

Esta cópia foi corrigida
e corresponde a redação
final da tese defendida
por Francisco de Assis
Pereira Matos e aprovada
pela Comissão julgadora
9/2/84 Ulf Schindt

LIQUEFAÇÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA COM FOR-
MIATO DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO

FRANCISCO DE ASSIS PEREIRA MATOS
Tese de Doutorado

M428L

5359/BC

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

LIQUEFAÇÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA COM FORMIATO
DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO

FRANCISCO DE ASSIS PEREIRA MATOS

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

CAMPINAS (SP) - 1984

"Hã 20 anos leciono quĩmica na Escola Politẽcnica e posso garantir que o laboratõrio que dirijo nãõ ẽ uma tenda de milagres. Mas nunca confundi o respeito pela ciẽncia com os tabus impostos pelo conformismo intelectual. Para mim, qualquer experiẽncia escrupulosamente levada a cabo ẽ uma homenagem ã Ciẽncia, ainda que contrarie nossos hãbitos."

Pierre Baranger

A Vida Secreta das Plantas.

A Valdenora, minha esposa, pelo in
centivo, compreensão e amor.

Ao Iulix, Luanna e Leandro, meus
filhos pelos momentos de descontra
ção.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT, não só pela orientação mas, principalmente pela compreensão que foi demonstrada durante a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, pela oportunidade oferecida.

À Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) através do Plano de Capacitação de Docente (PICD), pela Bolsa de Estudos concedida.

Aos professores Drs. Hans-Henning Oelert, José Augusto R. Rodrigues, pelas profícuas discussões e sugestões durante o trabalho.

Ao técnico de laboratório Markus Jörg e ao Bolsista Fernando Luis de Castro Miquelino, pela ajuda prestada no laboratório.

Ao Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik, Technische Universität Clausthal, Alemanha Ocidental, pela assistência técnica nas análises.

À FAPESP e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Aos colegas Flávio Teixeira da Silva, Pedro Faria dos Santos Filho, Mina Makita, Mara Zeni, Sonia Maria de Oliveira, José

Cláudio de Queiroz, Francisco Santos Dias e Otávio Maldaner,
pelas discussões e amizade.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química
que, de uma forma ou de outra, colaboraram neste trabalho.

RESUMO

Estudamos a liquefação direta do bagaço de cana utilizando como redutor o sistema formiato/argônio(A). Para efeitos comparativos, também realizamos experimentos com os sistemas redutores $\text{Ca(OH)}_2/\text{CO(B)}$ e $\text{Ca(OH)}_2/\text{argônio (C)}$ em meio aquoso.

Conversões do bagaço de cana e rendimento dos óleos nos três sistemas redutores crescem com o aumento de temperatura e são maiores para os sistemas A e B. A aplicação direta de formiato de sódio apresenta máxima eficiência redutora no bagaço à temperatura em torno de 240°C.

Os óleos extraídos, empregando sistema redutor formiato/argônio, apresentam uma relação atômica H/C maior do que os óleos obtidos com os outros dois sistemas.

Para o sistema redutor formiato/argônio vários parâmetros da reação, tais como pressão, tempo de reação, razão água/bagaço e teor de formiato adicionado, foram estudados para otimizar as condições de conversão do bagaço de cana visando estudos futuros em um reator tubular semi-contínuo.

Constatamos que a conversão do bagaço de cana e o rendimento dos óleos extraídos com clorofórmio dependem significativamente da pressão.

Variações do tempo de reação, em minutos, para o sistema redutor formiato/argônio, demonstram que a conversão do bagaço de cana já está quase completada após 15 minutos a 180°C.

Tomando por base a conversão do bagaço de cana, chegamos a conclusão de que o aumento de temperatura no sistema reacional causa efeitos maiores do que o acrêscimo do tempo de reação.

A razão água/bagaço influencia bastante a reação de conversão do bagaço de cana. A quantidade de formiato adicionado à solução é importante, porque as conversões do bagaço aumentam com a quantidade de formiato empregado. Já o rendimento dos óleos extraídos alcança um máximo equivalente a 70% do teor de carbono, para 30%, em peso, de formiato adicionado.

Estudos catalíticos, visando melhorar a transferência de hidrogênio do ion formiato para o bagaço, foram feitos a 180°C durante 15 minutos e demonstraram que o ion formiato é bastante efetivo na redução do bagaço, independente do câtion ser metálico ou não metálico, quando comparado com o sistema Ca(OH)_2 /argônio. Sais de KI, Sn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mo(II), Rh(II), Pd(II), Pt(II) e Ce(III), foram empregados e demonstraram não interagir nesta reação. Os únicos sais de metais de transição, que aumentam o rendimento dos óleos extraídos, são Ni(II), Pd(II) e Pt(II). A transferência de hidrogênio do ion formiato para o bagaço não apresenta melhoria significativa através do emprego de catalisadores homogêneos.

O único produto gasoso formado no decorrer da reação de liquefação do bagaço de cana, foi identificado por cromatografia gasosa como sendo o dióxido de carbono. Utilizando espectro de absorção na região do infravermelho, $\text{RMN-}^1\text{H}$ e $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ identificamos nos óleos: hidrocarbonetos, alcôois, fenóis

e ácidos carboxílicos, cujas identificações ainda estão em progresso. Na fase aquosa da reação, além do formiato de sódio, identificamos ácidos carboxílicos tais como: ácido acético, oxálico e protocatecônico.

A substituição gradativa de água por etanol demonstra que etanol puro, apesar de facilitar a solubilização dos produtos derivados da lignina, não forma um bom meio reacional; mas misturas água/etanol aumentam o rendimento do óleo extraído.

A adição de hidroquinona ao sistema reacional formiato/argônio não influencia a conversão do bagaço e nem o rendimento dos óleos, quando comparado com reação nas mesmas condições sem hidroquinona, indicando que a reação de liquefação direta do bagaço de cana, tendo como redutor o íon formiato, não ocorre por via radicalar.

A não identificação dos componentes individuais dos óleos dificulta a discussão do mecanismo de formação dos produtos. Entretanto, evidências indicam que ocorrem reações de hidrólise, hidrogenólise e desproporcionamento tipo Cannizzaro na liquefação direta do bagaço de cana. O hidrogênio necessário para a reação de hidrogenólise é fornecida pelo íon formiato.

Devido à múltipla funcionalidade de oxigênios e grande intervalo de peso molecular, estes óleos são quimicamente complexos. O método de separação de fenóis por nós utilizado resultou na decomposição de parte destes óleos.

SUMMARY

The direct liquefaction of sugar cane bagasse was studied in water with formate/argon(A) and, for comparative purposes, with $\text{Ca(OH)}_2/\text{CO(B)}$ and $\text{Ca(OH)}_2/\text{argon(C)}$. Conversion of sugar cane bagasse and yield for extracted oil in the three systems increase with temperature and are higher with reaction systems A and B. The experiments show that the direct application of sodium formate results in maximum reductive efficiency for the conversion at temperatures of about 240°C .

With system A, the extracted oil presents a higher H/C ratio than with the other two systems.

For system A, various parameters of the reaction, such as pressure, reaction time, water/bagasse ratio and quantity of formate added, were studied to elucidate the appropriate conditions for future studies of conversion of the sugar cane bagasse in a semi-continuous tubular reactor.

The conversion and yields of oil extracted with chloroform are markedly pressure dependent.

The reaction time is relatively short. With system A the conversion is almost complete after 15 min at 180°C , and an increase in reaction time is less effective than an increase in temperature.

For the system formate/argon, the ratios that favour the conversion of the bagasse are situated between 2,5:1 and 10:1 and the higher yield of extracted oil is obtained with a 2,5:1 ratio. As expected, the conversion increases with the

amount of formate added. The yield of extracted oil reaches a maximum at 70 wt% for 30 wt% of formate added.

Studies of the catalytic effect in the transfer of hydrogen from the formate ion to the bagasse at 180°C during 15 minutes demonstrate that the formate ion is very effective in the bagasse reduction, independent whether the cation is a metal or a non metal, when compared with the system $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{argon}$. Among the salts studied, KI, Sn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mo(II), Rh(II), Pd(II), Pt(II) and Ce(III) did not influence the reaction. The only ones that enhance the yield of extracted oil are Ni(II), Pd(II) and Pt(II). The transfer of hydrogen from formate ion to the bagasse is not significantly enhanced through homogeneous catalysis.

The only gaseous product of the liquefaction of the sugar cane bagasse was identified by gas chromatography as being carbon dioxide. Hydrocarbons, alcohols, phenols and carboxylic acid are detected in the oils using infrared ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectroscopy. The identification of these products is in progress. In the residue water carboxylic acids such as acetic acid, oxalic acid and protocatechuic acid were identified, in addition to unreacted sodium formate.

The gradual substitution of water by ethanol demonstrated that, although pure ethanol solubilizes the derivative products of lignin more easily it is not a good system for the reaction. On the other hand, water/ethanol mixtures increase the yield of extracted oil.

The addition of hydroquinone to the formate/argon reaction

system has no effect on the conversion of the bagasse or the yield of extracted oil, indicating that direct liquefaction with formate ion as reducing agent does not occur via radicals.

Because the individual components of the oil were not identified, it is difficult to discuss the mechanism of formation of the products. However, there is evidence that hydrolysis, hydrogenolysis and Cannizzaro type disproportionation reactions occur during the direct liquefaction of the sugar cane bagasse and the hydrogen necessary for the hydrogenolysis reaction comes from the formate ion.

Due to the large range of molecular weight these oils are chemically rather complex. The separation of the phenols resulted in decomposition of part of these oils.

ABREVIações E SÍMBOLOS

1MPa = 10^6N/m^2 = 10 bar

FNDCT = Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

FINEP = Financiadora de Estudos e Projetos.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. CANA DE AÇÚCAR.....	01
1.2. CELULOSE.....	03
2.1. AMIDO.....	12
1.3. HEMICELULOSE.....	17
1.4. LIGNINA.....	20
1.5. PROCESSOS PARA TRANSFORMAÇÃO DE BIOMASSAS....	41
1.6. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	45
2. OBJETIVO.....	55
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	59
3.1. APARELHAGEM UTILIZADA.....	59
1.1. AUTOCLAVE.....	59
1.2. COLETOR DE GASES.....	59
1.3. CROMATOGRAFIA GASOSA.....	59
1.4. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERME- LHO.....	61
1.5. ESPECTROS DE MASSA.....	61
1.6. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA..	61
1.7. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR- ¹³ C	61
1.8. DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR MÉDIO.....	62

	Página
1.9. ANÁLISE ELEMENTAR.....	62
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	64
2.1. REAÇÃO SOB PRESSÃO.....	64
2.2. REAÇÃO SEM PRESSÃO.....	66
3.3. VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS.....	66
4. RESULTADOS OBTIDOS.....	68
4.1. ANÁLISE QUANTITATIVA DO BAGAÇO DE CANA.....	68
1.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NO BAGAÇO DE CANHA.....	68
1.2. ANÁLISE ELEMENTAR DO BAGAÇO DE CANA.....	68
4.2. VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS.....	70
2.1. DEPENDÊNCIA DA CONVERSÃO DO BAGAÇO DE CANA COM DIFERENTES REDUTORES, EM FUNÇÃO DA TEM- PERATURA.....	70
2.2. EFEITOS DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS NO SIS- TEMA REACIONAL FORMIATO DE SÓDIO/ARGÔNIO(A)...	72
2.3. EFEITO DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO.....	73
2.4. EFEITO DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO.....	76
2.5. EFEITOS DA VARIAÇÃO DA RAZÃO ÁGUA/BAGAÇO.....	78
2.6. EFEITOS DA VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE FOR- MIATO DE SÓDIO ADICIONADO NA LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA.....	81

2.7. ESTUDOS CATALÍTICOS NA LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA COM FORMIATO EM MEIO AQUOSO.....	85
7.1. EFEITOS DOS REAGENTES SOBRE A CONVERSÃO DO BAGAÇO, O RENDIMENTO E A RELAÇÃO H/C DOS ÓLEOS.....	85
7.2. EFEITOS DOS CATALISADORES METÁLICOS SOBRE AS CONVERSÕES DO BAGAÇO, OS RENDIMENTOS E AS RELAÇÕES ATÔMICAS H/C DO ÓLEO EXTRAÍDO.....	85
2.8. LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA SEM PRESSÃO INICIAL.....	90
2.9. EFEITOS DA ADIÇÃO DE ETANOL AO SISTEMA REACIONAL FORMIATO/ARGÔNIO(A) SOB PRESSÃO.....	90
2.10. EFEITOS DA ADIÇÃO DE HIDROQUINONA AO SISTEMA REACIONAL FORMIATO/ARGÔNIO SOB PRESSÃO.....	93
4.3. ANÁLISES DOS PRODUTOS DA REAÇÃO SOB PRESSÃO.....	96
3.1. CROMATOGRAFIA GASOSA.....	96
3.2. DETERMINAÇÃO DE CARBONO E HIDROGÊNIO.....	96
3.3. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVELHO.....	98
3.4. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA...	103

	Página
3.5. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR- ^{13}C ...	106
3.6. ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	109
3.7. PESOS MOLECULARES MÉDIOS.....	117
3.8. PRODUTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	118
3.9. PRODUTOS DA REAÇÃO SOB PRESSÃO.....	121
4.4. CONVERSÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA SEM PRESSÃO..	121
4.5. TENTATIVA DE SEPARAÇÃO DOS ÓLEOS.....	123
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	126
6. BALANÇO DO MATERIAL E CAMINHOS DA REAÇÃO.....	140
6.1. BALANÇOS MATERIAIS.....	140
6.2. CAMINHOS DA REAÇÃO.....	144
7. TENTATIVA DE AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO.....	151
8. PERSPECTIVAS DO PROJETO.....	155
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	157

1. INTRODUÇÃO

1.1. CANA DE AÇÚCAR

No Brasil, como é do conhecimento geral, a cana foi introduzida logo depois do seu descobrimento, tendo encontrado condições propícias ao desenvolvimento de sua cultura em duas zonas climáticas diferentes: São Paulo, na região sudeste, e Pernambuco, na região nordeste.

As variedades de cana de açúcar, que hoje apresentam maior importância industrial, são espécies e híbridos do gênero *Saccharum*, pertencentes à família gramíneas. (1,2)

A cana de açúcar é uma cultura de grande expressão econômica para o desenvolvimento do país. Após a criação do PROALCOOL, a agricultura canavieira vem experimentando uma grande expansão do seu cultivo para a fabricação do etanol. Este evento torna-se relevante tanto na área econômica, com a substituição de produtos do petróleo importado pelo álcool em veículos automotores, como no aspecto social, pela geração de novos empregos no setor industrial e ampliação da quantidade de mão de obra utilizada no campo.

A composição da cana de açúcar varia com a época em que são tomadas as amostras em uma mesma região, com as condições climáticas, com a variedade, com a natureza e condições do solo, com a classe dos fertilizantes, com o sistema de cultivo, com o

emprego ou com a ausência da irrigação, com a idade da cana e o tempo decorrido entre o corte, no canavial, e a execução da análise.⁽²⁾ Alguns autores,^(2,3,4) apresentam análises da cana de açúcar bruta nesta faixa:

% de água = 73-76

% de açúcares = 10-16

% de fibras = 11-16

HEINEMANN⁽⁵⁾ apresenta a seguinte análise da cana de açúcar, livre de água:

% de sacarose = 15

% de hemicelulose = 28

% de celulose = 22

% de lignina = 35

Atualmente, nos processos de industrialização da cana, o suco constitui o produto principal que serve de matéria prima para a fabricação de açúcar e de álcool. As fibras, que vulgarmente chamamos de bagaço, constituem, neste processo, um subproduto que pode ser empregado como matéria prima para a fabricação de pasta para papel, raion, etc. Hoje as indústrias açucareira e do álcool utilizam o bagaço para a combustão, embora o seu calor de combustão seja muito baixo, aproximadamente 5.500KJ/Kg.⁽⁶⁾ Este bagaço, cujo percentual em peso é praticamente o dobro da sacarose, apresenta uma composição de 50% de fibras, 3% de açúcares e 47% de água quando saído do processo de moagem.^(3,4) O bagaço de cana, assim como toda a biomas-

sa oriunda dos vegetais, apresenta morfologia diferente e composição química semelhante baseada em três componentes: celulose, hemicelulose e lignina, sendo que a abundância de cada componente químico depende da espécie e outras variações biologicas, tais como diferenças genéticas e condições de cultura. Um grande número de compostos químicos pode ser obtido da celulose, hemicelulose e lignina. (7,8,9)

1.2. CELULOSE

A celulose é um polímero carboidrato encontrado nas paredes celulares primárias e secundárias dos vegetais. É o composto orgânico mais abundante no mundo. Do ponto de vista químico, uma importante característica da sua estrutura é a forma polimérica da cadeia longa linear, formada de unidades β -D-glicose em ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$, arranjadas aproximadamente paralelas umas às outras, e mantidas fortemente unidas através de ligações de hidrogênio formando um feixe cristalino. (7,10) Sua estrutura esquemática é mostrada na figura 1.

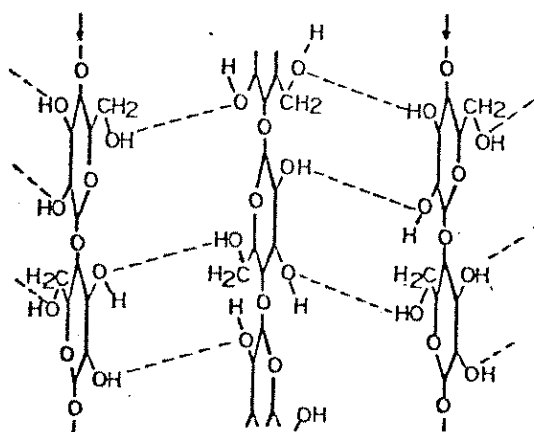


FIGURA 1: Representação Estrutural da Celulose. As linhas pontilhadas mostram as ligações de hidrogênio.

A celulose, quando é exaustivamente metilada e posteriormente hidrolisada, produz somente 2,3,6-tri-O-metilglicose, indicando não apenas que todas as suas ligações glicosídicas são do tipo 1→4, mas também que não há pontos de ramificações na sua estrutura polimérica. (11,12) Um comportamento semelhante é observado através da acetólise da celulose (acetilação seguida de hidrólise). (11)

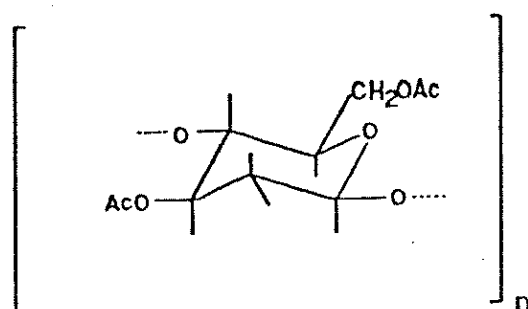


FIGURA 2. Celulose Acetilada.

Consideraremos agora, brevemente, as reações da celulose em que a cadeia glicosídica fica essencialmente intacta. Cada unidade de glicose, na celulose, contém três grupos hidroxilas livres; é nestas posições que se dá a reação.

O nitrato de celulose é preparado em grande escala pela adição da celulose em uma mistura ácida, feita de ácido nítrico (25%), ácido sulfúrico (55%) e água (20%) a uma temperatura en-

tre 30-40°C durante 20-60 minutos. (12)

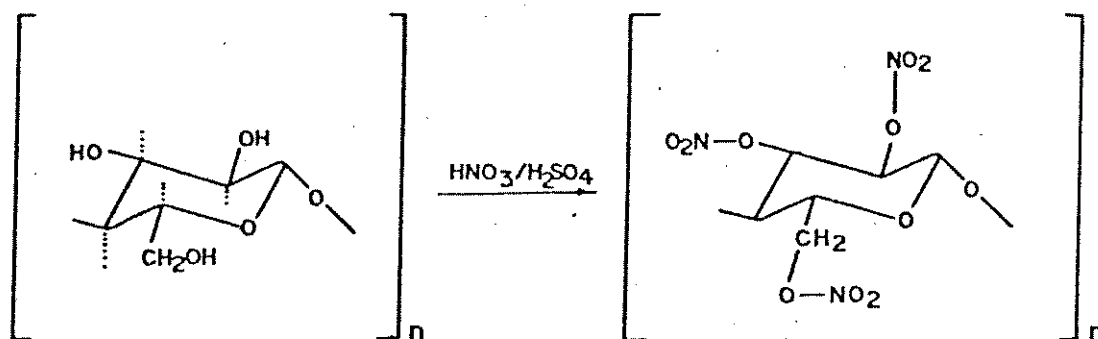


FIGURA 3. Nitração da Celulose.

A extensão desta reação de esterificação pode ser controlada especialmente pelo conteúdo de água da mistura ácida. Assim, vários graus de esterificação podem ser obtidos. Às vezes, nitrato de celulose é referido como nitrocelulose. Essa terminologia é incorreta desde que nitro-compostos contêm uma ligação C-N.

Existem três processos em uso para a preparação do triacetato de celulose. (a) o uso de anidrido acético-ácido acético-ácido sulfúrico; (b) o emprego de anidrido acético em cloreto de metileno, com bem menos ácido sulfúrico do que o processo acima; (c) benzeno-anidrido acético com ácido perclórico como ca

talisador.⁽¹³⁾ Neste último processo, a celulose pré-tratada com ácido acético (100 partes de celulose e 40 partes de ácido acético a 50°C) é acetilada com anidrido acético, na presença de benzeno a 25-40°C. Durante a reação, a natureza fibrosa da celulose é mantida e o produto é facilmente manipulado. O ácido perclórico usado como catalisador não esterifica a celulose. Quando a acetilação é complementada, o produto é filtrado, lavado e seco. Ao contrário da reação de nitratação da celulose, que pode ser controlada na sua extensão, a reação de acetilação da celulose não pode ser parada durante o seu transcurso.

O triacetato de celulose é necessariamente um precursor dos acetatos de celulose secundários. Assim, o acetato de celulose secundário (III) é preparado pela adição da celulose (I) pré-tratada a uma mistura acetilante, que consiste de anidrido acético (300 partes), ácido sulfúrico (1 parte) e cloreto de metileno (400 partes); como produto temos uma solução viscosa de triacetato de celulose (II), que em seguida é hidrolisado sem separação. Ao produto da acetilação é adicionada uma solução aquosa com geralmente 50% de ácido acético, para prevenir a precipitação do polímero durante o período necessário para a solução atingir o grau de hidrólise desejado. Acetato de sódio é adicionado para neutralizar o ácido sulfúrico e o cloreto de metileno é destilado e recuperado. O material parcialmente hidrolisado é isolado por precipitação com água. Após completa lavagem do precipitado com água, o produto é estabilizado pela

ebulição com uma solução de ácido sulfúrico (cerca de 0,2%), por duas horas. A preparação dos acetatos de celulose pode ser representada pela figura 4.

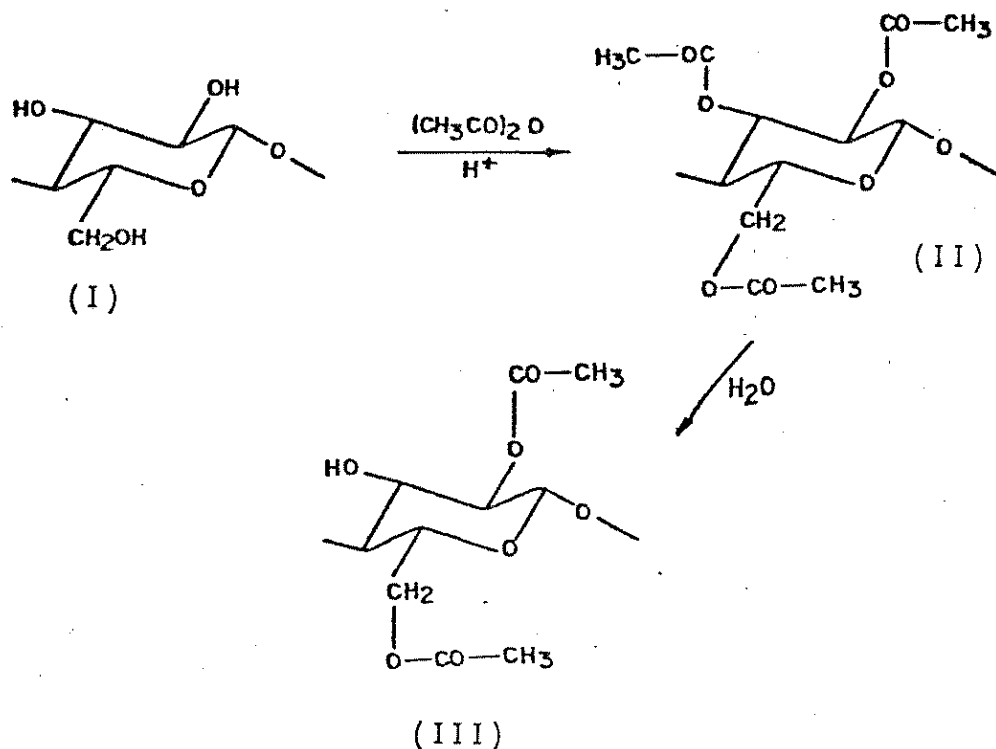


FIGURA 4. Acetilação da Celulose seguida de Hidrólise.

O grau de esterificação dos vários tipos de acetato de celulose tem uma grande influência sobre a solubilidade, sendo que, à medida que o grau de acetilação aumenta, a absorção de água diminui. (13)

Éteres metílicos, etílicos e benzílicos da celulose têm sido preparados tratando a celulose (I) com hidróxido de sódio aquoso, aproximadamente 50%, a 60°C, durante 20 minutos. A celulose alcalina (IV) resultante é colocada na autoclave e aqueci-

da com cloreto de alquila a 70°C, 5 MPa de pressão durante 12 horas. A autoclave é resfriada e o cloreto de alquila que não reagiu é separado. O produto é lavado com água a 85-90°C para remover o hidróxido de sódio e cloreto de sódio, e posteriormente seco. A preparação dos alquilcelulose (V) pode ser representada como na figura 5.

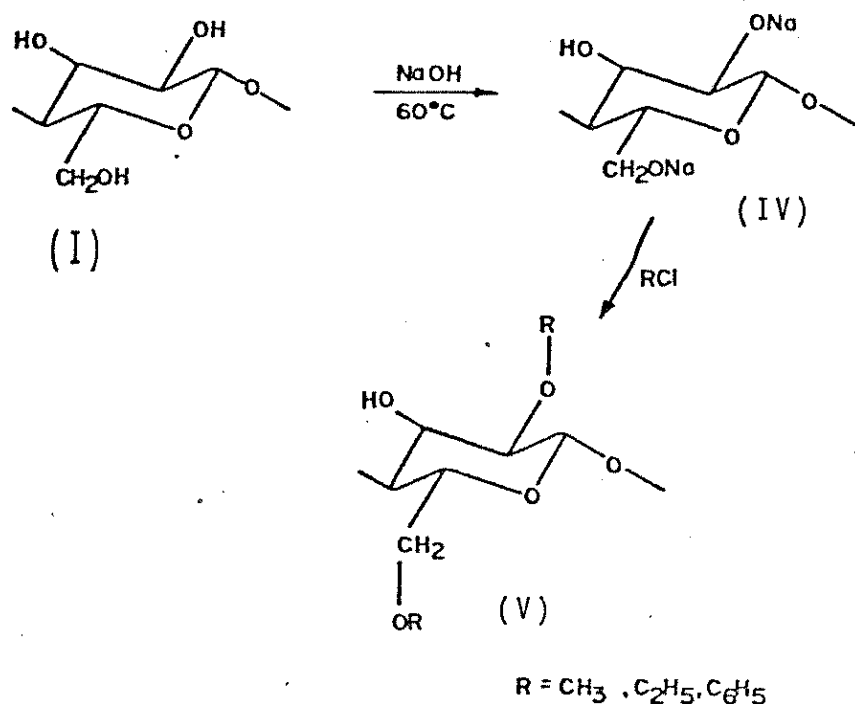


FIGURA 5. Eterificação da Celulose.

