não-identificados (tipo pré-asfaltenos)

benzeno a quente e são normalmente chamados de asfaltenos. Nas frações subsequentes a quantidade de heteroátomos aumenta consideravelmente e aparecem, principalmente, polifenóis (fração 7) e compostos com crescente basicidade.

Schiller e Mathianson [37] fracionaram os sólidos e líquidos

obtidos na liquefação de carvões de baixo "rank" pelos processos "CO-Steam" e SRC, por CL, em uma coluna de alumina e ESS (hexano, tolueno, clorofórmio e THF/etanol), obtendo boa resolução. Os autores também utilizaram colunas de sílica gel e Florisil que apresentaram baixa resolução, com superposição de alguns picos. As frações obtidas foram analisadas em um sistema CG/EM. Nas frações analisadas foram identificados compostos aromáticos polinucleares, compostos heterocíclicos, carbazóis, fenóis e indanóis.

Dark et al. [38], separaram produtos de liquefação do carvão por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O óleo de antraceno foi separado em uma coluna de sílica (μ Porasil), com ESS (variando do hexano até o diclorometano). Nesta coluna os produtos foram separados em função do número de anéis aromáticos. As frações obtidas foram separadas por cromatografia em fase reversa em uma coluna empacotada com μ Bondapak C18 e usando um gradiente de polaridade pela variação da quantidade de metanol em água. Este método proporcionou uma análise rápida dos HAP, que foram posteriormente caracterizados em um sistema CG/MS.

Em 1978, Dark e McGough [39], analisaram duas amostras de asfaltos de pavimentação por CL. Os hidrocarbonetos foram analisados em uma coluna analítica empacotada com aminosilano (μ Bondapak-NH₂) e os asfaltenos em uma coluna preparativa, de sílica gel, segundo o procedimento descrito por Farcasiu [36]. A distribuição dos pesos moleculares de cada uma destas frações foi obtida por cromatografia de permeação em gel (CPG), permitindo avaliar o peso molecular médio dos produtos formados.

Burke, Winschel e Pochapsky [40] relataram o fracionamento de

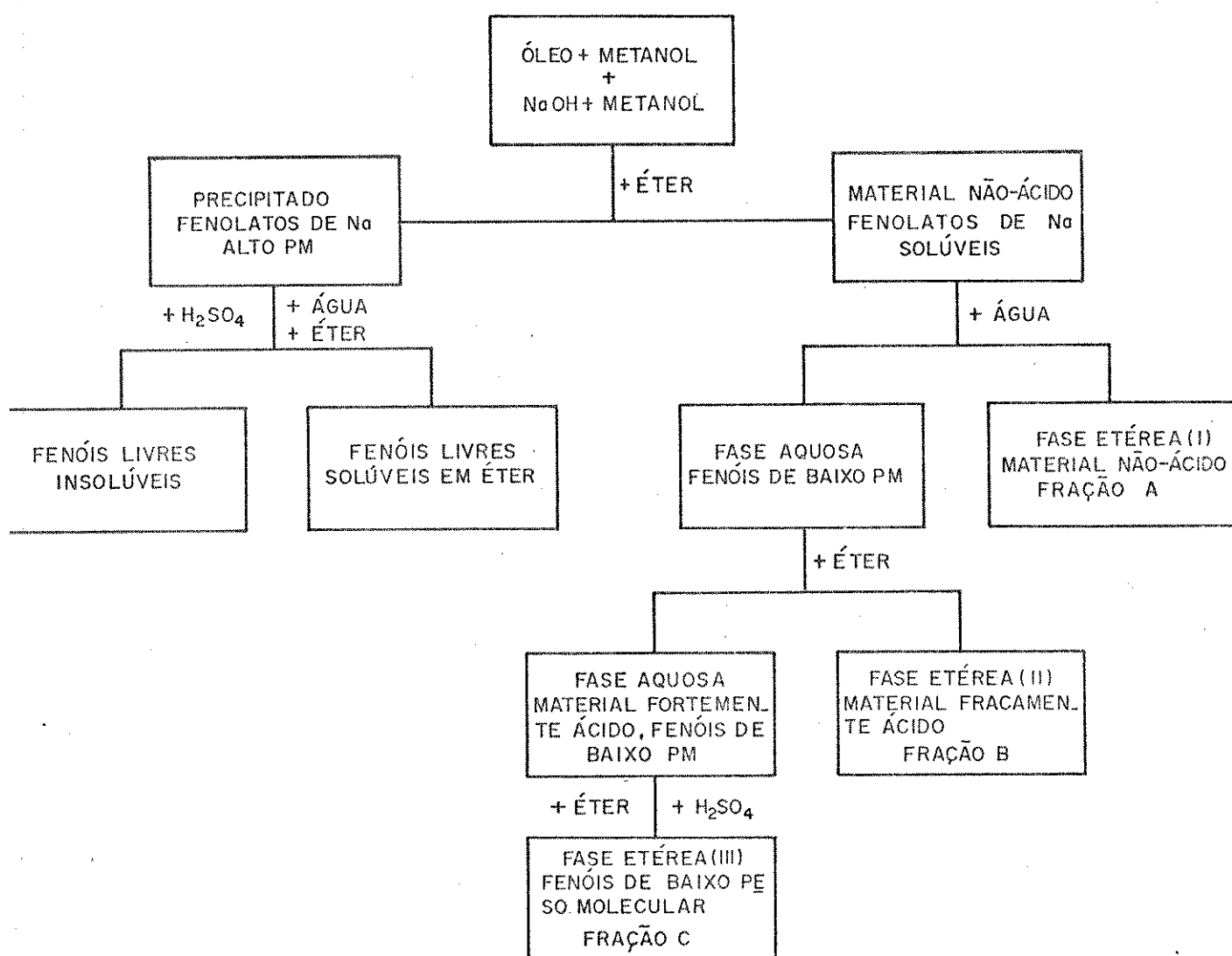
óleos provenientes dos processos SRC e "H-Coal" por CLAE, com fase estacionária de octadecilsilano (ODS) e um gradiente de polaridade de solventes, obtido com misturas de metanol/água (60 a 90 % de metanol), sendo a última fração (saturados) eluída com THF. As amostras obtidas nesta separação foram analisadas em um sistema CG/EM. Foi observado que, para o programa de eluição usado, existe uma forte correlação linear entre o tempo de retenção dos componentes e um "vetor estrutural", que consiste de dez parâmetros que descrevem a estrutura molecular do componente. Esta correlação permite estimar o tempo de retenção de um composto de interesse, a partir de dados obtidos para compostos pertencentes à mesma série homóloga.

Todos estes trabalhos são semelhantes e as mudanças introduzidas tem por finalidade adequar os métodos à amostra analisada. Davis et al. [41,42], fizeram uma combinação destes principais métodos (cromatografia líquida e gasosa, espectrometria de massa e extração líquido-líquido), para estudar processos de conversão de madeiras. Para fazer o balanço estequiométrico de dois processos de liquefação de madeiras, os autores elaboraram um procedimento simples para a análise dos produtos obtidos. Primeiramente, foi determinada a distribuição do peso molecular dos óleos brutos, por cromatografia de permeação em gel. O óleo bruto foi solubilizado em metanol, a solução formada foi a seguir completada com uma solução alcalina de metanol. Adicionando-se éter a esta solução, foram precipitados os fenolatos de alto peso molecular. A lavagem desta solução etérea com água, produz uma fração A, composta por fenolatos de baixo peso molecular. Outra lavagem da

fase aquosa com éter produz a fração B, contendo compostos fracamente ácidos. Após acidificação, a fase aquosa foi novamente lavada com éter produzindo a fração C de fenóis livres, como mostra a Figura 7. Este simples procedimento possibilita a separação do óleo em uma fração não-ácida e uma fração fenólica de diferentes pesos moleculares. Os componentes mais voláteis do óleo foram analisados em um sistema CG/EM com colunas capilares. Esta fração é composta por uma pequena quantidade de hidrocarbonetos (traços), cetonas cíclicas saturadas e insaturadas, fenóis e metoxifenóis alquilados. Os produtos da fase aquosa foram extraídos com éter, cloreto de metileno ou clorofórmio e analisados em um sistema CG/EM com colunas capilares. Uma grande parte dos compostos solúveis nesta fase são ácidos carboxílicos.

A análise do produto oleoso foi realizada por fracionamento em coluna utilizando a técnica de ESS, originalmente desenvolvida por Farcasiu [36], para produtos de liquefação do carvão. Devido à pouca quantidade de hidrocarbonetos presentes em óleos de biomassas, a primeira etapa de eluição foi realizada com uma polaridade

Figura 7: Esquema de separação dos fenóis de alto peso molecular [41]



um pouco maior. Nas etapas de eluição seguintes, foram usadas misturas de solventes um pouco mais polares e na última etapa foi utilizado ácido acético no lugar da piridina, por ser mais eficiente para remover da coluna os resíduos do óleo, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Solventes utilizados para o fracionamento de óleos da liquefação de madeiras e respectivas frações separadas.

SOLVENTES	COMPONENTES ELUIDOS
1,2. Hexano/15 % benzeno	Hidrocarbonetos aromáticos
3. Clorofórmio	Heterociclos com O
4. Clorofórmio/6 % éter etílico	Monofenóis
5. éter etílico/4 % etanol	Difenóis
6. Metanol	{ Polifenóis e heterociclos com crescente teor de heteroátomos (>10 %)
7. Clorofórmio/4 % etanol	
8. THF/4 % etanol	
9. Ácido acético glacial	

A análise das frações 1 e 2 (ca. 5 % do óleo) por CG/EM mostrou a presença de alguns derivados de alquilbenzenos, indanos substituídos (ou alquenilbenzenos), 2-metilnaftaleno, bifenil e um isômero de tetrametilfenantreno. Na fração 3 (ca. 15 %) foram encontrados anisol, uma variedade de cicloalcanonas, butirofenona

e alguns fenóis estéricamente impedidos (p.e. 2,4,6-trimetilfenol). Utilizando padrões foi verificado que anisol, guaiacol e eugenol também eluem nesta fração. Na fração 4 (ca. 40 %) eluíram os fenóis e foi observado que o fenol e o 5-indanol saem da coluna sem contaminação. As outras frações não foram analisadas por CG/EM, devido a sua baixa volatilidade.

OBJETIVOS

A principal deficiência da química aplicada ao desenvolvimento de tecnologia para o aproveitamento de fontes alternativas de combustíveis e insumos químicos, está na análise dos produtos obtidos pelos diversos processos de liquefação existentes. Esta análise é frequentemente difícil e trabalhosa, requerendo uma grande experiência do pesquisador e materiais de custo muito elevado. Entretanto, esta análise é imprescindível para que possam ser avaliados os diferentes processos e condições de conversão.

O objetivo deste trabalho é a separação e análise dos produtos obtidos na liquefação direta do bagaço de cana, pelo processo formiato/água/gás inerte (argônio). A separação dos óleos produzidos é realizada por destilação, extração líquido-líquido e cromatografia líquida. A análise dos produtos voláteis, utiliza modernas técnicas de cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massa de baixa energia e alta resolução. É testada a eficiência da extração líquido-líquido para estes óleos altamente oxigenados e são feitas algumas experiências de cromatografia líquida para determinar uma fase apropriada para a separação dos óleos.

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - APARELHAGEM UTILIZADA

1.1 - Reações de Conversão

As reações de conversão do bagaço de cana foram realizadas em uma autoclave de aço 316, com ca. 1000 ml de capacidade, feita para trabalhar sob pressões de até 30 MPa [43], com agitação mecânica externa com frequência de 1 Hz e aquecida por uma resistência elétrica de 2000 W. O controle da temperatura de reação foi realizado manualmente com uma chave do tipo "liga-desliga".

1.2 - Destilação a Vácuo

A destilação do óleo foi realizada em um sistema composto de um balão de fundo redondo de 50 ml, uma curva de 90° e um balão com saída lateral (Schlenck) de 50 ml, conectados por juntas 24/40. O sistema foi evacuado com uma bomba de vácuo de duplo estágio conectada à saída lateral do Schlenck. Para o aquecimento do balão foi utilizada uma placa de aquecimento com banho de óleo.

1.3 - Medidas Espectrométricas

Os espectros na região do infravermelho (IV), foram obtidos em um espectrofotômetro Jasco A-202, utilizando janelas e pas-

tilhas de KBr em concentrações de 1% do soluto.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMP), foram obtidos em espectrômetros Varian modelos T-60 e XL-100, em solução de clorofórmio-d e tetracloroetileno.

Os espectros na região do ultravioleta (UV), foram obtidos em um espectrofotômetro Bausch & Lomb, modelo Spectronic - 2000, com cubetas de quartzo de 10 mm de espessura.

1.4 - Cromatografia Gasosa

As análises cromatográficas com colunas empacotadas foram realizadas em um cromatógrafo Siemens modelo Sichromat I, equipado com detector de ionização de chama (DIC), sistema de injeção "On - column" e um registrador Siemens (Kompensograph).

As análises cromatográficas de alta resolução, com colunas capilares de sílica fundida, foram realizadas em um cromatógrafo CG - 37, equipado com DIC, divisor de fluxo para colunas capilares e um integrador modelo CG - 200.

As análises no sistema CG/EM foram realizadas em um cromatógrafo acoplado com um espectrômetro de massa KRATOS MS 50TC.

1.5 - Espectrometria de Massa - EM

Os espectros de massa (EM) foram obtidos em um espectrômetro de massa Kratos MS 50 TC.

* As análises no sistema CG/EM e EM foram realizadas pelo Prof.

Dr. Dieter Severin e pelo Dr. Philippe Cleon, na Universidade Técnica de Clausthal, RFA.

1.6 - Extrações Líquido - líquido

As extrações com solventes foram realizadas em funís de separação convencionais com torneiras de teflon e capacidade para 2000 ml, 1000 ml, 500 ml e 250 ml.

II.2 - MATERIAL

- O bagaço de cana utilizado foi cedido pela Fundação de Tecnologia Industrial (FTI), Lorena - SP.
- Sílica gel 60, 70 - 230 mesh, Merck.
- Formiato de Sódio PA, Carlo Erba.
- Sulfato de Sódio anidro PA, Merck.
- Os solventes comerciais utilizados foram purificados segundo os procedimentos encontrados na literatura [44]

II.3 - PROCEDIMENTOS

3.1 - Reações de Conversão do Bagaço de Cana

Foram realizadas seis reações de conversão, chamadas RAC-01, RAC-02, RAC-03, RAC-04, RAC-05 e RAC-06 (RAC= Reação André Co-trim), da maneira descrita abaixo.

Cerca de 100g de bagaço de cana, seco em estufa a 110°C por

2 horas, foram pesados e colocados dentro da autoclave previamente lavada e seca, com 250 ml de água destilada e ca. 3g de formiato de sódio [45]. A autoclave foi fechada e pressurizada a 7 MPa (exceto em RAC-03 e RAC-04) com argônio e aquecida sob agitação constante. A temperatura final de reação (Tabela 9) foi atingida após 25 min e mantida durante 15 min, quando o sistema de aquecimento foi desligado para que a autoclave resfriasse, ainda sob agitação, até a temperatura ambiente.

A mistura reacional foi transferida para um béquer de 1 l. A parede da autoclave foi lavada com 250 ml de clorofórmio utilizado para extrair o óleo aderido à parede, que foi adicionado à mistura reacional. Esta foi agitada durante ca. 30 min. Depois de transferida para um funil de separação de 1 l, a mistura foi deixada em repouso para separação das fases. A fase orgânica foi separada e foram adicionados mais 250 ml de clorofórmio à solução aquosa. Este procedimento foi repetido até que a fase orgânica não apresentasse mais coloração. As fases orgânicas foram combinadas e secas com sulfato de sódio anidro, filtradas e o solvente evaporado em um rotavapor. O extrato oleoso (óleo cru) foi deixado sob vácuo por ca. 2 h para a completa eliminação do solvente e posteriormente pesado no balão previamente tarado.

As cinzas e o bagaço não-convertido foram separados das fases aquosa e orgânica por filtração em um papel de filtro previamente tarado. Este sólido foi lavado com uma mistura etanol/clorofórmio 1:1, com uma solução de ácido clorídrico 0,2 N e, finalmente, com água destilada. O sólido foi seco em uma estufa a $110 \pm C$, durante 2 h, e pesado até apresentar massa constante.

A conversão do óleo em porcentagem foi calculada pela seguinte expressão:

$$C[\%] = \frac{(\text{massa bagaço}^* - \text{resíduo sólido})}{\text{massa bagaço}^*} \times 100$$

* seco e sem cinzas

O rendimento representa a porcentagem de carbono do material inicial encontrada no extrato (óleo cru) [25].

O rendimento é calculado pela equação:

$$R[\%] = \frac{\% \text{ de C no óleo cru}}{\% \text{ de C no bagaço de cana}} \times 100$$

3.2 - Destilação a Vácuo

O óleo cru obtido na reação de conversão foi destilado sob vácuo de aproximadamente 1 mmHg até a temperatura máxima de 120°C. Aproximadamente 30 g do óleo bruto foram pesadas em um balão de 50 ml, que foi posteriormente conectado a um Schlenck por meio de uma curva com ângulo de 90°. O balão foi imerso em um banho de óleo e o Schlenck em um banho de acetona/gelo seco. O sistema foi evacuado e, a seguir, o banho de óleo foi lentamente aquecido para evitar a formação de bolhas e a passagem de óleo para o outro lado do sistema, onde foram condensados os vapores. O sistema foi mantido na temperatura final até que não houvesse condensação de vapores na curva ou no Schlenck.

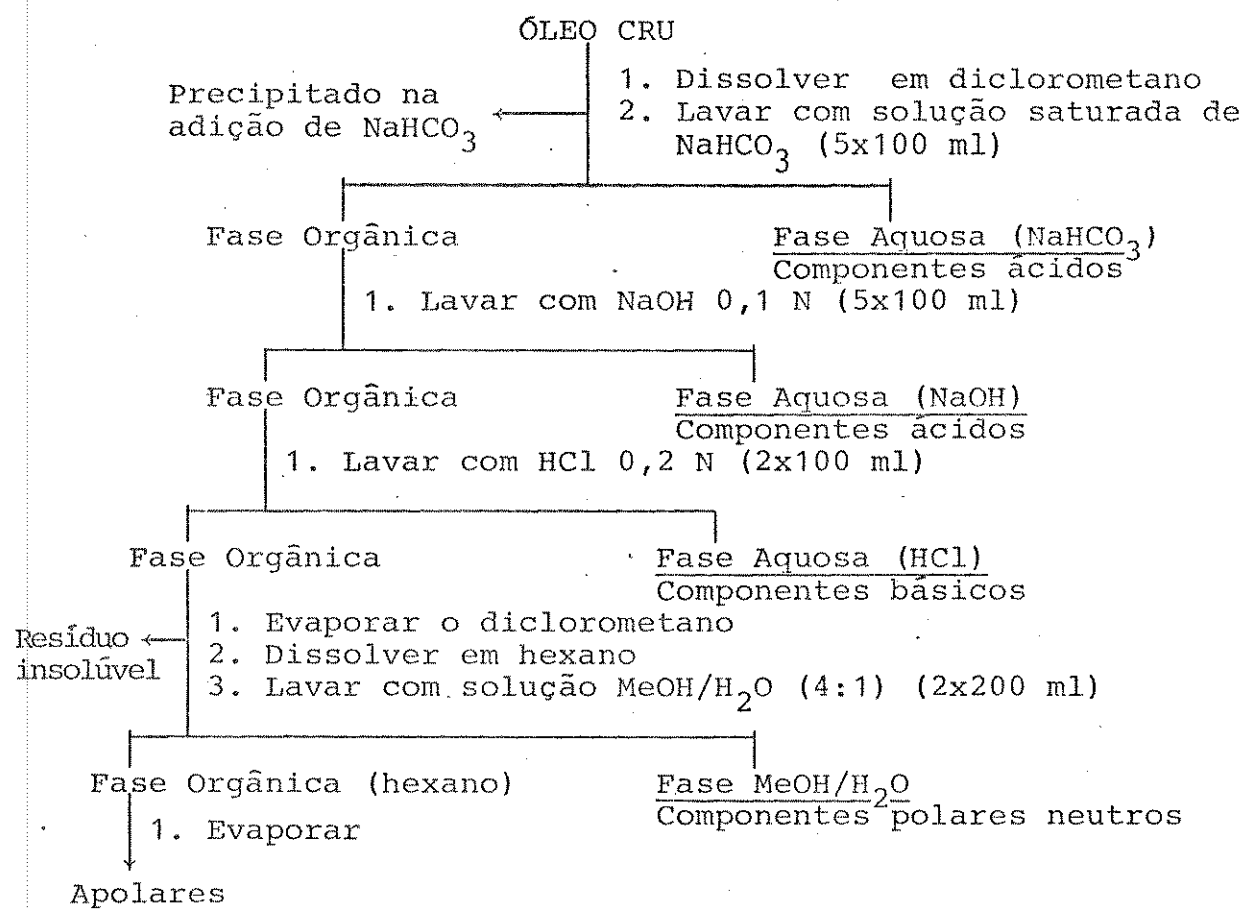
3.3 - Extração Líquido - líquido

O resíduo da destilação a vácuo foi separado em frações de componentes ácidos, básicos, polares neutros e apolares conforme o esquema de separação mostrado na Figura 8. Este esquema é, basicamente, o descrito por Novotny et al. [28], com algumas pequenas modificações. No experimento RAC-06 foi introduzida uma etapa de extração com uma solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio, antes da extração com hidróxido de sódio 0,1 N, para extrair os ácidos carboxílicos e verificar se haveria aumento no rendimento de compostos ácidos. Nos cinco primeiros experimentos (RAC-01 a 05) esta etapa não foi realizada.

3.3.1 - Extração dos Componentes Ácidos

Aproximadamente 15 g do óleo remanescente da destilação foram dissolvidos em 100 ml de diclorometano e transferidos para um funil de separação de 250 ml. Esta solução foi lavada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio, para extrair os ácidos carboxílicos, até a fase aquosa não apresentar coloração (5x100 ml). Estas fases aquosas foram combinadas e posteriormente lavadas com diclorometano (2x100 ml) e a fase orgânica remanescente com água destilada (2x100ml). As fases aquosas foram combinadas e guardadas para a recuperação dos compostos orgânicos. As fases orgânicas foram, também, combinadas e o diclorometano evaporado até um volume de ca. 100 ml, para a extração seguinte. A fase Orgânica remanescente foi lavada com uma solução aquosa de hidróxi-

Figura 8: Esquema de extração líquido-líquido



do de sódio 0,1 N (5x100 ml) até a fase aquosa não apresentar mais coloração, quando, então, foi lavada com água destilada pura (2x100 ml). As fases aquosas combinadas foram lavadas com diclorometano (2x100 ml). As fases aquosas foram combinadas e guardadas para a recuperação dos produtos orgânicos. O diclorometano da fase orgânica foi evaporado até um volume aproximado de 100 ml, para extração dos componentes básicos.

3.3.2 - Extração dos Componentes Básicos, Polares Neutros e Apolares

A fase orgânica anterior foi lavada com uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,2 N (2 x 100 ml) e depois com mais 100 ml de água destilada. As fases aquosas foram combinadas e lavadas com 100 ml de diclorometano. Esta fase orgânica foi posteriormente combinada à fase orgânica remanescente. As fases aquosas foram combinadas e separadas para posterior extração dos componentes básicos. O solvente da fase orgânica foi totalmente evaporado. O óleo residual foi sucessivamente lavado com porções de 50 ml de hexano em um balão, sob agitação magnética, até o hexano não apresentar coloração. Ao final, as soluções de hexano foram filtradas, o sólido residual seco em uma estufa a 110 °C, para posterior pesagem. A solução de hexano foi lavada com uma solução de metanol/água 4:1 (5x100 ml), para extrair os compostos polares neutros. As fases de metanol/água foram combinadas e lavadas com 100 ml de hexano, que foi combinado à fase orgânica inicial. A fase alcoólica foi separada para posterior extração dos componen-

tes polares neutros. O solvente da fase orgânica foi evaporado, deixando um resíduo de compostos apolares.

3.4 - Tratamento das Fases Aquosas

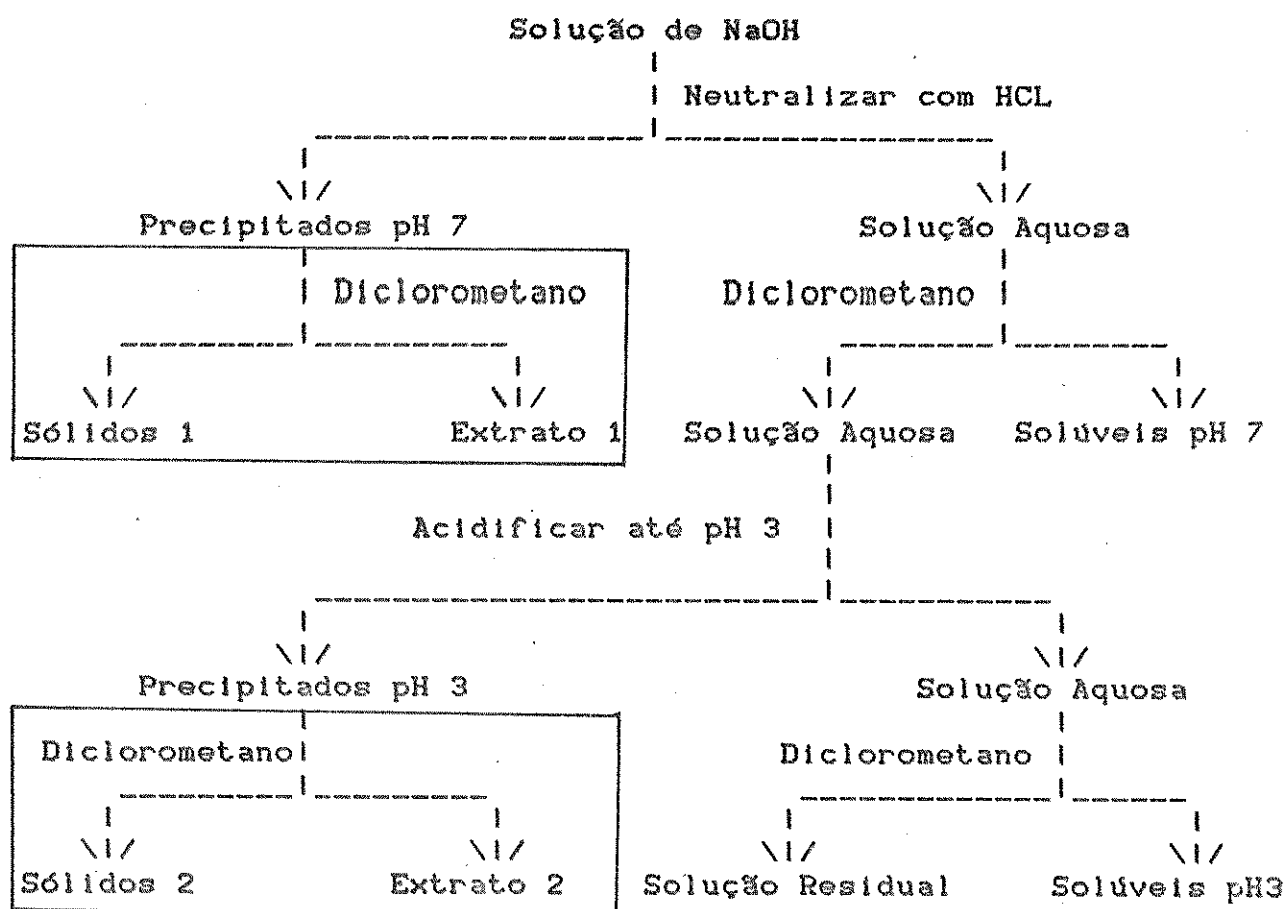
A recuperação dos componentes orgânicos extraídos nas fases aquosas foi realizada de diversas maneiras, sendo que a recuperação dos fenóis e ácidos, foi a que mais apresentou dificuldades e portanto, sofreu várias modificações durante o curso deste trabalho. O esquema de recuperação geral dos componentes ácidos é mostrado na Figura 9.

3.4.1 - Recuperação dos Componentes Ácidos

A fase aquosa de bicarbonato de sódio foi acidulada com ácido clorídrico até pH 3. Filtramos o sólido precipitado e lavamos com água destilada, secando-o posteriormente em uma estufa a $110\pm C$. A fase aquosa remanescente foi lavada com diclorometano em um funil de separação, para extrair os ácidos carboxílicos. As fases orgânicas isoladas foram secas com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado em um rotavapor. O óleo marrom viscoso obtido foi seco sob vácuo durante 2 h, para completa eliminação do solvente.

A fase aquosa foi evaporada e o resíduo seco para posterior pesagem. A fase aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N foi neutralizada (pH 7) com ácido clorídrico. O precipitado foi separado por filtração, lavado com água destilada e seco em uma estufa a $110\pm C$.

Figura 9: Esquema de tratamento da solução alcalina.



A solução aquosa foi lavada com diclorometano em um funil de separação para extrair os compostos solúveis. Esta fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o diclorometano evaporado em um rotavapor. O extrato fenólico obtido foi deixado sob vácuo durante ca. 2 h para completa eliminação do solvente.

3.4.2 - Recuperação dos Componentes Básicos

A solução ácida contendo os componentes básicos foi neutralizada (pH 7) com hidróxido de sódio e lavada com diclorometano em um funil de separação. A fase aquosa foi evaporada e o resíduo seco na estufa a 110 °C. Evaporamos o diclorometano da fase orgânica em um rotavapor e posteriormente eliminamos traços do solvente em uma linha de vácuo durante 2 h. Obtivemos uma pasta viscosa de cor marrom claro.

3.4.3 - Recuperação dos Componentes Polares Neutros

A solução de metanol/água foi tratada da seguinte maneira: destilamos o metanol desta solução em um rotavapor. A emulsão remanescente de água e óleo foi lavada com diclorometano (2x100 ml) em um funil de separação, fornecendo uma fase orgânica de cor amarela que foi separada da fase aquosa, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado em um rotavapor. Os traços de solvente foram eliminados em uma linha de vácuo durante 2 h. Obtivemos um óleo viscoso amarelo escuro. A fase aquosa foi evaporada, o resíduo seco em estufa a 110°C.

3.4.4 - Recuperação dos Componentes Ácidos em RAC-05

A fase aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N foi neutralizada (pH 7) com ácido clorídrico (Figura 9). O precipitado foi separado por filtração, lavado com água destilada e seco em uma estufa a 110°C. A solução aquosa foi lavada com diclorometano em um funil de separação para extrair os compostos solúveis. Abaixamos o pH da solução aquosa remanescente até pH 3, obtendo desta forma um precipitado de ácidos carboxílicos. Este precipitado foi tratado de maneira análoga e a solução aquosa (pH 3) foi lavada com diclorometano, para extrair os ácidos solúveis. Após a separação, as fases orgânicas obtidas em pHs 7 e 3 foram secas com sulfato de sódio anidro, filtradas e o solvente evaporado em um rotavapor. Os extratos foram deixados sob vácuo durante ca. 2 h para completa eliminação do solvente.

3.4.5 - Extração dos Componentes Ácidos em RAC-03 e 04

Neste procedimento os precipitados (pH 3 e pH 7), foram também lavados com diclorometano para obtermos os fenóis (extrato 1) e ácidos carboxílicos (extrato 2) solúveis no solvente orgânico [35]. O esquema deste procedimento também é mostrado na Figura 9 (parte destacada).

3.4.6 - Recuperação dos Componentes Ácidos em RAC-01 e 02

A fase aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N foi neutralizada (pH 7) com ácido clorídrico. O precipitado foi separado por filtração, lavado com água destilada e seco em estufa a 110°C. A solução aquosa foi lavada com diclorometano em um funil de separação para extrair os compostos fenólicos solúveis. Após a separação das fases, a solução de diclorometano foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado em um rotavapor. O extrato foi deixado sob vácuo durante ca. 2 h para completa eliminação do solvente e o precipitado foi seco em uma estufa a 110°C para posterior pesagem.

3.5 - Reações de Metilação [46]

Uma amostra de componentes ácidos, ca. 3 g, precipitados em pH 3 (RAC-04), foi dissolvida em 50 ml de uma solução 0,1 N de NaOH em um balão de três bocas de 100 ml equipado com condensador de refluxo e dois funis de separação. Com um funil de adição, introduzimos lentamente 10 ml de dimetilsulfato no balão, tomando o cuidado de manter o pH da solução permanentemente alcalino, adicionando, gota a gota, uma solução aquosa de NaOH 2 N. Após completada a adição do dimetilsulfato, esta mistura permaneceu em refluxo por 2 h. Depois de refriada à temperatura ambiente os produtos foram extraídos com diclorometano (2x100 ml). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada, o solvente evaporado em um rotavapor. Obtivemos uma pasta viscosa de cor

marrom, que foi deixada sob vácuo durante 2 h para eliminar completamente o diclorometano.

3.6 - Cromatografia Líquida

3.6.1 - Colunas empacotadas com Sílica Gel Neutra

- Eluição do óleo cru com clorofórmio

Uma coluna de vidro de 65 cm de comprimento por 2,7 cm de diâmetro foi empacotada com uma suspensão de hexano e 50 g de sílica gel neutra ativada durante 4 h a 150°C. A coluna foi empacotada passando-se o solvente sob pressão pela coluna e batendo um pedaço de borracha na lateral da coluna. No topo da coluna foi aplicado ca. 1 g de óleo cru solubilizado em um volume mínimo de clorofórmio. A coluna ficou em repouso por um dia e foi eluída a seguir, com clorofórmio puro. Foram coletadas 100 frações de 10 ml cada.

- Eluição do óleo cru com ESS

Uma coluna de vidro com 50 cm de comprimento e 1,6 cm de diâmetro interno, foi empacotada com uma suspensão de hexano e 30 g de sílica gel neutra e ativada durante 4 h a 150°C. Aproximadamente 3 g de óleo cru foi aplicado no topo da coluna e eluído com gradiente de polaridade de solventes (ESS), conforme o procedimento abaixo:

A amostra de óleo cru foi solubilizada em uma quantidade mínima de diclorometano e ca. 0,2 g de sílica gel para produzir uma

suspensão homogênea de sílica, óleo e solvente. O solvente foi evaporado até sobrar um pó fino com óleo adsorvido sobre a sílica. Este pó foi aplicado sobre a coluna previamente compactada com uma quantidade de solvente suficiente para cobrir a amostra. A amostra foi eluída com um fluxo de aproximadamente 80 gotas por min, e as frações coletadas a cada 100 ml. A sequência de solventes utilizada foi a seguinte: hexano (0,5 l), hexano/10 % clorofórmio (1,7 l), hexano/50 % clorofórmio (1,1l), hexano/70 % clorofórmio (0,7 l), clorofórmio (1,7 l), clorofórmio/10 % éter etílico(1,6 l) e éter etílico (1,7 l).

- Eluição dos Compostos Metilados

Uma coluna de vidro com 40 cm de comprimento por 1,9 cm de diâmetro interno foi empacotada com uma suspensão de hexano e 5 g de sílica gel neutra ativada durante 4 h a 150°C, compactada da maneira já descrita. Aproximadamente 0,1 g de uma amostra de fenóis metilados (item 3.5) foi aplicada no topo da coluna conforme o procedimento descrito para o óleo cru e eluída com a seguinte sequência de solventes: hexano (650 ml), hexano/5 % clorofórmio (175 ml), hexano/10 % clorofórmio (390 ml) e clorofórmio puro (370 ml). O fluxo foi mantido a aproximadamente 80 gotas por min e as frações coletadas a cada 40 ml.

3.6.2 - Coluna Empacotada com Pó de Vidro

Cerca de 1 Kg de vidro Pyrex foi moído em um moinho de bolas e peneirado para separar uma fração de granulação entre 60 e 90

mesh. Este vidro foi lavado com metanol e com água destilada, sendo posteriormente seco, durante 4 h, em uma estufa a 150 °C. Uma coluna de vidro de 40 cm de comprimento por 2,7 cm de diâmetro foi empacotada com uma suspensão de hexano e ca. 50 g deste vidro moído e compactada da maneira já descrita. No topo da coluna foi aplicada ca. 1,2 g do extrato de fenóis, obtido em RAC-04, adsorvido em 0,2 g de sílica gel, conforme o procedimento descrito anteriormente e eluída com a seguinte sequência de solventes: hexano (250 ml), hexano/50 % clorofórmio (800 ml), clorofórmio (600 ml), clorofórmio/30 % éter etílico (500 ml), éter etílico/40 % clorofórmio (200 ml), éter etílico (100 ml) e éter etílico/5% etanol (200 ml).

3.6.3. Coluna empacotada com carvão vegetal

Aproximadamente 1 Kg de carvão vegetal foi moído e peneirado, sendo separada uma fração com granulação entre 60 - 90 mesh. Este pó foi exaustivamente lavado com metanol para eliminar as impurezas extratíveis e seco em estufa a 110 °C. Antes de empacotar a coluna, 5 g deste carvão foi deixado imerso em 50 ml de metanol puro, sob agitação durante ca. 8 h, para um completo inchamento das partículas. Depois deste tempo o carvão ficou em repouso para decantar as partículas pesadas, e as partículas finas sobrenadantes foram retiradas. Uma coluna de vidro com 40 cm de comprimento por 1,9 cm de diâmetro foi empacotada com uma suspensão de carvão e metanol. Posteriormente o metanol foi trocado por uma solução de metanol/água (40 % de água). No topo da coluna foi

aplicada uma solução de 0.1 g de uma amostra de ácido salicílico e p-cresol em 2 ml de metanol. A amostra foi eluída com a mistura metanol/água (40%) com um fluxo de aproximadamente 0,5 ml/min. Frações foram coletadas a cada 5 ml. O experimento foi monitorado com o auxílio de um espectrofotômetro de ultravioleta, no qual foram lidas as absorbâncias de cada fração em 220 e 280 nm. Este mesmo experimento foi repetido utilizando uma solução de 90 % etanol/ácido acético 1%.

3.7 - Cromatografia Gasosa

3.7.1 - Análise Cromatográfica com Colunas Empacotadas

Os componentes voláteis obtidos na destilação a vácuo (RAC-05) foram diluídos em diclorometano (PA Merck) na proporção de 1:10. Aproximadamente 0,5 μ l desta solução foi injetado no cromatógrafo. As colunas utilizadas estão listadas na Tabela 5 e as condições de operação na Tabela 3.

Tabela 3: Condições de operação com colunas empacotadas.

Fluxo do gás de arraste (N_2) = 25,8 ml/min

Fluxo de ar no detector = 409 ml/min

Fluxo de hidrogênio no detector = 32 ml/min

Temperatura do detector = 250 $\pm$ C

Temperatura do injetor = 200 $\pm$ C

Atenuação = 256

3.7.2 - Análise Cromatográfica com Colunas Capilares

Aproximadamente 0,5 μ l de uma solução dos destilados RAC-05 e RAC-06 em diclorometano (1:10), foi injetado no cromatógrafo a gás. As colunas utilizadas estão listadas na Tabela 5, e as condições de análise neste cromatógrafo encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: Condições de operação com colunas capilares.

Fluxo de hidrogênio (gás de arraste) na coluna = 1,0 ml/min

Fluxo de nitrogênio na purga do septo = 30 ml/min

Razão de divisão = 1:100

Fluxo de nitrogênio no detector = 30 ml/min

Fluxo de hidrogênio no detector = 30 ml/min

Fluxo de ar no detector = 300 ml/min

Temperatura do detector = 290 $\pm$ C

Temperatura do injetor = 270 $\pm$ C

Tabela 5: Colunas cromatográficas utilizadas

MATERIAL	SUPORTE	DIMENSÕES	FASE ESTACIONÁRIA
Aço	PORAPAQ W	3,3 m x 1/8'	SP - 2330
Aço	PORAPAQ W	1,5 m x 1/8'	SE -30
Aço	PORAPAQ W	1,5 m x 1/8'	Carbowax 20 M
Sílica	Sílica	50 mm x 0,20 mm	Carbowax 20 m
Sílica	Sílica	25 mm x 0,20 mm	OV - 101

3.8 Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa

Nesta análise foi injetado 1,0 µl das amostras puras dos destilados RAC-05 e RAC-06 no cromatógrafo do sistema CG/EM, que utiliza Hélio como gás de arraste. As condições de operação deste sistema podem ser encontradas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições de operação no sistema CG/EM.

Fluxo de He (gás de arraste) = 0,8 ml/min

Razão de divisão = 1:50

Temperatura do injetor = 150 °C

Temperatura da fonte = 150 °C (no espectrômetro de massa)

Voltagem = 70 eV

Velocidade de varredura = 1 s/10 uma

Resolução = 2000

Coluna capilar = SE-30 de 25 m x 0,30 mm

3.9 Espectrometria de Massa de Baixa Energia

3.9.1 - Espectros de Massa de Baixa Resolução

Os espectros de baixa resolução dos destilados RAC-05 e RAC-06 foram obtidos com as condições especificadas na Tabela 7.

3.9.2 - Espectros de Massa de Alta Resolução

Os espectros dos destilados RAC-05 e RAC-06 foram obtidos com uma mistura padrão de compostos de referência para determinar quantitativamente a concentração dos componentes do destilado. As condições de análise estão especificadas na Tabela 8.

Tabela 7: Condições de operação para obtenção do espectro de massa de baixa resolução.

Temperatura da fonte = 150 °C

Voltagem = 10 - 12 eV

Resolução = 2000

Velocidade de varredura = 3 s/10 uma

Tabela 8: Condições de operação para obtenção do espectro de massa de alta resolução.

Temperatura da fonte = 150 °C

Voltagem = 10 -12 eV

Resolução = 10.000

Velocidade de varredura = 10 s / 10 uma

3.9.3 - Estimativa das concentrações

As concentrações dos componentes i presentes na mistura, foram calculadas pela intensidade absoluta dos respectivos íons moleculares, divididas pela intensidade total normalizada, segundo a equação abaixo.

$$\% C_i = \frac{I_i}{\sum I_i} \times 100$$

II.4 Microanálise

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas pela Rhodia S.A.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Já no primeiro experimento realizado (RAC-01) foi possível verificar que a quantidade de componentes ácidos formados era muito elevada. Isto era esperado, pois sabe-se que a conversão de materiais lignocelulósicos produz principalmente compostos de natureza ácida como fenóis, polifenóis e ácidos carboxílicos, que são extraídos com clorofórmio.

A Tabela 9 mostra o rendimento, a conversão das reações e a porcentagem de componentes destilados e extraídos. Pode-se ver que a quantidade de componentes ácidos presentes no óleo é elevada, tendo sido obtida uma fração de compostos ácidos com até 32% do óleo bruto.

É interessante notar que a diferença na quantidade de componentes ácidos entre, RAC-01/RAC-02 e os demais, foi devida ao abaixamento do pH da solução até 3 na recuperação dos componentes ácidos. Isto significa que a diferença de 5% é devida aos ácidos carboxílicos que permaneceram em solução. A partir de RAC-03 o rendimento desta fração é maior que 20%, atingindo 32% em RAC-06, que é considerado o melhor experimento.

O fato deste rendimento aumentar progressivamente também é consequência do aumento do número de etapas de extração, pois os compostos ácidos apresentam boa solubilidade em diclorometano, necessitando, assim, mais etapas de equilíbrio com a solução al-

Tabela 9. Rendimentos obtidos nos experimentos de liquefação do bagaço de cana e porcentagem de extração: 100 g de bagaço de cana, 250 ml de água destilada e 3 g de formiato de sódio, em atmosfera inerte de argônio.

Tempo de reação 15 min.

EXPERIMENTO	RAC-01	RAC-02	RAC-03	RAC-04	RAC-05	RAC-06
T(°C)/Ar(MPa)	240/7	240/7	280/3,5	280/2	266/7	266/7
Conversão[%]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	96	98
Rendimento[%]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	60	57
FRAÇÕES [%] ^a						
Destilados	---	25,2	17,5	19,2	25,3	17,3
Comp. Ácidos	15,1	15,4	21,9	22,0	22,8	31,9
Comp. Básicos	2,5	0,4	2,5	0,6	0,3	0,6
Comp. Pol. Neutros	5,1	1,9	4,1	2,3	0,5	5,0
Comp. Apolares	10,9	2,0	2,3	1,8	1,9	6,3
TOTAL	33,6	44,9	48,3	45,9	50,8	61,1

n.d. = não determinado

a = em relação ao óleo cru.

calina. Por outro lado, não foi possível aumentar demais o número de extrações, pois há a formação de uma emulsão estável durante cerca de uma semana. Como o abaixamento do pH da solução não é possível, a melhor maneira encontrada para acelerar o processo de separação das fases foi o abaixamento de temperatura, colocando o funil de separação em um "freezer". Este tratamento possibilita uma separação rápida. Este problema também pode ser diminuído utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio em metanol, que apresenta menor tensão superficial. A utilização de metanol também possibilitaria a recuperação dos componentes extraídos por um processo semelhante ao descrito por Davis et al.[41].

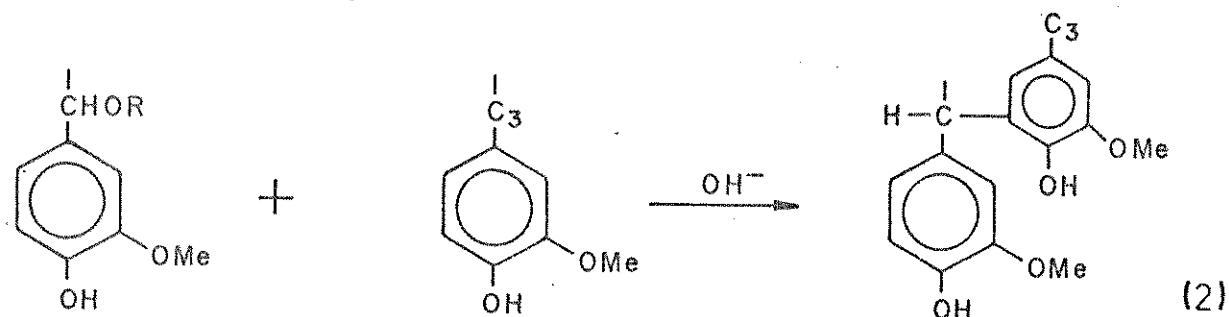
A extração dos componentes básicos com solução aquosa de ácido clorídrico 0,2 N apresentou poucas dificuldades, pois a emulsão formada é menos estável, permitindo a separação das fases em poucas horas. Esta separação também é facilitada pela pequena quantidade de componentes básicos no óleo (Tabela 9) o que pode ser explicado pelo baixo teor de N (0,3%) presente no bagaço de cana [45] e mesmo no óleo cru (0,3%) (Tabelas 11 e 12). Curiosamente, este rendimento é de 2,5% em RAC-01 e RAC-03 sem haver, contudo, qualquer explicação razoável para este valor.

Depois de evaporado o diclorometano da fase residual, obtivemos uma pasta marrom altamente viscosa. Esta pasta foi repetidamente lavada com hexano para extrair os componentes apolares e polares neutros. Na Tabela 9, podemos ver que o rendimento destas frações tem um valor diferente em cada um dos experimentos realizados. Entretanto, a soma da porcentagem dos componentes polares neutros, apolares e dos destilados é aproximadamente constante em

todos os experimentos (ca.29%), indicando que os componentes solubilizados em hexano são produtos de peso molecular e volatilidade relativamente baixos, que não foram destilados, aumentando, assim, o rendimento das frações de compostos polares neutros e apolares.

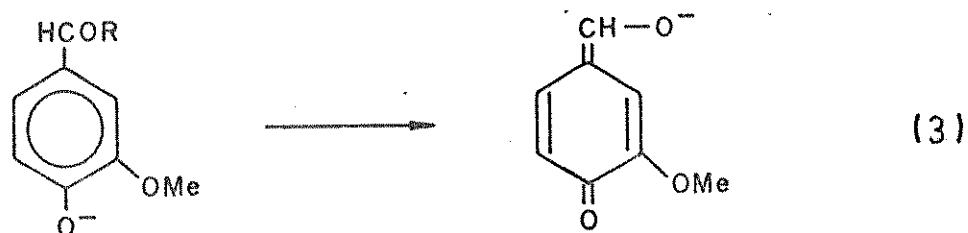
Existe ainda a possibilidade de produtos de baixo peso molecular, com teor elevado de oxigênio, sofrerem reações de oligomerização durante a extração alcalina. Esta explicação é baseada no fato de que esta mistura contém um grande número de grupos cromóforos como, carbonilas e duplas ligações conjugadas, que absorvem luz e formam radicais livres dando início a um processo de polimerização radicalar [47].

Por outro lado, os derivados aromáticos formados na hidrogenólise são particularmente susceptíveis às reações de adição eletrofílica em meio alcalino, e no caso de derivados guaiacílicos, a posição 5 do anel aromático é a mais favorecida devido à presença dos grupos 4-hidroxil e 3-metoxil, que aumentam a densidade eletrônica no carbono 5 [48]. A reação abaixo é um exemplo deste tipo de reação (Equação 2),



com $\text{R}=\text{H}$, Ar , alquila, etc., onde a etapa determinante para a formação dos produtos é a formação do intermediário quinometino (Equação 3) altamente favorecido em meio alcalino devido à abstra-

ção do próton do grupo 4-hidroxil [48].



Estes tipos de reações (Equações 2 e 3) são perfeitamente possíveis para uma grande variedade de produtos formados na hidrogenólise do bagaço de cana e outros materiais lignocelulósicos, mas não temos indicação da proporção em que estas reações ocorrem durante o processo de extração.

Os compostos não extraídos, aproximadamente 50%, que em RAC-06 foram reduzidos para 39% devido à melhor eficiência de extração dos compostos ácidos, são produtos insolúveis em hexano (9,3%), produtos precipitados na extração com a solução saturada de bicarbonato de sódio (21,9%) e produtos que permaneceram solubilizados nas soluções aquosas. O resíduo insolúvel em hexano é um pó castanho claro semelhante ao precipitado fenólico, obtido na recuperação dos componentes ácidos em pH 7.