O grau de eterificação da celulose pode ser regulado através do controle das condições de reação. Em geral, os éteres celulósicos encontram aplicação em solução. Sabemos que a celulose é insolúvel em água, mas a introdução de alguns grupos etílicos ou metílicos, cerca de um por unidade de glicose, for-

nece um material que rapidamente se dissolve em água. Isto é atribuído ao fato de que grupos etílicos fazem o contorno de cada molécula irregular, tal que o alto grau de ligação de hidrogênio, encontrado na celulose não substituída, não é mais possível e assim, a solução em água é facilitada. Quando o número de grupos alquilas é aumentado, por unidade de D-glicose, o material deixa de ser solúvel em água, mas torna-se solúvel em álcool e hidrocarbonetos. (10,13)

No tratamento de alcôois com sulfeto de carbono e hidróxido de sódio aquoso (20%), obtêm-se compostos conhecidos por xantatos. A celulose apresenta reação análoga que é representada conforme a figura 6.

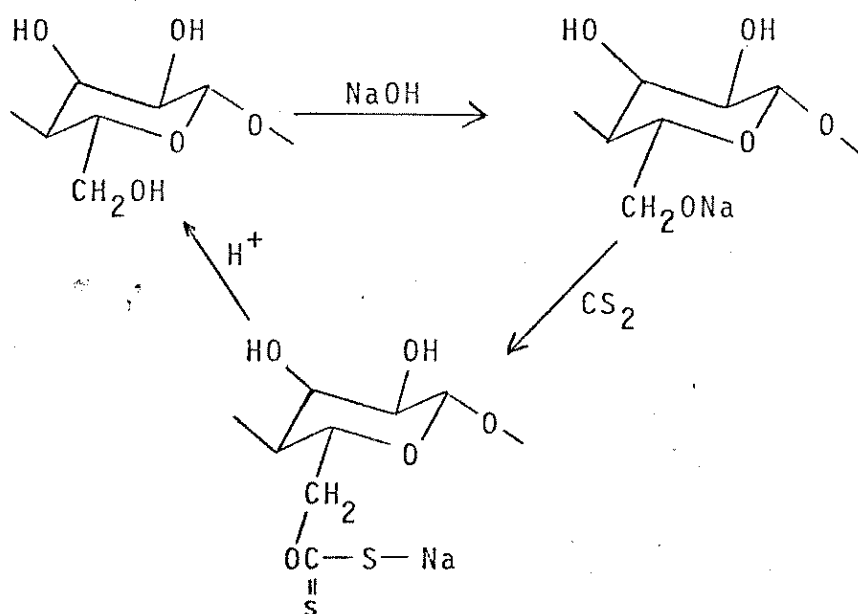


FIGURA 6. Transformação química da Celulose em Viscose e posterior regeneração.

Nesta reação existe aproximadamente um grupo xantato por duas unidades de glicose. Este produto pode ser regenerado através da acidificação da solução. (11,12,14)

Hidroxietilcelulose (VI) é preparado através da reação de celulose alcalina com óxido de etileno. Um segmento do produto pode ser representado por:

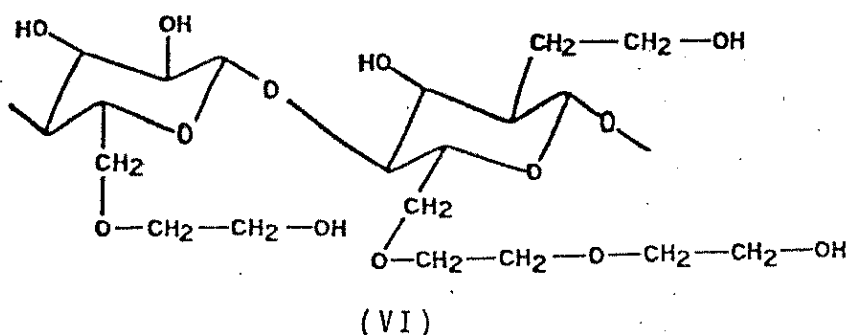


FIGURA 7. Seguimento do Hidroxietilcelulose.

Como pode ser notado, os grupos hidroxietilas podem reagir com o óxido de etileno, tal que cadeia lateral de comprimento variável pode estar presente no produto. Hidroxietilcelulose é rapidamente solúvel em água. É insolúvel em muitos solventes orgânicos, mas se dissolve em solventes polares tais como dimetilformamida e dimetilsulfóxido.

Carboximetilcelulose de sódio (VII) é preparado atra

vês da reação de celulose alcalina (VII) com monocloroacetato de sódio. A reação pode ser representada como na figura 8. A extensão da carboximetilação pode ser controlada. Carboximetilcelulose é rapidamente solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos.

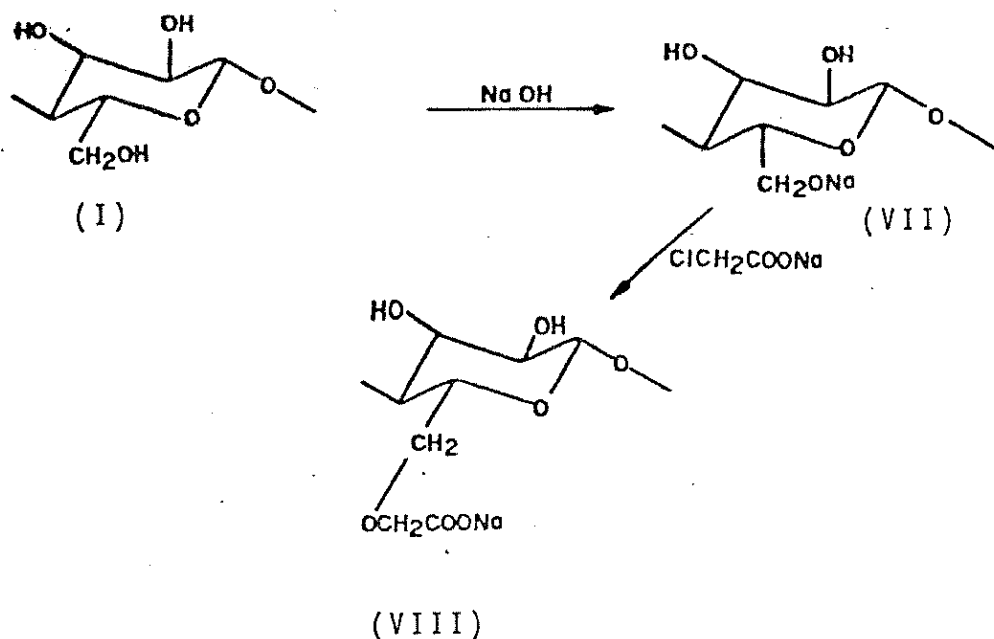


FIGURA 8. Obtenção do Carboximetilcelulose de Sódio.

A reação de oxidação da celulose (I) pelo íon periodato modifica a sua cadeia glicosídica através da formação de dois grupos aldeídos (IX) e ácido fórmico por unidade de glicose, conforme a reação.⁽¹¹⁾

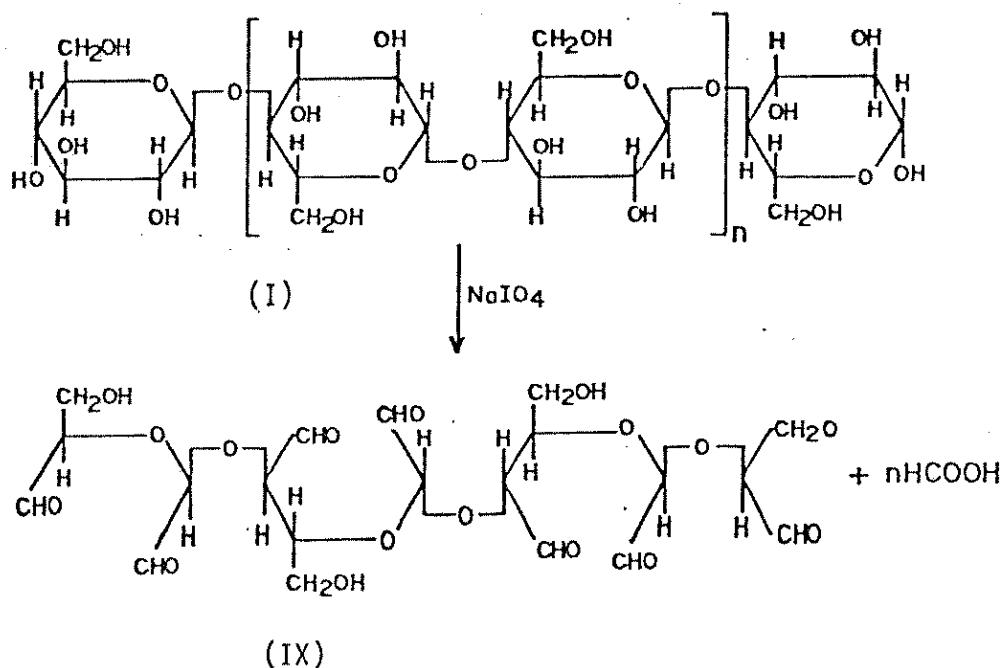


FIGURA 9. Oxidação da Celulose através do Íon Periodato.

1.2.1. Amido

Nas raízes dos vegetais, tubérculos e sementes é encontrado um polímero de cadeia longa formada de unidades de D-glicose, chamado amido. Sua análise elementar revela a seguinte composição: carbono, 44,4%; hidrogênio, 6,2% e oxigênio 49,4%.⁽¹³⁾ Do ponto de vista químico, a única diferença entre o amido e a celulose, ambos homopolissacarídeos de D-glicose, está na natureza das ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ no amido, e $\beta(1 \rightarrow 4)$ na celulose. O amido é constituído por dois componentes: amilose e amilopectina. A razão destes componentes no amido varia conforme a fonte do amido.

do; geralmente, o teor de amilose varia entre 15-30% do amido, enquanto a amilopectina é encontrada entre 70-85%. A separação destes dois componentes do amido tem sido feita de vários modos. Em um método, n-butanol é adicionado a uma suspensão coloidal do amido em água quente, e a mistura é deixada resfriar lentamente. A amilose é precipitada e a amilopectina é obtida do licor pela adição de metanol. A hidrólise enzimática (β -amilase), da amilose resulta em um único produto, α -maltose (X), com rendimento de 70%.⁽¹⁵⁾

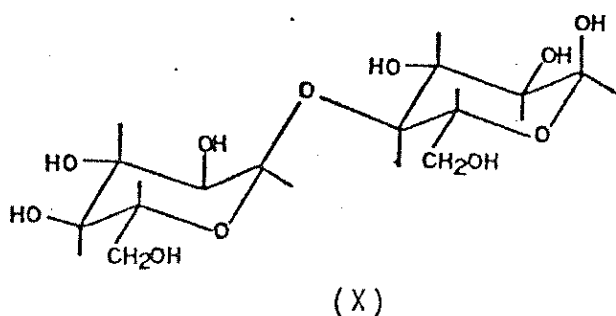


figura 10. Formula Estrutural da α -Maltose

A metilação e a hidrólise sucessivas da amilose fornecem principalmente, 2,3,6-tri-O-metil-D-glicose com rendimento de 90%.⁽¹²⁾ Estas evidências indicam que amilose (XI) é um polímero linear consistindo principalmente de unidades D-glicose unidas por ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$. A determinação do peso molecular da amilose, por métodos físicos, tem sugerido um número de unidades D-glicose entre 1.000 e 4.000 dependendo da sua fonte e

método de isolamento. Sua estrutura está representada na figura 11. (11)

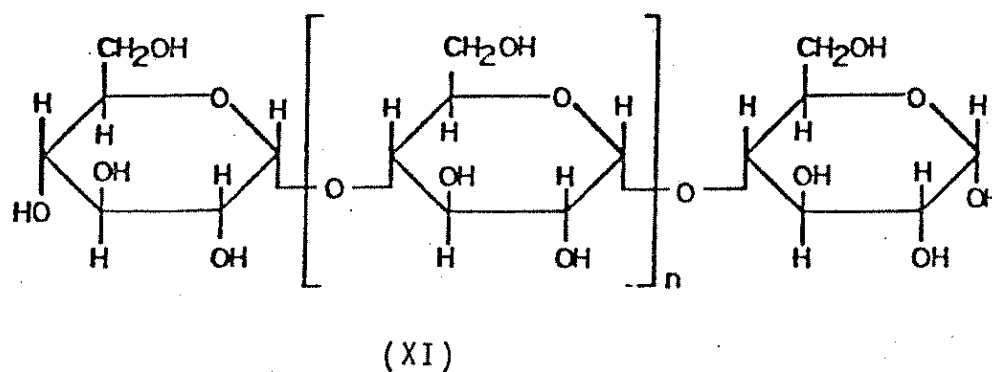


FIGURA 11. Formula Estrutural da α -Amilose.

A hidrólise enzimática da amilopectina com β -amilase fornece maltose com rendimento de apenas 50%. Enquanto outras enzimas produzem pequenas quantidades de isomaltose (XII).

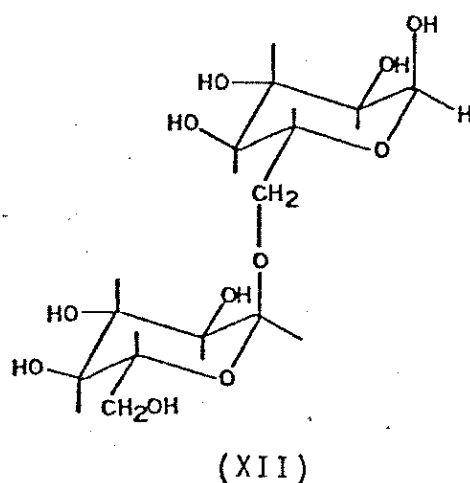


FIGURA 12. Fórmula Estrutural da α -Isomaltose.

A amilopectina metilada, quando hidrolisada, produz 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glicose e 2,3-di-O-metil-D-glicose com rendimento aproximado de 5% para cada componente, além de 2,3,6-tri-O-metil-D-glicose. O peso molecular, determinado por métodos físicos, indica que existem pelo menos 1.000 unidades de D-glicose por molécula. Todas estas evidências mostram a amilopectina (XIII) formada por estrutura altamente ramificada, composta de centenas de pequenas cadeias, cada uma com 20-25 unidades de D-glicose. Uma das extremidades de cada uma destas cadeias liga-se através do C-1 a um C-6 na cadeia seguinte, conforme a seguinte estrutura. (11)

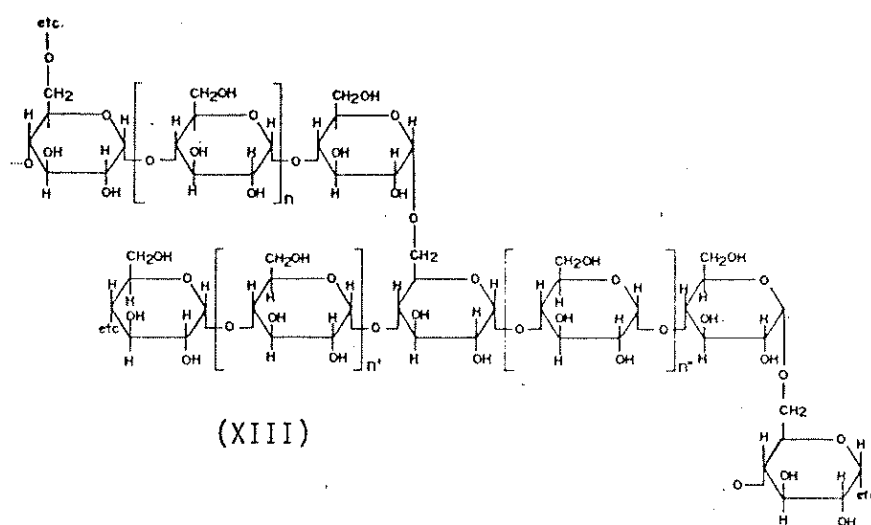


FIGURA 13. Estrutura da Amilopectina.

A conversão de glicose polimérica da celulose para glicose monomérica pode ser feita através da hidrólise ácida ou

enzimática. A hidrólise ácida através de ácido diluído, a alta temperatura, tem o rendimento limitado em 50% devido a decomposição de parte da glicose para hidroximetilfurfural, que nas condições de hidrólise não é estável e se decompõe, principalmente, para ácido adipínico.

A hidrólise ácida também pode ser efetuada com um ácido forte, tal como o ácido clorídrico 43%, a temperatura de 40-50°C fornecendo monômeros de β -D-glicose com rendimento de 95-96%.⁽¹⁵⁾ Uma outra forma de hidrolisar a celulose é através de enzimas. A hidrólise da celulose é a primeira etapa para a utilização química da celulose, em grande escala, tendo em vista a transformação da glicose para produtos químicos.^(8,9,16)

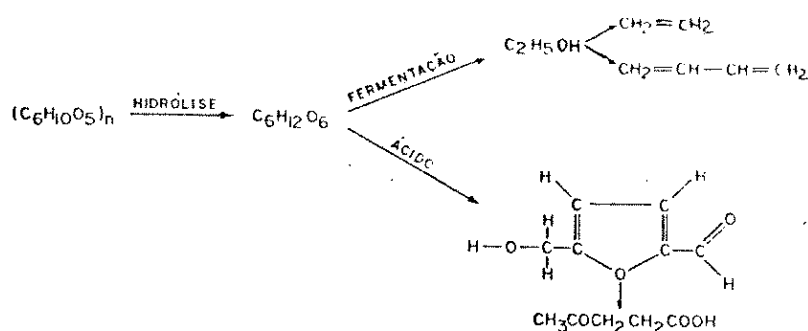


FIGURA 14. Potencial Químico da Celulose.

1.3. HEMICELULOSE

As hemiceluloses constituem outro grupo de substâncias intimamente associadas com a celulose, nas paredes celulares das plantas, mas que diferem desta por serem solúveis em soluções alcalinas.⁽¹⁴⁾ As hemiceluloses são compostas de uma mistura de pentoses, hexoses e ácidos urônicos.⁽⁹⁾ Os polissacarídeos que constituem o grupo hemicelulose variam grandemente entre si na solubilidade por causa do tamanho e forma molecular e também, diferenças nas suas propriedades ácidas. Devido a combinação de fatores tais como associação molecular, complicações mecânica e grande variedade de polimolecularidade, é difícil, por método de solubilidade, obter um completo isolamento de uma espécie molecular. A presença da lignina nos tecidos das plantas representa um obstáculo para a remoção e purificação da hemicelulose. A lignina retarda ou impede a completa dissolução da hemicelulose, seja por causa da obstrução mecânica, ou talvez em razão da união por meio de ligações covalentes.⁽¹³⁾ Outrossim, a lignina é parcialmente solúvel em várias soluções alcalinas usadas para dissolver hemicelulose e, conseqüentemente, coloca um problema de purificação nas etapas subsequentes para isolar polissacarídeos puros. É preferível, portanto, remover esta substância polimérica antes da extração da hemicelulose. A completa subdivisão da hemicelulose em espécie molecular individual não tem sido bem aperfeiçoada. Através de repetida dissolução e precipitação fracionada, vários constituintes tais como xilana

e manana tem sido obtidos em um estado puro ou aproximadamente puro. O restante dos polissacarídeos da hemicelulose não tem sido separado. As dificuldades da separação começam não apenas pela presença de diferentes tipos de moléculas, mas também da ocorrência de cada tipo molecular em diferentes graus de polimerização. Um procedimento geral para realizar a subdivisão dos grupos da hemicelulose é o desenvolvido por O'DWYER.⁽¹⁷⁾ Este método tem a vantagem do fato de que, a neutralização de uma solução alcalina de hemicelulose, causa a precipitação de glicônios de alto peso molecular e deixa na solução os constituintes contendo ácido urônico e moléculas de baixo grau de polimerização. Conforme PREECE,⁽¹⁸⁾ o pH de precipitação é crítico e para se obter máximo rendimento o valor ótimo é 4,5. O'DWYER⁽¹⁷⁾ denominou o material precipitado como hemicelulose-A. O material solúvel restante, na solução neutra, foi fracionado posteriormente pela adição de dois volumes de etanol produzindo um precipitado chamado hemicelulose-B. A fração A é consideravelmente a maior, porque nela ocorre o abundante polissacarídeo xilana. Um segundo procedimento de fracionamento emprega extração seletiva do material contendo hemicelulose com uma solução de carbonato de sódio ou uma solução diluída de hidróxido de sódio ou potássio. Glicônios de baixo peso molecular e glicônios contendo ácido urônico (devido os seus grupos carboxilas) são dissolvidos enquanto glicônios de alto peso molecular e também os não modificados permanecem associados a celulose. Apesar da presença de grupos ácidos urônicos na hemicelulose, suas propriedades

ácidas nem sempre são evidentes. Uma parte dos grupos ácidos podem estar na forma de sal enquanto outra parte está aparentemente na forma de éster metílico. A hidrólise de hemicelulose por ácido ocorre facilmente. Com polissacarídeo não modificado a hidrólise produz somente monossacarídeos. Polissacarídeo contendo ácido urônico, ainda que enquanto hidrolisado facilmente no estado inicial, apresenta resistência a hidrólise no estágio final devido ao acúmulo dos ácidos aldobiourônico e aldotriourônico que dificultam a hidrólise. Uma hidrólise completa requer uma concentração ácida de 4% a 120°C durante 10-24 horas. (19) Os ácidos hidrolisantes mais frequentemente usados são: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido oxálico. Ácidos minerais são agentes hidrolíticos mais efetivos, mas ácido oxálico induz menos decomposição dos carboidratos. Com qualquer ácido, entretanto, longos períodos de hidrólise devem causar descarboxilação ou destruição do ácido urônico. (20) A hidrólise ácida de hemicelulose é a etapa fundamental para sua conversão química em manose e xilose como ilustrado no esquema:

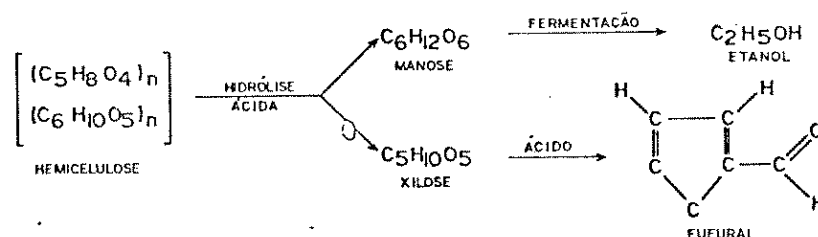


FIGURA 15. Potencial Químico da Hemicelulose.

Neste processo, a conversão de xilose para furfural é feita com rendimento de 75%.⁽⁸⁾

1.4. LIGNINA

Lignina não é um polissacarídeo. Sua natureza não tem sido totalmente elucidada, embora saibamos que a lignina é um produto natural polimérico, formado a partir da polimerização dos precursores primários: alcôois-coniferílico(XIV), sinapílico(XV) e p-coumarílico(XVI).^(21,22)

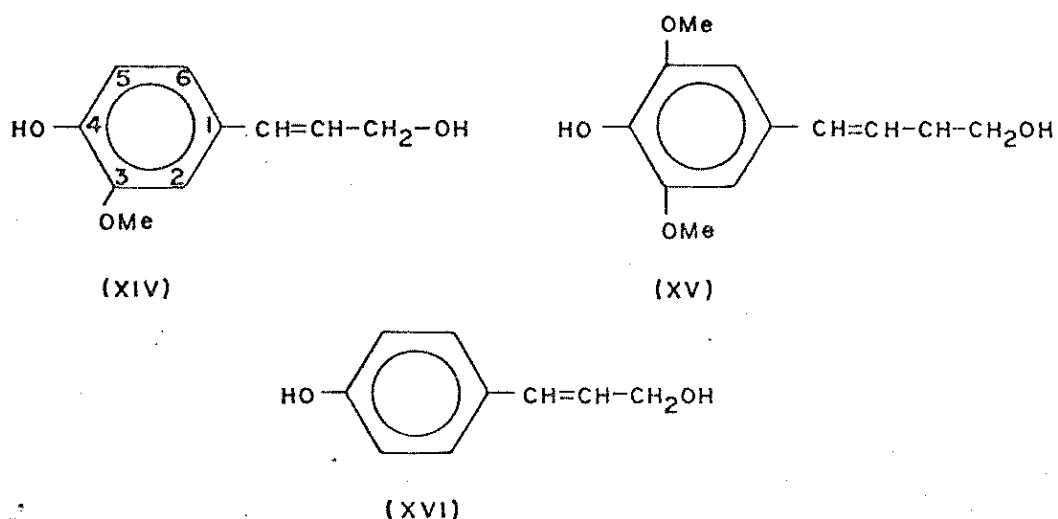
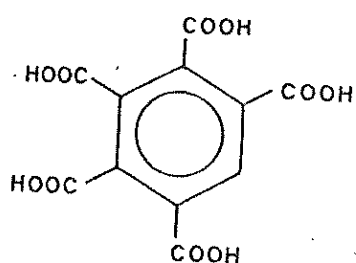


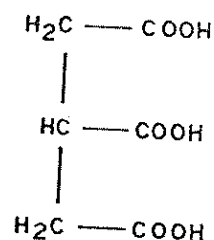
FIGURA 16. Constituintes Precursores da Lignina

FREUDENBERG tem estudado a formação estrutural da lignina com base na teoria da desidrogenação polimérica dos precursores que a formam. Empregando técnicas analíticas e bioquímicas, ele tem estudado a desidrogenação do álcool coniferílico puro, que durante o processo de desidrogenação forma mais de trinta

intermediários, alguns dos quais tem sido possível isolar e identificar. (21,22) O esquema estrutural da lignina, proposto por FREUDENBERG, (21,23) também baseia-se em: a) Dados analíticos - composição elementar da lignina, seu conteúdo de grupos metoxilas, carbonilas e lactonas, e o modo e número de interações bifenílicas, assim como outras ligações em que o núcleo benzeno está envolvido. (22) A oxidação direta da lignina, com permanganato de potássio, fornece os ácidos acético, oxálico, succínico, vanílico e também vanilina, com rendimentos significativos. (21) Do ponto de vista estrutural, visando a formação da lignina, os produtos da oxidação direta da lignina mais importantes são os ácidos benzenopentacarboxílico (XVII) (24) e tricarbálico (XVIII). (25)



(XVII)



(XVIII)

FIGURA 17 - ÁCIDOS DA OXIDAÇÃO DIRETA DA LIGNINA.

b) Dados bioquímicos - Experimentos bioquímicos relacionados com os três fenóis precursores e seus glicosídeos fenólicos tem revelado detalhes do mecanismo da formação da lignina tanto *in vivo* como *in vitro*. FREUDENBERG^(21,22,23) postula que a interação dos glicosídeos com a β -glicosidase libera o álcool p-hidroxicianamílico que ainda sob efeito enzimático perde o hidrogênio fenólico, formando radicais do tipo mostrado na figura 18. Estes radicais meta-estáveis se intercombinam e sofrem outras mudanças que levam à formação da lignina. Na formulação da lignina, FREUDENBERG tem usado dados obtidos através da degradação fortemente alcalina da lignina, metilação e oxidação. (26) Também ADLER et al.⁽²⁷⁾ tem contribuído enormemente para a elucidação estrutural e reatividade química da lignina através do estudo da sua acidólise.