III.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES SEPARADAS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

2.1 - Espectros de Infravermelho

Os espectros de infravermelho das frações obtidas são em geral bastante semelhantes; a posição das principais bandas tem pouca variação, sendo as maiores mudanças observadas nas suas intensidades. Na Tabela 10 estão relacionadas as posições das principais bandas e as respectivas atribuições, segundo dados encontrados na literatura [49,50,51].

Visto que os espectros das mesmas frações, obtidos em diferentes experimentos, são muito semelhantes, analisaremos somente os espectros obtidos no experimento RAC-06.

2.1.1 - Componentes Ácidos

O espectro de IV dos componentes fenólicos precipitados em pH 7 (Figura 10a) mostra uma banda forte e arredondada em 3.450 cm^{-1} característica de estiramentos de grupos hidroxílicos. Em 2.950 cm^{-1} aparece uma banda fraca relativa ao estiramento C-H de grupos alquílicos. Na região de 1.700 a 1.600 cm^{-1} aparecem duas bandas muito intensas, relativas ao estiramento de ligações C=O, havendo também uma pequena contribuição de estiramentos C=C em 1.600 cm^{-1} . A forma alargada desta banda é atribuída a deformações assimétricas do ânion carboxilato [52] e também a estiramentos de dicetonas parcialmente enolisadas [50]. As vibrações em

Tabela 10. Atribuição Geral das Bandas de Absorção na Região do IV.

Posição (cm^{-1})	Atribuição
3.450	Estiramento O-H
2.940	Estiramento C-H em grupos metila, metilênicos e aromáticos
2.805	
1.700	Estiramento C=O de cetonas e ácidos carboxílicos
1.600	Estiramentos de carboxilatos e C=C aromáticos
1.510	Vibrações em compostos aromáticos homolíticos
1.460	Deformação assimétrica do grupo -CH e de carboxilatos
1.420	Deformação simétrica C-H e vibrações do esqueleto aromático
1.360	Deformação -CH
1.260	Estiramentos C-O-R em ésteres ou éteres
1.210	idem
1.110	Estiramentos C-OH em álcoois e C-O-R em éteres alifáticos e deformação C-H aromático no plano
1.070	Deformação C-O em álcoois secundários
1.030	Deformação C-H aromático no plano, deformação C-OH em álcoois primários
820	Deformação C-H- aromáticos
750	Estiramento C-Cl ou C-H em aromáticos

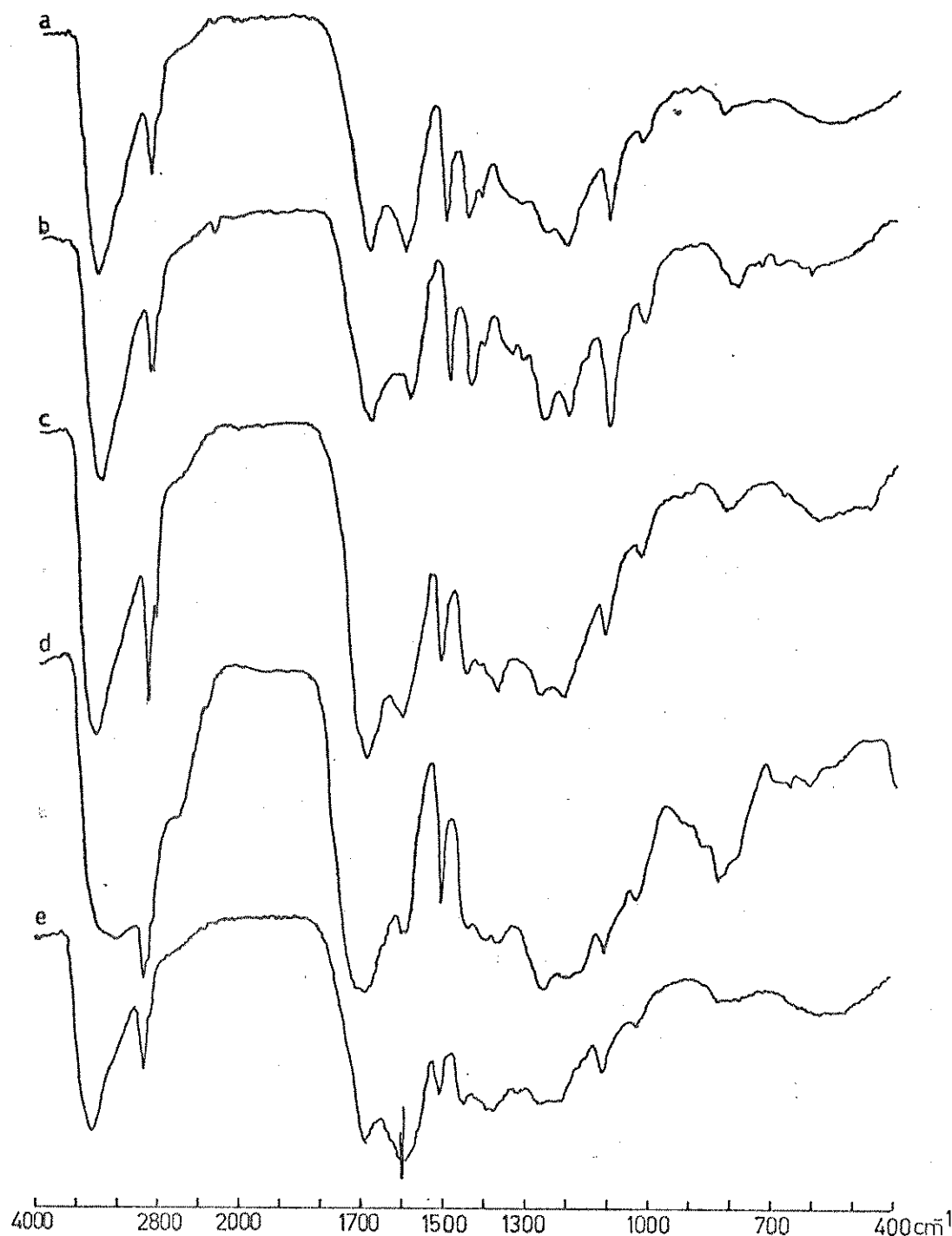


Figura 10: Espectro de infravermelho das frações obtidas na extração líquido-líquido : a -componentes ácidos precipitados em pH 7; b -componentes solúveis em pH 7; c -componentes básicos precipitados em pH 3; d -componentes solúveis em pH 3; e -sólido precipitado na adição de bicarbonato de sódio (RAC-06).

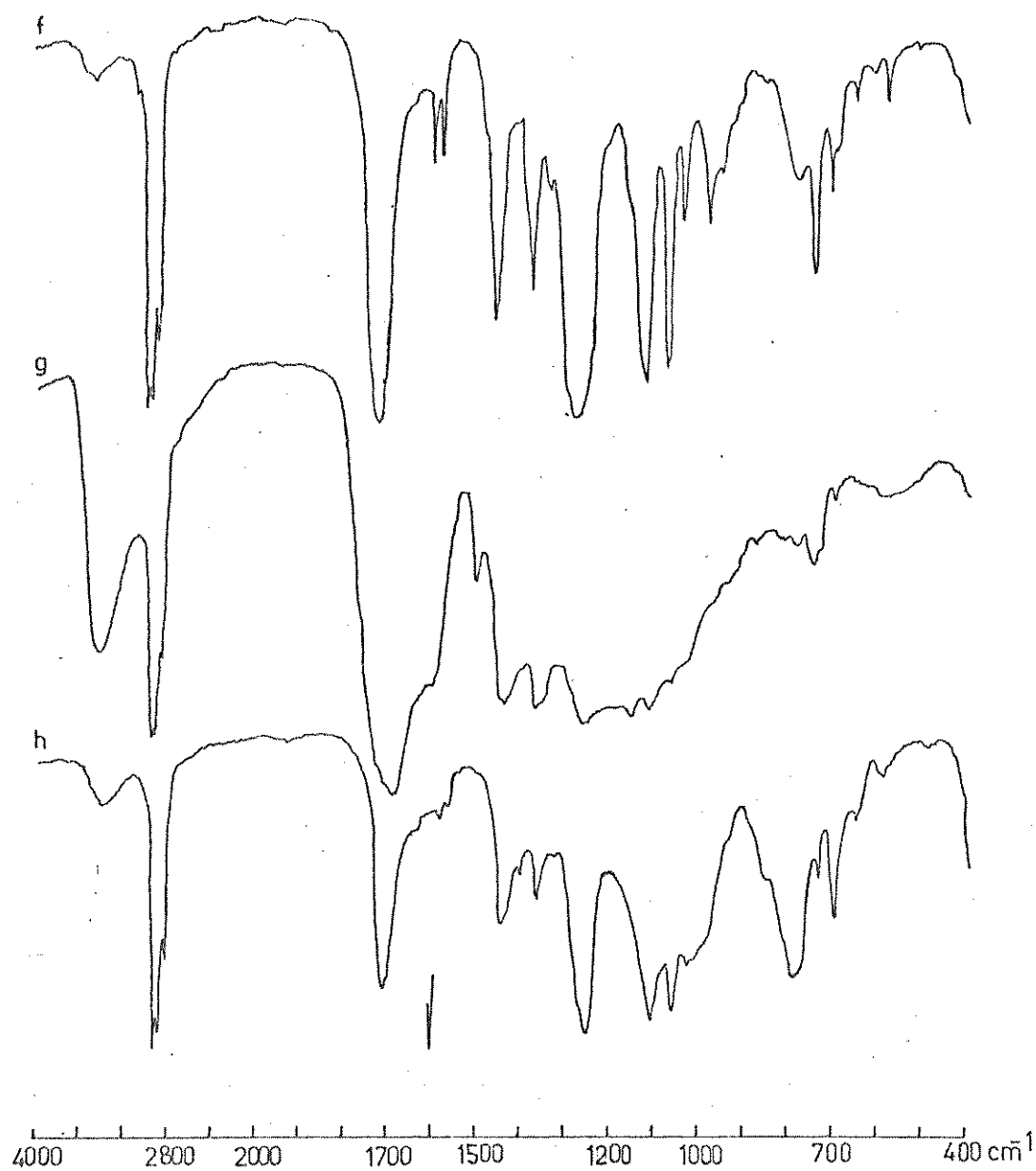


Figura 10 (cont.): f-Componentes Básicos.
g-Componentes Polares Neutros.
h-Componentes Solúveis em Hexano.

estruturas aromáticas aparecem em 1.510 e em 1.420 cm^{-1} . Em 1.455 cm^{-1} aparece a banda de deformação fora do plano de grupos metila e metoxila [52], características de compostos gualacílicos e siringílicos. A resolução das bandas na região de 1.400 a 1.000 cm^{-1} é muito baixa, sendo possível apenas perceber ombros. Nesta região estão presentes as bandas de estiramento C-O em álcoois e éteres e C-C alifático, destacando-se as bandas em 1.210 , 1.100 e 1.030 cm^{-1} pela sua intensidade. A banda relativa à deformação de grupos aromáticos na região de 820 cm^{-1} é bastante fraca e isto é também atribuído à baixa resolução do espectro.

O espectro de IV da fração fenólica solúvel em diclorometano (Figura 10b) mostra uma diminuição na intensidade relativa da banda em 1.600 cm^{-1} , que é devida a estiramentos C=C e C=O em carboxilatos. Esta diminuição mostra uma menor quantidade de carboxilatos que está em concordância com a menor solubilidade destes no solvente orgânico.

Por outro lado, o aumento da intensidade das bandas em 1.260 e 1.210 cm^{-1} é causado por um aumento na quantidade de grupos metoxílicos, devido a uma maior contribuição de grupos siringílicos, como foi mostrado em compostos modelo [49].

O espectro da fração dos ácidos precipitados em pH 3 (Figura 10c) apresenta uma banda forte em 3.450 cm^{-1} atribuída ao estiramento OH. A banda de estiramento dos grupos C=O na região de 1.700 é a mais intensa do espectro. A banda em 1.600 cm^{-1} é mais fraca que no espectro "a". Em 1.520 cm^{-1} aparece a banda de vibração C=C em anéis aromáticos com aproximadamente a mesma intensidade que as bandas de deformação axial C-H em grupos metila e

metileno em 1.455 e 1.380 cm^{-1} , respectivamente. A banda em 1.380 cm^{-1} também pode ser atribuída ao íon formiato, utilizado como catalisador na reação de conversão. As bandas de estiramento assimétrico =C-O-R e -C-OR em 1.280 a 1.220 cm^{-1} são fortes, mas a última é ligeiramente mais intensa. Em 1.110 e 1.030 cm^{-1} aparecem as bandas de deformação simétrica -C-O-R- e -C-O- em éteres e também em álcoois secundários e primários. Em 800 cm^{-1} está a banda fraca de estiramento C-H em anéis aromáticos.

O espectro de fração dos ácidos solúveis em diclorometano (Figura 10d) apresenta as mesmas bandas que o espectro do precipitado, mas com algumas bandas de intensidade diferente. Neste espectro a banda em 3.450 cm^{-1} mostra-se mais alargada e contudo menos intensa que a banda de estiramento C-H que aparece um pouco deslocada em 2.970 cm^{-1} . Nesta região aparece uma banda arredondada de 2.400 e 2.800 cm^{-1} , característica de ácidos carboxílicos, sobrepondo-se à banda de hidrocarbonetos. Esta banda é muito intensificada neste espectro e este fato está diretamente relacionado com as pontes de hidrogênio intermoleculares formadas. A banda de absorção das carbonilas na região de 1.700 cm^{-1} é ainda mais forte e a banda em 1.600 cm^{-1} diminui de intensidade. Observa-se também que a banda de estiramento assimétrico =C-O em 1.280 cm^{-1} aumentou e é mais intensa que a banda em 1.230 cm^{-1} , e ainda, que a banda de deformação axial C-H em anéis aromáticos em 800 cm^{-1} é bastante intensa.

O espectro do sólido precipitado com NaHCO_3 (Figura 10e) tem a mesma aparência dos espectros das frações de componentes ácidos. Neste espectro porém, a banda em 1600 cm^{-1} é muito mais in-

tensa que a banda de estiramento antissimétrico C=O, mostrando uma maior quantidade de carboxilatos.

2.1.2 - Componentes Básicos

O espectro de IV destes componentes (Figura 10f) apresenta-se bem resolvido, com bandas definidas. Em 3.450 cm^{-1} aparece uma banda muito fraca relativa ao estiramento O-H. A banda na região de 3.100 a 2.800 cm^{-1} é muito forte e podem ser notadas três diferentes frequências de absorção. Em 3.060 cm^{-1} aparece um pequeno ombro devido ao estiramento C-H em compostos aromáticos e em 2.980 , 2.940 e 2.900 cm^{-1} são observadas as bandas de deformação axial assimétrica em CH_3 , assimétrica em CH_2 e simétrica em CH_3 , respectivamente [50]. Em 1.725 cm^{-1} aparece a banda de estiramento antissimétrico C=O, cujo "overtone" pode ser observado em 3.450 cm^{-1} . Em 1.465 e 1.380 cm^{-1} aparecem as bandas de deformação angular de grupos metila, podendo-se perceber um ombro em 1.450 cm^{-1} , nesta primeira banda, referente à absorção de grupos metoxila. Em 1.280 cm^{-1} aparece uma banda forte devida a estiramentos antissimétricos =C-O em compostos aromáticos ou vinílicos [50]. Em 1.130 e 1.075 cm^{-1} aparecem as bandas de estiramento simétricos C-O e em 1.040 e 745 cm^{-1} as bandas de deformação axial fora do plano de C-H [53]. As outras bandas na região de 900 a 700 cm^{-1} também são atribuídas às vibrações de deformação C-H fora do plano em anéis aromáticos.

2.1.3 - Componentes Polares Neutros

O espectro desta fração extraída com a solução de MeOH/água 4:1 (Figura 10g) mostra-se semelhante ao da fração de componentes ácidos. Entretanto, a intensidade das bandas é muito diferente. Em 3.450 cm^{-1} aparece a banda forte de estiramento -OH, mas ainda menos intensa que as bandas de estiramento C-H em 2.970 , 2.940 e 2.870 cm^{-1} . A banda atribuída ao estiramento C=O na região de 1.700 cm^{-1} é muito larga e mais intensa que a banda em 1.600 cm^{-1} (ombro). A forma alargada desta banda sugere a presença de cetonas alifáticas insaturadas e aromáticas conjugadas. A banda de vibrações de deformação do anel aromático em 1.510 cm^{-1} é fraca. Em 1.450 e em 1.375 cm^{-1} aparecem as bandas de deformação C-H em grupos metila e metileno alifáticos ou mesmo metoxílicos com intensidade muito forte. Na região de 1.300 a 900 cm^{-1} o espectro não apresenta boa resolução; destacando-se apenas a banda em 1.260 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-O em anéis aromáticos, e na região de 800 cm^{-1} podem ser vistos ombros relativos à deformação C-H em anéis aromáticos.

A forma deste espectro com o grande aumento na intensidade relativa das bandas de carbonilas, deformações $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{C}-\text{O}$, sugere a predominância de cetonas alifáticas conjugadas.

2.1.4 - Componentes Solúveis em Hexano

O espectro desta fração (Figura 10h) apresenta uma boa resolução, mostrando uma banda fraca em 3.420 cm^{-1} . Em 2.970 , 2940 e

2.870 cm^{-1} aparecem as bandas fortes, atribuídas aos estiramentos assimétricos de grupos metila, assimétricos do grupos metileno e simétricos de grupos metila, respectivamente. A banda do estiramento de carbonila em 1.720 cm^{-1} é de média intensidade. Em 1.600 cm^{-1} e 1.580 cm^{-1} observa-se ombros de vibrações C=C em compostos fenílicos. Em 1.460 e 1.380 cm^{-1} aparecem, novamente, as bandas de deformação C-H em grupos metila e metileno. Em 1.260 cm^{-1} aparece a banda mais intensa deste espectro, atribuída ao estiramento C-O de grupos metoxila ligados ao anel aromático. Em 1.110, 1.070 e 1.030 cm^{-1} estão as bandas relativas a deformações simétricas C-H, C-O-R. Na região de 800 cm^{-1} observa-se a banda de deformação C-H em anéis aromáticos, nesta fração com intensidade igual à da banda de carbonila. Em 700 cm^{-1} aparece também uma banda de intensidade média, relativa à deformação C-H em aromáticos substituídos.

2.2 - Espectros de Ressonância Magnética de Próton (RMP)

Todos os espectros foram obtidos em solução de tetracloretileno 99,99% com ca. 0,5% de tetrametilsilano (TMS). Entretanto, não foi possível obter os espectros das frações precipitadas devido à sua baixa solubilidade nos diversos solventes testados (metanol- d_4), $(D_3C)_2CO$, $CDCl_3$ e D_2O).

A interpretação completa destes espectros não é possível, visto que trata-se de misturas bastante complexas com sinais arredondados, tornando-se difícil a determinação exata do deslocamento químico, assim como a integração dos sinais.

Em uma revisão bastante completa, Ludwig [54] resume o deslocamento químico de prótons nos principais produtos de degradação da lignina, utilizando compostos modelo. Isto nos permite estimar a natureza dos prótons presentes nas diversas frações separadas.

Para facilitar a discussão, consideraremos o esqueleto de uma unidade de fenilpropano como mostrado na Figura 11.

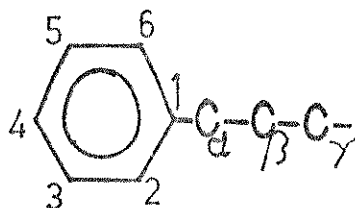


Figura 11: Esqueleto da unidade de fenilpropano.

2.2.1 - Componentes Ácidos

O espectro da fração fenólica, solúvel em clorofórmio (Figura 12a), mostra um agrupamento de sinais na região de 0,67 a 1,13 ppm, atribuídos a prótons em posição γ , altamente protegidos, sem grupos eletronegativos ligados aos carbonos α e β . No caso de compostos modelo, a introdução de um grupo fenoxi no carbono α , desloca o sinal do próton na posição γ para 1,19 ppm [53].

Na região de 1,2 e 3,0 ppm observa-se os sinais dos prótons metilênicos, nos mais variados tipos de estruturas. Em compostos do tipo fenilpropano aparecem nesta região os sinais de prótons em posição β , ou mesmo γ quando α - β insaturados. Prótons benzíli-

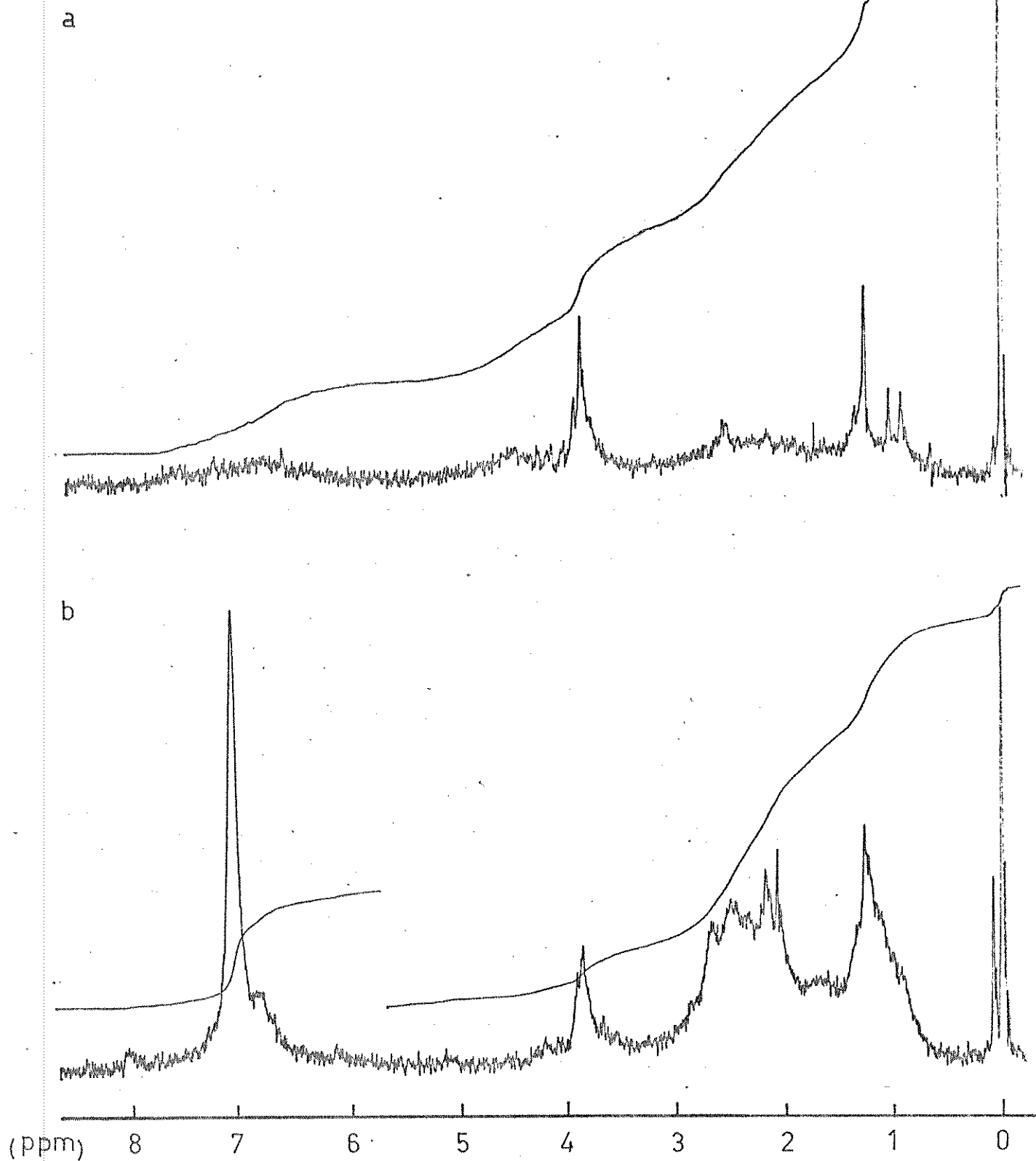


Figura 12: Espectros de RMP das frações separadas na extração líquido-líquido:

a - Solúveis em pH 7 (componentes fenólicos).

b - Solúveis em pH 3 (componentes ácidos).

Solvente C_2Cl_4 .