Lignina, como ela existe na parede celular, está sempre associada com hemicelulose, não apenas através de uma mistura física, mas também por meio de ligações covalentes.^(13,28)

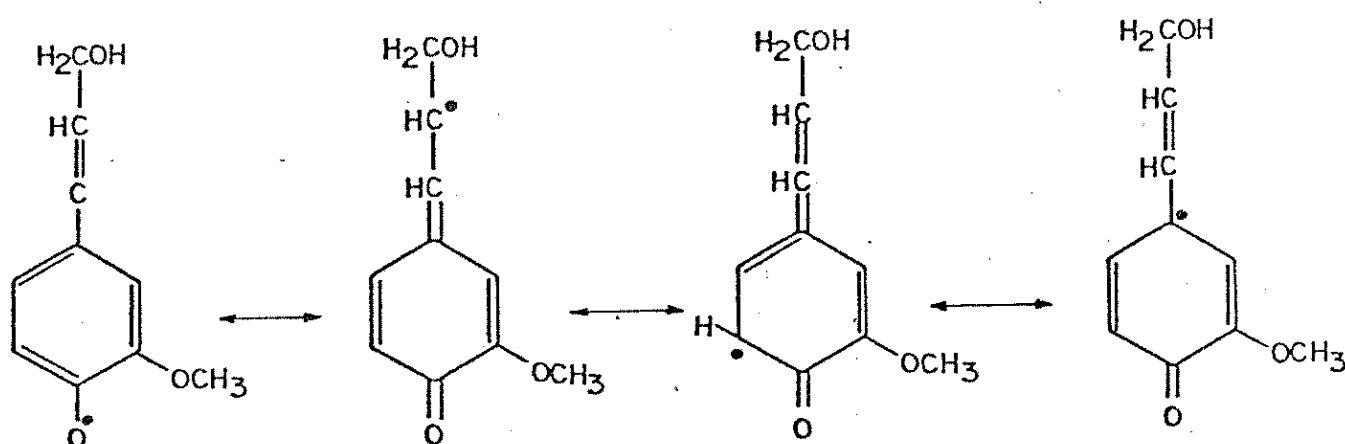
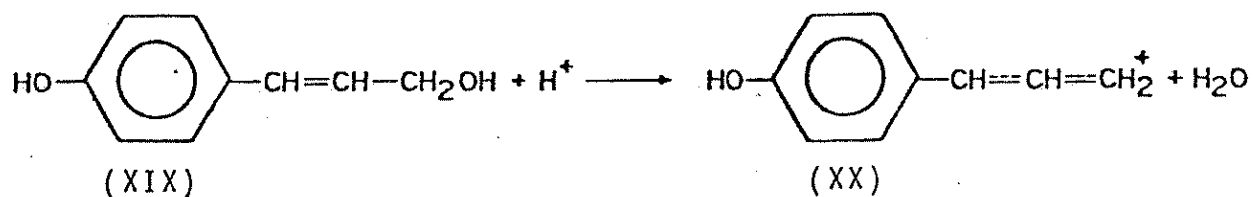


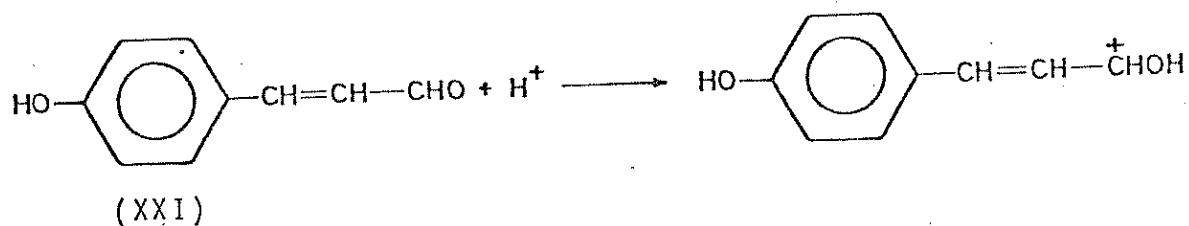
FIGURA 18. Radicais que Participam da Formação da Lignina.

Na obtenção da lignina pura para fins científicos, a planta da qual se pretende obter a lignina deve ser totalmente submetida a uma pré-extração com solventes orgânicos tais como éter, dioxano, benzeno, álcool, acetona ou misturas destes, a fim de remover componentes acessórios das plantas como cêra, proteínas, etc. A lignina do pó da madeira é, geralmente, isolada pelo método original de BJORKMAN.⁽²⁹⁾ O pó da madeira é agitado durante duas horas com a mistura dioxano-água(9:1 em volume), à temperatura ambiente, que dissolve o grosso da lignina.

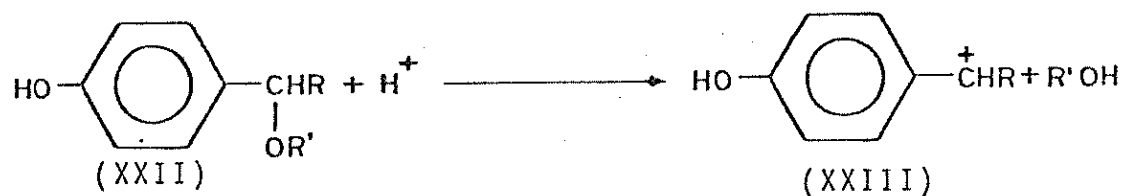
Após separar o filtrado, a solução adiciona-se ácido acético aquoso (90%) e obtêm-se um precipitado. Este produto é purificado por recristalização através de sua dissolução na mistura 1,2-dicloroetano-etanol (2:1 em volume) e precipitado com éter etílico. Em seguida, seca-se a lignina obtida sob vácuo para torná-la livre d'água. Ela é livre de cinzas, mas contém um teor de carboidrato associado entre 2 e 8%. Outro método de isolamento da lignina das plantas, baseia-se na hidrólise ácida dos polissacarídeos. As transformações que ocorrem na estrutura da lignina causado pelos ácidos tem sido caracterizado como reação de condensação e sua ocorrência é observada entre diferentes anéis. É relativamente fácil ver a razão para a ocorrência de reação desse tipo, já que a lignina contém na sua estrutura possibilidade de formação de íons carbônio que se estabilizam por ressonância. Assim, os grupos do álcool cinamílico(XIX) são convertidos para íon carbônio alílico(XX).



Grupos cinamaldeídos(XXI) dão origem a íons carbônio semelhantes a estes:



Já os grupos α -carbinol (XXII) e éteres originam íons carbônio benzílicos(XXIII), tais como:



Algumas reações modelos tem sido feitas, fortalecendo este tipo de reação na lignina, mostrando também que a condensação predomina na posição seis (XXIV), embora ocorra também na posição cinco (XXV). (30)

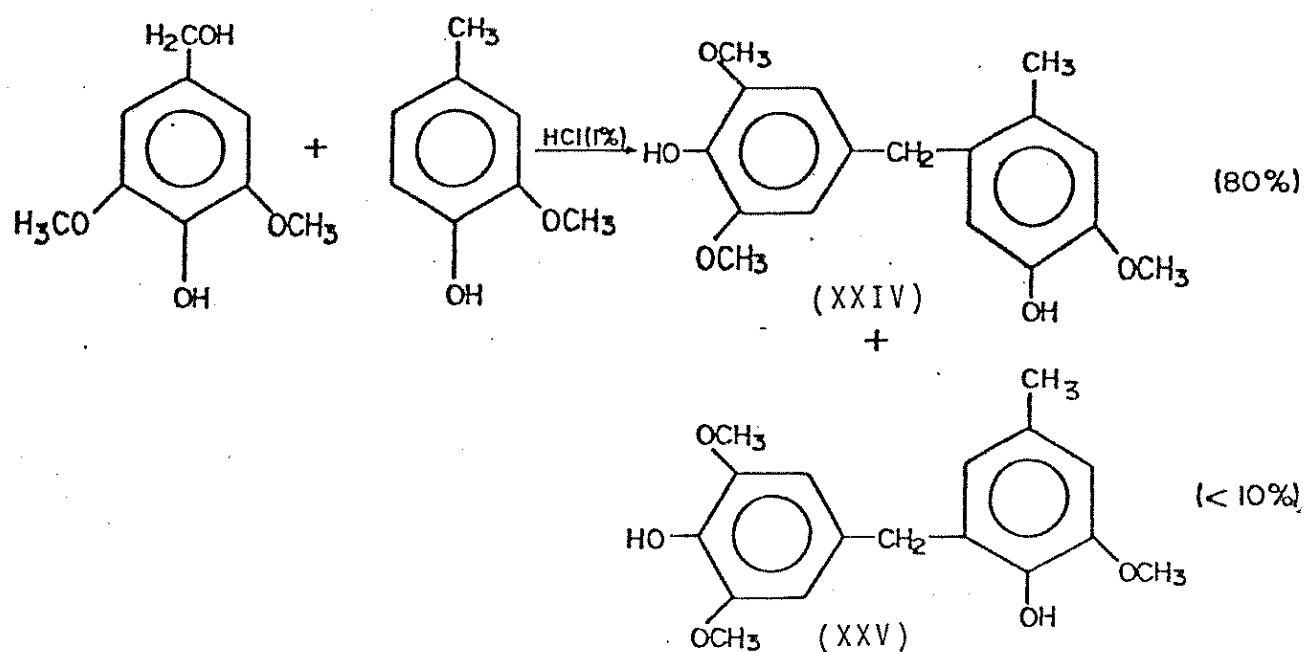
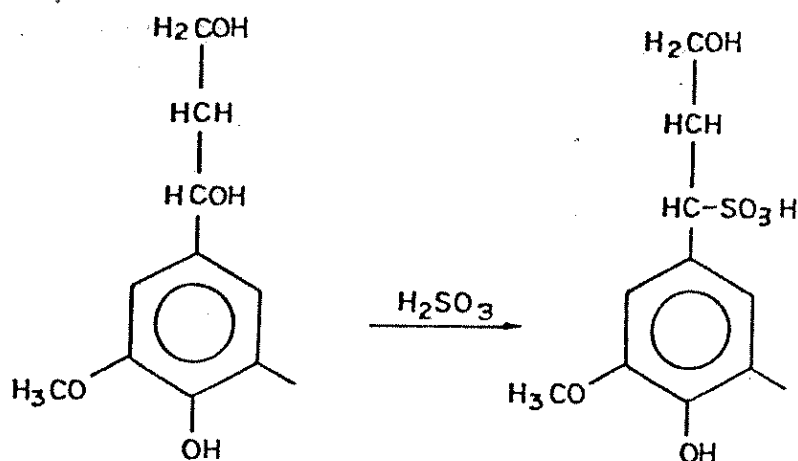


FIGURA 19. Reação de Condensação da Lignina na Posição seis (80%) e Posição cinco (<10%).

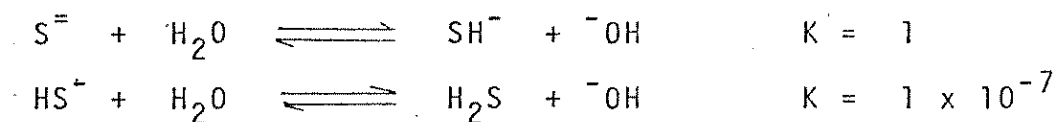
A extensão da ocorrência da reação de condensação na formação estrutural da lignina tem sido medida através da modificação do espectro infravermelho da lignina e na redução do rendimento de vanilina na oxidação com nitrobenzeno. O isolamen

to da lignina utilizando ácidos minerais demonstra que a extensão da reação de condensação depende do ácido usado. Ligninas são geralmente obtidas utilizando uma solução de 72% de ácido sulfúrico. A lignina também pode ser obtida com ácido clorídrico concentrado com densidade 1,22 à temperatura de aproximadamente 50°C. A lignina pode ser também obtida através de um drástico tratamento hidrolítico com hidróxido de sódio 5% à temperatura entre 130-170°C.

Atualmente, os processos industriais em uso para a delignificação da madeira visam a preservação das fibras celulósicas para a fabricação de papel. Assim, existem dois processos principais que fornecem a lignina como subproduto: a) processo sulfito - A sulfonação da lignina depende enormemente das condições de temperatura e principalmente do pH, que é função da concentração e composição do licor sulfito. O licor é preparado passando SO_2 através do carbonato de cálcio ou óxido de magnésio ou de uma solução de amônia ou soda cáustica. A concentração total de SO_2 , por peso, na solução é em torno de 4-7%. A razão licor: madeira, no processo sulfito, é comumente 4:1. A interação química do íon sulfito com os componentes da lignina ocorre na parte propílica das unidades fenilpropano. b) processo Kraft - Outro processo industrial, atualmente o mais usado na América Latina, de delignificação da madeira é o que usa como licor uma mistura onde o hidróxido de sódio e sulfeto de sódio são os componentes principais e carbonato de sódio, tiosulfato

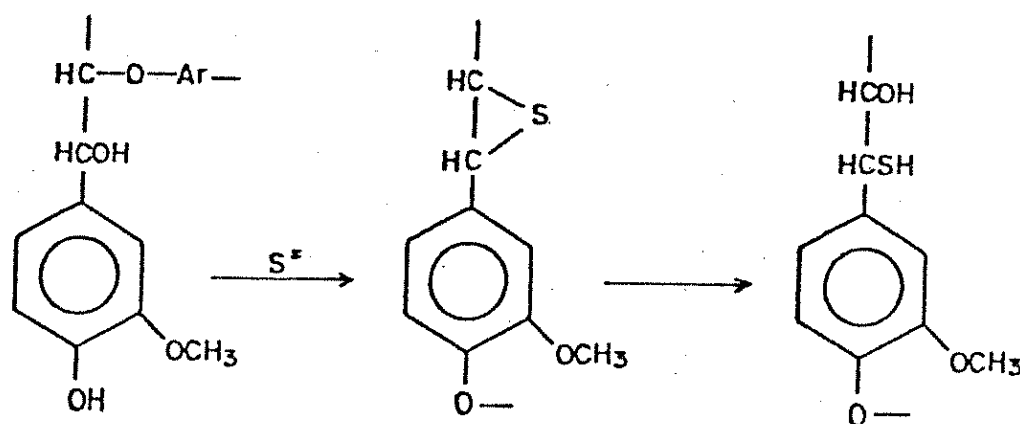


de sódio, polissulfeto de sódio como constituintes menores. Sulfeto de sódio em solução aquosa, sofre hidrólise conforme o equilíbrio, nas equações abaixo, seja deslocado em função do pH:



Desde que o valor do pKa do sulfeto na segunda equação é cerca de 7 à temperatura ambiente, a quantidade da espécie não-ionizada é insignificante a pH alto, como no caso do processo Kraft.

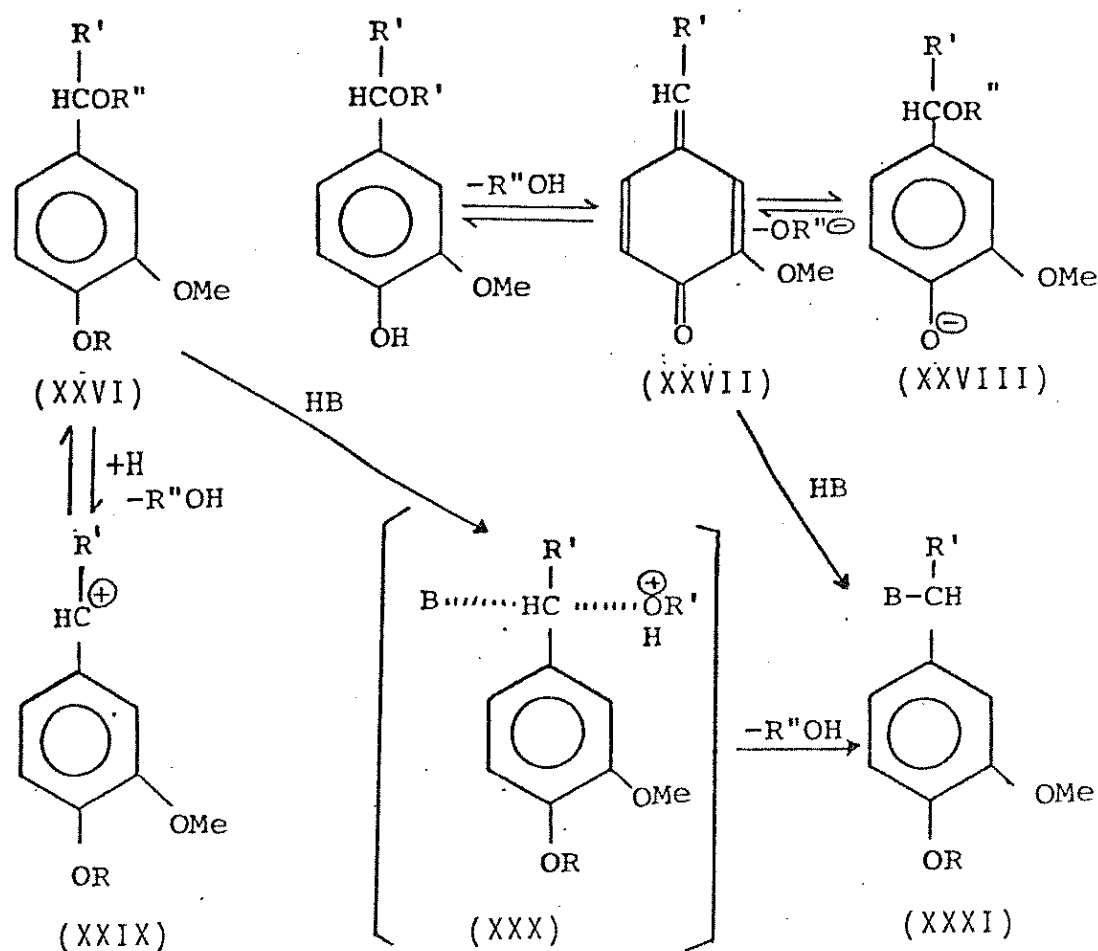
Os componentes da lignina reagem com o íon sulfeto formando as tioligninas, conforme o esquema:



As reações de solvólises catalisadas por ácido-base da lignina, são enormemente utilizadas para determinações estruturais, preparação dos derivados da lignina, e também para a sua degradação. Segundo HOLMBERG,⁽³¹⁾ as principais estruturas na lignina, sensíveis as condições solvolíticas, são os alcóois (I, R"=H) e éteres benzílicos, conforme a figura 20, pág. 29.

Quando cerca da metade arila é guaiacilo, p-quinonometídico (XXVII) pode ser obtido de (XXVI) ou o ânion fenolato (XXVIII) em soluções neutras ou alcalinas. O intermediário p-quinonometídico (XXVII) é muito reativo, susceptível a ataques nucleofílicos⁽³²⁾ dando origem a derivados α-substituídos (XXXI). A formação do intermediário quinonometídico (XXVII) nas reações sol-

volíticas explicam a reatividade no átomo de carbono benzílico de unidades contendo grupos livre p-hidroxilafenólico.



R=H ou Me.

FIGURA 20. Reações Solvolíticas dos Grupos Álcool e Éter Benzílicos na Lignina.

Sob condições ácidas, substituições nucleofílicas na posição benzílica de (XXVI) podem ocorrer através do intermediário (XXX) dando (XXXI) via mecanismo $\text{S}_\text{N}2$.⁽³³⁾ Um mecanismo

semelhante pode ocorrer para a reação de substituição catalisada por base em unidades guaiacilo metiladas. Quando uma solução fortemente ácida é usada, as reações de solvólise são, em uma grande extensão, acompanhadas pela reação de condensação do íon carbônio (XXIX) formando um ácido aromático.

A reação à alta temperatura da madeira com água sob pressão, tem sido usada, como um estágio de pré-hidrólise do processo sulfato, por muito anos. Este processo é também usado antes do tratamento mecânico da madeira na produção de fibras grossas. A principal reação da lignina com água é a quebra solvolítica das ligações α e β -etéricas. Ligações α -éter arílicas são quebradas mais rapidamente do que β -éter arílicos e produtos destas quebras podem ser esperados no tratamento aquoso da lignina a altas temperaturas. (33)

A quebra de α -éteres processa-se sob condições solvolíticas brandas, particularmente em casos onde a formação do intermediário quinonometídico é possível. Semelhantemente, ligações α -éter arilo são rapidamente hidrolisadas (34) e quebras desse tipo são presumivelmente responsáveis pela formação de compostos de baixo peso molecular durante a hidrólise ácida branda.

O refluxo da lignina em etanol contendo ácido clorídrico resulta na dissolução da maior parte da lignina formando monômeros e oligômeros solúveis. Isto deve-se à degradação solvolítica da molécula da lignina, onde grupos metílicos terminais

são hidrolisados durante o curso da reação de etanolise⁽³⁵⁾ e que enquanto o conteúdo de etoxila diminui, o conteúdo de grupos fenólicos aumenta,⁽³⁶⁾ indicando que ligações fenil éter são quebradas durante a reação. SARKANEN et al.⁽³⁶⁾ tem apontado a formação de grupos carbonílicos com a mesma velocidade que novos grupos hidroxilas fenólicos. HIBBERT et al.⁽³⁷⁾ isolaram e identificaram quatro cetonas guaiacilo em quantidade correspondente a 10% da lignina original.

O mecanismo da formação de cetonas monoméricas da quebra de β -éteres é mostrado na figura 21, pág.32.

ADLER⁽²⁷⁾ sugere que a etapa inicial da formação de cetonas monoméricas a partir da quebra de β -éteres, é a lenta desidratação de (XXXII), catalisada por ácidos, formando o éter enólico (XXXIII) que é submetido a uma rápida etapa de hidrólise, fornecendo o álcool β -hidroxi coniferílico (XXXIV) e a consequente perda do guaiacol (XXXVI).⁽²⁷⁾ Um tautomerismo cetoenólico se estabelece entre (XXXIV) e (XXXV) que através de rearranjo alílico^(38,39,40) e deslocamento de prótons, fornece (XXXVII) e (XXXVIII) que proporcionam as cetonas HIBBERT (XXXIX) a (XLII).

Um segundo mecanismo alternativo para a quebra de β -éteres no processo solvolítico de (XXXII) envolve a substituição nucleofílica direta do guaiacol para formar o α -arilglicerol (XLI) que por catálise ácida sofre desidratação, dando (XXXIII) que posteriormente reage conforme o mecanismo anterior.⁽³⁰⁾

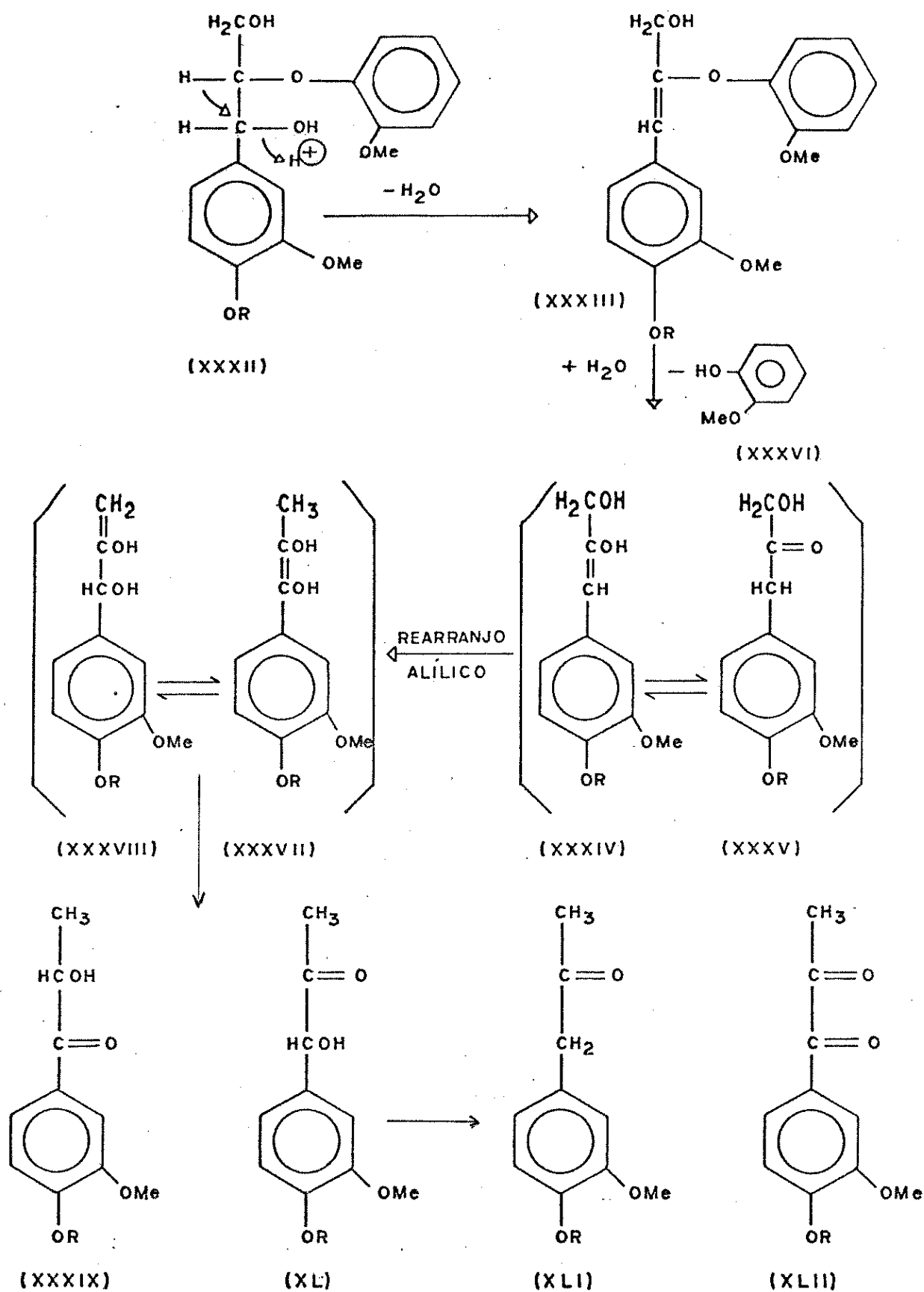
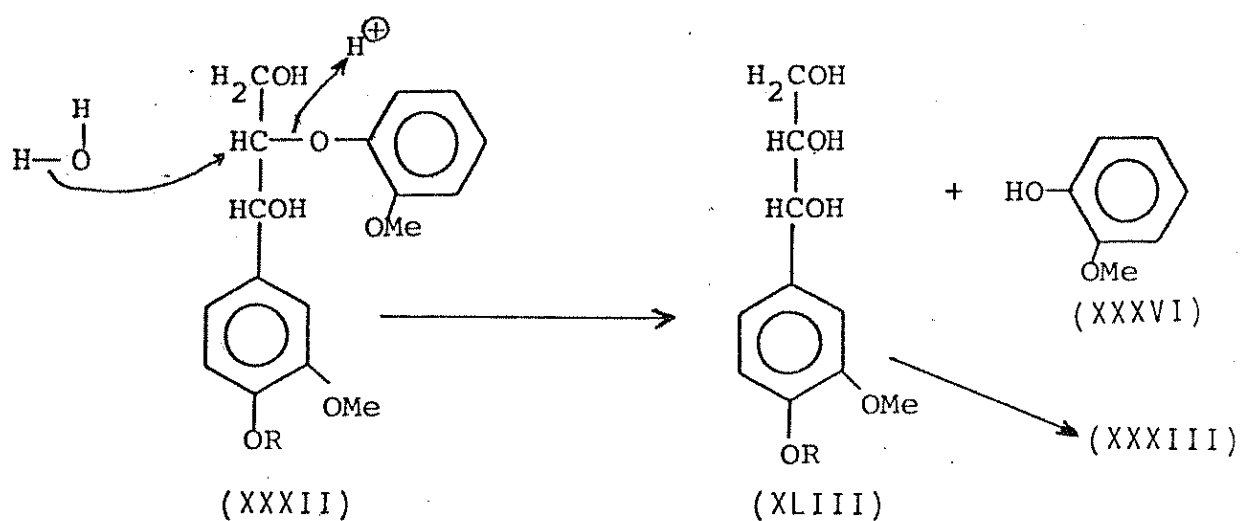


FIGURA 21- MECANISMO DA FORMAÇÃO DE CETONAS MONOMÉRICAS A PARTIR DA QUEBRA DE β -ÉTERES.