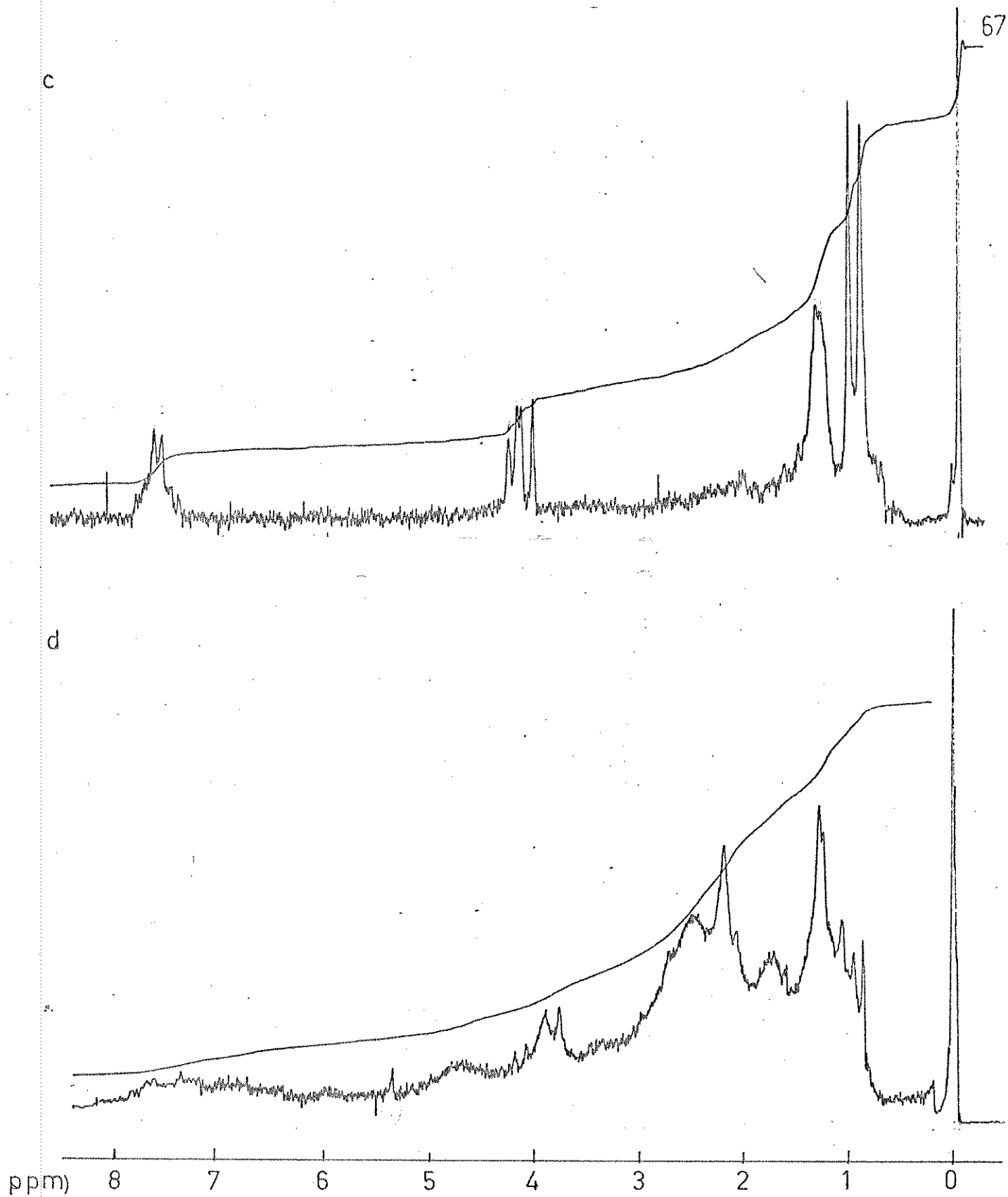


Figura 12 (cont.): c-Componentes Básicos.

d-Componentes Polares Neutros.

Solvente C_2Cl_4

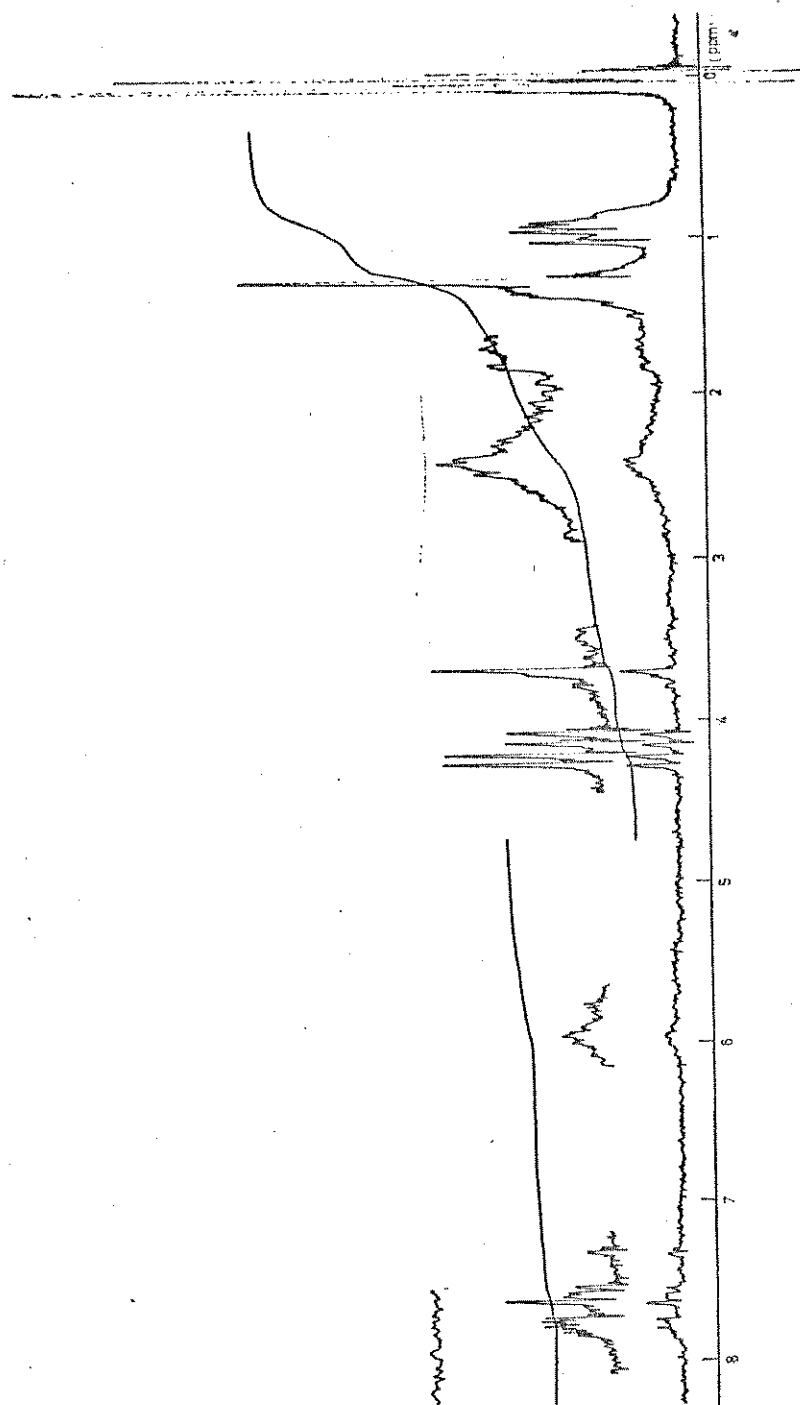


Figura 12 (cont.): e-Componentes Solúveis em Hexano.
Solvente CDCl_3

cos aparecem acima de 2,5 ppm. Nesta região é comum o aparecimento de prótons metila e metileno, ligados a carbonilas em ésteres e cetonas e em posição β ao átomo de oxigênio.

Em 3,9 ppm, aparece um grupo de sinais intensos atribuídos aos prótons metoxílicos em unidades gualacila e siringila. Não podemos, entretanto, deixar de considerar que, nesta região, aparecem sinais como de prótons em posição nos dilignóis com ligações do tipo β -O-4' e β - β' .

Na região de 4,0 a 5,0 ppm, observa-se apenas um arredondamento da linha base e alguns sinais fracos. Esta ainda é uma região onde aparecem principalmente os prótons metilênicos e metínicos ligados ao oxigênio.

Na região de 5,0 a 6,0 ppm não aparece nenhum sinal e isto pode ser confirmado pela curva de integração que é paralela à linha base.

Na região de 6,0 a 7,8 ppm, aparece novamente um arredondamento da linha base, e a curva de integração indica a presença de prótons aromáticos e fenólicos.

A curva de integração não permite uma avaliação exata da porcentagem dos tipos de prótons encontrados. Entretanto, podemos fazer uma estimativa que nos dá a seguinte relação 10% (0,5 a 1,2 ppm), 45% (1,2 a 3,5 ppm), 15% (3,5 a 4,0 ppm), 15% (4,0 a 5,0 ppm) e 15% (6,0 a 7,8 ppm).

O espectro da fração de ácidos (Figura 12b) também apresenta baixa resolução, com um grande número de diferentes prótons alifáticos na região de 0,6 a 3,0 ppm. Estes prótons podem ser atribuídos de maneira análoga à da fração anterior.

Entre 3,6 e 4,0 ppm aparecem sinais atribuídos às metoxilas ligadas ao anel aromático. Nesta região percebe-se também alguns sinais muito fracos, que podem ser atribuídos a prótons metilênicos desprotegidos e prótons em posição β . Em 7.06 ppm, aparece o sinal mais intenso do espectro, atribuído aos prótons fenólicos. A ausência deste sinal no espectro a é devida à alta velocidade de troca dos prótons fenólicos (obtidos em pH 7). Nesta fração obtida da solução em pH 3, a velocidade da troca é menor e a neutralização dos componentes ácidos é completa. Na região de 6,6 a 7,4 ppm podemos ver sinais fracos atribuídos aos prótons do anel aromático. Em 8,1 ppm aparece um sinal largo e fraco atribuído a prótons aldeídicos [52].

Em campo mais baixo (até 13 ppm) não foi possível observar sinais de prótons OH e ácidos carboxílicos, devido à grande velocidade de troca [52]. A relação aproximada dos prótons é 70% (0,6 a 3,0 ppm), 10% (3,6 a 4,0 ppm) e 20% (6,6 a 7,4 ppm).

2.2.2 - Componentes Básicos

O espectro desta fração mostrado na Figura 12e, apresenta linhas bem definidas, assim como o espectro de infravermelho, indicando que esta fração não é uma mistura tão complexa quanto as outras frações. Na região de 0,5 a 1,2 ppm temos os sinais de prótons metílicos em posição γ ou em ésteres e éteres alifáticos.

Na região de 1,2 a 2,0 ppm, aparecem sinais de prótons em posição β a anéis aromáticos e metilênicos. Na região de 2,0 a 3,0 ppm pode-se apenas perceber um arredondamento da linha base

com um sinal fraco em 2,0 ppm que pode ser atribuído à prótons do grupo acetila. A região de 3,0 a 4,0 ppm é bastante limpa, não apresentando os sinais de prótons metoxílicos. Em 4,05, 4,16, 4,20 e 4,28 ppm aparecem quatro sinais muito bem resolvidos com aproximadamente a mesma intensidade e podem ser atribuídos a prótons metilênicos desprotegidos como em álcoois, ésteres ou éteres. A região de 4,3 a 7,4 ppm está bastante limpa e não apresenta nenhum sinal. Os sinais de prótons aromáticos fenólicos aparecem de 7,4 a 7,9 ppm.

2.2.3 - Componentes Polares Neutros

O espectro desta fração é mais complexo e mostra sinais em toda região do espectro (Figura 12d). Na região de 0,2 a 1,5 ppm estão os sinais de prótons metílicos altamente protegidos, e também de prótons em posição γ em compostos do tipo fenilpropano. Na região de 1,5 a 2,0 ppm aparece um grupo arredondado de sinais que podem ser atribuídos a prótons metilênicos. Os prótons em posição α e β a núcleos aromáticos aparecem em 2,0 a 3,0 ppm. Entre 3,7 e 4,0 ppm aparecem os sinais atribuídos a prótons metoxílicos. Entre 4,0 e 4,2 ppm aparecem sinais de prótons metilênicos ligados ao oxigênio.

Na região de 4,4 a 5,0 ppm aparecem os prótons hidroxílicos em álcoois alifáticos. O sinal fraco e arredondado em 6,0 ppm pode ser atribuído a prótons vinílicos. Na região de 6,4 a 8,0 ppm aparecem sinais dos prótons aromáticos com baixa intensidade.

A atribuição da relação dos diferentes prótons através da

curva de integração é difícil, mas podemos afirmar que esta fração é composta, principalmente, de componentes alifáticos.

2.2.4 - Compostos Solúveis em Hexano

O espectro desta fração apresenta boa resolução (Figura 12e) mostrando sinais de prótons metila alifáticos na região de 0,8 a 1,1 ppm. De 1,2 a 1,5 ppm aparecem sinais de prótons metilênicos. Na região de 2,0 a 2,8 ppm aparecem sinais muito fracos em uma banda arredondada atribuídos a prótons em posição α e β a núcleos aromáticos. Em 3,7 ppm aparece um sinal atribuído à prótons metoxílicos. Em 4,13 ppm e em 4,26 ppm aparecem dois dubletes que podem ser atribuídos a prótons metilênicos desprotegidos, provavelmente acoplados aos prótons metílicos, na região de 0,8 a 1,1 ppm. Em 6,0 ppm aparece um sinal muito fraco atribuído a prótons vinílicos. De 7,5 a 7,9 ppm aparecem os prótons aromáticos fenólicos.

A curva de integração deste espectro mostra uma quantidade pequena de prótons aromáticos (aproximadamente 3%), 4% de prótons metilênicos, 3% de prótons metoxílicos e o restante de prótons alifáticos.

2.3. Microanálise das Frações Obtidas na Extração Líquido-líquido

As Tabelas 11 e 12 mostram os valores obtidos na microanálise do óleo cru, do destilado e das frações obtidas na extração líquido-líquido, em RAC-05 e RAC-06.

Tabela 11. Rendimento e Microanálise das Frações Obtidas em RAC-05.

Condições da Reação: 15 min a 266°C/7MPa Argônio (frio)

FRAÇÃO		Rendimento [%]	C[%]	H[%]	N[%] ^a	H/C
Componentes Ácidos	Óleo cru	--	66,4	6,9	0,3	1,25
	Destilado	25,3	64,0	6,7	0,2	1,26
	Óleo Residual	--	67,2	7,0	0,3	1,25
	Solúveis pH 7	1,14	67,5	6,7	0,2	1,19
	ppt pH 7	6,07	68,0	5,3	0,3	0,93
	Solúveis pH 3	2,25	60,3	6,9	0,2	1,37
	ppt pH 3	13,3	67,3	5,3	0,2	0,94
	Componentes Básicos	0,33	69,5	6,5	1,6(?)	1,12
	Polares Neutros	0,55	67,5	6,4	0,1	1,20
	Apolares	1,95	63,3	9,5	0,1	1,78
Insolúveis em hexano		9,5	não determinado			

OBS: Neste experimento não há precipitado com NaHCO₃.^a: x ± 0,1

Tabela 12. Rendimento e Microanálise das Frações Obtidas em RAC-06.

Condições de Reação: 15 min a 266°C/7MPa Argônio (frio)

Componentes ac- tos	FRAÇÃO	Rendimento [%]	C[%]	H[%]	N[%] ^a	H/C
	Óleo cru	---	66,8	6,8	0,3	1,22
	Destilado	17,27	63,9	6,6	0,2	1,24
	Óleo Residual	---	67,5	6,4	0,3	1,14
	{ Solúveis pH 7	3,38	63,4	6,3	0,2	1,19
	{ ppt pH 7	16,6	68,6	5,4	0,2	0,94
	{ Solúveis pH 3	7,40	56,9	6,7	0,4	1,41
	{ ppt pH 3	4,49	65,1	5,3	0,2	0,98
	{ ppt em NaHCO ₃	21,9	61,3	4,7	0,3	0,92
	Componentes Básicos	0,58	59,5	6,8	0,2	1,37
	Polares Neutros	5,02	66,9	7,0	0,2	1,25
	Apolares	6,33	54,0	6,9	0,1	1,54
	Insolúveis em hexano	9,31	67,5	5,7	0,3	1,01

a: $x \pm 0,1$

O óleo cru apresenta uma relação H/C de 1,25 e 1,22 que é típica para óleos obtidos na liquefação do bagaço de cana com o sistema formiato/água/gás inerte [45]. No destilado esta relação aumenta ligeiramente e portanto diminui no óleo residual.

Os compostos ácidos e fenólicos, solúveis e precipitados, também apresentam valores característicos. Nos compostos precipitados a relação H/C é tipicamente 0,95, característica de polifenóis condensados. As frações dos compostos fenólicos solúveis em diclorometano (pH 7,0) apresentam uma relação H/C igual a 1,19, característica de monofenóis. Nos compostos ácidos solúveis em diclorometano (pH 3) esta relação é mais elevada (1,37 e 1,41) como esperado para ácidos carboxílicos alifáticos. Os compostos básicos mostram uma relação H/C de 1,12 e 1,37, respectivamente, e ainda uma variação elevada no conteúdo de carbono de 69,5% para 59,5%. Uma explicação para estas variações é difícil, mas acreditamos que os compostos básicos, obtidos em rendimentos muito baixos não têm importância para a caracterização dos óleos obtidos a partir da liquefação direta do bagaço de cana.

As frações de componentes polares neutros têm relação H/C de 1,20 e 1,25, mostrando que nestas frações predominam álcoois e cetonas alifáticos insaturados. As frações de compostos apolares apresentam uma relação H/C de 1,78 e 1,54, característica de compostos alifáticos com poucas insaturações.

A relação $H/C = 1,01$ para os compostos insolúveis em hexano (Tabela 12) mostra que estes produtos são polifenóis de maior solubilidade em diclorometano. Os produtos ácidos precipitados com $NaHCO_3$ tem relação $H/C = 0,92$, característica de ácidos e fenóis

polinucleares, altamente oxigenados.

O conteúdo de oxigênio destas frações, tipicamente entre 25 e 30%, não foi fornecido nas tabelas porque o oxigênio é normalmente determinado pela diferença e não sabe-se com certeza a quantidade de sais inorgânicos.

O conteúdo de nitrogênio das frações é muito baixo (normalmente 0,2%) e não mostra uma variação significativa. Esperava-se que o conteúdo de nitrogênio aumentasse na fração de componentes básicos. Isto realmente foi observado em RAC-05, mas duvida-se desta análise, visto que este resultado não se repetiu em RAC-06 e, ainda, que identificamos esta fração como sendo, em parte, ésteres de baixa solubilidade em ácido, que não contém nitrogênio.

III.3 - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

3.1 - Colunas Empacotadas com Sílica Gel Neutra

Na eluição do óleo cru com clorofórmio, sem gradiente de polaridade de solventes, foi observado que os componentes de menor polaridade eluíram nas 25 primeiras frações de 10 ml cada. Como pode ser observado no espectro de infravermelho das primeiras frações (Anexo E1), não observamos bandas de grupos hidroxílicos. Por outro lado, observa-se bandas de estiramento C-H em grupos metila 2.900 cm^{-1} , metileno 2.850 cm^{-1} e em grupos aromáticos (ombro) em 3.005 cm^{-1} . Em 1.720 cm^{-1} aparece uma banda intensa atribuída ao estiramento da ligação C=O em cetonas ou ésteres. Em 1.270 cm^{-1} aparece uma banda forte atribuída ao estiramento de ligações C-O-C e em 800, 740 e 710 cm^{-1} aparecem bandas de deformação C-H em anéis aromáticos. No espectro b observa-se que a intensidade da banda em 710 cm^{-1} aumenta bastante, indicando uma maior quantidade de componentes aromáticos.

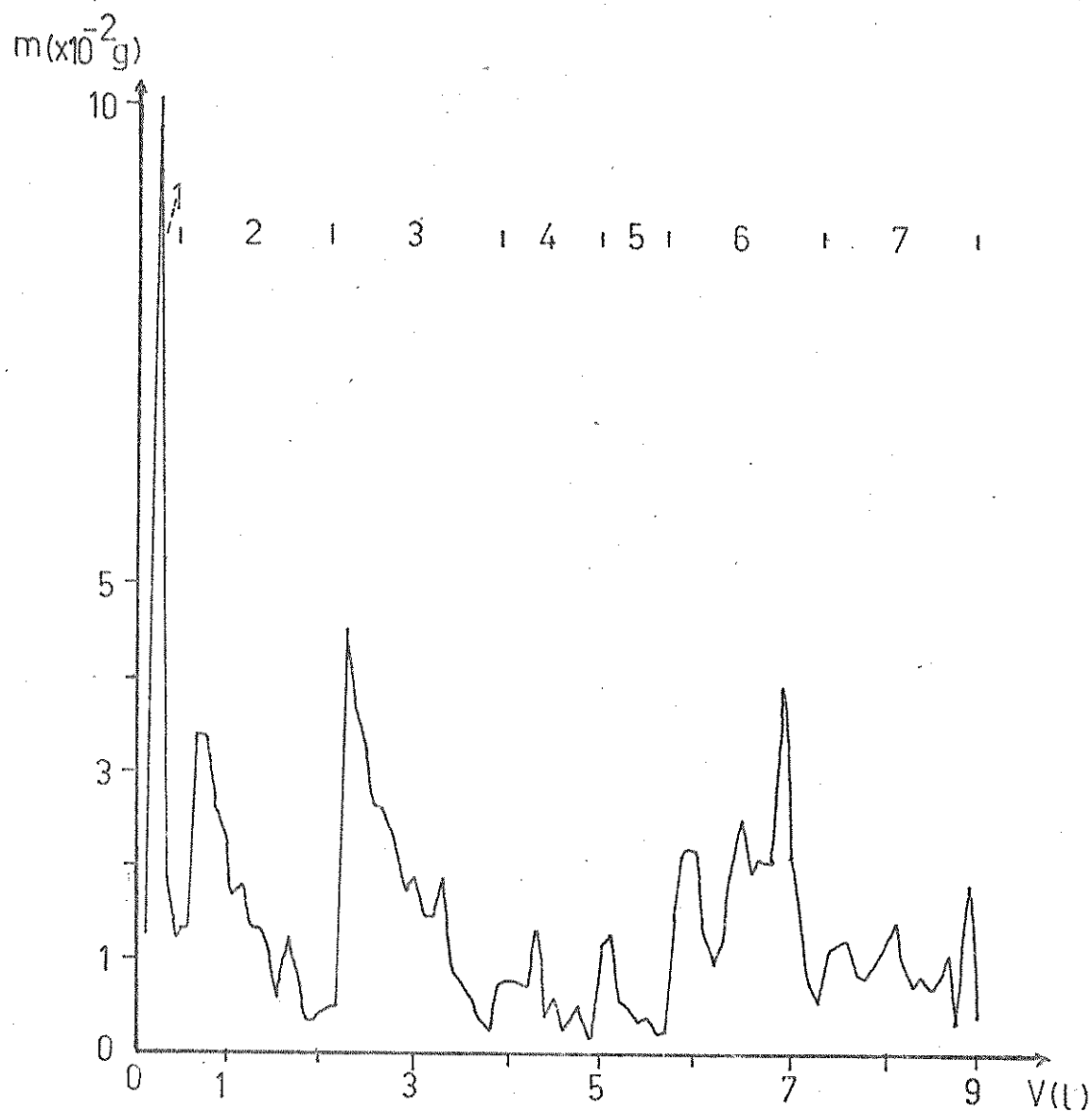
As frações subsequentes não puderam mais ser distinguidas pelos espectros de infravermelho (Anexo-E2), o que levou-nos a concluir que não havia separação dos outros componentes nesta coluna. Estes espectros mostram intensas bandas de estiramento O-H em 3.450 cm^{-1} e bandas largas em 1.700 e 1.600 cm^{-1} atribuídas ao estiramento de carbonilas e também a contribuições de estiramento C=C em esqueletos aromáticos [52]. Estes espectros são semelhantes aos obtidos para os compostos ácidos da extração líquido-líquido.

Nesta coluna foram recuperados somente 45% (em peso) do óleo cru aplicado no topo da coluna.

Com eluição sequencial de solventes (ESS), foi possível obter uma melhor separação. A Figura 13 mostra a massa de óleo eluído em função do volume do solvente. O espectro de infravermelho das frações eluídas com hexano e com hexano/10% clorofórmio são semelhantes ao espectro da primeira fração obtida na coluna anterior (E1), caracterizado pela intensa banda de estiramento de grupos metila e metileno alifáticos em 2.840 e 2.900 cm^{-1} e pela banda de estiramento de carbonilas em 1.720 cm^{-1} . Nas frações subsequentes, observa-se que o ESS não melhorou sensivelmente a separação das frações seguintes.

Nesta coluna foi possível recuperar 54% do material aplicado na coluna, sendo 11,2% na fração eluída com hexano, 9,5% na fração eluída com hexano/10% clorofórmio, 12,4% na fração eluída com hexano/30% clorofórmio, 2,6% na fração eluída com hexano/50% clorofórmio, 0,9% na fração eluída com hexano/70% clorofórmio, 11,5% na fração eluída com clorofórmio e 5,8% na fração eluída com clorofórmio/10% éter etílico. Estes valores mostram que ca. 20% deste óleo é constituído de éteres, ésteres e cetonas alifáticos. Nas frações de maior polaridade (com 30% de clorofórmio ou mais) elui uma mistura de compostos aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos, tendo sido observadas as separações descritas na literatura [36,42]. No entanto, para confirmar esta observação, seria necessário obter informações complementares. Pode-se verificar também que as frações de polaridade intermediária (com 50 e 70% de clorofórmio) não são necessárias, pois a quantidade de mate-

Figura 13: Massa do óleo eluído em função do volume de solvente.