O mecanismo de substituição nucleofílica direta opera sob condições ácidas brandas. A estrutura de α -arilglicerol' é instável a pH baixo e ambos os mecanismos são possíveis para a quebra de éteres tipo (XXXII) sob condições de acidólise ou etanolise ácida.

O aquecimento da lignina com ácido clorídrico 12% ou ácido sulfúrico 28% produz formaldeído, com rendimento aproximado de 4%,⁽⁴¹⁾ como consequência da quebra solvolítica das ligações $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$ da lignina.

A lignina também sofre uma série de reações que levam à sua dissolução sob a influência de reagentes alcalinos a temperaturas elevadas. Estas reações são principalmente quebras solvolíticas das ligações etéricas entre unidades fenilpropano com a formação simultânea de grupos hidroxilas fenólicos.

Outros processos também ocorrem durante a solvólise alcalina da lignina, incluindo quebra de ligações carbono-carbono, e reações secundárias de condensação.

Estudos com compostos modelos tem mostrado que ligações α -éter benzílicas são quebradas por reagentes alcalinos se existe um grupo hidroxila fenólico livre na posição para relativo a cadeia lateral propílica.⁽⁴²⁾ A formação de uma espécie quinoxinematídica intermediária facilita a reação, e é credenciada pelos estudos cinéticos sobre a hidrólise do α -metil éter do álcool vanilílico.⁽⁴³⁾

A quebra de ligações β -éter arílico ocorre como na reação do β -éter modelo (XLIV) com hidróxido de sódio 2N a 170°C durante duas horas, fornecendo glicerolarílico (XLVI). (ver figura 22).

O epóxido (XLV), formado pelo ataque nucleofílico do grupo α -hidroxila no átomo de carbono, foi postulado, como intermediário na reação com base no fato de que β -éteres não fenólicos sem grupos hidroxilas livres adjacentes não são quebrados por álcali.⁽⁴²⁾

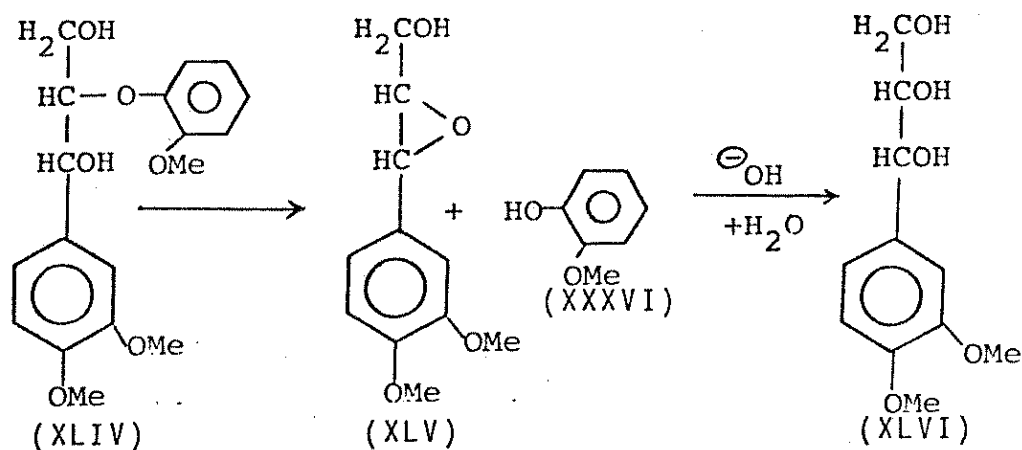


FIGURA 22. Quebra de Ligações β -éter arilo.

O cozimento de (XLVII) segundo os processos Soda e Kraft pode ser racionalizado como segue :

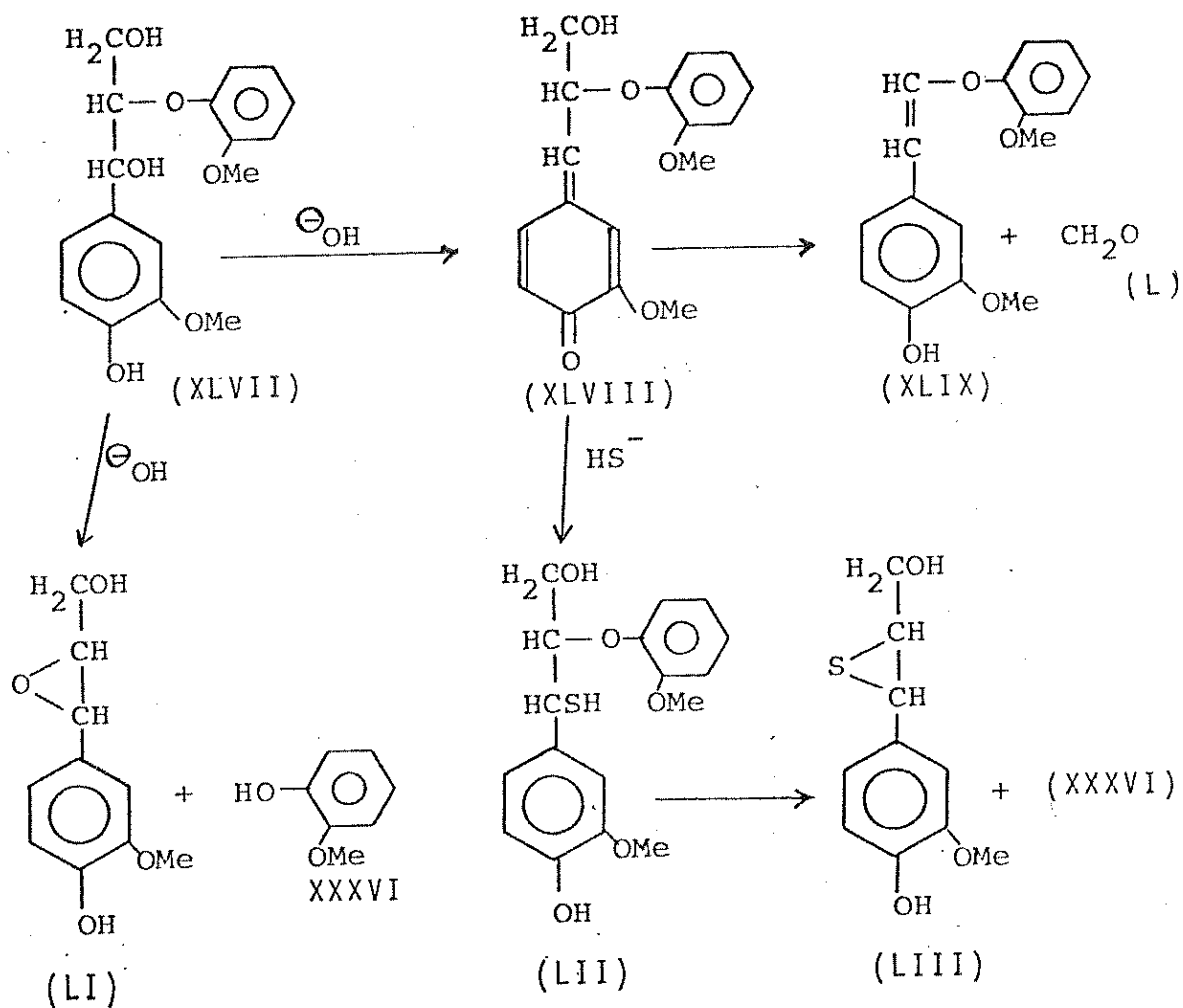


FIGURA 23. Racionalização do Cozimento Soda e Kraft.

No cozimento Soda, o mecanismo epóxido pode ser recorrido para explicar a quebra do guaiacol (XXXVI) a partir de (XLVII). Alternativamente, a desidratação de (XLVII) leva a formação da quinonametidina (XLVIII), que perde formaldeído (L) em uma reação aldólica reversa, dando um éter enólico alcalino relativamente estável.⁽⁴⁴⁾ Durante o cozimento Kraft, o íon sulfeto fortemente nucleofílico, reage com o intermediário quinonametidina (XLVIII) em competição com a reação de condensação inversa, formando o episulfeto (LIII) e guaiacol (XXXVI). Assim a reação de quebra de β -éteres catalisada por base, é favorecida pela presença do íon sulfeto e pode explicar parcialmente o efeito favorável do sulfeto de sódio na delignificação do processo Kraft.

Os grupos metoxilas na lignina são geralmente resistentes a hidrólise alcalina, podendo ocorrer a temperaturas em torno de 200°C.

A quebra solvolítica α - β em meio alcalino, produzindo formaldeído (L),⁽¹³⁾ pode ser descrito a partir do (β -1)dilignol (LIV) pela condensação inversa conforme o esquema abaixo:

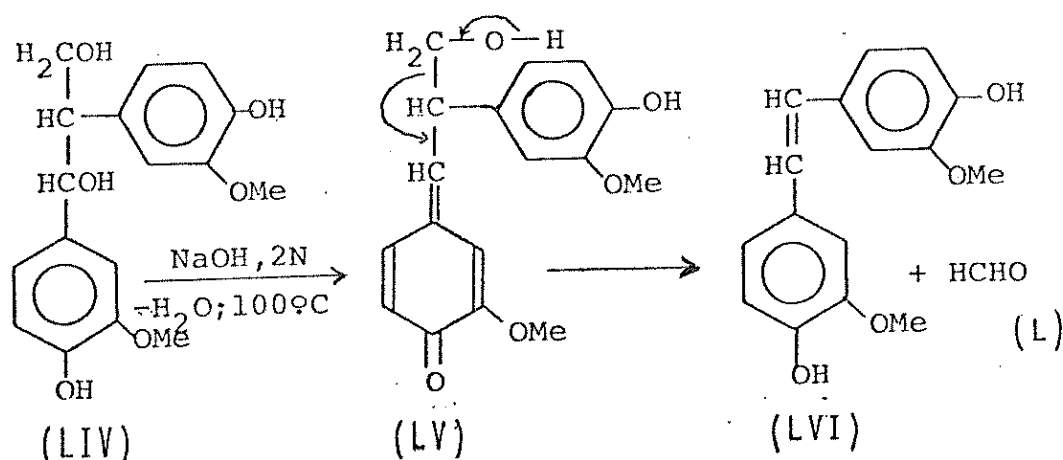


FIGURA 24. Reação de Condensação Inversa na Lignina.

A quebra de ligação $C\alpha-C\beta$ na lignina em meio alcalino a quente produz vanilina (LX) e acetaldeído (LXI) o mecanismo de formação da vanilina a partir de (LVII) tem sido postulado como tendo na etapa inicial, a eliminação do guaiacol para formar uma ligação dupla $C\alpha-C\beta$, tautomerização ceto-enólica, substituição no $C\alpha$ por um íon hidroxila e condensação inversa conforme figura 25. (13)

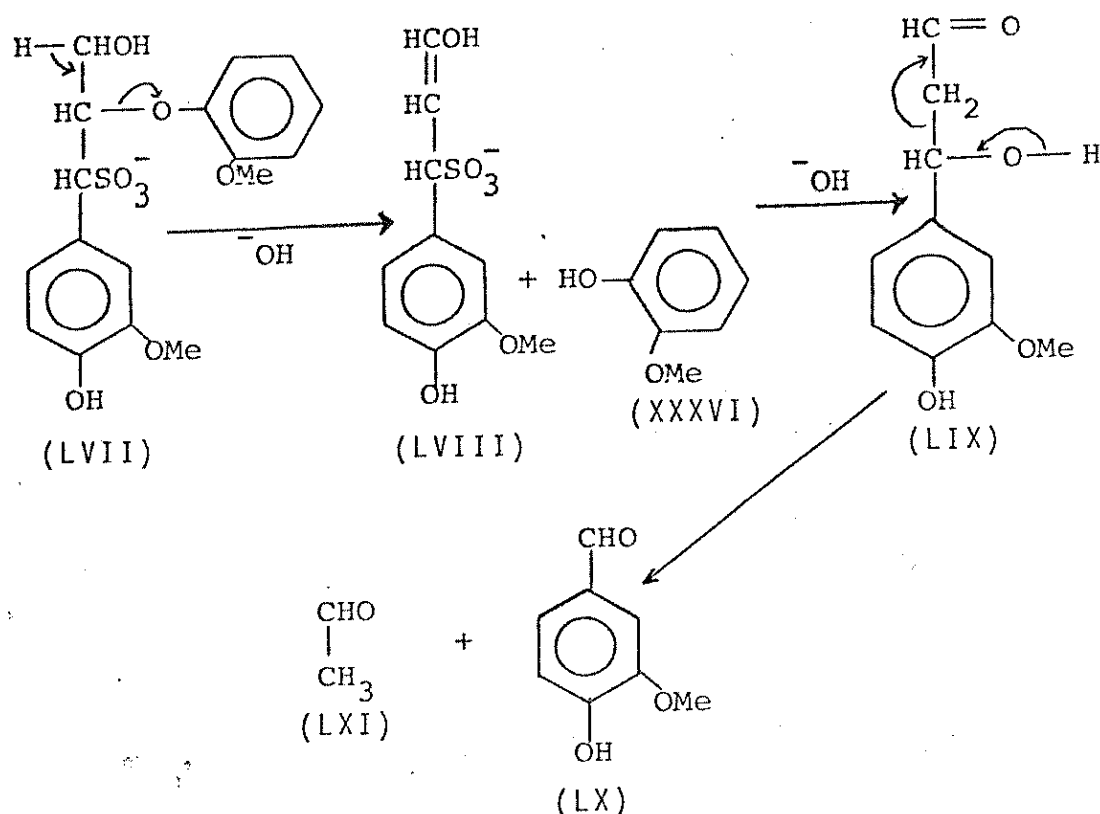


FIGURA 25. Obtenção de Vanilina e Acetaldeído a partir da Lignina.

A remoção preferencial de um proton do $C\gamma$ deve-se a um menor impedimento estérico para a aproximação do íon hidroxila comparado a remoção de um proton do $C\alpha$. Também, o grupo sulfônico negativamente carregado impede a aproximação de um grupo

hidroxila negativamente carregado no Ca.

A transformação da lignina em compostos orgânicos de baixo peso molecular pode também ser feita através de hidrogenação na presença de catalisadores. Baseado na experiência obtida pela hidrogenação do carvão, durante a segunda guerra mundial, o INSTITUTO NOGUCHI DO JAPÃO, começou a estudar a liquefação da lignina. O processo consiste das seguintes etapas:^(45,46) desulfonação da lignina obtida pelo processo sulfito, tratando o licor com hidróxido de cálcio sob aquecimento. A lignina desulfonada assim obtida é suspensa em água, e dióxido de enxofre é borbulhado para eliminar as cinzas. A lignina desulfonada e livre de cinzas é tratada com um óleo pastoso (mistura de fenol, ciclohexanol, tetralina e óleo cru), para propiciar um meio reacional no qual a lignina possa se dissolver durante a reação de hidrogenação. Após a adição do catalisador (por exemplo, "óxido de ferro, ativado com enxofre"), a mistura é colocada em uma autoclave e aquecida a aproximadamente 400°C com agitação, durante quatro horas, sob uma pressão inicial de hidrogênio de 10 MPa. Um rendimento aproximado de 44% de monofenóis baseado no teor de lignina é obtido com um adicional de 20-24% de óleo pesado, que pode ser usado como óleo pastoso no processo. O resto da lignina é perdido como óleo leve, água e gás. O catalisador a ser usado neste processo de hidrogenação deve ter as seguintes propriedades: a) não ser desativado pelo enxofre; b) bastante ativo para dar um alto rendimento na liquefação, mas não ativo no sentido de reduzir materiais fenólicos.

cos para alcôois e hidrocarbonetos neutros e, c) bastante simples e barato para ser descartável.

OSHIMA et al.⁽⁴⁷⁾ testaram a atividade catalítica de dezessete materiais na reação de hidrogenação da lignina e compararam os resultados obtidos com um catalisador padrão, composto de ferro, cobre, estanho e enxofre na razão atômica de 10:1:1:12. Iodeto de selênio e zinco deram alta absorção de hidrogênio, indicando sua atividade como catalisador. O mecanismo da reação com estes catalisadores, foi bastante diferente do mecanismo da reação com o catalisador padrão. As reações com selênio e zinco deram grandes rendimentos de produtos neutros e pouco rendimento de fenóis. Dicobaltooctacarbonilo, sulfeto de cobalto, molibdato de amônio, Raney - ferro, ferropentacarbonilo, oxalato de níquel e sulfeto de níquel exibiram atividades promissoras.

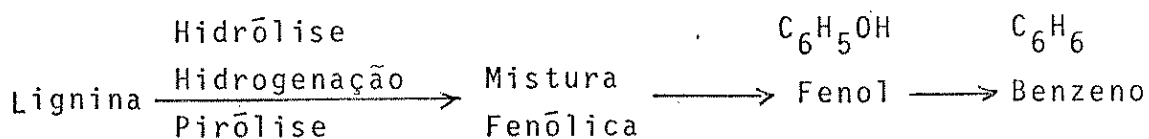
GOHEEN⁽⁴⁶⁾ propõe que o catalisador participa na quebra da ligação etérica do grupo metoxila assim como na estabilização dos radicais formados, mas não participa na hidrogenação do núcleo aromático. Essa foi considerada a causa principal para a produção de um número total relativamente pequeno de compostos simples separáveis.

Outra forma simples de transformação da lignina consiste em sua degradação sob condições altamente energéticas, quando comparada com reações orgânicas convencionais, em sistemas livres de solventes, chamada pirólise. O principal produto da

pirólise é o coque, com um rendimento aproximado de 55%.⁽⁴⁸⁾ O segundo maior componente da pirólise da lignina é o destilado aquoso, que contém como substituintes principais: metanol, acetona, ácido acético, furfural e alcatrão. O alcatrão contém predominantemente compostos fenólicos, com substituintes geralmente localizados na posição para relativo ao grupo hidroxila. A pirólise da lignina é iniciada pela quebra homolítica de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio com uma pequena contribuição de quebra hidrolítica ocasionada pela água despreendida, talvez formada pela desidratação durante a etapa de aquecimento.⁽⁴⁸⁾ A fissão homolítica é a responsável pela formação de radicais livres.

A pirólise da lignina fornece gases com rendimento de 12% da lignina, em peso. Esses gases, na ordem decrescente, são: monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono e etano.^(7,9)

GOLDSTEIN tem proposto em vários artigos,^(7,8,9,16) uma utilização do potencial químico da lignina, como fonte principal de produtos químicos aromáticos a partir de fontes renováveis, baseado nas seguintes etapas:



1.5. PROCESSOS PARA TRANSFORMAÇÃO DE BIOMASSAS.

Para adquirir propriedades físicas e químicas semelhantes ao petróleo, os polímeros naturais que constituem a biomassa devem sofrer transformações químicas tais como: hidrogenação e descarboxilação, que aumentam a relação H/C dos produtos e, também, transformações químicas como desidratação e desmetanação, que reduzem a relação H/C. Os processos químicos que submetem a biomassa, em toda a sua composição, a estas transformações são inerentemente não seletivos e envolvem altas temperaturas e, em alguns casos, altas pressões. Processos que modificam quimicamente as biomassas como um todo estão esquematizados na figura 26.⁽⁸⁾

A gaseificação da biomassa envolve aquecimento a temperaturas acima de 1000°C para formar gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio), com altos rendimentos.⁽⁴⁹⁾ Em adição, baixos rendimentos de acetileno, etileno, propileno, benzeno e tolueno são obtidos. O gás de síntese formado pode ser: a) cataliticamente convertido em metanol; b) enriquecido com hidrogênio e transformado em metano; c) cataliticamente convertido para hidrocarbonetos alifáticos através do processo Fischer-Tropsch e; d) convertido em hidrogênio para a produção de amônia.

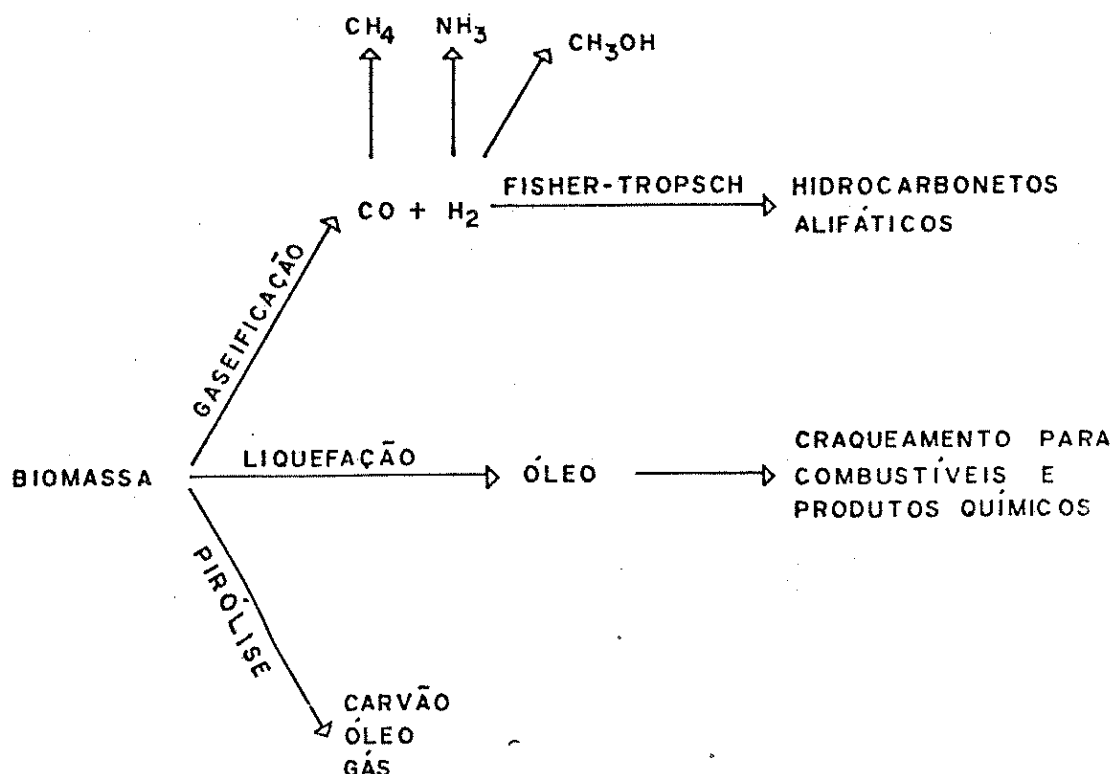


FIGURA 26 - PROCESSOS DE CONVERSÃO QUÍMICA APLICÁVEL A BIOMASSAS COMO UM TODO.

A gaseificação da biomassa pode ser efetuada em gaseificador de leito fixo ou leito fluidizado, mas o balanço de energia mostra que o calor consumido na pirólise é elevado, em todos os processos de gaseificação. (50)

A pirólise da biomassa é simplesmente a destilação destrutiva que converte a biomassa em carvão ou coque, óleo e gás. O rendimento relativo dos produtos depende das condições de pirólise e da composição dos substratos. O bagaço de cana pode ser pirolisado na presença de compostos alcalinos a 400°C. O be

tume formado é posteriormente hidrogenado na presença de um catalisador de molibdênio.⁽⁵¹⁾ Na pirólise da madeira a 900°C obtém-se 25-35% de carvão, 30-45% de gás e mais que 8% de alcatrão e óleo.⁽⁸⁾ O gás consiste principalmente de hidrogênio, monóxido de carbono e metano, enquanto o alcatrão e o óleo contêm componentes tais como: óleo leve, benzeno, tolueno e misturas de compostos de alto ponto de ebulição.

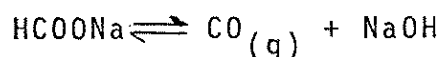
Dos vários métodos de converter biomassas em produtos liquefeitos, combustíveis e produtos químicos, apenas dois - fermentação e liquefação direta - não envolvem uma etapa de pré-secação. A hidrólise e fermentação são processos seletivos de liquefação da biomassa, visto que a lignina tem que ser eliminada por inibir estes processos. Já o processo de liquefação direta é não seletivo e atua ativamente em todos os componentes da biomassa, e pode ser comparado com os processos de liquefação do carvão. APPELL et al.⁽⁵²⁾ descobriram, durante a investigação do mecanismo de liquefação do lignito com monóxido de carbono e vapor d'água, que celulose e outros carboidratos podem, também, ser convertidos para óleos pesados. O processo consiste essencialmente em aquecer a biomassa em meio aquoso alcalino, na presença de redutores, sob pressão. O sistema mais estudado usa vapor d'água e monóxido de carbono como redutor da biomassa, carbonato de sódio ou cal virgem como ajustadores de pH do meio reacional e temperaturas acima de 300°C (Processo "Costeam"). O produto formado é um óleo insolúvel em água e solúvel em clorofórmio. O processo monóxido de carbono-água baseia-se na forma-

ção de hidrogênio ativo ou atômico,⁽⁵³⁾ mas não molecular, através da reação de deslocamento de gás d'água.⁽⁵⁴⁾



Este processo de liquefação de biomassa ocorre por meio da quebra de grandes moléculas poliméricas naturais, celulose, hemicelulose e lignina, seguida por hidrogenólise e hidrogenação que propiciam a quebra e estabilização adicional dos produtos de degradação.⁽⁵⁵⁾ Segundo STENBERG^(56,57) e ROSS⁽⁵⁸⁾, APPELL tem proposto que carbonato de sódio reage com a água para formar um meio básico, e a base interage com o monóxido de carbono para dar o íon formiato. Assim, APPELL acredita que no sistema de CO/H₂O o agente redutor ativo na liquefação da biomassa e do lignito é o íon formiato. O íon formiato é um agente redutor que transfere facilmente os hidrogênios, podendo assim, substituir com vantagens os sistemas redutores CO/H₂O e CO/H₂/H₂O nos processos de liquefação da biomassa. Os sais de formiato tem a desvantagem de serem insolúveis em solventes orgânicos comuns e requerem, portanto, a presença de solventes polares tais como dimetilformamida ou dimetilsulfóxido, que complicam o processo e a separação dos produtos. Outra alternativa de uso do íon formiato como agente redutor nos processos de liquefação de biomassa é empregá-lo em meio aquoso. SASSON et al.⁽⁵⁹⁾ tem evidenciado que o íon formiato passa da fase aquosa para a fase orgânica do sistema reacional, através de sais

quartenários de amônio e fosfônio lipofílicos. Entretanto, KLEMENTE e NAPPA⁽⁶⁰⁾ sugerem, no estudo da hidrogenação do xisto a 340-430°C, que o formiato de sódio a estas temperaturas se decompõe formando monóxido de carbono, conforme a reação de decomposição:



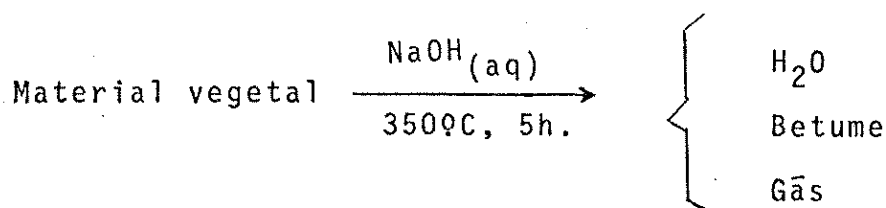
SCHUCHARDT et al.⁽⁶¹⁾ sugerem que o íon formiato atua no bagaço de cana, através da formação de ésteres fôrmicos com os grupos hidroxilas do bagaço que, nestas condições, se decompõem em produtos hidrogenados e dióxido de carbono.

Na realidade, o mecanismo pelo qual o íon formiato funciona na redução dos polímeros naturais da biomassa é, ainda, matéria de especulação.

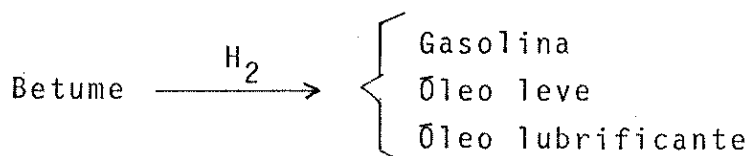
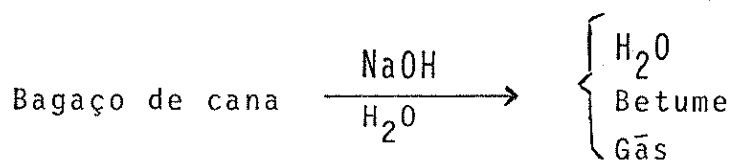
1.6. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A liquefação direta de materiais orgânicos sólidos é uma idéia antiga descrita por FISCHER nos anos 20.⁽⁶²⁾ FISCHER também foi o primeiro a utilizar o sistema CO/H₂O como reagente redutor.⁽⁵⁴⁾ Já em 1922 FISCHER e SCHRADER reagiram lignito, turfa e madeira com formiato em solução aquosa.⁽⁶³⁾

Outro investigador que obteve sucesso na conversão de material lignocelulósico para óleo ou betume (sólido de baixo ponto de fusão), por meio termoquímico foi, BERL,⁽⁶⁴⁾ em 1932, que publicou a seguinte conversão.

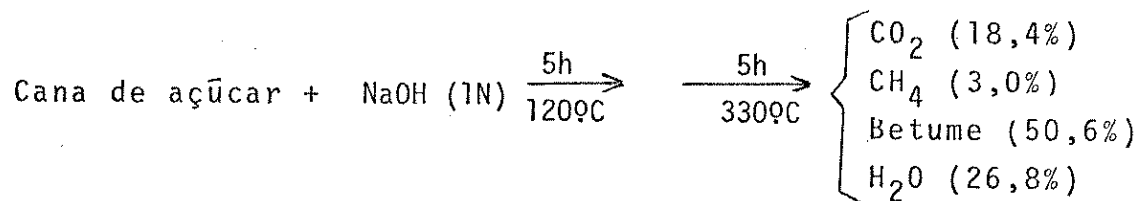


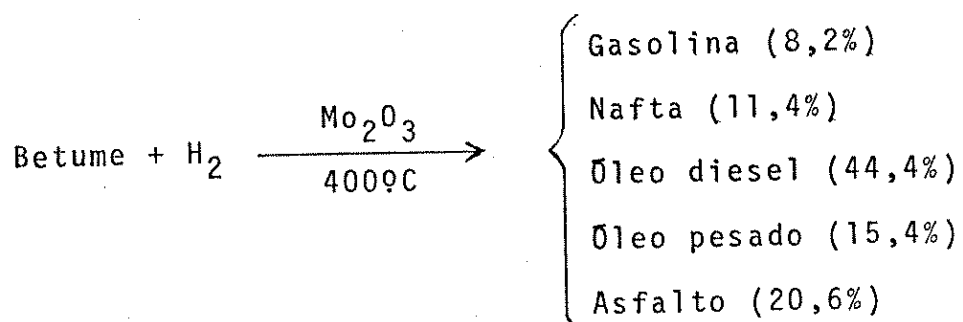
BERL foi muito entusiástico a cerca da possibilidade de usar celulose como uma fonte de produtos químicos semelhantes aos obtidos do petróleo, e seu trabalho estende-se a mais de duas décadas. Em 1944, BERL⁽⁶⁵⁾ obteve gasolina e óleos através das reações:



Ainda nos anos 40, LAUTSCH^(66,67) obteve pequenos rendimentos de óleos a partir da liquefação da lenha e lignina usando gás hidrogênio como redutor.

O trabalho de BERL teve continuidade nos anos 50 através dos estudos de HEINEMANN^(5,51,68) que determinou as condições do processo e o rendimento das frações tipo petróleo, disponível da cana de açúcar, por meio das reações:





Talvez devido ao excesso de oferta de petróleo no mundo e a consequente inviabilidade econômica dos processos de liquefação, estes estudos foram abandonados até fins dos anos 60, quando APPELL et al. (52,69,70) empregaram $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ como meio redutor nos estudos de liquefação do carvão e também da lignina, celulose e glicose, utilizando carbonatos de alcalinos terrosos como catalisadores. Foi notado por APPELL que a conversão com monóxido de carbono é mais eficiente que a conversão com hidrogênio, que foi explicado pela formação do hidrogênio "ativo" através da reação de gás d'água. OELERT e SIEKMANN⁽⁵³⁾ reagiram a 380°C durante 15 minutos, carvão betuminoso, lignito, turfa, folhas secas e pinheiro diretamente com hidrogênio ou com $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ na ausência de solvente orgânico e catalisador. A conversão aumenta com a razão atômica H/C e O/C do material de partida e atinge 90%. Para os produtos solúveis em benzeno a razão atômica O/C é sempre menor e a razão H/C é geralmente maior do que o material original. A reação de deslocamento de gás d'água propicia o hidrogênio na forma "ativo" ou "atômico" para hidrogenação ou hidrogenólise do material carbonáceo. O rendimento de óleo com monóxido de carbono é cerca do dobro daquele obtido

com hidrogênio molecular, talvez, devido a alta energia de ativação para o hidrogênio molecular comparado com o hidrogênio produzido IN-SITU.

A liquefação de detritos lignocelulósicos, com $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, sem catalisador, em meio aquoso, foi feita para a obtenção de óleo pesado.⁽⁵⁵⁾ O aumento da temperatura de 250°C para 440°C elevou o rendimento do óleo pesado de 20 para 80%. À temperatura relativamente baixa, a adição de hidróxido de cálcio fez aumentar o rendimento de óleo pesado para até 80%, o qual era de 49% sem qualquer aditivo nas mesmas condições da reação. Para os produtos solúveis em benzeno, que foram obtidos na liquefação do material lignocelulósico, a razão atômica H/C foi alta e teve valores de até 1,3. CAVALIER e CHORNET⁽⁷¹⁾ estudaram a liquefação de turfa com monóxido de carbono e água, obtendo betume e uma pequena fração de óleo leve com rendimento próximo a 95%. Neste processo, carbonatos de lítio, sódio e potássio foram utilizados como catalisadores, sendo este último o que apresentou melhor eficiência para a conversão, sugerindo uma interação específica entre o potássio e o material húmico na turfa, através da formação de um complexo. Catalisadores mistos, K_2CO_3 e I_2 , foram igualmente favoráveis à conversão.

STENBERG et al.^(56,57) empregaram os sistemas redutores H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ e $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, a 425°C e pressão inicial de 10 MPa, na redução de compostos modelos semelhantes aos encontrados no carvão tais como antraceno, dihidroantraceno, quinolina, benzo-

fenona, difenilcarbinol e difenilmetano. A ordem de eficiência dos gases redutores na conversão de benzofenona em presença de carbonato de sódio, é: hidrogênio < monóxido de carbono - água < monóxido de carbono - água-hidrogênio. Os produtos são difenilcarbinol, difenilmetano, benzeno e tolueno. Para o difenilcarbinol, a ordem é: hidrogênio < monóxido de carbono - água ≈ monóxido de carbono - água - hidrogênio, e os produtos resultantes, nas mesmas condições, são: difenilmetano, benzofenona, benzeno e tolueno. Já o difenilmetano é convertido com rendimento de apenas 1-3%, formando benzeno e tolueno, em condições mais rigorosas. Antraceno é reduzido para dihidroantraceno, 1,2,3,4-tetrahydroantraceno e metilbenzohidrindeno. Produtos hidrocraqueados e dímeros são formados em menor extensão. O principal produto de reação da quinolina, sob condições semelhantes, é 1,2,3,4-tetrahydroquinolina. O uso de um solvente doador de hidrogênio como tetralina não influenciou o rendimento total da conversão, empregando os sistemas redutores monóxido de carbono - água - hidrogênio, monóxido de carbono-água e hidrogênio molecular. Entretanto, tetralina influenciou a distribuição dos produtos favorecendo rearranjos e craqueamentos. Na redução de antraceno, dihidroantraceno e quinolina, o gás hidrogênio foi o mais efetivo redutor. Monóxido de carbono reduz somente em presença de água. Sulfeto de ferro e carbonato de sódio favorecem a redução com monóxido de carbono.

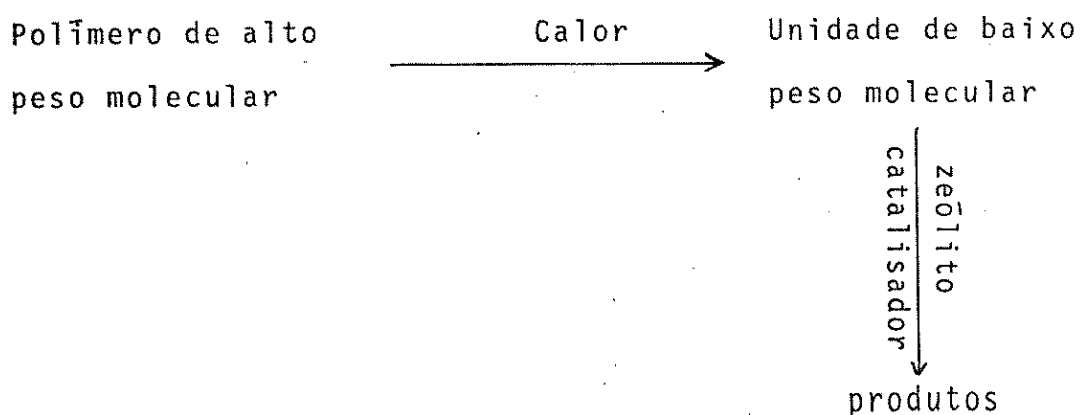
OELERT e EL-SAIED,⁽⁷²⁾ em 1972, obtiveram óleo pesado na liquefação de rejeitos lignocelulósicos com monóxido de car

bono e água. As seguintes condições de reação foram variadas: tempo de reação, temperatura máxima de reação, pressão do monóxido de carbono e características do material de partida. Os espectros na região do infravermelho indicaram que para as mudanças estruturais dos óleos pesados e resíduos, as variáveis relevantes foram: tempo de reação e temperatura, mas não a pressão. Foi também notado que as ligações etéricas da lignina foram mais resistentes a conversão, durante a liquefação, do que as ligações etéricas das lignocelulósicas e celulose pura. Houve concordância entre os dados de espectroscopia infravermelho e ressonância magnética protônica. Separação cromatográfica com permeação em gel mostrou que as modificações nas variáveis tinham um efeito notável sobre a distribuição do peso molecular e sobre a quantidade de produtos oleosos.

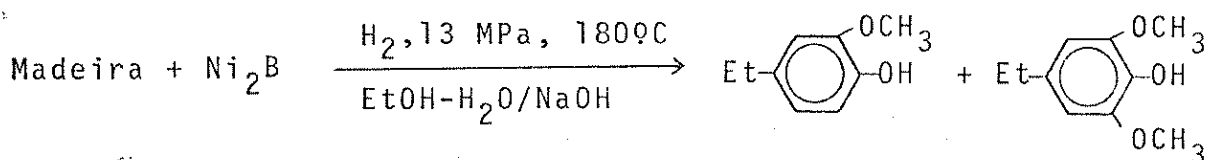
ROSS e BLESSING⁽⁵⁸⁾ verificaram, em experimentos controlados, a importância do pH da solução no sistema CO/H₂O, durante a liquefação do carvão a 400°C durante 20 minutos. O gráfico do percentual de produtos solúveis em benzeno, na ordenada, contra o pH da fase aquosa inicial determinada a 25°C, na abcissa, mostra um maior percentual de compostos solúveis em benzeno com pH em torno de 12,6. Neste trabalho, ROSS e BLESSING levantam a hipótese da formação de íon formiato como intermediário na conversão do carvão.

Catalisadores seletivos de formato, tais como zeólitos tem sido usado por WEISZ et al.⁽⁷³⁾ na obtenção de gasolina a

partir de compostos da biomassa, como borracha látex, óleos de milho, ricínio e amendoim, conforme as seguintes etapas:



Boreto de níquel, gerado na estrutura da madeira pela impregnação com uma solução aquosa de acetato de níquel, seguido pela adição de borohidreto de sódio sob nitrogênio, permite a hidrogenólise seletiva da madeira em meio alcalino, com rendimentos fenólicos de até 69% após 8-12 horas de reação.⁽⁷⁴⁾



MOLTON⁽⁷⁵⁾ estudou a liquefação termoquímica direta de detritos orgânicos. O método consiste essencialmente em aquecer a biomassa em água, no intervalo de temperatura de 250-350°C entre 10 minutos a uma hora, ajustando o pH da solução acima de 9 com carbonato de cálcio. A reação produz um óleo, que é imiscível em água, com um valor calorífico de cerca de 30-35 KJ/g,

que pode ser comparado ao valor calorífico do petróleo cru de 40 KJ/g e, também, 15 KJ/g dos detritos celulósicos iniciais quando seco.

GOLDMAN et al. (76), em 1980, converteram a alga halofílica *Dunaliella Parva* em um material solúvel em benzeno, tão rico quanto possível em carbono e hidrogênio. O processo global utilizado pode ser feito de dois modos: processo de etapa única, em que a solução é aquecida a 350°C na presença de benzeno. O segundo processo consiste de duas etapas, onde na primeira, os lipídios das algas são extraídos com benzeno sob refluxo, o resíduo é filtrado e em seguida o material orgânico concentrado é aquecido como descrito anteriormente. Obtem-se a mesma conversão, rendimento de produtos em ambos processos. Neste experimento constatou-se que a presença de monóxido de carbono e sais de metais de transição tinham efeito mínimo na conversão e composição dos produtos, mas a presença de benzeno na reação térmica converte 75% dos carbonos combinados durante a pirólise da solução aquosa.

KLESMET e NAPA⁽⁶⁰⁾ investigaram a estrutura do xisto pelo método de hidrogenação destrutiva usando água e formiato de sódio como doadores de hidrogênio a temperatura de 340°C até 430°C durante 3 a 6 horas.

Na hidrogenólise de vinte e oito compostos modelos, que apresentam estruturas semelhantes aos encontrados no carvão e óleo residual, em meio aquoso, nas condições de pressão inicial

de monóxido de carbono de 4 MPa e temperaturas de 300, 350 e 450°C durante 85 minutos, TEKEMURA et al. (77) usando como catalisador Co-Mo suportado em alumina, fez as seguintes observações: a) a quebra da ligação C-C entre dois anéis aromáticos é favorecida pelo aumento no comprimento da cadeia da molécula; b) ligações etéricas são quebradas mais facilmente do que ligações C-C; c) com exceção da decalina, ligações cíclicas C-C são mais resistentes a quebra do que ligações lineares; d) grupos hidroxilas de álcoois são facilmente reduzidos, enquanto grupos hidroxilas fenólicos são estáveis; e) o catalisador Co-Mo favorece a hidrólise das ligações etéricas assim como a hidrogenólise.

Em 1981, BJORNBOOM et al. (78) publicaram a liquefação da turfa úmida, tratando-a com monóxido de carbono a uma pressão inicial de 5,5-8,3 MPa e temperaturas de 250-350°C durante um período de 15 a 120 minutos, tendo carbonato de potássio como catalisador. Segundo os autores, ocorrem simultaneamente desidratação e liquefação na turfa. A conversão da turfa e o rendimento de betume dependem do material de partida, das condições de operação e do material inorgânico existente na turfa. O betume obtido a partir da turfa, apresenta uma relação atômica H/C de 1,33 e um valor calorífico de 39 KJ/g contra uma razão atômica H/C de 1,29 e valor calorífico de 21 KJ/g, na turfa seca.

BAR e SASSON (59) deram uma nova interpretação para a

participação do íon formiato em solução aquosa nos processos de hidrogenação. Eles observaram que o íon formiato pode ser transferido da fase aquosa para a fase orgânica na presença de quantidades catalíticas de sais quaternários.

2. OBJETIVO

A nação brasileira baseou o seu desenvolvimento no motor de combustão interna e, em 1982, importa 56% da energia necessária.⁽⁷⁹⁾ Assim, mesmo após conclusão e funcionamento pleno de complexos hidroelétricos tais como Itaipu, Tucuruí e de vários outros, atualmente em construção, poderemos ter um excesso de oferta de energia elétrica paralelo a um excesso de demanda de energia importada, na forma de combustíveis líquidos.

A utilização de biomassas, como fonte alternativa de energia e como fonte de produtos químicos, deve ser efetuada dentro dos critérios que atendam não só ao aproveitamento de rejeitos oriundo da nossa agricultura (casca de trigo, soja, bagaço de cana, etc.), mas também do lixo urbano das grandes capitais, detritos industriais, como por exemplo lixívia negra e, principalmente, vegetais de fácil reprodutibilidade disponível em nosso território tais como marmeleiro, eucalipto e outros. É evidente que se deve dar ênfase ao desenvolvimento de métodos que aproveitem a biomassa como um todo, sem que haja a necessidade de separação dos seus componentes básicos, para a produção de combustíveis e reagentes químicos, que são, até agora, obtidos a partir do petróleo. Métodos não seletivos, em relação aos produtos obtidos, que visam empregar diferentes biomassas como um todo, têm usado os sistemas alcalinos $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$,^(52,55,69,70,72,75) $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ^(45,53,58,76) e $\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ^(57,71,76,80) como agentes redutores. Estes processos em meio aquoso, apesar de evitarem per-

das de energia em pirólise, operam em condições de temperatura e pressão acima de 400°C e 40 MPa, o que desestimula economicamente o seu emprego industrial.

Este trabalho tem como objetivo principal a liquefação direta do bagaço de cana, na presença de doadores de hidrogênio, em meio aquoso, levando em consideração o seguinte:

1. Determinação da influência dos sistemas redutores $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, em meio alcalino, e formiato/gás inerte no rendimento da liquefação do bagaço de cana e, também, na relação atômica H/C dos produtos formados.
2. Estudo sistemático das condições de temperatura, pressão, tempo reacional e teor de solvente, para o sistema formiato/gás inerte.
3. Emprego de catalisadores de diferentes metais, a fim de observar a influência que eles exercem no rendimento da reação e na relação atômica H/C dos produtos formados na conversão direta do bagaço.
4. Discussão especulativa sobre o mecanismo da reação de conversão do bagaço de cana com íon formiato.
5. Tentativa preliminar de separação, em diferentes classes de compostos, dos óleos obtidos neste processo.

A escolha do bagaço de cana como matéria prima, em nossos estudos, deveu-se ao fato de sua disponibilidade. Hoje produz-se, no Brasil, mais de 30×10^6 toneladas/ano,⁽⁸¹⁾ sendo que

esta cifra tende a aumentar enormemente à medida que o PROALCOOL evolui. No presente, todo este bagaço de cana está destinado à queima visando fornecer energia, na forma de vapor, para os processos de fermentação e destilação. Grandes destilarias, tal como a da COPERSUCAR em Piracicaba-SP, atualmente usam 70% do bagaço por ela produzido para esta finalidade. É sabido que o emprego adequado de isoladores térmicos⁽⁸²⁾ e o uso de energia solar para os processos de fermentação e destilação, reduzirá a quantidade de bagaço destinado à queima para apenas 10%.⁽⁸³⁾ A transformação deste bagaço em produtos químicos e combustíveis líquidos aumentará, consideravelmente, a quantidade de energia na forma de combustíveis líquidos, obtida da plantação de cana por hectare e por ano, e justifica totalmente a sua inclusão como matéria prima em nossos estudos.

O bagaço de cana pode ser utilizado em diferentes modos. A combustão simples não se apresenta favorável, visto que o calor de combustão do bagaço cru, aproximadamente 5.500 KJ/Kg, é bastante baixo.⁽⁶⁾ Gaseificação do bagaço de cana utilizando um reator de leito fluidizado é possível, mas o balanço energético indica que o calor consumido para a pirólise do bagaço é alto.⁽⁵⁰⁾ Uma opção interessante é o uso do bagaço como fonte de matéria prima para a obtenção de fibras.⁽⁸⁴⁾ Uma outra possibilidade é a pirólise do bagaço na presença de substâncias alcalinas a 400°C e a hidrogenação do betume formado na presença de catalisadores de molibdênio.⁽⁵¹⁾ Neste processo, hidrocarbonetos tipo petróleo podem ser obtidos com rendimentos de 33%, baseado

no peso da substância seca, mas a alta demanda de energia torna este processo pouco viável. Dos vários métodos de obter combustíveis e produtos químicos industriais do bagaço de cana, apenas dois - fermentação e liquefação direta - não envolvem a secagem prévia. A liquefação direta é o único processo não seletivo, permitindo assim o aproveitamento de todas as partes do bagaço de cana, sem tratamento prévio. Condições de temperatura e pressão de 240°C e 24 MPa, respectivamente, tendo apenas água como solvente e formiato/gás inerte como meio redutor, justificam plenamente o estudo sistemático deste método, podendo compará-lo com o sistema CO/H₂O em meio alcalino. Estes estudos são inéditos na literatura uma vez que após FISCHER utilizar formiato em 1922,⁽⁶³⁾ ninguém fez um estudo sistemático empregando formiato como redutor.

Alguns autores acharam que o sistema CO/H₂O em meio alcalino forma o íon formiato⁽⁸⁵⁾ mas, até agora, ninguém aplicou diretamente o íon formiato para converter biomassas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. APARELHAGEM UTILIZADA

1.1. AUTOCLAVE

As reações de conversão do bagaço de cana em óleos foram efetuadas em uma autoclave de alta pressão, com capacidade de 200ml, feita em aço inoxidável e já descrita por nós.⁽⁸⁶⁾

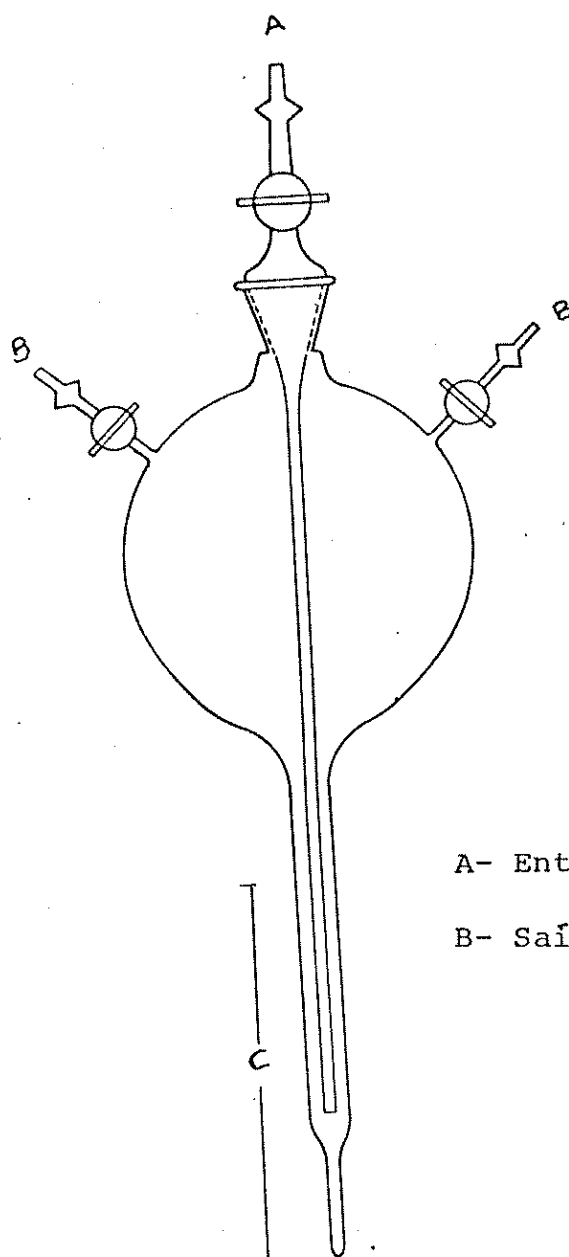
Faz-se o aquecimento da autoclave através de uma resistência de 1000 watts, com agitação mecânica aproximadamente igual a um ciclo por segundo.

1.2. COLETOR DE GASES

Os gases condensáveis a -196°C , produzidos durante a conversão do bagaço de cana, foram armazenados em um coletor de vidro, imerso em nitrogênio líquido. Conforme vemos na figura 27, a amostra é introduzida pela entrada A que força o gás passar pela parte inferior do coletor (C) que se acha imerso no nitrogênio líquido, onde ocorre a condensação. As saídas laterais B, funcionam como válvula de segurança ou alternativamente, uma delas pode ser usada para ligações em série com outro coletor de gás indêntico.

1.3. CROMATOGRAFIA GASOSA

Os gases armazenados no coletor de vidro descrito acima, foram analisados em um cromatógrafo VARIAN modelo 1400, equipado com detector de condutividade térmica e coluna PORAPAK-Q.



A- Entrada de Gases.

B- Saída de Gases.

FIGURA 27 . Coletor de Vidro para Gases.

1.4. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os óleos obtidos na conversão do bagaço de cana, foram analisados por absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400cm^{-1} , em um espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo 337, usando-se a técnica de filmes entre janelas de brometo de potássio. A calibração dos espectros foi feita utilizando-se bandas de absorção do poliestireno em $1601,8\text{cm}^{-1}$ e 1028cm^{-1} .