Solventes:

1- hexano; 2- hexano/10% CHCl_3 ; 3- hexano/30% CHCl_3 ;

4- hexano/50% CHCl_3 ; 5- hexano/70% CHCl_3 ; 6- CHCl_3 ;

7- CHCl_3 /10% Et_2O

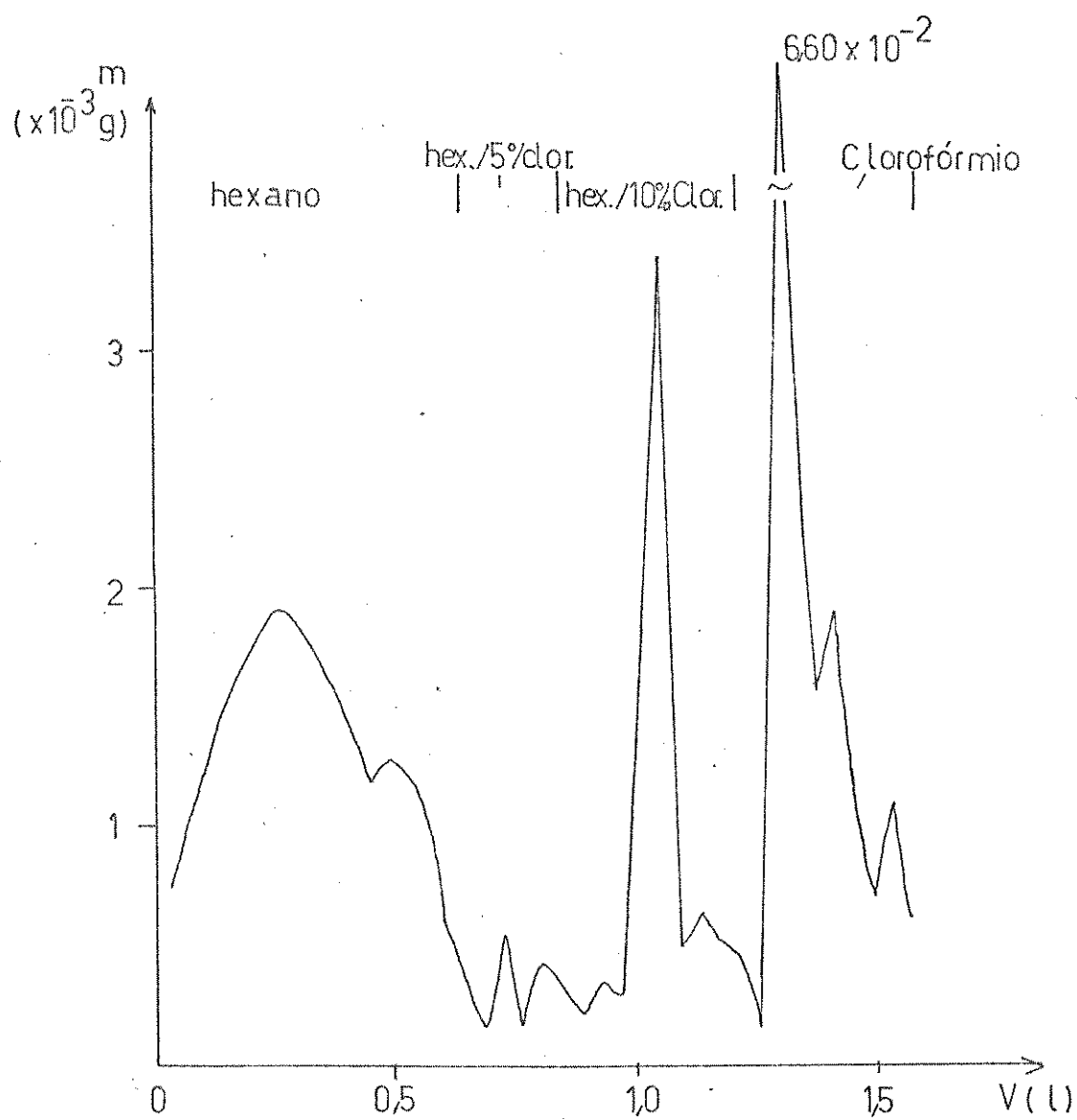
rial eluído é pequena.

A separação dos compostos ácidos metilados (item 3.5) com ESS é mais eficiente como pode ser visto na Figura 14. O espectro de infravermelho da fração eluída com hexano (Anexo E3) mostra bandas muito intensas em 2.960, 2.940 e 2.850 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico C-H em grupos metila e metileno. Em 1.460 cm^{-1} aparece uma banda intensa atribuída à deformação axial do grupo metila. O espectro mostra ainda uma banda de estiramento de carbonilas em 1.730 cm^{-1} . O deslocamento de 10 cm^{-1} nesta banda indica a presença de ésteres formados na metilação de grupamentos ácidos, embora o dimetilsulfato metile preferencialmente os fenóxidos [55].

Na fração eluída com hexano/10% clorofórmio (Anexo E4), observa-se um deslocamento da banda de estiramento da carbonila para 1.720 cm^{-1} e ainda um considerável aumento na intensidade em relação às bandas de estiramento C-H e deformação dos grupos metila. Este aumento deve-se à eluição de compostos mais oxigenados.

O espectro de infravermelho da fração eluída com clorofórmio (Anexo E5) mostra que nesta fração já começam a eluir fenóis e ácidos carboxílicos não metilados, devido ao aparecimento da banda em 3.430 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H. A banda forte de estiramento de carbonilas aparece em 1.700 cm^{-1} . Em 1.665 e 1.630 cm^{-1} aparecem duas bandas fracas atribuídas ao estiramento de carbonilas em ácidos carboxílicos com estruturas condensadas [56].

Figura 14: Massa de componentes metilados eluídos em função do volume de solvente



Foram recuperados 44,5% da amostra dos componentes ácidos, sendo 18% na fração de hexano, 9,5% na fração de hexano/10% clorofórmio e 17% na fração de clorofórmio.

3.2 - Coluna Empacotada com Pó de Vidro

A tentativa de separar o óleo cru na coluna empacotada com pó de vidro foi frustrada. Os espectros de infravermelho das frações, iniciais e durante a eluição da amostra, são idênticos, mostrando que os compostos polares e ácidos, não foram retidos na coluna. Acredita-se que a atividade desta coluna é baixa demais para esta finalidade.

3.3 - Coluna Empacotada com Carvão Vegetal

Uma mistura de ácido acético e p-cresol, dissolvida em uma solução etanol/água/ácido acético (90:9:1) ou metanol/água (2:3), respectivamente, foi utilizada para testar a eficiência da coluna de carvão vegetal. Não foi observada nenhuma separação dos dois componentes; com o segundo solvente observou-se uma maior retenção dos produtos na coluna. Possivelmente este resultado negativo deve-se à alta polaridade dos solventes utilizados. Não foram feitos testes com outros solventes, nem testada a separação de óleo cru nesta coluna.

III.4 - PRODUTOS VOLÁTEIS

A hidrogenação catalítica da lignina sob pressão de hidrogênio e temperaturas de aproximadamente 450°C, chega a produzir cerca de 55% de produtos destiláveis, dos quais aproximadamente 21% são monofenóis [57].

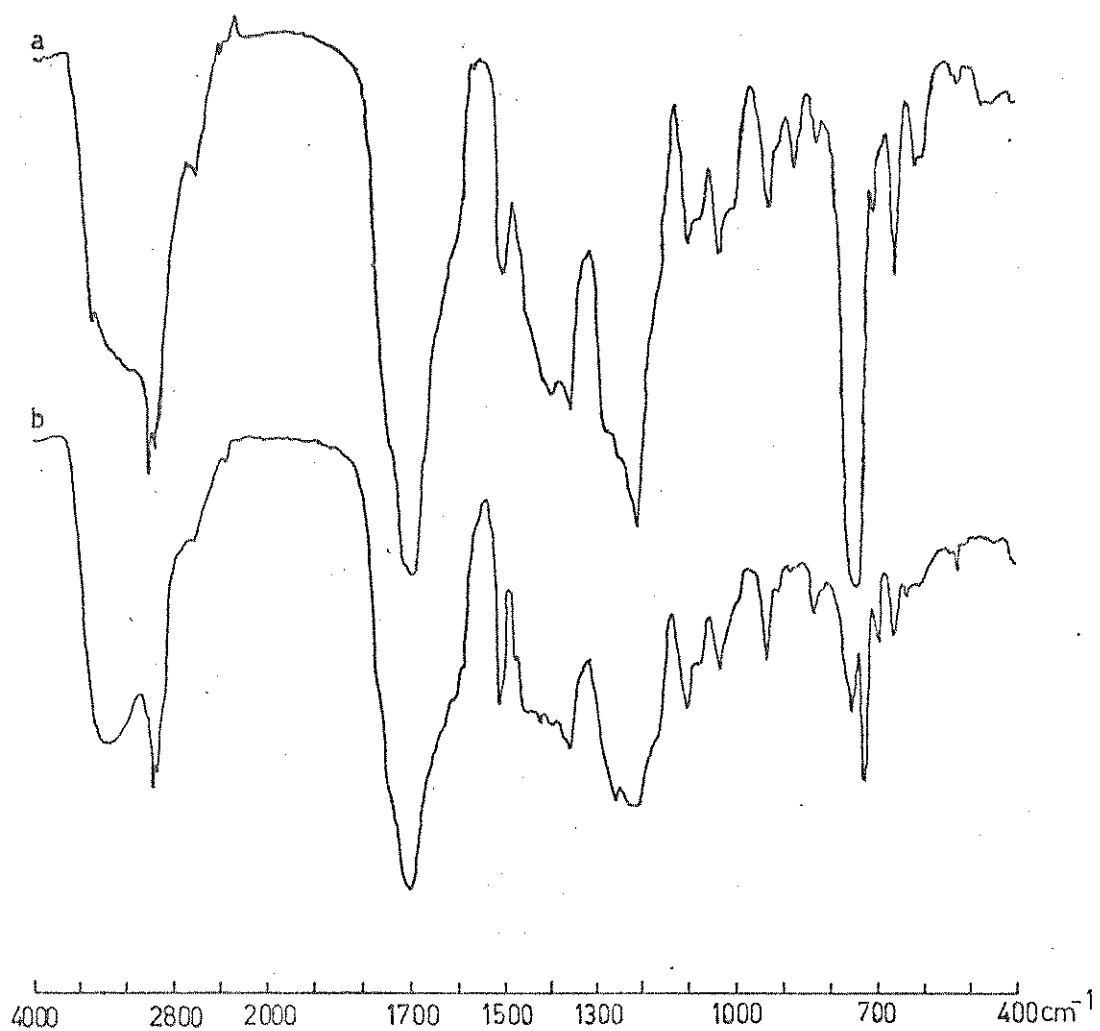
Nas destilações realizadas neste trabalho obtivemos um rendimento médio de 20,9% (Tabela 9).

A relação H/C destes óleos de 1,20 e 1,25, para RAC-05 e RAC-06 (Tabelas 11 e 12), indica que estes destilados são compostos por produtos aromáticos substituídos, como alquifenóis e por álcoois e cetonas cíclicos.

4.1 - Espectros de Infravermelho

Os espectros dos destilados obtidos em RAC-05 e RAC-06 (Figura 15) são semelhantes, com bandas na mesma posição, mas intensidades diferentes. Em 3.450 cm^{-1} aparece uma banda muito forte, atribuída a vibrações de estiramento dos grupos O-H, formando pontes de hidrogênio intermoleculares. Em 3.010 cm^{-1} (curva a) e 3.000 cm^{-1} (curva b) aparecem as bandas de estiramento assimétrico C-H em compostos aromáticos e em 2.960 e 2.940 cm^{-1} as bandas de estiramentos antissimétricos C-H em grupos metila e metileno [52]. Em 1.700 cm^{-1} aparece uma banda muito intensa e larga atribuída a vibrações de estiramento de grupos carbonílicos. Em 1.500 cm^{-1} aparece a banda de vibração C=C de anéis aromáticos. Entre 1.460 a 1.380 cm^{-1} aparecem bandas fortes atribuídas a deforma-

Figura 15: Espectros de IV dos destilados RAC-05 (a) e RAC-06 (b)



ções axiais C-H de grupos metila e metileno.

Na região de 1.300 a 1.220 cm^{-1} aparecem as bandas de estiramentos assimétricos C-O em éteres, ésteres e álcoois. As bandas de estiramento simétrico aparecem em 1.100 e 1.040 cm^{-1} . Na região de 1.000 a 600 cm^{-1} , pode-se observar bandas bem resolvidas atribuídas a vibrações de deformação fora do plano em anéis aromáticos com substituições orto, meta e para. No espectro a, a banda em 750 cm^{-1} é muito intensa e é atribuída ao estiramento da ligação C-Cl, do clorofórmio residual.

A variação da intensidade das bandas nos dois espectros é devida à diferença na concentração dos diversos componentes nas duas misturas, como será visto adiante.

4.2 - Espectros de Ressonância Magnética de Próton

O espectro dos destilados em RAC-05 (Figura 16a) apresenta boa resolução. Na região de $0,8$ a $1,5\text{ ppm}$ aparece um grupo de sinais atribuídos a grupos metílicos protegidos. Em $2,06$, $2,10$ e $2,20\text{ ppm}$ aparecem três singletes intensos, atribuídos a grupos metila diretamente ligados a anéis aromáticos ou a grupos eletro-negativos como ésteres e cetonas. Na região de $2,30$ a $2,80\text{ ppm}$ aparecem alguns sinais superpostos, atribuídos a prótons de grupos metilênicos alifáticos desprotegidos ou em posições α e β nos compostos aromáticos. Na região de $3,6$ a $4,0\text{ ppm}$ aparecem grupos de sinais atribuídos a prótons de grupos metoxílicos. Na região de $4,0$ a $4,6\text{ ppm}$ aparecem sinais de prótons metilênicos ligados a átomos de oxigênio, com intensidade fraca.

Figura 16: Espectro de RMP (100 MHz) do destilado RAC-05 (a).

Solvente CDCl_3 .

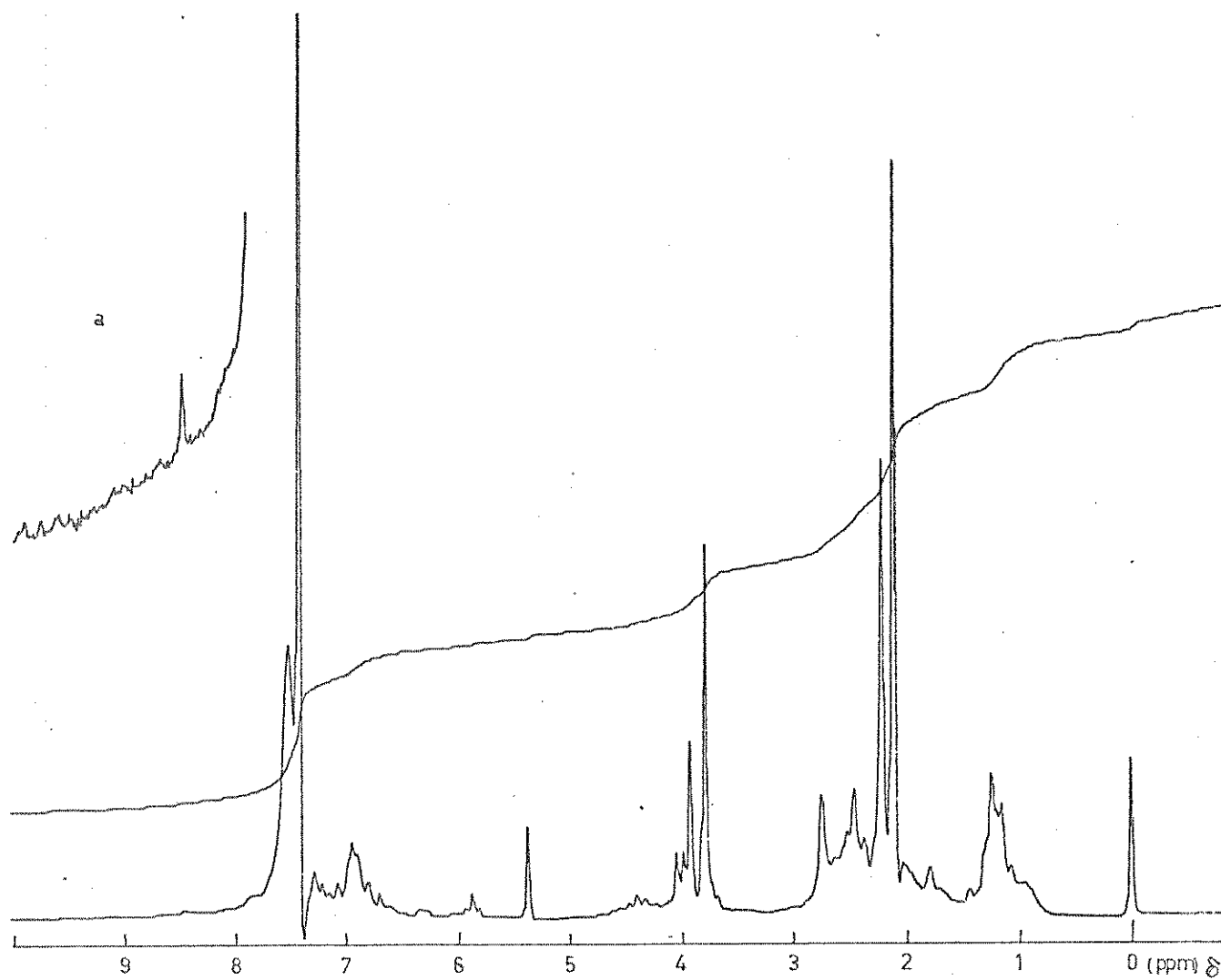
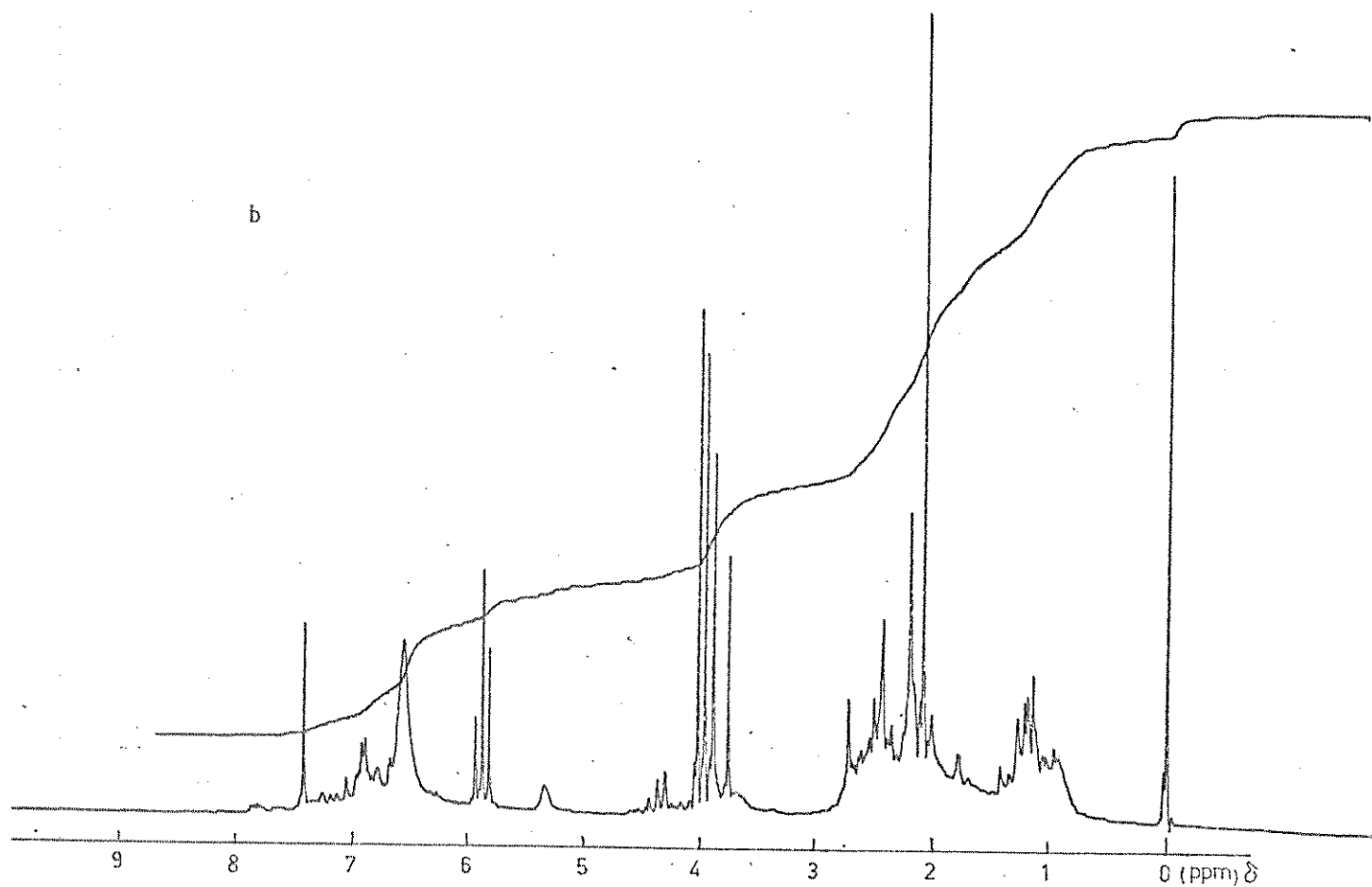


Figura 16 (cont.): Espectro de RMP (100 MHz) do destilado RAC-06
(b). Solvente CDCl_3 .



Em 5,35 ppm aparece um singlete atribuído a prótons hidroxílicos em cadeias alifáticas, como no álcool benzílico [52]. Em 5,85 ppm aparece um triplete fraco atribuído a prótons de compostos cíclicos insaturados como ciclohexanonas [58]. Na região de 6,6 a 7,3 ppm aparecem os sinais atribuídos aos prótons aromáticos. Em 7,40 ppm aparece o sinal de prótons de clorofórmio residual. Em 7,5 ppm pode ser visto um sinal arredondado atribuído a prótons fenólicos. Em 8,45 ppm aparece um sinal muito fraco atribuído a prótons aldeídicos. Em campo baixo 12,6 ppm observa-se um sinal muito fraco de prótons dos ácidos carboxílicos [52].

O espectro dos destilados em RAC-06 (Figura 16b) apresenta-se bem resolvido e com sinais de mesmo deslocamento químico, com excessão do sinal em 7,50 ppm. Neste espectro este sinal é deslocado para 6,52 ppm. Isto deve-se ao fato de prótons fenólicos apresentarem deslocamentos químicos diferentes devido a diferenças de temperatura e principalmente concentração [58]. Observa-se ainda variações nas intensidades dos sinais causadas pelas diferentes concentrações dos componentes nas duas amostras.

4.3 - Cromatografia Gasosa

4.3.1 - Análise com colunas Empacotadas e Capilares

As análises cromatográficas foram realizadas em colunas empacotadas e em colunas capilares. Nos primeiros experimentos, testamos três diferentes colunas empacotadas, recobertas com fases estacionárias de SE-30, SP-2330 e Carbowax-20M. As duas pri-

meiras colunas não apresentaram eficiência na separação destes destilados. No entanto, a coluna empacotada com Carbowax-20M mostrou boa eficiência, separando pelo menos 16 produtos diferentes (Anexo C1).

Como era esperado, a utilização de colunas capilares com fase estacionária de Carbowax-20M e OV-1, possibilitou uma melhor separação destas misturas. A coluna recoberta com OV-1 é menos eficiente que a de Carbowax-20M, fornecendo um cromatograma com menor número de picos, o que indica coeluição de alguns componentes.

Os cromatogramas dos destilados RAC-05 e RAC-06 separados na coluna com Carbowax-20M são mostrados na Figura 17 e apresentam-se bastante parecidos, havendo apenas algumas variações na concentração dos componentes.

No cromatograma da Figura 17a (RAC-05), existe uma quantidade maior de produtos leves, que eluem na região do solvente. Parte deste produtos leves foram perdidos em RAC-06, na tentativa de evaporar melhor o solvente (clorofórmio).

A seguir serão comparadas apenas os componentes de maior ponto de ebulição e polaridade (parte fenólica) dos destilados RAC-05 e RAC-06.

A Tabela 13 mostra os tempos de retenção relativos determinadas em relação ao pico número 4. Esta região do cromatograma pode ser considerada uma região de "impressão digital", mostrando os componentes voláteis, típicos da liquefação do bagaço de cana no sistema formiato/água/argônio. Nesta Tabela observa-se que os tempos de retenção relativos para os diferentes compostos são re-

produtíveis, apresentando um desvio percentual menor que 2%.