1.5. ESPECTROS DE MASSA

Os espectros de massa, dos óleos obtidos na conversão do bagaço de cana, foram feitos com baixa energia de ionização (15 eV). Esta baixa energia diminui a fragmentação dos íons moleculares, que, assim, podem ser observados mais claramente. A temperatura da fonte foi de 250°C . Os espectros foram obtidos com um espectrôgrafo de massa VARIAN, modelo CH-5, no Instituto de Tecnologia Química e Tecnologia dos combustíveis da Universidade Técnica de Clausthal, República Federal da Alemanha.

1.6. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA

Os espectros de ressonância magnética protônica dos óleos obtidos foram feitos em solução de CDCl_3 , tendo como padrão interno o TMS, usando-se um aparelho VARIAN, modelo T-60. Para os compostos solúveis em água, usou-se D_2O como solvente.

1.7. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear baseado

no isótopo ^{13}C dos óleos, foram obtidos em solução de CDCl_3 , tendo o TMS como padrão interno, utilizando-se um aparelho VARIAN, modelo XL-100. Para os compostos solúveis em água, usou-se D_2O como solvente.

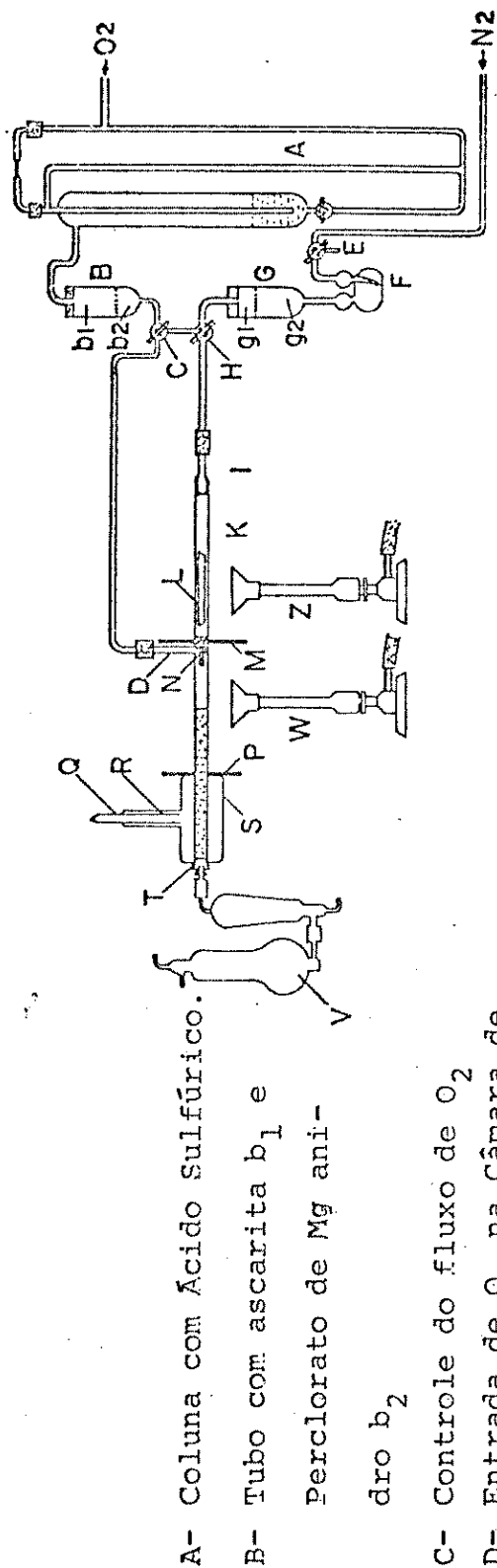
1.8. DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR MÉDIO

Amostras dos óleos obtidos na liquefação direta do bagaço de cana, foram enviadas para o Instituto de Tecnologia Química e Tecnologia dos Combustíveis, Universidade Técnica de Clausthal, Alemanha Federal, para a determinação dos pesos moleculares médios. O aparelho utilizado foi um osmômetro de pressão de vapor KNAUER que opera na faixa de pesos moleculares entre 40 e 25.000. As determinações foram feitas em clorofórmio a 36°C .

1.9. ANÁLISE ELEMENTAR

Os teores de carbono e hidrogênio do bagaço de cana e dos produtos liquefeitos, foram determinados usando-se um analisador semi-micro de C/H, semelhante ao aparelho desenvolvido por RADMACHER e HOVERATH,⁽⁸⁷⁾ mostrado na figura 28.

A amostra contida em um cadinho de porcelana L, é introduzida para a zona de combustão K através da entrada I. Inicialmente, sob um fluxo controlado de nitrogênio H, a amostra é devolatilizada e os gases são queimados na zona de queima M, N. Posteriormente, abrindo a torneira C e fechando a H, o oxigênio passa direto pela amostra para queimar o carbono fixo. O catalisador empregado para a oxidação do CO e a retirada de SO_2 é o



A- Coluna com Ácido Sulfúrico.

B- Tubo com ascarita b_1 e
Perclorato de Mg aní-
dro b_2

C- Controle do fluxo de O_2

D- Entrada de O_2 na Câmara de
Combustão de voláteis.

E- Torneira para fluxo de N_2 .

F- Recipiente com H_2SO_4 .

G- Tubo com ascarita g_1 e

Perclorato de Mg anidro g_2 .

H- Controle do fluxo de N_2 .

I- Entrada da amostra na zona de combustão.

L- Cadinho com amostra.

M, N- Zona de queima de voláteis.

P- Catalisador.

Q- Termômetro

R- Glicerina

S- Forno elétrico.

T- Saída dos Gases da Com-
bustão

V- Coletores de CO_2 e H_2O .

FIGURA 28. Analisador de Carbono/Hidrogênio (Semi-micro).

óxido de chumbo. A H_2O e CO_2 formados na queima são coletados em tubos, previamente tarados, contendo respectivamente perclorato de magnésio e "ascarita" que, após cessado a coleta, são novamente pesados. Os teores de água e dióxido de carbono são determinados por esta diferença de peso.

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. REAÇÃO SOB PRESSÃO

Pesa-se 10,0 gramas de bagaço de cana, adiciona-se 50ml de água destilada e 3,0g de formiato de sódio, em quantidade que garanta a neutralidade do meio, $pH=7$. Coloca-se então esta mistura na autoclave, fechando-a. Introduce-se argônio na autoclave, com 99,9% de pureza, até uma pressão próxima de 9MPa, à temperatura ambiente. A autoclave é aquecida através de uma manta de 1000 watts, sob agitação constante, até atingir a temperatura final desejada, a qual é mantida durante 15 minutos. Deixa-se então, a autoclave resfriar sob agitação, por um período de aproximadamente uma hora.

Instala-se dentro de uma capela o coletor de vidro para gases, mergulhado em nitrogênio líquido e acoplado à válvula de saída da autoclave. Armazena-se assim os gases a serem analisados por cromatografia gasosa. Em seguida, abre-se a autoclave e a mistura reacional é retirada. A parte oleosa impregnada nas paredes da autoclave é removida com clorofórmio.

Em um erlenmeyer, adiciona-se aproximadamente 100ml de clorofórmio à mistura reacional e deixa-se sob agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, separa-se a solução dos ex-

tratos em clorofórmio através de um funil de separação. Tal procedimento é repetido até o clorofórmio não apresentar mais coloração. Os extratos assim obtidos são colocados em um balão juntamente com a parte oleosa retirada das paredes da autoclave. O clorofórmio é evaporado em um evaporador rotativo e o extrato, assim concentrado, é secado durante 30 minutos na linha de vácuo.

A parte insolúvel em clorofórmio é filtrada em um papel de filtro previamente tarado, para posterior avaliação das cinzas. Em seguida, o filtrado é tratado com uma mistura 1:1 etanol:clorofórmio. Os extratos solúveis nesta mistura são tratados do mesmo modo descrito acima e a água mãe remanescente é evaporada para a determinação dos resíduos inorgânicos e orgânicos insolúveis na mistura de clorofórmio e etanol.

A parte sólida da reação (cinzas mais biomassa não convertida), após lavagem com ácido diluído seguida de água, é colocada para secar na estufa a 110°C, durante uma hora, e pesada para avaliação dos resíduos.

As reações do bagaço de cana com hidrogênio ou argônio, sem formiato de sódio, foram feitas na presença de cal virgem (CaO , CaCO_3), em quantidade suficiente para a alcalinidade do meio reacional atingir $\text{pH} \approx 13$, do mesmo modo descrito acima.

As reações do bagaço de cana com monóxido de carbono e 5,0 gramas de cal virgem, sem formiato, foram feitas de modo semelhante as reações com formiato/argônio e os produtos das conversões foram avaliadas da mesma forma acima descrita.

Para as investigações catalíticas da reação de liquefa
ção direta do bagaço de cana com formiato de sódio, foram colo-
cados na autoclave 10,0 gramas de bagaço de cana, 50 ml de água,
3,0 gramas de formiato de sódio e o sal metálico. Os produtos
obtidos foram extraídos de modo semelhante ao descrito anterior-
mente, sem o emprego de catalisador.

2.2. REAÇÃO SEM PRESSÃO

Um segundo método de liquefazer o bagaço de cana consis-
te na sua hidrólise ácida. Coloca-se 10,0 gramas de bagaço de
cana, 0,05ml (aproximadamente 1% em peso) de ácido sulfúrico
96%, e 50ml de etileno glicol em um balão de 250ml. A mistura é
aquecida a temperatura de ebulição do etileno glicol (196°C) e refluxa
durante 24 horas. Deixa-se resfriar o sistema e, logo em se-
guida, adiciona-se carbonato de potássio até o pH do meio rea-
cional tornar-se neutro. Os produtos da hidrólise neutralizados
foram divididos em duas frações e tratados diferentemente. Na
primeira fração, foi adicionado 15ml de água, sob agitação mag-
nética, e filtrou-se. O filtrado foi tratado com 4X50ml de clo-
rofórmio. Evaporou-se o clorofórmio em um evaporador rotativo,
obtendo-se 3,02 gramas de um óleo viscoso (produto I). A parte
retida no papel filtro (produto II), após lavada e secada pesou
0,63 gramas. A segunda fração dos produtos da hidrólise ácida
do bagaço foi submetida a uma destilação a vácuo. Obteve-se 5,2
gramas de um óleo viscoso (produto III).

3.3. VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS

Os resíduos da conversão direta do bagaço de cana, tive-

ram os seus percentuais calculados com base na matéria prima seca e livre de cinzas. A conversão da parte orgânica, em percentagem, foi calculada da seguinte maneira:

$$\% \text{ conversão} = 100 \times \frac{(\text{massa de bagaço seco}) - \text{resíduo}}{(\text{massa de matéria prima seca, livre de cinzas})}$$

O rendimento da reação de liquefação do bagaço de cana representa a percentagem de carbono da matéria prima encontrada nos produtos extraídos com clorofórmio. O cálculo foi obtido através da equação:

$$\% \text{ rendimento} = 100 \times \frac{(\text{massa} \times \% \text{ de carbono do extrato})}{(\text{massa} \times \% \text{ de carbono da matéria prima seca})}$$

Nesta expressão do rendimento, não são computados os produtos solúveis em água que não podem ser extraídos com clorofórmio. Para uma série de experimentos, submetidos as mesmas condições de reação, a reprodutibilidade das percentagens de conversão e de rendimento foi calculada, usando-se a seguinte expressão: (88)

$$\bar{d} = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{N}$$

Onde, $\bar{d}$ = desvio médio de uma simples determinação

N = número de medidas

$\bar{X}$ = média das medidas efetuadas

X_i = valores encontrados nas medidas feitas

Obteve-se um desvio médio menor que 3%.

4. RESULTADOS OBTIDOS

4.1. ANÁLISE QUANTITATIVA DO BAGAÇO DE CANA

O bagaço de cana utilizado nestes experimentos, foi cedido, gentilmente, pelas Usinas Costa Pinto e COPERSUCAR, localizadas em Piracicaba-SP, e foi processado como recebido das destilarias, sem nenhum tratamento prévio.

1.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NO BAGAÇO DE CANA.

O conteúdo de água existente no bagaço de cana foi determinado através da secagem a 110°C, sob vácuo, por um período de tempo suficiente para a amostra atingir um peso constante. O uso de um sistema que permite retirar a água com um solvente orgânico, tal como o benzeno, confirmou os resultados obtidos que acham-se inseridos na tabela 1.

1.2. ANÁLISE ELEMENTAR DO BAGAÇO DE CANA.

As determinações de carbono, hidrogênio (C/H) e das cinzas do bagaço de cana, previamente seco, foram feitas com um analisador semi-micro. Em cada análise empregou-se cerca de 30-50mg de bagaço. Os valores de C/H, apresentados na tabela 1, correspondem aos percentuais da matéria prima seca e livre de cinzas. Os percentuais de hidrogênio obtidos, correspondem a hidrogênios provenientes de grupos C-H e O-H. Através de análises efetuadas no Instituto de Tecnologia Química e Tecnologia dos Combustíveis da Universidade Técnica de Clausthal, República Federal da Alemanha, obteve-se o teor de nitrogênio e enxofre.

TABELA 1 - Composição do bagaço de cana da Usina Costa Pinto, Piracicaba-SP e Usina COPERSUCAR, Piracicaba-SP.

Origem do	Água	Cinzas	Composição elementar (% em peso livre de água e cinzas)							
			(% em peso)	C	H	S	N	O	(diferença)	
Bagaço										
COSTA PINTO	10,1	6,1		45,9	6,9	0,34	0,26	46,6		
COPERSUCAR	13,8	2,1		44,4	7,53	0,35	0,24	47,5		

fre no bagaço de cana seco e livre de cinzas. Portanto, pela diferença correspondente a 100%, obtêm-se o conteúdo de oxigênio existente no bagaço de cana. Estes resultados acham-se também na tabela 1. O elevado teor de cinzas encontrado, quando comparado a 1-2% normalmente encontrado para biomassas, é atribuído ao barro do solo que vem agregado ao bagaço. Os baixos teores de nitrogênio e enxofre, fornecem, depois da conversão, um líquido pouco poluente.

4.2. VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS

2.1. DEPENDÊNCIA DA CONVERSÃO DO BAGAÇO DE CANA COM DIFERENTES REDUTORES, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Os sistemas reacionais formiato de sódio/argônio (A), hidróxido de cálcio/CO (B) e hidróxido de cálcio/argônio (C) foram testados em cinco diferentes temperaturas para a liquefação do bagaço de cana em suspensão aquosa. As condições, conversões e rendimento de óleo obtidos, estão dados na tabela 2, juntamente com os valores da análise elementar e do peso molecular médio. Como esperado, a conversão e o rendimento de óleo crescem com o aumento da temperatura e são maiores para os sistemas reacionais A e B do que para o sistema C, porque em C o bagaço de cana é apenas reagido termicamente. Hidrogenação nos sistemas reacionais A e B pode ser vista pela elevada razão atômica H/C dos óleos extraídos com clorofórmio. A análise dos gases da reação mostra para os sistemas A e B pequenas quantida

TABELA 2 - Efeito da temperatura nos diferentes sistemas reacionais sobre a conversão e os rendimentos de óleo.

10g de bagaço de cana em 100ml de água em cinco diferentes temperaturas.
Tempo de residência na temperatura final = 15 min.

Sistemas reacionais: A = 5g de HCO_2Na com Ar como gás pressurizante,
B = 5g de Ca(OH)_2 com CO , C = 5g de Ca(OH)_2 com Ar.

Sistema Reacional e nº de exp.	Temperatura final (°C)	Pressão inicial (MPa)	Pressão final (MPa)	Conversão (% peso)	Óleo pesado extraído			Peso molecular médio		
					Rendimento basea do no carbono	Análise ele- mentar (%)	H/C			
									(g)	(%)
A1	350	5	32	100	2,24	43	74,3	8,1	1,31	225
A2	300	5	30	100	2,82	51	70,1	7,9	1,35	252
A3	240	5	22	96	3,98	64	62,4	6,9	1,33	321
A4	180	5	16	85	3,03	50	64,0	7,2	1,35	385
A5	140	5	12	72	3,26	40	68,7	7,8	1,36	397
B1	350	5	38	100	3,97	72	70,3	7,6	1,30	307
B2	300	5	32	100	3,90	68	67,5	7,3	1,30	282
B3	240	5	22	93	3,98	63	61,4	6,5	1,27	316
B4	180	5,5	14,5	80	2,62	43	63,6	6,8	1,28	406
B5	140	5,5	12,5	34	1,42	24	65,3	7,5	1,38	392
C1	350	5	32	87	2,88	48	64,5	6,1	1,13	297
C2	300	5	30	83	2,54	40	60,9	6,0	1,18	307
C3	240	5	22	51	1,74	28	62,3	6,1	1,18	287
C4	180	8	21	27	1,05	17	63,3	6,8	1,29	331
C5	140	8	19	22	0,89	15	65,4	7,1	1,30	376
										71

des de CO_2 , mas nenhum CH_4 formado, enquanto no sistema reacional C apenas traços de CO_2 são encontrados.

Abaixo de 240°C , o sistema A é superior ao sistema B. A 140°C , a conversão e o rendimento de óleo são, aproximadamente, dobrados em A (exp.A5). A 240°C nenhuma diferença significativa pode ser observada entre os sistemas A (exp. A3) e B (exp.B3). A temperaturas superiores a 240°C , onde a conversão é completa tanto no sistema A como no B, o rendimento do óleo, assim como seu peso molecular médio, é menor no sistema A (exp. A1 e A2). Isto mostra que o sistema A degrada a estrutura polimérica do bagaço mais eficientemente do que os outros sistemas, formando produtos solúveis em água que não são extraídos com clorofórmio. As percentagens de carbono e hidrogênio dos extratos da experiência A1 são aumentadas significativamente, sugerindo que as partes do bagaço contendo oxigênio tenham sido eliminadas durante a reação e permaneçam na fase aquosa.

2.2. EFEITOS DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS NO SISTEMA REACIONAL FORMIATO DE SÓDIO/ARGÔNIO (A).

No sistema reacional A, vários parâmetros da reação tais como pressão, tempo de reação, razão água/bagaço, quantidade de formiato de sódio adicionado, foram variados visando elucidar condições ótimas para futuros estudos da conversão do bagaço de cana em um reator tubular semi-contínuo.

2.3. EFEITO NA VARIAÇÃO DA PRESSÃO.

O efeito da variação da pressão sobre a conversão de bagaço de cana e o rendimento de ôleo foi estudado, variando-se a pressão inicial de argônio no intervalo de 0,1 MPa a 12MPa, com reator ainda frio, sendo o sistema de reação posteriormente aquecido a 180°C, durante 15 minutos. Conversões e rendimentos de ôleo obtidos estão demonstrados na tabela 3. Constata-se que a conversão do bagaço de cana depende fortemente da pressão. Com uma pressão inicial de 0,1 MPa e final de 0,6 MPa (exp.A14), obtém-se 24% de conversão do bagaço. Elevando-se a pressão inicial para 1 MPa, e final para 4 MPa (exp.A12), 52% do bagaço de cana são convertidos. Duplicando estas últimas pressões (exp. A11), a conversão do bagaço aumenta para 75%. Continuando a aumentar a pressão, obtemos a conversão completa do bagaço a partir de 10 MPa de pressão inicial. O efeito da variação da pressão sobre o rendimento de ôleo extraído está ilustrado na figura 29, página 75.

OELERT⁽⁸⁹⁾ constatou um efeito de pressão semelhante sobre os rendimentos de ôleo, na hidrogenação de carvão mineral em tetralina como solvente. É conhecido que a pressão exerce efeitos sobre a velocidade de reação no estado de transição. Neste estado, quando não dispomos de dados termodinâmicos, a medida do efeito da pressão sobre a velocidade das reações, principalmente no estado líquido, pode ser feita através do volume de ativação, como descrito por LE NOBLE.⁽⁹⁰⁾ Portanto, atribui-

TABELA 3 - Efeito da variação da pressão sobre a conversão e o rendimento do óleo pesado.

10g de bagaço e 5g de HCO_2Na em 100ml H_2O durante 15 min. a 180°C .

Exp. nº	Pressão inicial (MPa)	Pressão final (MPa)	Conversão (% peso)	Rendimento de óleo baseado no carbono	
				(g)	(%)
A6	12	29	100	4,54	75
A7	10	25	100	3,99	66
A8	8	19	91	3,75	62
A9	6	14	85	3,15	52
A10	4	13	81	2,90	48
A11	2	8,5	75	2,66	44
A12	1	4	52	1,82	30
A13	0,5	3	36	1,69	28
A14	0,1	0,6	24	0,48	8

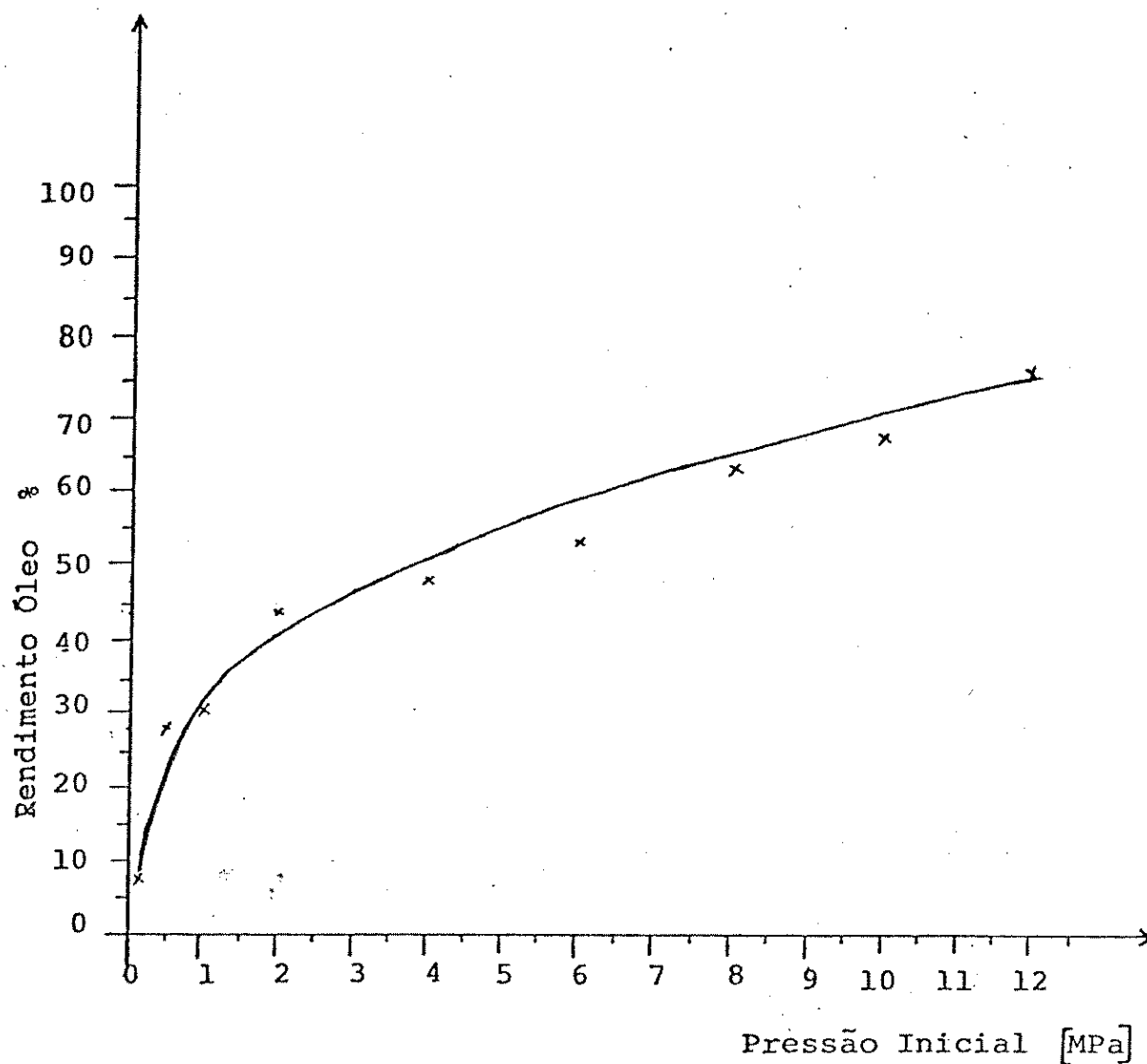


FIGURA 29 . Efeito da Variação da Pressão Sobre o Rendimento dos Óleos.

se à pressão o efeito de originar um volume de reação negativo na liquefação direta do bagaço, ou seja, o volume total dos produtos da reação é menor do que o volume dos reagentes iniciais. Como na temperatura de 180°C, a reação é basicamente completada depois de 15 min., não se pode argumentar com o volume de ativação. Por outro lado, o efeito da pressão é tão drástico que também o volume de reação negativo não o explica totalmente, mas como não temos um equilíbrio, pode haver outros fatores importantes.

2.4. EFEITO DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO.

O tempo de reação corresponde ao tempo de permanência do sistema reacional na temperatura final desejada, medido em minutos. O sistema reacional, composto de 10g de bagaço de cana, 5g de formiato de sódio em 50ml de água, submetido a uma pressão inicial de argônio de 9 MPa, teve o tempo de reação variado entre zero e 30 min. a 180°C e entre zero e 62 min. a 240°C. As conversões do bagaço e os rendimentos de óleo extraído com clorofórmio são mostrados na tabela 4. Tempo de reação zero min. corresponde apenas ao tempo suficiente para o sistema reacional atingir a temperatura final desejada. Para a temperatura de 180°C, o tempo de reação zero min. (20 min. de aquecimento) ocasiona uma conversão de 71% do bagaço de cana (exp. A15). Obtêm-se conversões de 85% (exp. A16) e 89% (exp. A17) com tempos de reação de 15 min. e 30 min., respectivamente. O acréscimo de con

TABELA 4 - Efeito da variação do tempo de reação sobre a conversão e rendimento dos óleos pesados.
 10g de bagaço e 5g de HCO_2Na em 50ml de H_2O sob uma pressão inicial de 9 MPa de Ar.

Exp. nº	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Conversão (% peso)	Rendimentos de óleo baseados no carbono.	
				(g)	(%)
A15	0*	180	71	2,30	38
A16	15	180	85	2,97	49
A17	30	180	89	2,54	42
A18	0*	240	92	3,60	58
A19	15	240	97	3,97	64
A20	31	240	96	3,85	62
A21	62	240	94	3,58	58

* Aquecimento somente até a temperatura desejada.

versão de apenas 5% para o tempo de reação 30 min., indica que a conversão do bagaço está quase completa após 15 min. de reação. Na temperatura de 240°C, obtêm-se conversões de 92% do bagaço com o tempo de reação zero min. (30 min. de aquecimento, exp. A18). Com tempo de reação de 15 min., 97% do bagaço de cana é convertido (exp. A19). Tempos de reação maiores como 31 min. (exp. A20) e 62 min. (exp. A21), convertem 96% e 94% do bagaço de cana, respectivamente. Tanto a 180°C como a 240°C, tempos de reação maiores do que 15 min. reduzem o rendimento dos óleos extraídos com clorofórmio. Tal fato, pode ser interpretado através da formação de moléculas pequenas, não extraíveis em clorofórmio, de peso molecular não determinado.