Figura 17: Cromatograma do destilado RAC-05 (a) e RAC-06 (b)

Carbowax-20 M de 50 m x 0.20 mm; T = 50°C durante 9 min e de 50 a 230°C a 5°C/min; e DIC.

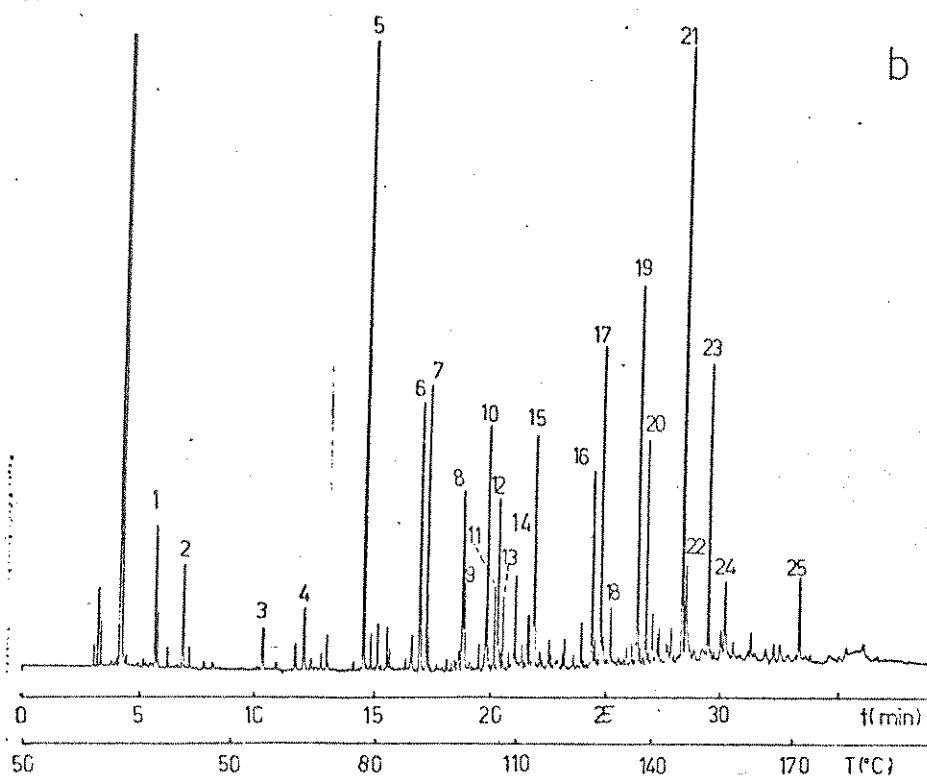
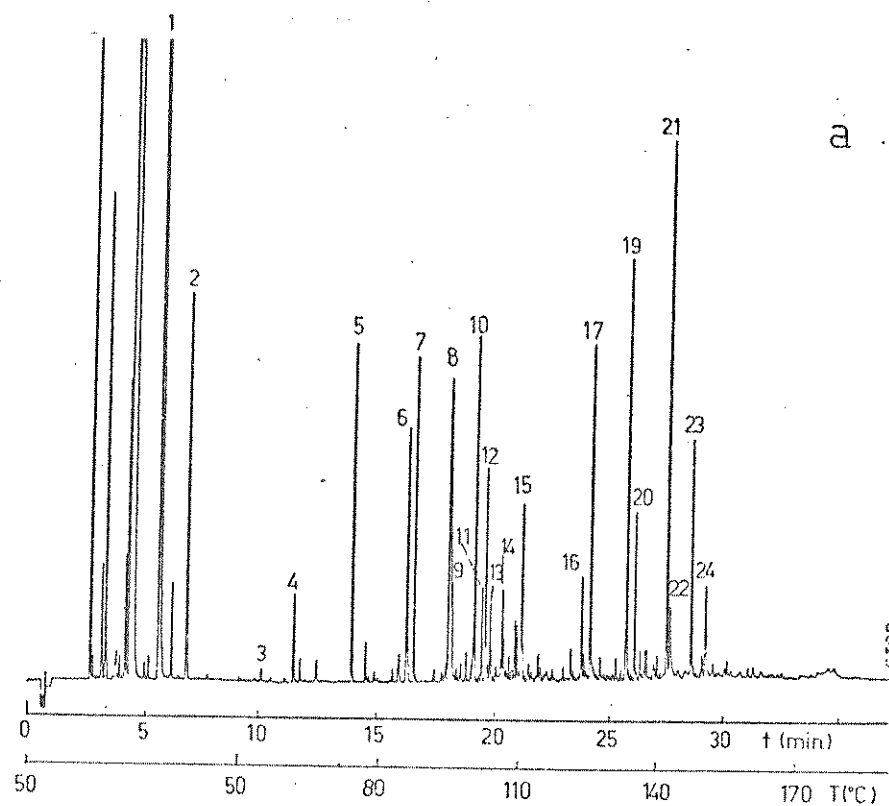


Tabela 13. Tempos de retenção relativos dos componentes destilados a 120°C e 1 mmHg, do óleo obtido na liquefação direta do bagaço de cana com o sistema formiato/água/argônio

Composto nº	tR'5(min)	tR'6(min)
4	1,00	1,00
5	3,50	3,45
6	5,77	5,71
7	6,07	6,02
8	7,45	7,46
9	7,64	7,59
10	8,58	8,54
11	8,90	8,84
12	8,94	8,98
13	9,25	9,28
14	9,77	9,70
15	10,59	10,50
16	13,14	13,04
17	13,52	13,39
18	13,95	--
19	15,11	14,95
20	15,48	15,31
21	16,96	16,74
22	17,11	16,87
23	18,05	18,77
24	18,72	18,40
25	21,79	--

tR'5 - tempo de retenção relativo do componente "n" do experimento RAC-05 em relação ao componente 4.

tR'6 - idem RAC-06.

4.4 - Espectros de Massa de Baixa Energia

4.4.1 - Espectros de Massa de Baixa Resolução

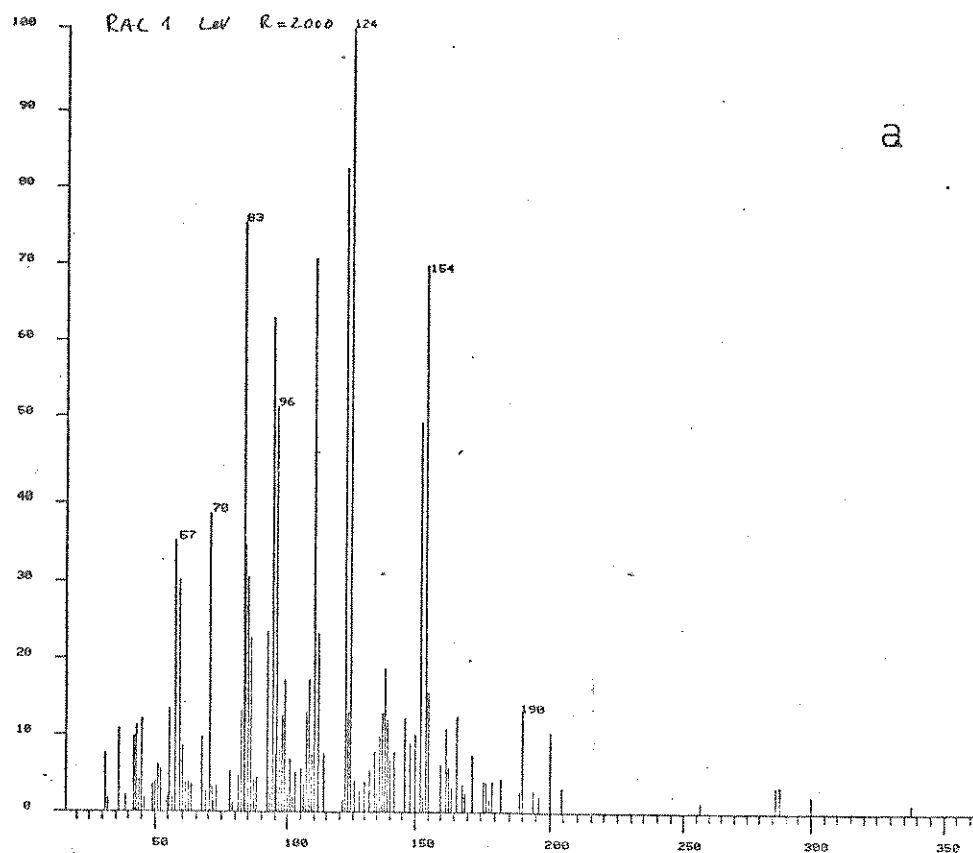
Os espectros de massa de baixa voltagem dos destilados RAC-05 e RAC-06 são mostrados na Figura 18. Devido à baixa energia dos elétrons (10-12 eV), as linhas destes espectros são produzidas principalmente pelos íons moleculares dos componentes presentes na mistura, devido à baixa probabilidade de fragmentação e dupla ionização [59]. Observa-se, portanto, a massa de diferentes componentes, que são relacionadas a seguir: 57, 59, 70, 83, 94, 96, 110, 112, 122, 124, 138, 152, 140, 190 e 200.

Os picos base dos destilados RAC-05 e RAC-06 aparecem em m/e 124 e 154, respectivamente.

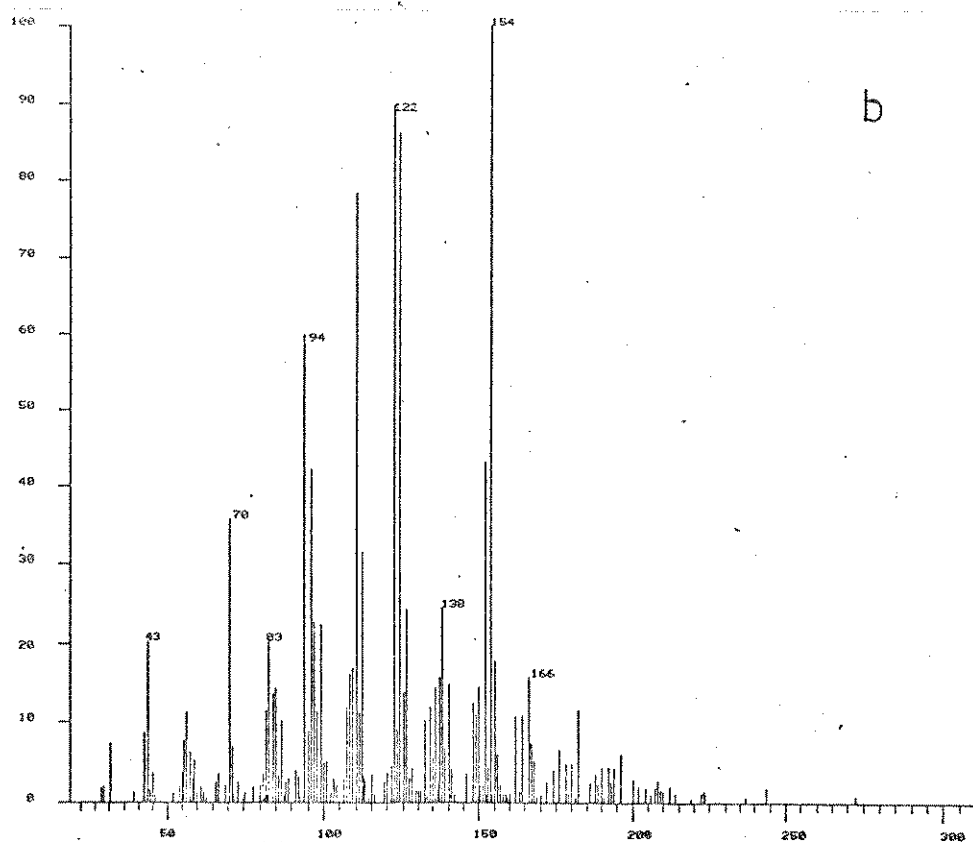
4.4.2 - Espectros de Massa de Alta Resolução

A espectrometria de massa de baixa energia e alta resolução fornece as massas exatas dos íons moleculares dos componentes da mistura. A análise de RAC-05 e RAC-06 com esta técnica foi realizada com adição de uma mistura de padrões internos cobrindo toda a faixa de pesos moleculares das amostras, para permitir a integração dos picos dos íons moleculares. Estes padrões internos, com eficiências de ionização conhecidas, permitem a correção das intensidades absolutas de íons de diferentes "cross-sections" [59]. Esta correção é feita por um computador, que fornece uma listagem dos pesos moleculares exatos e da intensidade absoluta

Figura 18: Espectro de massa de baixa energia e baixa resolução dos destilados RAC-05 (a) e RAC-06 (b).



a



b

de cada íon. Desta forma pode-se calcular a porcentagem de cada componente na amostra.

Na Tabela 14 estão listados os pesos moleculares, a fórmula molecular, a porcentagem de cada um dos componentes nas duas amostras e as respectivas atribuições, baseadas nos espectros de massa obtidos no sistema CG/EM.

Os resultados obtidos mostram que os destilados são compostos principalmente de fenóis, cetonas, ácidos carboxílicos e clorofórmio residual. Os fenóis obtidos, dimetoxifenol (154), etilgualacol (152), vinilgualacol (150), metilgualacol (138), gualacol (124), etilfenol (122), cresol (108) e fenol (94), são encontrados em produtos de conversão termoquímica de madeiras e ligninas [7,18,42,60]. Os produtos de menor peso molecular e os compostos heterocíclicos são componentes provenientes da conversão dos polissacarídeos e são, portanto, o dimetilfurano (96), dihidropirano (84), metilfurano (82), hidroxiacetona (74), ácido acético (60) e acetona (58) [9,18].

4.5 - Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa

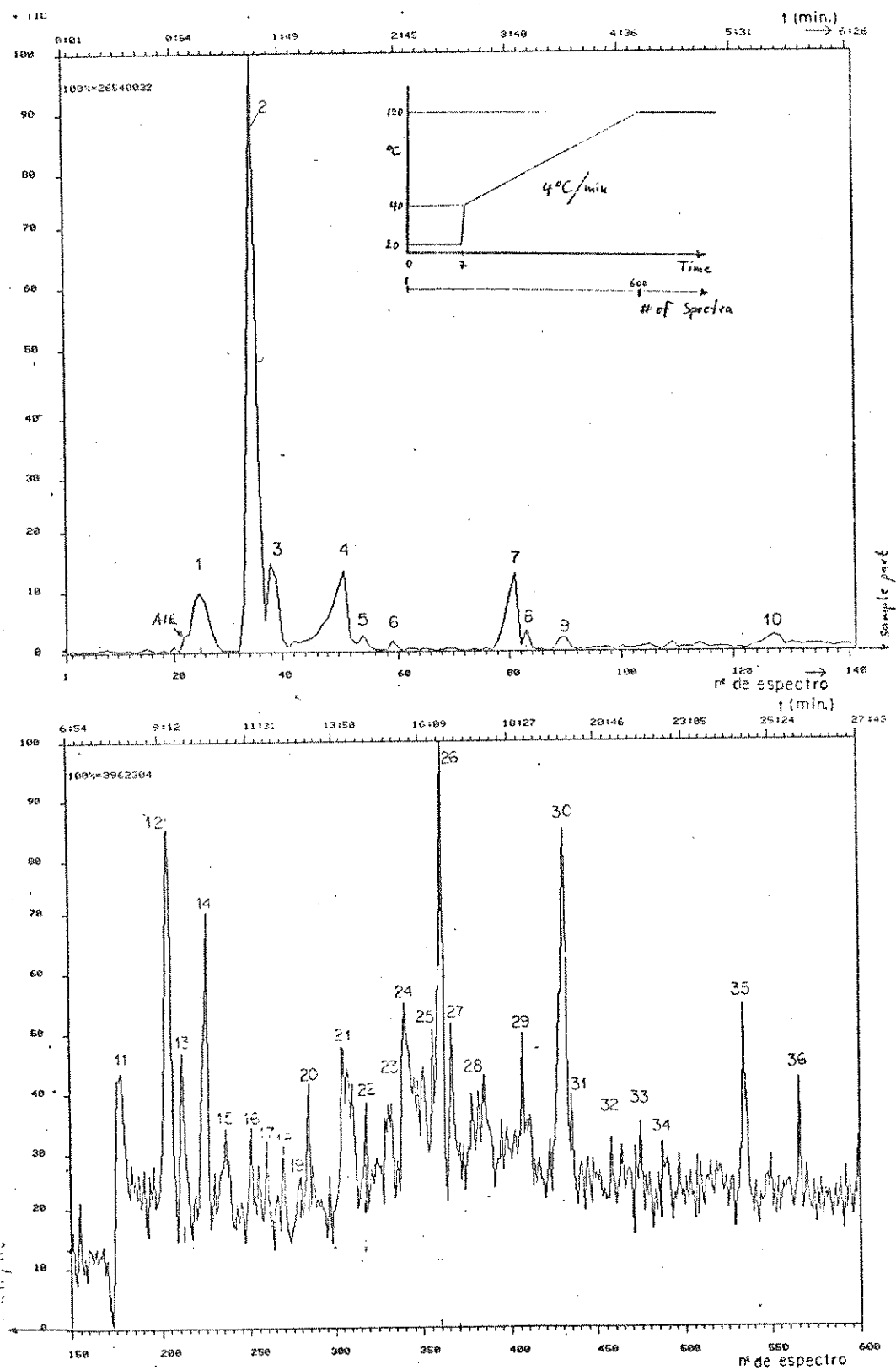
A utilização do sistema CG/EM permitiu a identificação dos principais componentes presentes nos destilados. Devido à semelhança entre os destilados RAC-05 e RAC-06, somente o primeiro foi analisado. O cromatograma obtido é mostrado na Figura 19. Na parte superior do cromatograma, aparece o tempo de análise e na parte inferior o número do espectro de massa obtido, para a atribuição do pico.

Tabela 14. Porcentagem, atribuição, peso e fórmula moleculares dos componentes voláteis encontrados nos destilados RAC-05 e RAC-06.

P.M.	Fórmula	RAC-05[%]	RAC-06[%]	Atribuição
154,0642	$C_8H_{10}O_3$	4,79	4,41	Dimetoxifenol
152,0858	$C_9H_{12}O_2$	1,56	3,44	Etilguaiaacol
150,4283	--	--	0,81	Não possível
150,0788	$C_9H_{10}O_2$	2,32	1,84	Vinilguaiaacol
148,0532	--	0,63	--	Não identificado
138,0731	$C_8H_{10}O_2$	0,84	1,66	Metilguaiaacol
137,0630	$C_8H_9O_2$	--	0,96	Frag. (metilguaiaacol-H)
126,0696	$C_7H_{10}O_2$	--	2,34	Metilhidroxíciclohexenona
124,0551	$C_7H_8O_2$	4,57	5,71	Guaiaacol
123,0809	--	1,27	0,99	Frag. (metilguaiaacol-Me)
122,0711	$C_8H_{10}O$	3,13	6,10	Etilfenol
117,0079	--	0,81	--	Frag. (clorofórmio-H)
112,0490	$C_6H_8O_2$	2,71	2,60	Hidroxíciclohexenona
110,0706	$C_7H_{10}O$	1,79	1,64	Metilciclohexenona
110,0342	$C_6H_6O_2$	1,66	4,79	Difenóis, furilmetilcetona
109,0302	$C_6H_5O_2$	--	0,89	Frag. (guaiaacol-Me)
108,0597	C_7H_8O	1,87	1,19	Cresóis
107,0498	C_7H_7O	1,33	3,40	Frag. (etilfenol-Me)
99,0386	$C_5H_7O_2$	2,25	2,43	Frag. (γ -pirona)
98,9477	--	--	3,92	
97,9590	--	0,89	0,96	Frag. compostos clorados
96,9526	--	1,22	--	
96,0375	C_6H_8O	5,12	6,55	Dimetilfurano
95,0370	C_6H_7O	0,99	1,61	Frag. (metilciclohexanona-CH)
94,0303	C_6H_6O	6,42	6,91	Fenol
92,0527	C_7H_8	2,96	1,60	Tolueno
86,9359	--	1,81	0,80	Frag. compostos clorados
84,9411	--	3,72	4,29	Frag. compostos clorados
84,0606	C_5H_8O	--	1,68	Dihidropirano
82,9452	--	8,55	6,22	Frag. compostos clorados
82,0748	C_6H_{10}	--	0,82	Frag. de ciclohexeno
82,0415	C_5H_6O	1,92	2,49	Metilfurano e outros
78,0108	C_6H_6	0,64	--	Benzeno
74,0387	$C_5H_6O_2$	3,28	8,39	Hidroxiacetona
73,0295	--	0,76	--	Fragmento
71,0510	$C_3H_3O_2$	3,28	5,11	Fragmento
61,9915	C_2H_4Cl	1,37	--	Fragmento
60,0227	$C_2H_4O_2$	3,38	3,14	Ácido acético
59,0495	--	0,69	n.d.	Fragmento
58,0424	C_3H_6O	2,89	n.d.	Acetona

n.d. = não determinado

Figura 19: Cromatograma (TIC) do destilado RAC-05 no sistema CG/EM. Coluna SE-30 de 25 m x 0.30 mm; programação de temperatura mostrada na primeira parte (a).



Este cromatograma está dividido em duas partes. A parte do solvente apresenta apenas a porção mais volátil da amostra: clorofórmio, acetona, tolueno e ainda triclороetano, dicloroetileno e dicloroetano, originados do clorofórmio. A parte da amostra contém os principais componentes voláteis obtidos na liquefação.

O espectro de massa de cada pico possibilita a identificação dos produtos, através dos principais fragmentos dos íons moleculares. Em alguns casos não foi possível identificar os produtos, porque alguns picos contém mais de um componente, pois a coluna utilizada (SE-30) não é adequada para a separação de compostos polares, como foi constatado por nós. O caminho de fragmentação de alguns dos principais produtos será discutido a seguir, com base nos respectivos espectros de massa.

O pico nº 1 foi atribuído à acetona, cujo espectro de massa tem pico base em m/e 43 que corresponde ao fragmento CH_3CO^+ resultante da eliminação de um radical metila.

O pico nº 2 é atribuído ao clorofórmio. O espectro de massa é característico, mostrando a relação de isótopos $M^+:[M+2]^+:[M+4]^+$ de 100:97,5, 32% [59] e fragmentos em m/e 83, 85 e 87 devido à perda de um átomo de cloro. Em m/e 47 e 49 aparece o fragmento CCl .

Os picos nº 3, 5 e 7 são atribuídos ao dicloroetano, tricloroetano, triclороetano, com fragmentação característica para compostos halogenados.

O pico nº 6 foi atribuído ao butiletiléter, com íon molecular em m/e 102. Este íon perde um fragmento neutro $-C_2H_3$ produzindo o fragmento m/e 75. O pico base em m/e 57 corresponde ao

fragmento $C_4H_9^+$.

O pico nº 4 pode ser atribuído ao ácido acético. O pico base desse espectro aparece em m/e 43, atribuído ao íon CH_3CO^+ . Em m/e 45 aparece outro fragmento com 90% de intensidade, correspondendo à perda da metila.

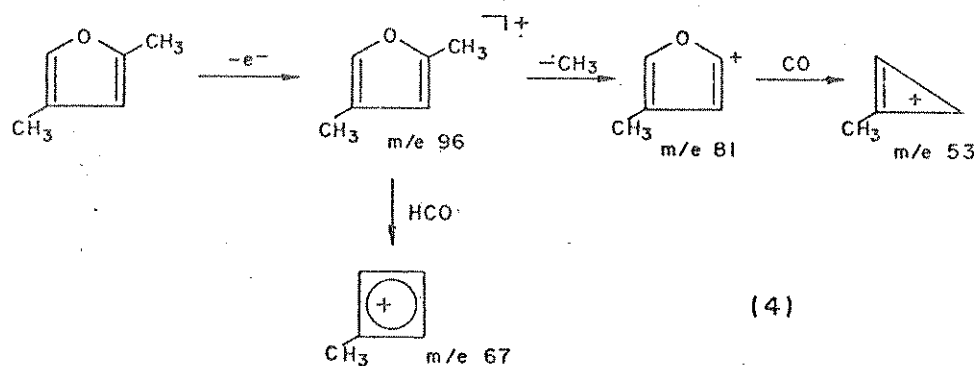
O pico nº 8 é atribuído ao tolueno que apresenta fragmentação simples com formação do íon tropílio em m/e 91 (100%) [61].

O espectro de massa do pico nº 9 dá poucas indicações e contém mais de um componente. Acredita-se que o íon em m/e 84 seja o íon molecular que perde um fragmento HCO dando o pico base em m/e 55 ($C_4H_7^+$). Esta fragmentação pode ser atribuída a um dihidropirano.

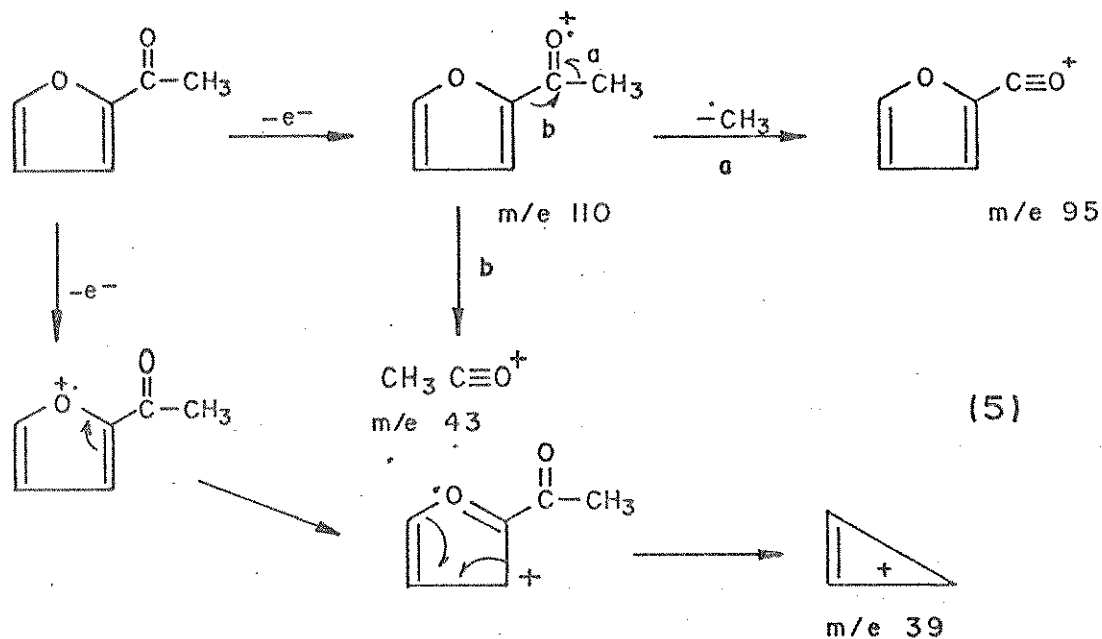
O pico nº 10 também contém uma mistura, cuja identificação pelo espectro de massa não é possível. Pelo espectro de massa de alta resolução sabemos que a fórmula molecular é C_5H_6O , que atribuímos ao metilfurano e compostos semelhantes.

O espectro de massa do pico nº 11 não foi obtido.

O pico de nº 12 foi identificado como o 2,4-dimetilfurano, devido à presença dos fragmentos m/e 67 e m/e 53 (equação 4), que não são formados a partir da ciclohexanona e do 2,5-dimetilfurano



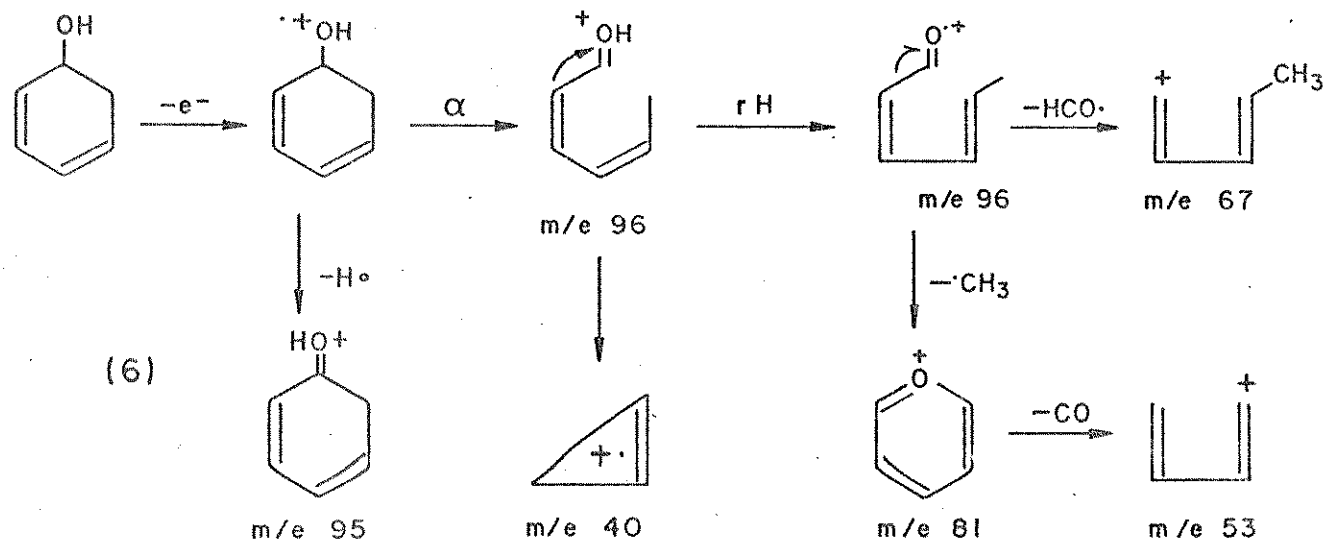
O pico nº 13 foi identificado como uma 2-furilmetilcetona que apresenta o pico base em m/e 95 devido à perda do radical metila. As outras fragmentações, mostradas na equação 5, são esperadas dos íons formados [62].



O pico nº 14 foi identificado como a acetetilacetona que apresenta fragmentação típica de cetonas alifáticas [62]. A possibilidade deste composto ser uma metil tetrahidropirona foi descartada devido à ausência do fragmento em m/e 56, formado em cetonas cíclicas [59].

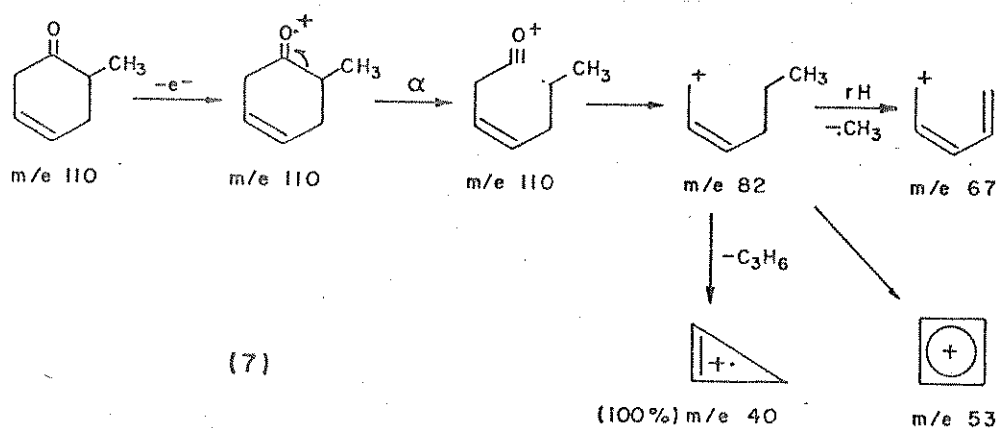
O pico nº 15 pode ser atribuído à γ -valerolactona ou ao dimetiltetrahidrofurano, pois ambos apresentam fragmentações muito semelhantes [61,62]. A ausência do íon molecular em m/e 100 indica a pouca estabilidade deste íon, que é comum para dimetiltetrahidrofuranos mas não para a γ -valerolactona. Por outro lado, o fragmento em m/e 85 com 65% de intensidade corresponde à intensidade esperada para a γ -valerolactona.

O pico nº 16 foi identificado como o ciclohexadienol com íon molecular em m/e 96. A fragmentação encontra-se na equação 6 e o pico base em m/e 40 foi atribuído ao íon $C_4H_4^+$.

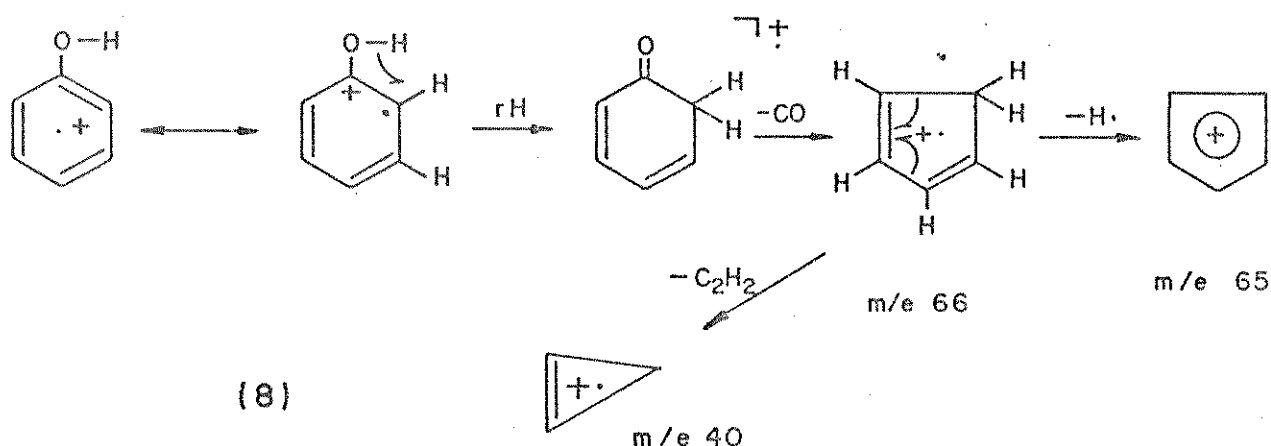


Os picos nº 17 e 18 não foram atribuídos, pois os espectros de massa não apresentam uma fragmentação coerente.

Os picos nº 19 e 20 foram atribuídos a metilciclohexanonas que podem fragmentar-se segundo o mecanismo apresentado na equação 7.



O pico nº 21 foi atribuído ao fenol, que apresenta um espectro com os fragmentos mais intensos em m/e 66, 65 e 40 segundo a equação 8.



Os picos nº 22, 23 e 24 não foram atribuídos por apresentarem fragmentos não compatíveis com o íon molecular indicado.

O pico nº 25 foi atribuído ao o-cresol, embora o seu espectro de massa apresente também um íon intenso em m/e 71 (100%) que não é um fragmento do cresol [61,62]. Entretanto, foram observados os outros fragmentos característicos do o-cresol, que perde água produzindo o íon m/e 90 e uma série de íons que é característica de compostos aromáticos [59].

O pico nº 26 foi atribuído ao gualacol (m/e 124), que produz o pico base m/e 109, devido à perda do radical metila e o íon m/e 81 devido à perda de um grupo CO deste mesmo fragmento [59,62].

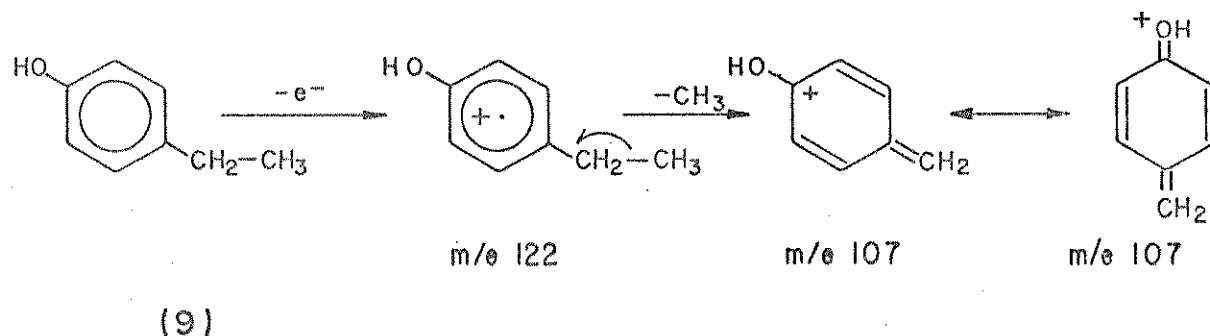
O pico nº 27 foi atribuído à mistura de m- e p-cresol, embora o espectro apresente picos em m/e 124 e m/e 131 que não fazem parte do espectro dos cresóis [61,62].

O pico nº 28 não foi atribuído por tratar-se de uma mistura de vários compostos.

Não foi obtido o espectro de massa do pico 29.

O pico nº 30 foi identificado como o etilfenol (m/e 122), com pico base em m/e 107, devido à perda do radical metila devido

à clivagem (equação 9), bastante favorecida em alquifenóis [59]. As intensidades relativas dos íons formados conferem com padrões encontrados na literatura [61,62].



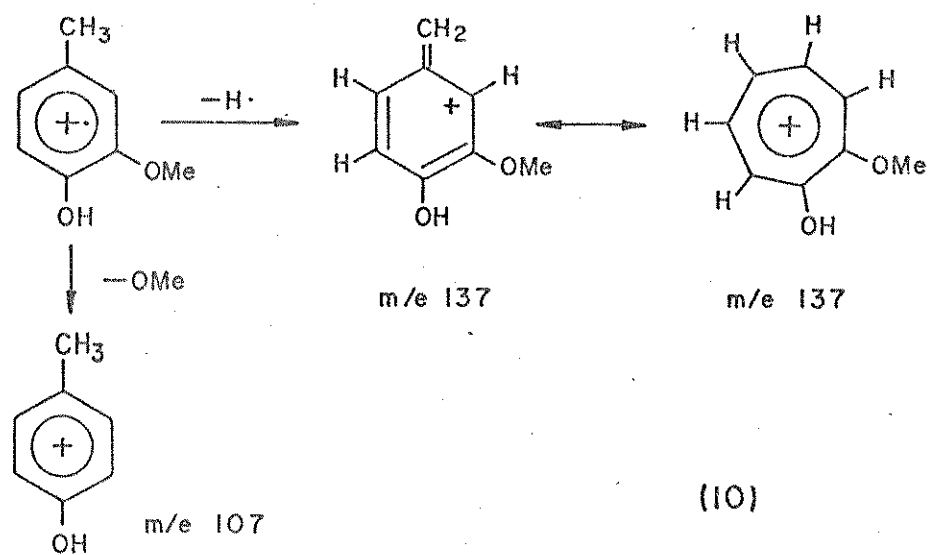
Os picos nº 31, 32 e 33 não foram atribuídos por não apresentarem fragmentação lógica.

O pico nº 34 pode ser atribuído ao catecol (m/e 110), mas não foi possível comprovar a sua fragmentação.

O pico nº 35 foi atribuído ao metilguaiacol (m/e 138), cujo pico base em m/e 137 é devido à perda de um próton metílico, produzindo um íon estabilizado, como o mostrado na equação 10. A perda do grupo metoxila forma o íon m/e 107 que também pode sofrer este tipo de estabilização.

A formação do íon tropílio em m/e 91 confirma a existência do grupo metila ligado ao anel.

Não foi fornecido o EM do pico 36.



(10)

CONCLUSÕES

A separação e identificação dos óleos altamente oxigenados mostrou-se muito mais complexa do que era esperado. Os resultados apresentados nesta fase são, portanto, incompletos. Por outro lado, podemos tirar algumas conclusões importantes:

- O sistema de hidrogenólise utilizado por nós é bastante eficiente, fornecendo um óleo cru com elevada porcentagem de produtos voláteis que ainda são parcialmente hidrogenados, como por exemplo os dihidrofenóis.

- A influência das condições de reação sobre os produtos formados não foi estudada, visto que a separação e identificação dos componentes do óleo era o objetivo principal deste trabalho.

- As modernas técnicas (CG/EM, EN) utilizadas para separar e caracterizar os destilados são bastante eficientes, permitindo a identificação dos componentes.

- Estas técnicas ainda precisam de aperfeiçoamento, visto que a coluna SE-30 utilizada no sistema CG/EM deve ser substituída por uma Carbowax-20M e os espectros de massa de alta resolução (de alta e baixa energia) devem ser obtidos para todos os componentes.

- Os produtos voláteis são, principalmente, compostos polares e apolares (com alguns fenóis mononucleares) como pode ser visto pela redução da porcentagem destas frações na extração líquido-líquido, nos experimentos com destilação.

- A possibilidade de utilização dos voláteis como insumo químico não foi avaliada.

- A extração líquido-líquido, com as modificações introduzidas, mostrou-se bastante eficiente permitindo a separação do óleo em diferentes classes de compostos químicos.
- Os fenóis e ácidos carboxílicos representam aproximadamente 50% do óleo cru e podem servir como importantes insumos para a indústria química.
- A fração dos componentes básicos mostrou-se principalmente composta por ésteres, o que sugere a eliminação desta etapa.
- Os precipitados obtidos nestas extrações devem ser melhor caracterizados para uma posterior avaliação das possibilidades de aproveitamento.
- A combinação da destilação com a extração líquido-líquido proporciona uma boa separação, permitindo uma alta recuperação da matéria inicial.
- As experiências de cromatografia líquida só forneceram dados preliminares.
- A separação dos apolares é bastante fácil e pode ser obtida por simples eluição em sílica gel neutra.
- A separação dos polares neutros e compostos ácidos é mais difícil, requerendo uma coluna mais apropriada e uma melhor sequência de solventes.
- O número de diferentes compostos químicos formados é certamente maior que 100, sendo que nenhum deles é formado com rendimento maior que 2%, mostrando a pouca seletividade na hidrogenólise da biomassa na sua totalidade.

Acreditamos que a biomassa deve ser primeiramente separada em seus componentes (celulose, hemicelulose e lignina) para posteriormente convertê-los em processos mais específicos. A hidrogenólise é um processo apropriado para converter lignina mas não polissacarídeos. Portanto, continuaremos este trabalho com ligninas obtidas em diversos processos (hidrólise ácida, fusão fenólica, processo "organosolv", "steam-explosion" e outros). Aperfeiçoaremos a análise dos voláteis, pelas técnicas já utilizadas, e a extração líquido-líquido. Estudaremos a cromatografia líquida utilizando fases orgânicas quimicamente ligadas à sílica (p.e. octadecilsilano), que devem permitir uma boa separação dos compostos ácidos e polares neutros. Esperamos separar os diferentes produtos da lignina em frações mais homogêneas que possam substituir outros insumos na indústria química.

BIBLIOGRAFIA

1. Aguiar, A.C.S., Rio, R.P. e Romano, S., *Fontes Alternativas de Energia* 2, 8 (1980).
2. Galvão, C.B. e Barillari, S.N., *Saccharum* 5(22), 35 (1982).
3. Coronado, J., *Química e Derivados* 190, 44 (1982).
4. Perez, N.P., *Alcool e Açúcar* 1(1), 37, Brasil (1982).
5. Artigo publicado na Revista do Alcool, março-abril, 4 (1985).
6. Schuchardt, U. e Duarte, H.C., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, em publicação.
7. Goldstein, I.S., "Composition of Biomass" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S. (ed.), CRC-Press, Boca-Raton, FL (1981), p. 9-18.
8. Brito Sousa, M.F., "Separação e Identificação dos Constituintes do Bagaço de Cana e sua Conversão em Insumos Químicos pelo Processo 'Organosolv'", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, SP (1984).
9. Sjöström, E., "Wood Polysaccharides" em "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", Academic Press, Nova York, NY (1981), p. 49-66.
10. Sjöström, E., "Lignin" em "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", Academic Press, Nova York, NY (1981), p. 68-82.
11. 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, Nova York, NY (1971), p. 1-17.

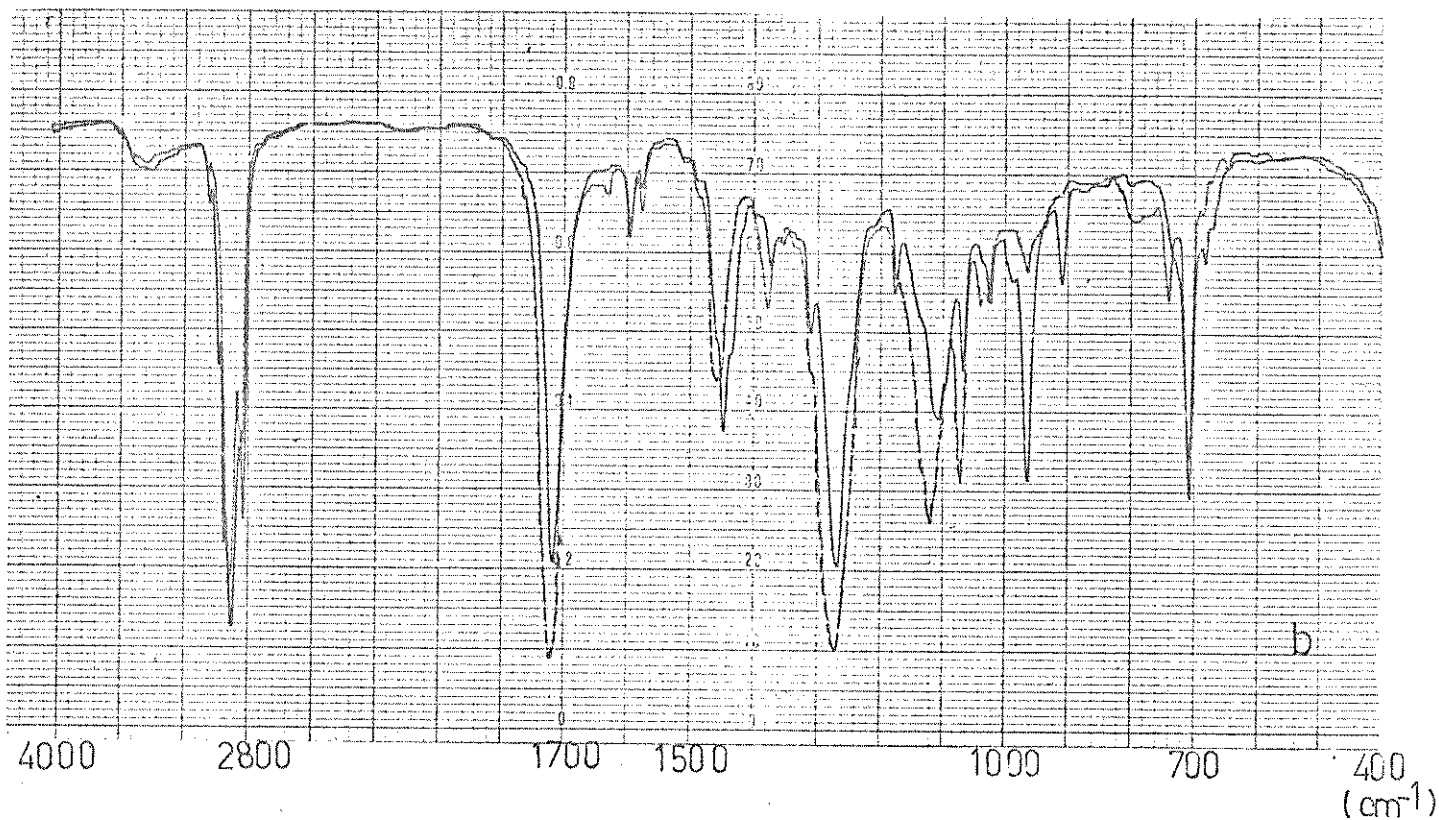
12. Brauns, F.E. e Brauns, D.A., "The Biosynthesis of Lignin" em "The Chemistry of Lignin", Volume suplementar, Academic Press, Londres (1960), p. 659-727.
13. Sarkanen, K.V., "Precursors and Their Polymerization" em "Lignins: Occurence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (ed.), Nova York, NY (1971), p. 95-155.
14. Sakakibara, A., "Chemical Structure of Lignin Related Mainly to Degradation Products", Proceedings of the 2nd. Int. Semin. Recent Adv. Lignin Biodegr. Res., (1983), p. 12-33 (1983).
15. Sarkanen, K.V. e Heigert, H.L., "Classification and Distribution" em "Lignins: Occurence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (ed.), Wiley-Interscience, Nova York, NY (1971), p.43-89.
16. Detroy, R.N., "Bioconversion of Agricultural Biomass to Organic Chemicals" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S.(ed.), CRC-Press, Boca Raton, FL (1981), p.19-44.
17. Filgueiras, G., Fontes Alternativas de Energia 2, 15 (1980).
18. Goldstein, I.S., "Chemicals from Cellulose" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S.(ed.), CRC-Press, Boca Raton, FL (1981), p. 101-124.
19. Bridgwater, A.V., "The Thermochemical Processing System" em "Thermochemical Processing of Biomass", Bridgwater, A.V.(ed.), Butterworth, Londres (1984), p. 35-52.

20. Soltes, E.T. e Elder, T.J., "Pyrolysis" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S.(ed.), CRC-Press, Boca Raton, FL (1981), p. 63-100.
21. Brink, D.L., "Gasification" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S.(ed.), CRC-Press, Boca Raton, FL (1981), p. 45-62.
22. Fischer, F. e Schrader, H., *Brennst.-Chem.* **2**, 257 (1921).
23. Appell, H.R., Wonder, J. e Miller, R.D., *Chem. Ind.* **4Z**, 1703 (1969).
24. Appell, H.R., Fu, Y.C., Friedmann, S., Yanovsky, P.M. e Wender, J., *BuMines RI*, 7560 (1971).
25. Schuchardt, U. e Matos, F.A.P., *Fuel* **61**, 105 (1982).
26. Hrutflord, B.F., "Reduction and Hydrogenolysis", em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H.(ed.), Wiley-Interscience, Nova York, NY (1971), p. 487-507.
27. Schmeltz, J., Dooley, C.G., Stedman, R.L. e Chamberlain, W.J., *Phytochemistry* **6**, 33 (1967).
28. Novotny, M., Lee, M.L. e Bartle, K.D., *J. Chromatogr. Sci.* **12**, 806 (1974).
29. Schultz, R.V., Jorgensonm, J.W., Maskarinec, M.D., Novotny, M. e Todd, L.J., *Fuel* **58**, 783 (1979).
30. Hertz, H.S., Brown, J.M., Chesler, S.N., Guenther, F.R., Hilpert, L.R., May, W.E., Parris, R.M. e Wise, S.A., *Anal. Chem.* **52**, 1650 (1980).
31. Guenther, F.R., Parris, R.M., Chesler, S.N. e Hilpert, L.R., *J. Chromatogr.* **20Z**, 256 (1981).