Comparando as conversões do bagaço de cana a 180°C e 240°C com tempo de reação zero min. (exp. A15 e A18), observamos um aumento de 21% para a temperatura maior. Concluimos que o aumento de temperatura no sistema reacional causa efeitos maiores na conversão do bagaço do que o alongamento do tempo de reação.

2.5. EFEITOS DA VARIAÇÃO DA RAZÃO ÁGUA/BAGAÇO

Para estudar a otimização da razão água/bagaço de cana, no intervalo 1:1 a 15:1, empregou-se 10g de bagaço e 5g de formiato de sódio, submetidos a pressão inicial de argônio de 9MPa na temperatura ambiente, posteriormente aquecidos a 240°C durante 15 min. Conversões do bagaço e rendimento de óleo extraído com clorofórmio estão demonstrados na tabela 5. A razão água/ba

TABELA 5 - Efeito da variação da razão água/bagaço sobre a conversão e o rendimento de óleo pesado. 10g de bagaço e 5g de HCO_2Na com uma pressão inicial de 9 MPa de Ar, aquecidos durante 15 min. a 240°C.

Exp. nº	Razão água/bagaço	Conversão (% peso)	Rendimento do óleo baseado no carbono	
			(g)	(%)
A22	1:1	65	1,50	24
A23	2,5:1	92	4,10	66
A24	5:1	90	3,97	64
A25	7,5:1	91	3,53	57
A26	10:1	91	3,61	58
A27	12,5:1	88	3,40	55
A28	15:1	67	2,98	48

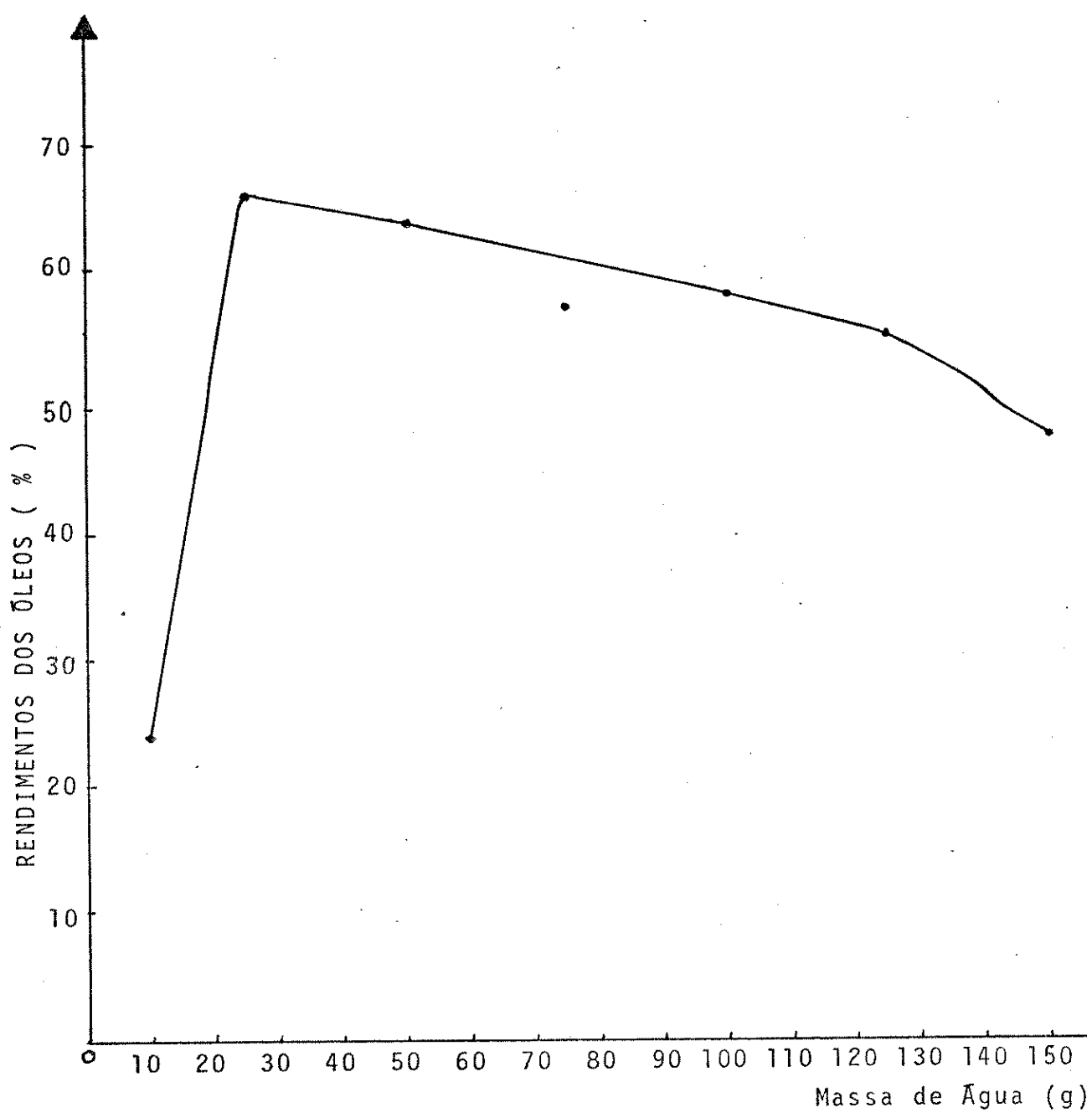


FIGURA 30. Efeito da Variação da Razão Água/Bagaço Sobre o Rendimento de Óleo.

gaço influencia bastante a reação de conversão do bagaço de cana. A pequena razão água/bagaço 1:1 (exp. A22), converte apenas 65% em peso, do bagaço, devido a maior parte da água achar-se na fase de vapor impedindo a formação de uma suspensão estável. As razões água/bagaço que mais favorecem as conversões situam-se no intervalo 2,5:1 a 10:1. Neste intervalo obteve-se o máximo rendimento de óleo extraído (92%) para a razão água/bagaço 2,5:1 (figura 30). Por outro lado, razões água/bagaço maiores do que 10:1 (exp. A27 e A28), reduzem tanto as conversões como os rendimentos de óleo. Atribui-se como causa, limitações de transferência de massa em sistemas reacionais muito diluídos.⁽⁷¹⁾

2.6. EFEITOS DA VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE FORMIATO DE SÓDIO ADICIONADO NA LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA.

Adições de formiato de sódio entre 0,1g e 10g foram feitas em 10g de bagaço e 50ml de água, submetidos a 9 MPa de pressão inicial de argônio, à temperatura ambiente e, posteriormente, aquecidos a 240°C, durante 15 min. Conversões do bagaço e rendimentos dos óleos estão mostrados na tabela 6. Observamos que a quantidade de formiato adicionado é importante e as conversões aumentam com a quantidade de formiato empregado. Utilizando apenas 0,1g de formiato de sódio, 84% em peso do bagaço já é convertido (exp. A29). O uso de 3g de formiato de sódio no meio reacional, eleva a conversão do bagaço para 89% (exp. A31), enquanto a adição de 5g converte 90% do bagaço. Conversão de 92% do bagaço de cana é obtida com o uso de 10g de formiato de sódio

TABELA 6 - Efeito da variação da quantidade de formiato adicionado, sobre a conversão e rendimento de óleo pesado.

10g de bagaço em 50 ml de água sob uma pressão inicial de 9 MPa Ar, aquecidos durante 15 min. a 240°C.

Exp. nº	Quantidade de HCO_2Na (g)	pH		Conversão (% peso)	Rendimento dos óleos baseado no carbono	
		Inicial	Final		(g)	(%)
A29	0,1	7	3	84	4,04	65
A30	1	7	4	83	4,20	68
A31	3	7	5	89	4,36	70
A32	5	7	6	90	4,02	65
A33	10	7	7	92	3,78	61

na reação. As adições sucessivas do formiato de sódio, no meio reacional, apontam que os rendimentos dos óleos extraídos com clorofórmio atingem valores maiores nestes experimentos, com 1g a 3g de formiato (figura 31). O rendimento alcança um máximo de 70%, com base no teor de carbono, para 30%, em peso, de formiato adicionado. O uso de concentrações superiores de formiato reduz o rendimento dos óleos porque forma-se mais produtos solúveis em água que não são extraídos com clorofórmio.

A pequena quantidade de formiato necessária para a conversão é confirmada através da quantidade de CO_2 , formado pela oxidação do formiato, encontrada nos gases da reação; aproximadamente 0,05g de CO_2 são formados a 180°C e 0,1g a 240°C em todas as quantidades de formiato testadas. Estes baixos teores de CO_2 liberados na reação mostram, na hidrogenólise do bagaço de cana, que o formiato transfere apenas 2,27mg e 4,54 mg de hidrogênio, respectivamente.

Conforme vemos na tabela 6, o pH da mistura reacional diminui durante a liquefação do bagaço. Essa redução de pH resulta da formação de ácidos carboxílicos ao invés da formação de CO_2 , o qual exerce pequena influência sobre o pH. Usando apenas 1% de formiato de sódio (exp. A29), o qual é quase quantitativamente consumido durante a reação, o pH cai para 3. Concentrações elevadas de formiato na mistura reacional, formam uma solução tampão, que neutraliza os ácidos formados, não permitindo a redução do pH da reação (exp. A33).

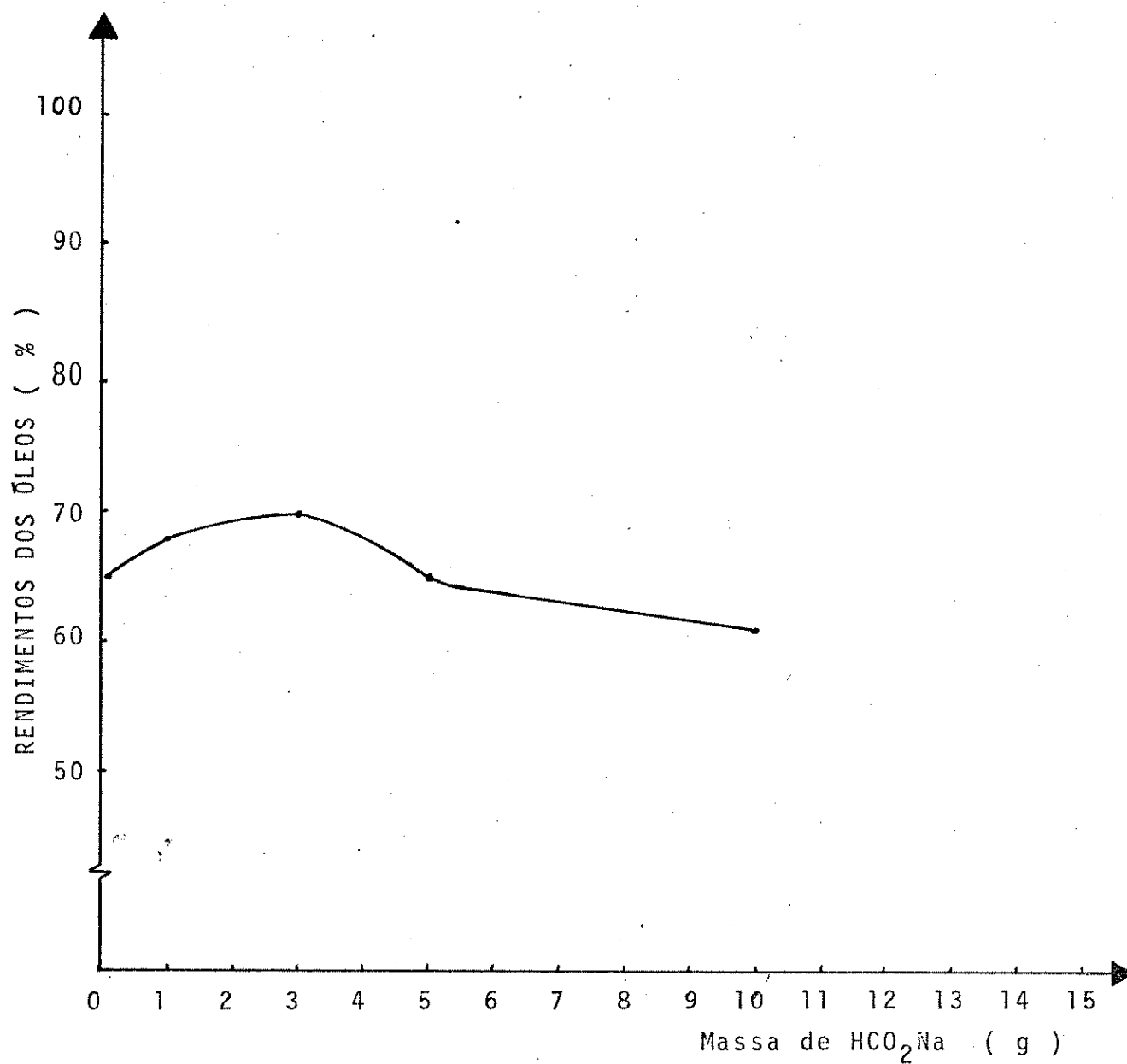


FIGURA 31. Efeito da Variação da Quantidade de Formiato de Sódio Adicionado Sobre o Rendimento de Óleo.

2.7. ESTUDOS CATALÍTICOS NA LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CA NA COM FORMIATO EM MEIO AQUOSO

Nos estudos catalíticos reagimos o bagaço à temperatura de 180°C durante 15 min., onde a conversão é ainda incompleta, o que nos permite observar melhor o efeito dos reagentes e sais metálicos adicionados.

7.1. Efeitos dos reagentes sobre a conversão do bagaço, o rendimento e a relação H/C dos óleos.

As reações foram feitas com 10g de bagaço de cana, 3,0g de formiato de sódio ou de amônio ou então, 5,0g de cal virgem em 50,0ml de água a uma pressão inicial de 9MPa de argônio. Depois do aquecimento a 180°C, a pressão se eleva a 18MPa. Conversões do bagaço, rendimento e relação atômica H/C dos óleos extraídos estão mostrados na tabela 7. Nestas experiências o íon formiato mostrou-se bastante efetivo na redução de biomassa, independente do cátion ser metálico (exp.A34) ou não metálico (exp.A35), quando comparado com o sistema reacional cal/argônio (exp.A36). Como a quantidade de dióxido de carbono formado nestas reações foi pequena, cerca de 1 a 2 mmol, pouco formiato foi consumido durante a reação. O efeito da hidrogenação pode ser visto pela relação H/C (1,3) dos óleos extraídos em comparação com a relação H/C (1,2) dos óleos extraídos de hidrólise alcalina.

7.2. Efeitos dos catalisadores metálicos sobre as conversões do bagaço, os rendimentos e as relações atômicas H/C de óleo extraído.

TABELA 7 - Dependência da conversão do bagaço de cana em função do reagente usado.

10g de bagaço em 50ml de água a 180°C durante 15 min.
Pressão inicial de argônio 9MPa, pressão a quente 18MPa

Exp. Nº	Reagente	pH inicial	pH final	Resíduo (%)	Conversão (%)	Produto extraído com CHCl ₃			
						(g)	Rend. (%)	%C	%H H/C
A34	3g NaHCO ₂	7	5	43	59	2,56	40	62,1	6,80 1,31
A35	3g NH ₄ HCO ₂	6	6	40	62	2,03	34	63,7	6,80 1,28
A36	5g cal virgem	12	7	77	24	1,40	17	62,3	6,15 1,18

O íon formiato participa com o seu hidrogênio na reação de hidrogenólise do bagaço. Acreditamos que, em uma primeira etapa, o bagaço forma ésteres fôrmicos com o formiato que, nestas condições, são decompostos em produtos hidrogenados e dióxido de carbono. Tentamos, então, melhorar esta transferência de hidrogênio, do formiato para o bagaço, com os sais de diferentes metais adicionados. Para os estudos catalíticos da liquefação direta de 10g de bagaço de cana utilizamos 3,0g de sais de KI, Sn(II), Cu(II), Zn(II), Mo(II), Fe(II), Co(II) e Ni(II) ou então, 0,3g de sais de Pt(II), Pd(II), Rh(II) e Ce(III), como catalisador. Submetemos o sistema reacional a 9MPa de pressão de argônio à temperatura ambiente e aquecemos a 180°C durante 15min. Conversões do bagaço, rendimentos e razões atômicas H/C do óleo extraído com clorofôrmio estão mostrados na tabela 8.

Observamos que dicloreto de estanho (exp.A39) aumenta consideravelmente o rendimento dos produtos extraídos, que contém uma relação atômica H/C acima de 1,4. Achamos que este resultado é explicado pela redução direta do bagaço, uma vez que encontramos dióxido de estanho no resíduo. Adicionando iodeto de potássio (exp. A38), obtivemos um rendimento semelhante à reação sem adição de sal. O produto extraído com clorofôrmio, tem uma relação atômica H/C de somente 1,24, mostrando perdas de grupos metoxilas, quebrados pela interação com o iodeto.

Vários sais de metais de transição não interagem nesta reação, fornecendo produtos com mesmo rendimento que na rea

TABELA 8 - Dependência da conversão do bagaço de cana em função do sal adicionado.

10g de bagaço e 3g de NaHCO_2 em 50ml de água a 180°C durante 15 min.
 Pressão inicial de argônio: 9MPa, pressão a quente: 18MPa.
 pH inicial: 6-7, pH final: 4-5.

Exp. N°	sal adicionado	Resíduo (%)	Conversão (%)	Produtos extraídos com CHCl_3		
				Rend. (%)	%C	%H H/C
A37	Sem sal	43	59	40	62,1	6,80 1,31
A38	3g de KI	34	68	37	64,7	6,66 1,24
A39	3g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29	73	48	62,2	7,41 1,43
A40	3g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	31	71	36	59,2	6,51 1,32
A41	3g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	48	53	24	59,8	6,78 1,36
A42	0,3g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	36	66	34	67,5	7,78 1,38
A43	3g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	77	24	17	62,3	6,80 1,31
A44	3g de FeSO_4	31	71	41	61,2	6,53 1,28
A45	3g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40	61	23	57,4	6,62 1,38
A46	0,3g de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	59	42	32	59,2	7,14 1,44
A47	3g de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25	77	44	59,6	6,37 1,28
A48	0,3g de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	33	69	46	65,3	7,02 1,29
A49	0,3g de PtCl_2	35	67	45	64,1	7,06 1,32

ção sem adição de sal (exp.A40 ,A42,A44). Na presença de molibdato de amônio (exp.A43), o rendimento dos produtos extraídos cai para o mesmo valor obtido na hidrólise alcalina, mostrando que o molibdato forma complexos estáveis com o formiato no meio reacional. Também na presença de sais de cobalto (exp.A45) e de ródio (exp.46), o rendimento dos produtos extraídos diminui, mas a relação atômica H/C dos mesmos aumenta, mostrando a interação destes sais com o bagaço. O baixo rendimento da reação na presença de sulfato de zinco (exp.A41) não era esperado.⁽⁹¹⁾

Os únicos sais de metais de transição, que aumentam o rendimento dos produtos extraídos, são os do grupo do níquel (exp.A47,A48 e A49). Embora o aumento do rendimento seja de apenas .10 a 20%, esse resultado era esperado porque estes metais de transição não são desativados pela água presente. Num estudo parecido de conversão de algas halofílicas em água, sob pressão de CO, a 350°C,⁽⁷⁶⁾ também foi observado a maior conversão na presença de sulfato de níquel. Este aumento foi da ordem de 50%. Na reação de conversão do bagaço de cana a 1800°C, o aumento do rendimento é muito pequeno e não justifica o uso destes sais como catalisadores. A baixa temperatura de reação pode, também, exercer influência no pequeno aumento do rendimento da reação.

2.8. LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA SEM PRESSÃO INICIAL

Reagimos 10g de bagaço de cana nos sistemas reacionais bagaço/formiato/água (A), bagaço/água (D) e bagaço/etanol (E), com pressão inicial a frio de 0,1MPa que, posteriormente, foram aquecidos a 240°C ou 300°C, durante 15 min. Os percentuais relativos a conversão do bagaço, ao rendimento e a relação atômica H/C dos produtos extraídos, constam da tabela 9. Observamos que na liquefação do bagaço, a reação de hidrólise ocasiona maior conversão do bagaço (exp.D1) do que de etanolise (exp.E1), a 240°C. Mesmo a pressões reduzidas, o íon formiato atua no bagaço (exp. A50 e A53) aumentando a conversão e o rendimento dos óleos. Comparando o rendimento dos experimentos A7 a 180°C e A53 a 300°C observamos que a pressão é um fator mais importante do que a temperatura.

2.9. EFEITOS DA ADIÇÃO DE ETANOL AO SISTEMA REACIONAL FORMIATO/ARGÔNIO (A) SOB PRESSÃO

Em todas as experiências, 10g de bagaço de cana e 3g de formiato de sódio em 50ml de solventes foram submetidos à pressão inicial de argônio de 9MPa e foram aquecidos a 180°C durante 15 min. É conhecido que o etanol facilita a dissolução da lignina ("solvent pulping");⁽²⁹⁾ assim utilizamos diferentes misturas água/etanol. As conversões do bagaço, os rendimentos e as relações atômicas H/C dos óleos extraídos estão mostrados na tabela 10. Observamos que, nestas condições, etanol

TABELA 9 - Liquefação do bagaço de cana sem pressão inicial.
 10g de bagaço, 100 ml de água ou 50,0ml de etanol(EtOH)
 Pressão inicial a frio: 0,1MPa, tempo de reação: 15 min.

Exp. Nº	NaHCO ₂ (g)	Solvente usado	Temp. (°C)	Pressão a quente (MPa)	Resíduo (%)	Conversão (%)	Produtos extraídos com CHCl ₃			
							Rend. (%)	%C	%H	H/C
D1	-	H ₂ O	240	2,0	42	60	27	63,1	7,01	1,33
D2	-	H ₂ O	300	8,2	24	78	42	63,5	7,05	1,33
A50	0,1	H ₂ O	240	2,0	43	59	36	63,5	6,71	1,27
A51	0,1	H ₂ O	300	8,2	18	84	50	60,4	6,30	1,25
A52	1,0	H ₂ O	240	2,0	35	66	43	62,7	6,35	1,22
A53	1,0	H ₂ O	300	8,2	7	95	60	65,2	6,60	1,21
E1	-	EtOH	240	4,0	68	33	28	58,7	6,31	1,29
E2	-	EtOH	300	10,0	22	80	52	51,0	5,48	1,29

TABELA 10 - Efeito da adição de EtOH ao sistema reacional formiato/argônio

10g de bagaço e 3,0g de NaHCO₂ a 180°C durante 15 min.

Pressão inicial de 9MPa, pressão a quente 18MPa.

pH inicial: 7-8, pH final: 4-5.

Exp. Nº	Razão água/etanol	Resíduo (%)	Conversão (%)	Produtos extraídos com CHCl ₃		
				Rend. (%)	%C	H/C
A54	50/0 ml	35	66	43	56,0	6,34
A55	40/10 ml	34	67	53	58,8	6,55
A56	30/20 ml	31	70	58	56,2	6,43
A57	20/30 ml	36	65	51	62,3	6,91
A58	10/40 ml	34	67	55	63,6	7,06
A59	0/50 ml	62	39	30	57,0	6,52

puro (exp.A59) não é um bom meio reacional, porque não consegue degradar eficientemente a parte celulósica do bagaço. Por outro lado, uma certa porcentagem do etanol no meio reacional facilita a solubilização dos produtos derivados da lignina, aumentando principalmente o rendimento dos óleos extraídos. A influência do solvente na análise C/H destes óleos é mínima.

2.10. EFEITOS DA ADIÇÃO DE HIDROQUINONA AO SISTEMA REACIONAL FORMIATO/ARGÔNIO SOB PRESSÃO.

Uma reação em cadeia, via radicais livres, pode ser iniciada pela presença de substâncias capazes de reagir com os radicais, formando radicais menos reativos. A hidroquinona (LXII) é muito usada para evitar a polimerização de compostos pouco estáveis. Ela pode reagir com os radicais, eventualmente formados do bagaço, dando radicais mais estáveis, conforme vemos na figura 32. Estes radicais, por sua vez, desproporcionam-se para formar uma mistura de quinona e hidroquinona. Estes dois últimos compostos formam um complexo de transferência de carga estável, chamado quinidrona, que é o responsável pelo término da reação em cadeia. (92)

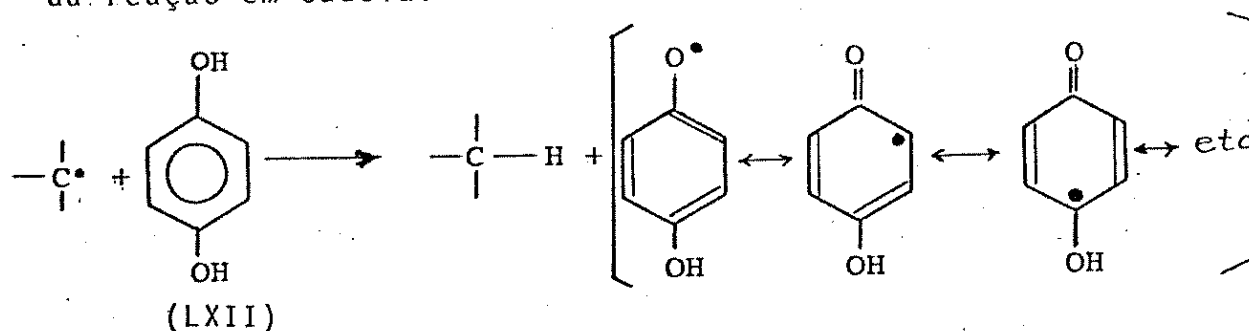


FIGURA 32. Interação da Hidroquinona com Radicais.

Em nossas experiências usamos 3g de hidroquinona, 10g de bagaço de cana, 3g de formiato de sódio e 50ml de água, submetidos a pressão inicial de argônio de 9MPa e posteriormente aquecidos a 180°C e, também, 240°C durante 15 min. Na tabela 11 estão dadas as conversões do bagaço, os rendimentos e as relações atômicas H/C dos produtos extraídos. Como esperamos, nas condições das reações efetuadas, a adição de hidroquinona (exp. A60 e A62) não inibe a conversão do bagaço de cana e não diminui os rendimentos dos óleos extraídos, quando comparados com as reações nas mesmas condições sem hidroquinona (exp. A61 e A63). Estes experimentos indicam que a reação de liquefação direta do bagaço de cana com o agente redutor formiato não ocorre por via radicalar.

TABELA 11 - Efeito da adição de hidroquinona ao sistema reacional formiato de sódio/argônio.

10,0g de bagaço, 3,0g de NaHCO_2 em 50ml de água.

Pressão inicial do argônio: 9MPa.

pH inicial: 8, pH final: 4

Tempo reacional: 15 min.

Exp. Nº	Temperatura (°C)	Hidroquinona (g)	Resíduo (%)	Conversão (%)	Produtos extraídos com cloro		
					Rend. (%)	%C fórmio	%H H/C
A60	240	3,0	13	89	64	61,9	6,70 1,30
A61	240	-	12	90	57	60,7	6,84 1,35
A62	180	3,0	34	58	49	60,4	6,46 1,28
A63	180	-	43	68	39	62,1	7,52 1,45

4.3. ANÁLISES DOS PRODUTOS DA REAÇÃO SOB PRESSÃO

Os produtos obtidos da reação de liquefação direta do bagaço de cana sob pressão são classificados como: gasosos, solúveis em clorofórmio e em água. Técnicas analíticas tais como cromatografia gasosa, análise de C/H, espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética de próton RMN-¹H, ressonância magnética nuclear de carbono-13, massa e osmometria (para a determinação do peso molecular médio) foram utilizados.