32. Novotny, M., Strand, J.W., Smith, L.S., Wiesler, D. e Schwende, F.F., *Fuel* **60**, 213 (1981).
33. Connors, W.J., Johanson, L.N., Sarkanen, K.V. e Winslow, P., *Holzforschung* **34**, 29 (1980).
34. Scaringelli, F.P., Schultz, T.P. e Goldstein, I.S., *Anal. Letters* **13(A4)**, 261 (1980).
35. Schultz, T.P., Preto, R.J., Pittman, J.L. e Goldstein, I.S.,
manuscrito fornecido pelos autores.
36. Farcasiu, M., *Fuel* **56**, 9 (1977).
37. Schiller, J.E. e Mathianson, D.R., *Anal. Chem.* **49**, 1225 (1977).
38. Dark, W.A., Mcfadden, W.H. e Bradford, D.L., *J. Chromatogr. Sci.* **15**, 454 (1977).
39. Dark, W.A. e McGough, R.R., *J. Chromatogr. Sci.* **16**, 610 (1978).
40. Burke, F.P., Winshel, R.A. e Pochapsky, T.C., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* **26(2)**, 63 (1981).
41. Davis, H.G., Kloden, D.G. e Schaleger, L.L., "Chemistry and Stoichiometry of Wood Liquefaction", apresentado no The 3rd. Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conservation, Gatlinburg, TN, 13 a 15 de maio (1981), Separata do Lawrence Berkeley Lab. nº 12202.
42. Davis, H.G., "Direct Liquefaction of Biomass", Relatório Final do projeto financiado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos sob contrato nº DE-AC03-76SF 0098 (1984), Separata do Lawrence Berkeley Lab. nº 16243.
43. Schuchardt, U., *Quim. Nova* **3**, 161 (1980).

44. Morita, T., "Manual de soluções, reagentes e solventes; padronização, preparação e purificação", Edgard Blucher, Editora USP, São Paulo, SP (1968).
45. Matos, F.A.P., "Liquefação Direta do Bagaço de Cana com Formiato de Sódio em Meio Aquoso", Tese de Doutorado, Instituto de Química-UNICAMP, Campinas, SP (1983).
46. Vogel, A.J., "Análise Orgânica Qualitativa", 3a. edição, Editora USP, São Paulo, SP (1971).
47. Schnabel, W., "Polymer Degradation: Principles and practical applications", Carl Hanser Verlag, Viena (1981), p. 13-24.
48. Marton, J., "Reactions in Alkaline Pulping" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions". Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H.(ed.), Wiley-Interscience, Nova York, NY (1971), p. 639-689.
49. Hergert, H.L., "Infrared Spectra" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K. V. e Ludwig, C. H., Wiley-Interscience, Nova York, NY (1971), p. 267-293.
50. Nakanishi, K. e Solomon, P.H., "Infrared Absorption Spectroscopy", 2a. edição, Holden-Day, São Francisco, CA (1977).
51. Parikh, U.M., "Absorption Spectroscopy of Organic Molecules", Addison-Wesley, Reading, MA (1974).
52. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. e Morrill, T.C., "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3a. edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, RJ (1979).
53. Nyquist, R.A. e Kagel, R.O., "Organic Materials" em "Infrared

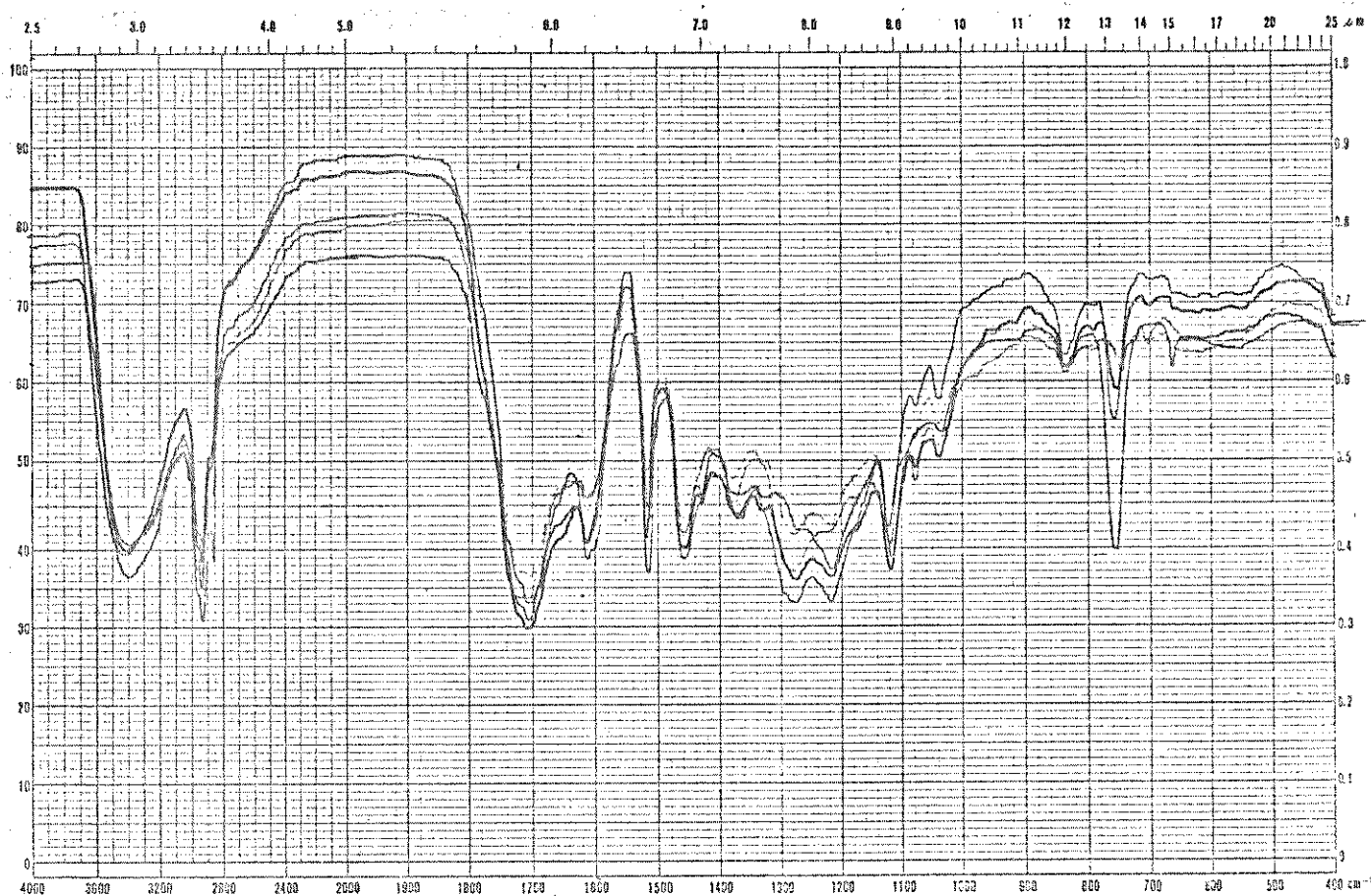
- and Raman Spectroscopy", Bruce Jr., E. e Grasselli, J.G.(ed.), Marcel Denker, Nova York, NY (1977).
54. Ludwig, C.H., "Magnetic Resonance Spectra" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig (ed.), C. H., Wiley-Interscience, Nova York, NY (1971), p. 299-340.
55. Morrison, R.T. e Boyd, R.N., "Química Orgânica", 7a. edição, Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa (1981).
56. Dolphin, D. e Wiek, A. "Tabulation of Infrared Spectral Data", Wiley-Interscience, Nova York, NY (1971).
57. Van den Klashorst, G.H., "Potencial Uses for Lignin Generated in the Pulp Industry - a Development Study", Projeto nº TP/443230, National Timber Research Institute, Pretória, Abril (1983).
58. Gunther, H., "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973).
59. McLafferty, F.W., "Interpretation of Mass Spectra", 2a. edição, W.A. Benjamin (ed.), Reading, MA (1973).
60. Jegers, H.E. e Klein, M.T., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24(1), 173 (1985).
61. Stenhagen, E., Abrahamson, S. e McLafferty, F.W.(ed.), "Atlas of Mass Spectral Data", Volume 1, Interscience Publishers, Nova York, NY (1969).
62. Mass Spectrometry Data Centre (ed.), "Righ Peak Index Mass Spectra", 1a. edição, Volume 1, Londres (1970).
63. Schuchardt, U. e Brito Souza, M. F., Fuel 65, 000 (1986).



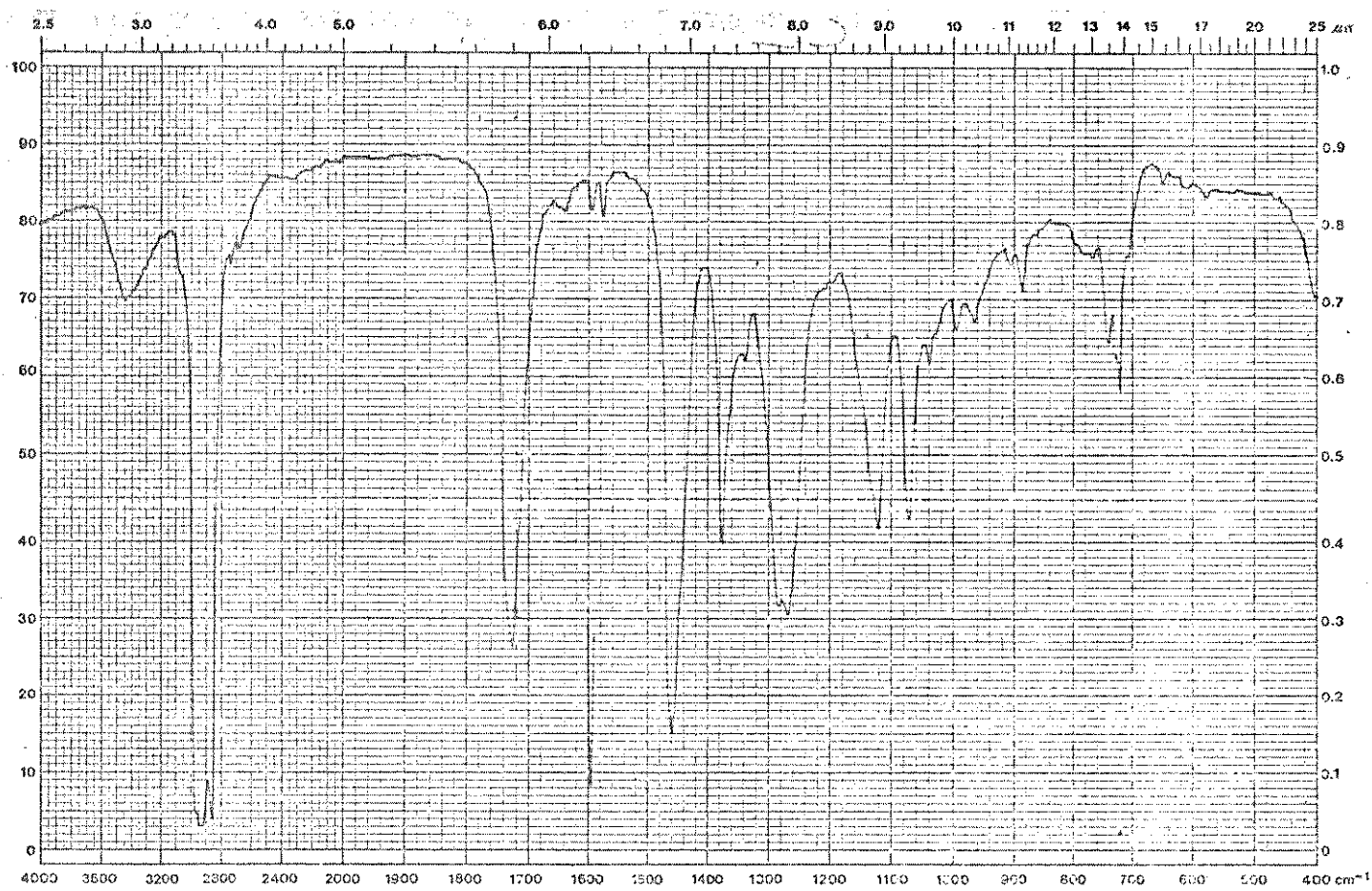
E1 - Espectros de IV das frações separadas na coluna de sílica gel sem ESS.

a- fração 1 a 10

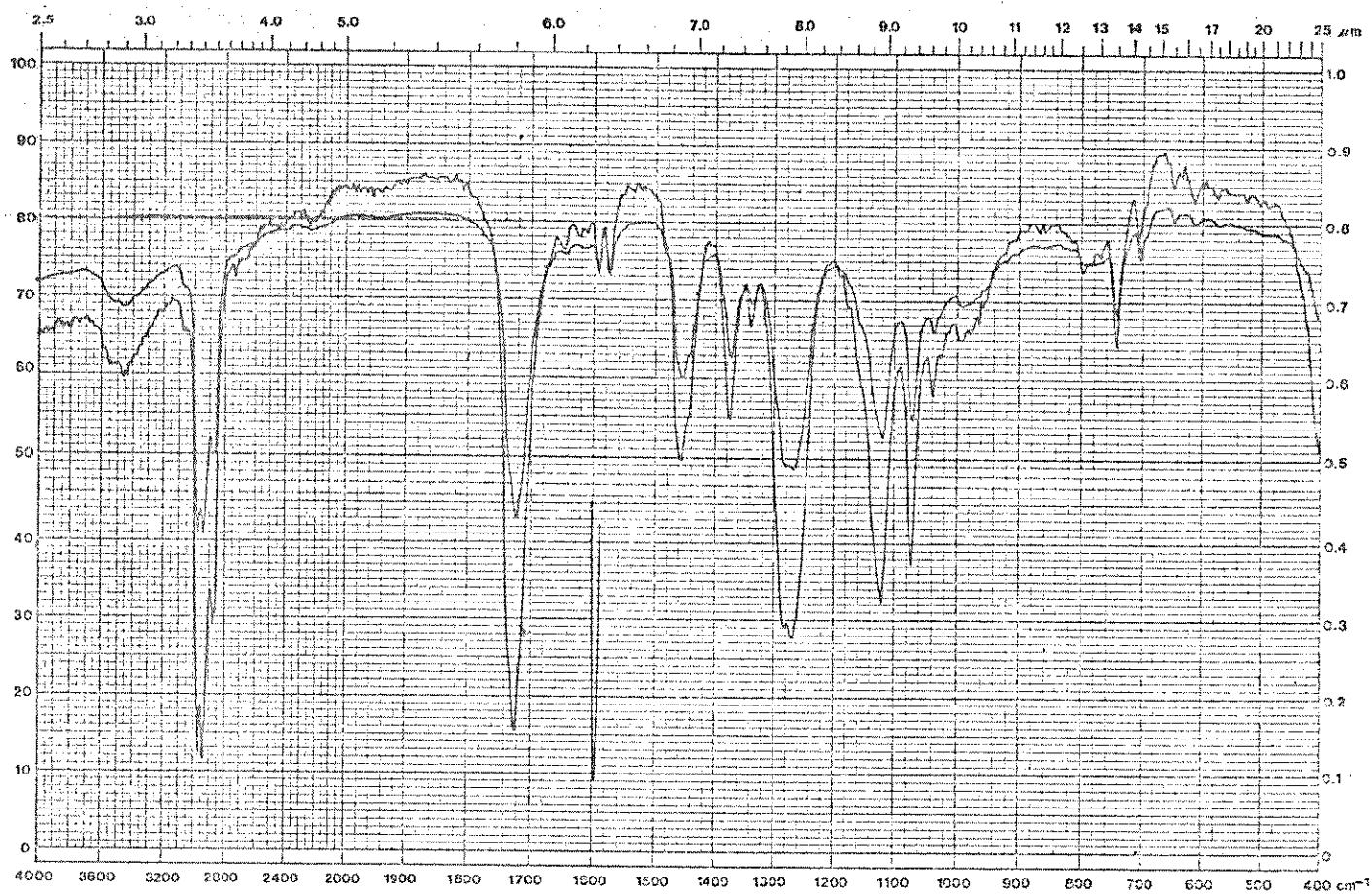
b- frações 10-15 (—) e 15-25 (---)



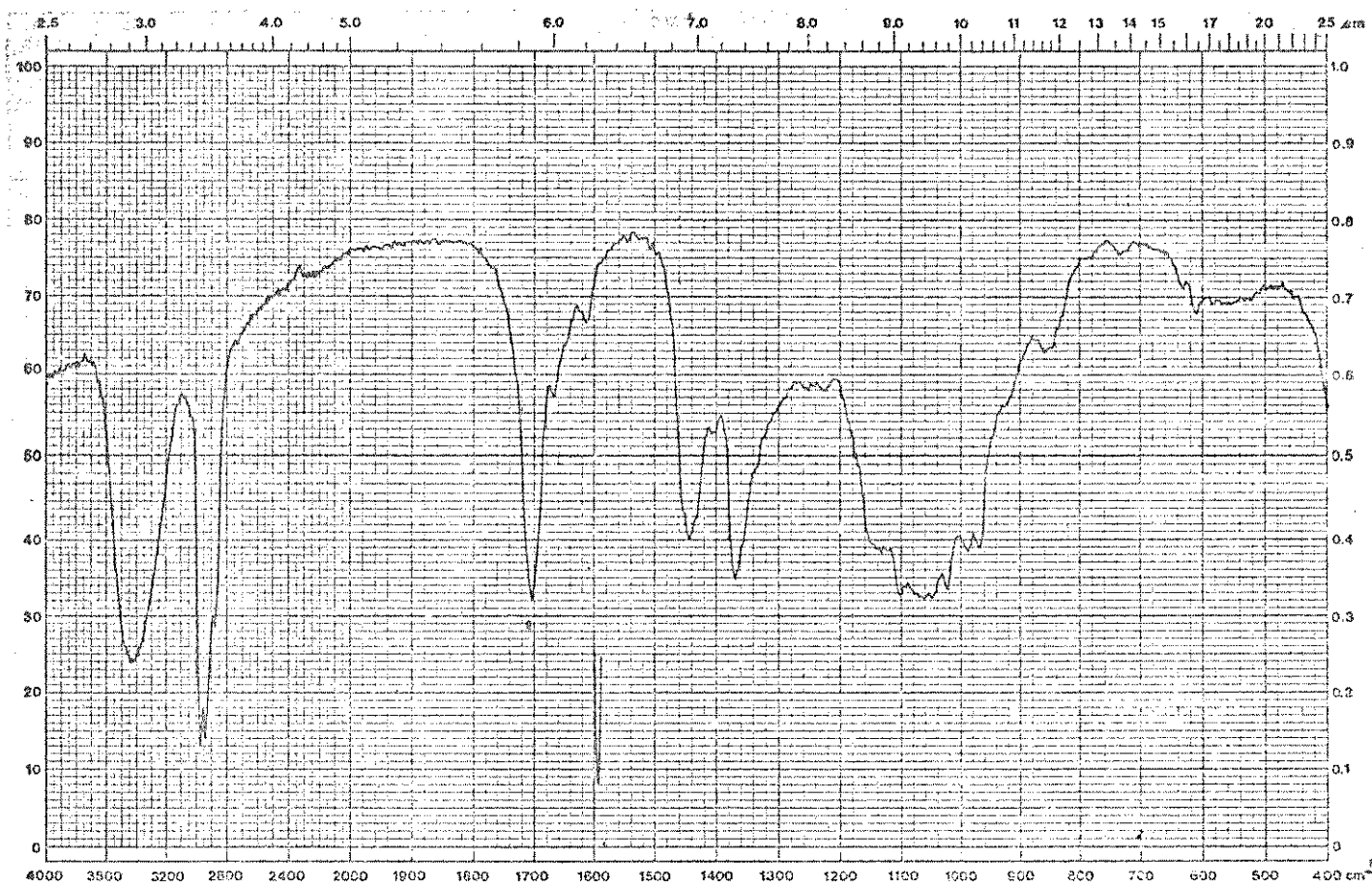
E2 - Espectros de IV das frações coletadas na coluna de sílica -
frações 25 a 100, combinadas.



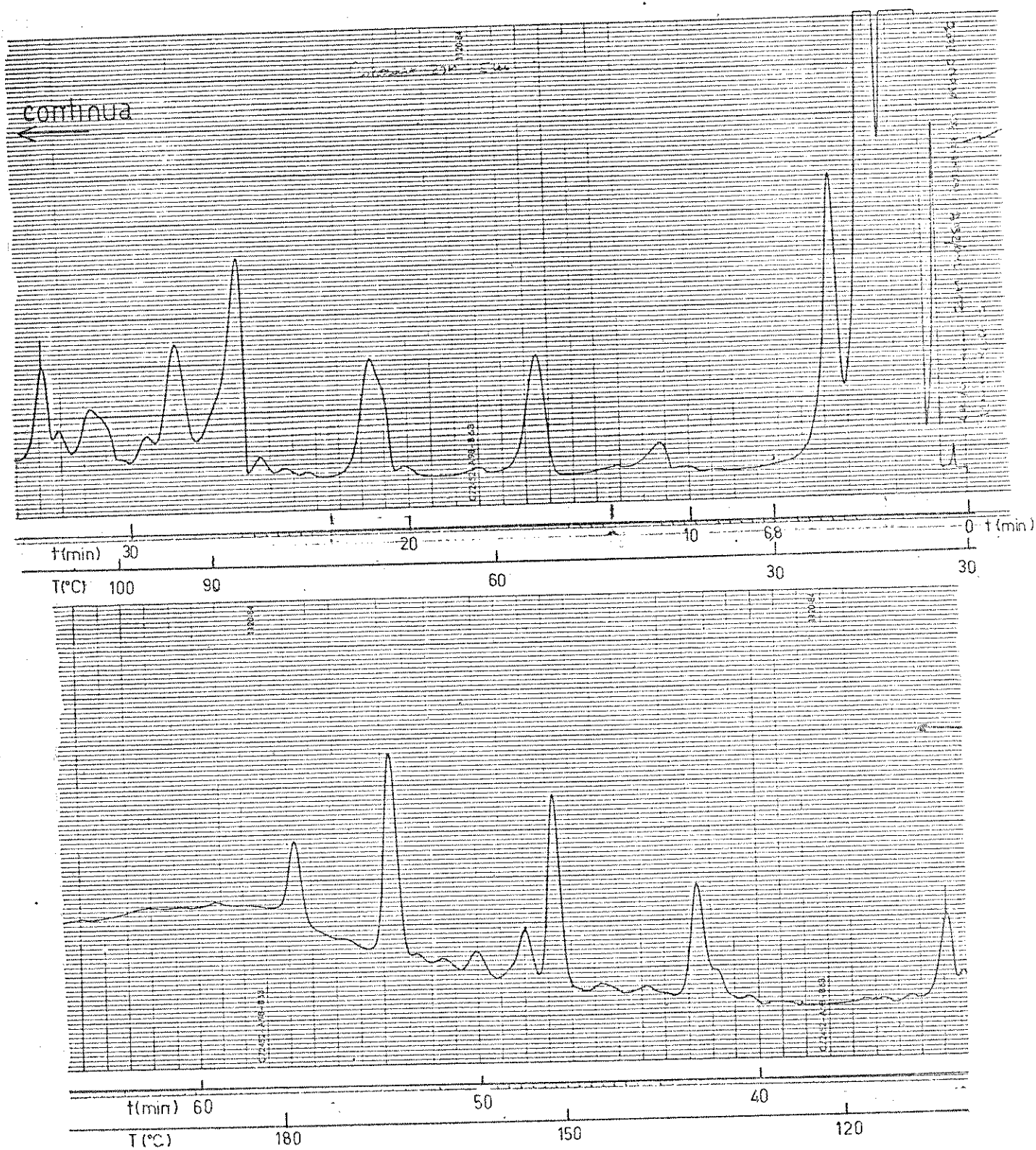
E3 - Espectros de IV da fração dos metilados eluída com hexano.



E4 - Espectros de IV da fração dos metilados, eluídas com hexano/
5% clorofórmio e hexano/10% clorofórmio.



E5 - Espectro de IV da fração dos metilados eluída com clorofórmio.



C1 - Cromatograma do destilado RAC-05 em uma coluna empacotada de Carbowax-20M de 1,5 m x 1/8'.