3.1. CROMATOGRAFIA GASOSA

Após as reações fez-se a coleta do gás da autoclave no coletor de vidro imerso em nitrogênio líquido a -196°C, e os produtos gasosos foram analisados por cromatografia. Para análise dos gases do sistema reacional CO/H₂O usamos o hidrogênio como gás de arraste e registramos a presença de monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor d'água e, em poucos casos, verificou-se a presença de traços de metano. Quando usamos argônio como gás de arraste encontramos também hidrogênio formado durante a reação. Já para o sistema formiato de sódio/argônio, além de argônio, foi encontrado vapor d'água e dióxido de carbono resultante da oxidação do formiato.

3.2. DETERMINAÇÃO DE CARBONO E HIDROGÊNIO

As determinações dos teores de carbono e hidrogênio

dos produtos extraídos com clorofórmio foram feitas utilizando-se o analisador semi-micro mostrado na figura 28. Cerca de 30 mg de extrato são pesados em um cadinho de quartzo tarado que, em seguida, é introduzido na zona de aquecimento do analisador, onde passa-se inicialmente um fluxo controlado de nitrogênio, para que ocorra o arraste dos voláteis que são queimados na zona de combustão do analisador. Após todos os voláteis terem sido queimados, trocamos o fluxo de nitrogênio por oxigênio, então há combustão dos constituintes não voláteis (carbono fixo). O carbono contido no extrato é transformado quantitativamente em CO_2 e absorvido em um tubo contendo ascarita. O hidrogênio contido no extrato é transformado quantitativamente em H_2O e absorvido em perclorato de magnésio anidro. Tanto o percentual de carbono como o de hidrogênio foram determinados gravimetricamente pelas equações:

$$\% \text{ carbono} = \frac{\text{peso de } \text{CO}_2 \times \text{fator}}{\text{peso do extrato}} \times 100$$

$$\text{fator} = \frac{\text{Pa carbono}}{\text{PM } \text{CO}_2} = 0,2729$$

$$\% \text{ hidrogênio} = \frac{\text{peso de } \text{H}_2\text{O} \times \text{fator}}{\text{peso do extrato}} \times 100$$

$$\text{fator} = \frac{2 \times \text{Pa hidrogênio}}{\text{PM } \text{H}_2\text{O}} = 0,1119$$

onde,

Pa = peso atômico

PM = peso molecular

Os resultados apresentam uma tolerância de 3% e estão mostrados nas tabelas anexas.

3.3. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A interpretação de espectro infravermelho de pequenas moléculas é um dos importantes triunfos da física molecular. Estes estudos espectroscópicos têm levado a informações precisas referentes às propriedades rotacionais e vibracionais de moléculas e, conseqüentemente, às suas formas geométricas e estruturais. O espectro de moléculas poliatômicas, mesmo simétricas, oferece consideravelmente grandes dificuldades de interpretação devido a existência de várias distâncias internucleares e várias constantes de forças, além de outros fatores que devem ser determinados simultaneamente. Entretanto, é possível obter uma idéia aproximada de certos modos normais de vibração de uma molécula complexa, desmembrando-a em unidades ou grupos atômicos mais simples, cujas vibrações normais sejam conhecidas. Experimentalmente tem-se verificado que determinadas ligações ou grupos atômicos mantêm certa individualidade dentro de uma molécula, podendo dizer-se com certa aproximação que possuem vibrações características que afetam fundamentalmente a ligação ou o grupo considerado, e que variam muito pouco ao passar de um composto a outro.

A existência de bandas características, originadas por vibrações características, cujas frequências se mantêm aproxi

madamente constantes em diferentes compostos, se deve ao fato de que as constantes de forças de determinadas ligações se mantêm quase iguais ao passar de uma molécula a outra.

Nos espectros dos produtos extraídos com clorofórmio (figura 33), assinalamos as bandas de absorção relativas aos modos vibracionais devidas ao estiramento das ligações O-H, C=O e C=C de grupos aromáticos e, também, bandas devidas ao estiramento e às deformações de CH₃, CH₂ e CH, que foram por nós facilmente identificadas, através de suas frequências características, e estão listadas na tabela 12 com as respectivas atribuições.

Mudanças da pressão de reação sô influenciam os rendimentos e não os produtos da reação extraídos com clorofórmio, como pode ser visto pelos espectros infravermelho semelhantes.

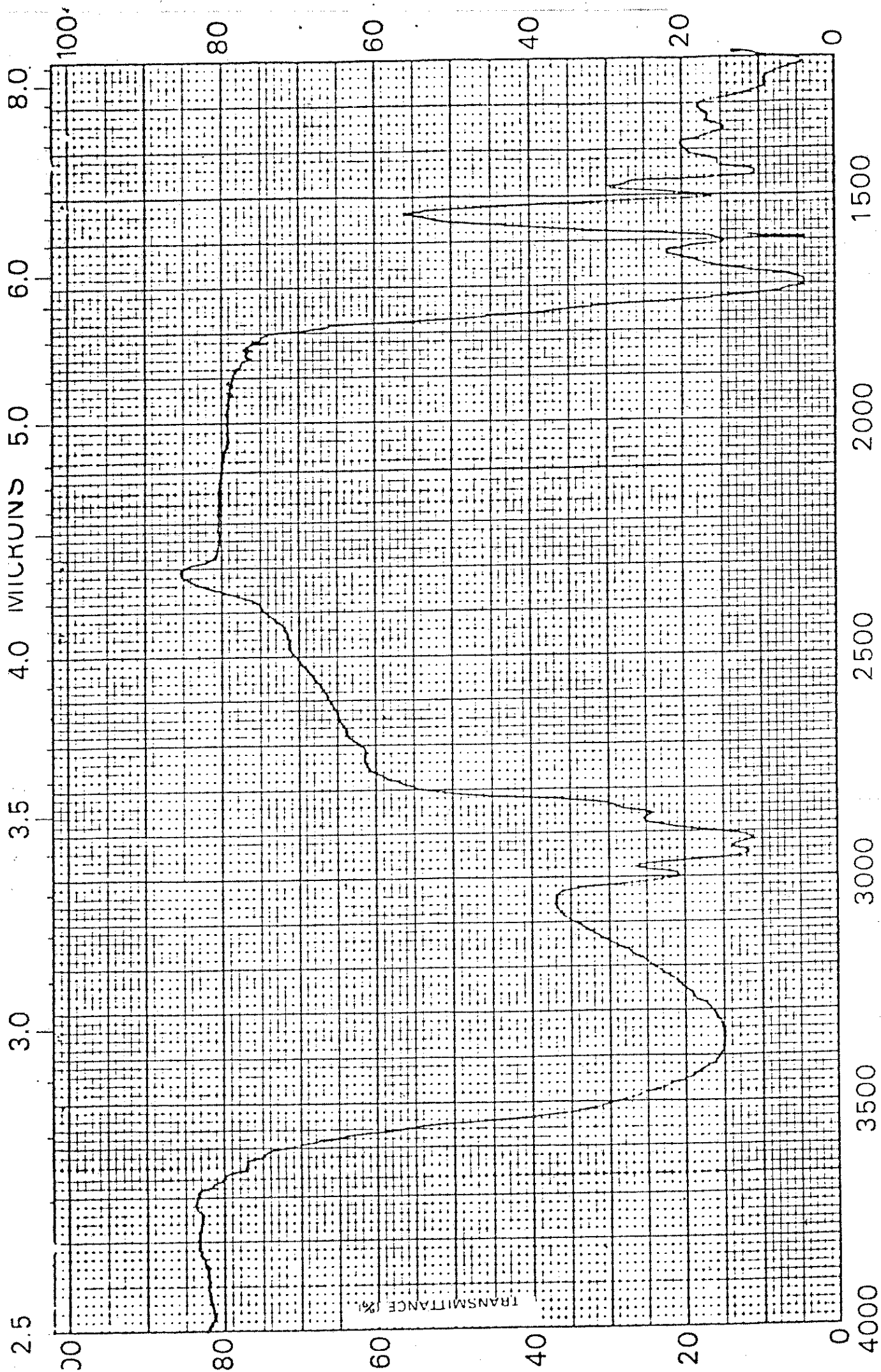
As bandas em 1730cm^{-1} e 1700cm^{-1} apresentam absortividade pequena, quando os extratos são protegidos do ar, ocorrendo um aumento gradual à medida que o extrato é exposto ao ar. Tal fato é descrito como sendo devido ao rearranjo e oxidação dos produtos de conversão, principalmente aqueles originados da lignina. (13)

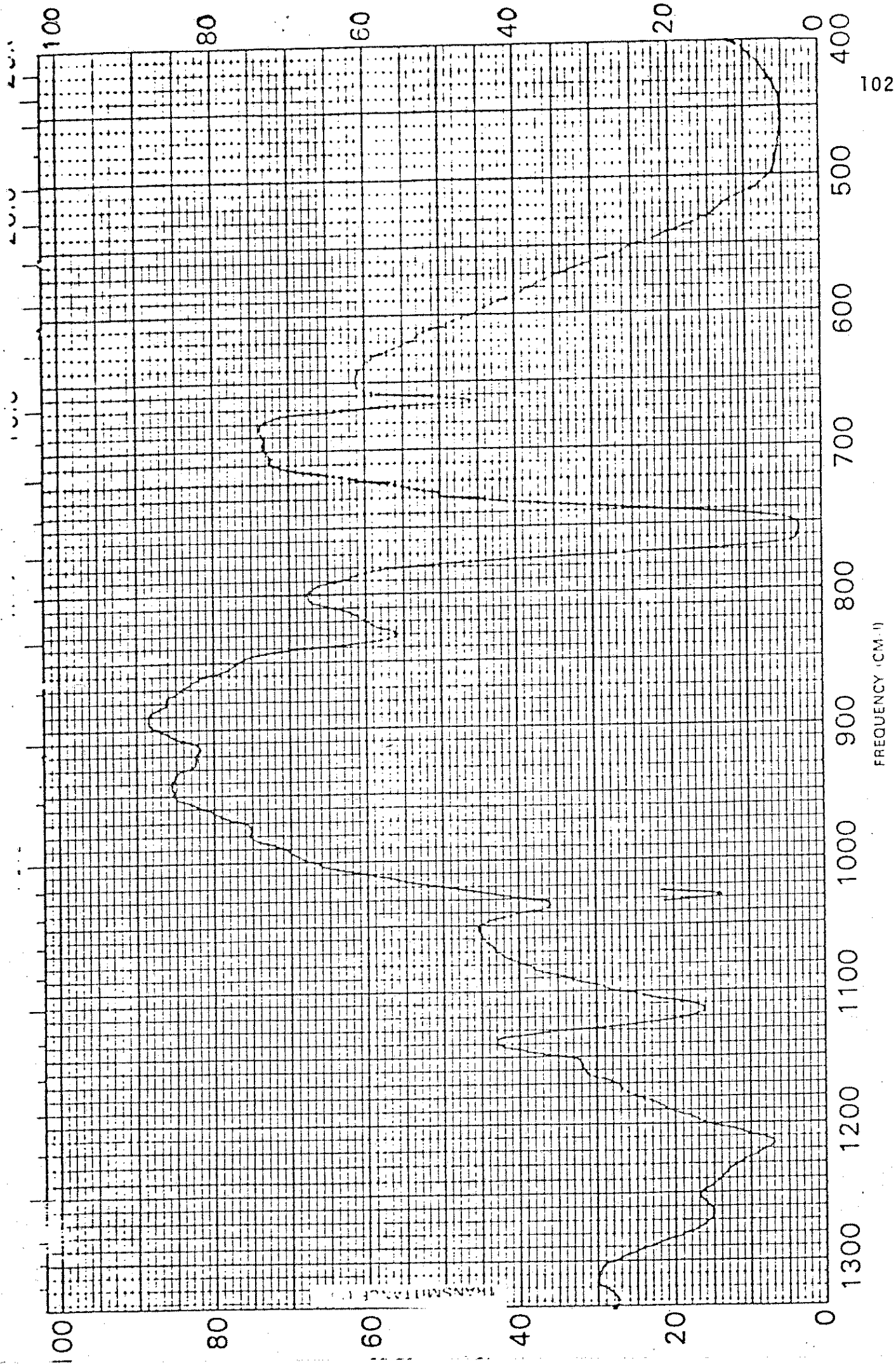
Analogamente, a variação da temperatura, do sistema redutor, do tempo reacional, da razão água:formiato e do meio reacional pouco influenciaram na formação dos produtos; os espectros na região do infravermelho não apresentam diferenças significativas nas posições das bandas, havendo apenas variações

TABELA 12 - Atribuição das bandas de absorção do infravermelho nos produtos extraídos com clorofórmio.

Posição da banda (cm^{-1})	Aparência da banda	Atribuições das bandas
3400-3300	f, ampla	Estiramento O-H dos grupos fenólicos, alcoólicos e carboxílicos.
3010	m	Estiramento C-H dos grupos C_6H_5 -, CH-, CH_2 - e CH_3 -
2950	f	
2920	f	
2850	m	
1730	ombro	Estiramento C=O dos grupos carboxílicos e carbonílicos
1700	f	
1610	m	Estiramento C=C dos grupos aromáticos
1500	m	
1470	m	Deformação H-C-H dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$
1370	m	
1270	f	Estiramento C-O de grupos éteres aromáticos
*1220	f	Estiramento C-O de grupos fenólicos
1110	m	Estiramento C-O de grupos éteres
1035	m	Estiramento C-O de álcool alifático
830	fr	Deformação de C-H aromáticos
815	fr	
755	f, ampla	
665	fr	

f = forte; m = médio; fr = fraco.





nas suas intensidades.

3.4. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA

A utilidade da ressonância magnética protônica, para estudos de moléculas orgânicas, é principalmente devida a dois fenômenos: o "deslocamento químico", que permite detectar o grau de variação com que os elétrons ligantes interagem com o campo magnético aplicado externamente para blindar os vários prótons da molécula, e o "acoplamento spin-spin entre prótons" que permite observações relativas às interações mútuas entre prótons vizinhos na mesma molécula.

Polímeros e outros materiais de alto peso molecular apresentam problemas especiais nos estudos de RMP. Suas soluções são geralmente mais viscosas do que aquelas de compostos simples e isto diminui a mobilidade das moléculas. Os prótons podem também ser blindados por outras partes do polímero de modo aleatório, causando alargamento adicional do sinal.

Os espectros de RMP, dos produtos extraídos com cloro - fôrmio, foram apenas medidos em campo mais baixo do que o do tetrametilsilano (figura 34). Fizemos as contagens relativas ao número de prótons (integração), visto que a intensidade de ressonância em dada frequência depende apenas do número de prótons envolvidos na absorção de energia e não de sua natureza química. A área abrangida por cada banda indica assim a relação entre o número de prótons de determinado tipo e o número total de prótons da molécula.

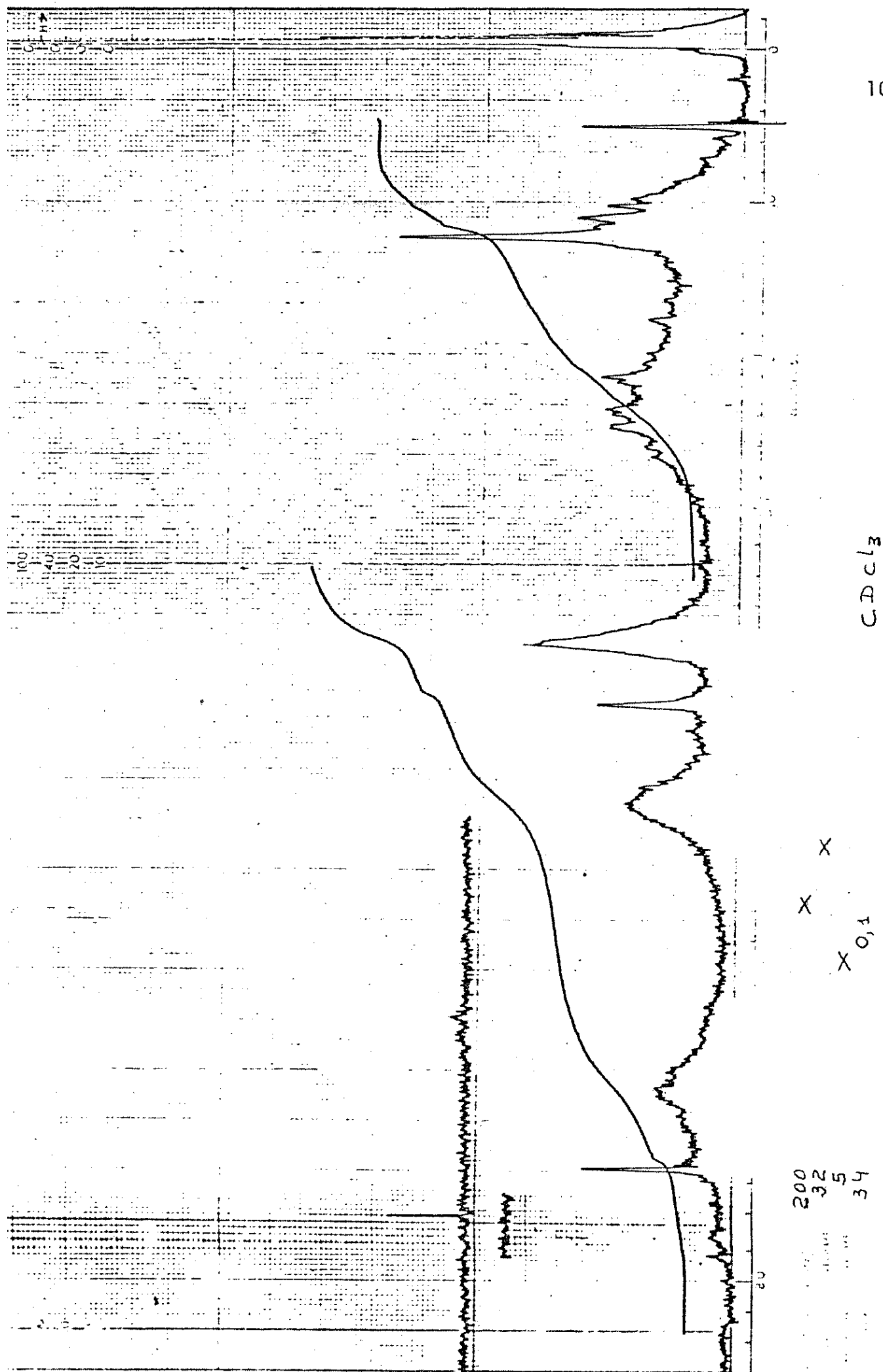


FIGURA 34. Espectro de RMN-¹H do Óleo Obtido do Bagaço de Cana.

Quando uma molécula está submetida a dupla ressonância, a intensidade de absorção pode ser alterada devido ao efeito nuclear "Overhauser". Este efeito é observado através da troca de intensidade de absorção de um próton, quando um segundo próton não equivalente nas proximidades é irradiado.⁽⁹³⁾

Os conjuntos de sinais observados foram atribuídos do seguinte modo:

Intervalos de deslocamento químico(ppm)	Situação do próton
0,8 - 1,5	Prótons de grupos metilas ligados a carbonos saturados ou anéis aromáticos.
1,5 - 3,0	Prótons de grupos $-CH_2$, $-CH$ saturados
3,9	Prótons de grupos metoxilas
4,5 - 5,3	Prótons de grupos hidroxilas alifáticos e aromáticos.
6,4 - 7,4	Prótons de grupos aromáticos.

As modificações efetuadas nos parâmetros e meios reacionais afetam somente as intensidades relativas das bandas anteriormente observadas. O conjunto de sinais dos prótons hi-

droxilas $\bar{e}$ em todas as amostras bastante sensível ao tratamento mas, geralmente, $\bar{e}$ localizado na região de 4-5,5 ppm. Através da integração das bandas, observamos um maior número de prótons alifáticos do que de prótons aromáticos, no óleo obtido.

3.5. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - ^{13}C

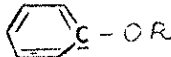
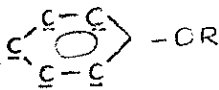
A propriedade fundamental dos núcleos atômicos do isótopo de ^{13}C $\bar{e}$ o spin nuclear que, semelhante ao spin do hidrogênio, tem valor 1/2, em unidades de $\hbar/2\pi$.

O hidrogênio possui apenas elétrons s os quais são esfericamente simétricos podendo circular ou precessar em um campo magnético aplicado, gerando um campo que se opõe ao campo externo aplicado. Assim, para se obter a condição de ressonância, $\bar{e}$ necessário aumentar o campo aplicado sobre aquele núcleo isolado. Este deslocamento do núcleo para campo alto $\bar{e}$ chamado deslocamento diamagnético. O ^{13}C , além dos elétrons s , possui também elétrons p , que por sua vez não exibem simetria esférica. Esses elétrons p produzem grandes campos magnéticos no núcleo, que quando avaliados durante o movimento molecular originam um deslocamento para campo baixo. Essa desblindagem $\bar{e}$ denominada de deslocamento paramagnético. Esta $\bar{e}$ a razão fundamental para o grande intervalo de deslocamento químico observado nos espectros de ^{13}C . A extensão do deslocamento químico do ^{13}C $\bar{e}$ $> 200\delta$ ppm ou seja, cerca de vinte vezes a extensão do deslocamento químico do próton. (93)

Para medidas de espectro de ^{13}C , uma maior quantidade de amostra é requerida do que para espectro de RMP. Isto é devido aos sinais de RMN derivados de compostos contendo núcleo de ^{13}C , em abundância natural, serem inerentemente mais fracos (isótopo de ^{13}C têm um baixo momento magnético e carbono natural contém apenas 1,1% de ^{13}C) do que os sinais exibidos pelos prótons.⁽⁹⁴⁾ Para espectro de ^{13}C , o principal requerimento para se ter um espectro bem resolvido, em um curto tempo, é conseguir uma solução límpida tão concentrada quanto possível.

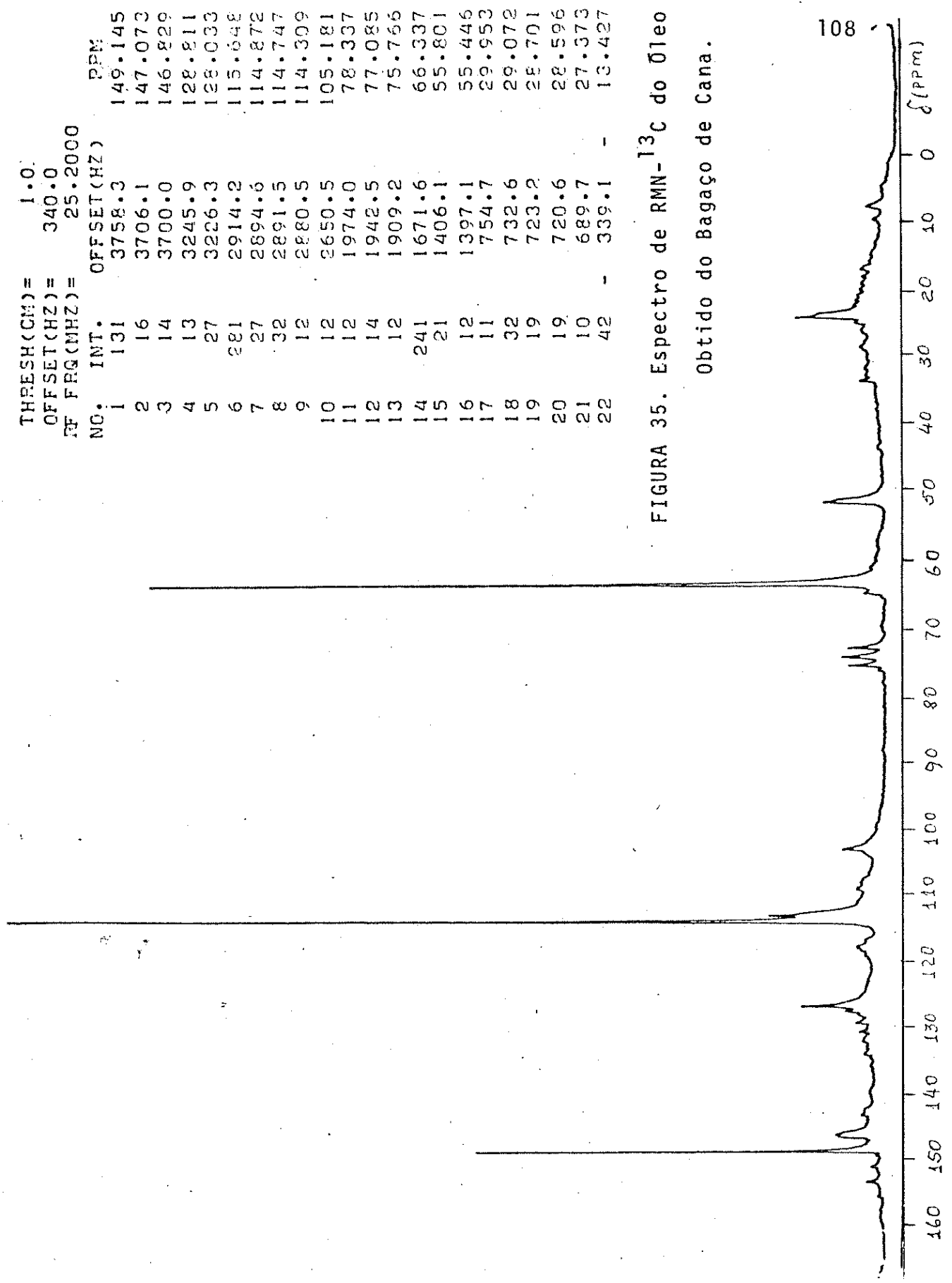
Como nos espectros protônicos, fizemos atribuições apenas para os intervalos de deslocamentos químicos, em ppm, (figura 35), tanto para os produtos solúveis em clorofórmio como para os solúveis em água, com suas possíveis atribuições, vistos na tabela 13.

TABELA 13 - Correlação dos deslocamentos químicos do ^{13}C dos produtos extraídos com CHCl_3 .

Intervalo de deslocamento químico (δ)	Intensidade máxima	Atribuição
140,3 - 158,0	131	
107,8 - 137,3	281	
58,5 - 70,3	241	$\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{OH}$
55,8	21	$\text{C}-\text{OCH}_3$
55,5	12	$\text{O}-\text{CH}_3$
17,0 - 35,0	32	carbonos alifáticos.

THRESH(CM)=	1.0		
OFFSET(HZ)=	340.0		
RF FREQ(MHZ)=	25.2000		
NO.	INT.	OFFSET(HZ)	PPM
1	131	3758.3	149.145
2	16	3706.1	147.073
3	14	3700.0	146.829
4	13	3245.9	128.811
5	27	3226.3	128.033
6	281	2914.2	115.648
7	27	2894.6	114.872
8	32	2891.5	114.747
9	12	2880.5	114.309
10	12	2650.5	105.181
11	12	1974.0	78.337
12	14	1942.5	77.085
13	12	1909.2	75.766
14	241	1671.6	66.337
15	21	1406.1	55.801
16	12	1397.1	55.446
17	11	754.7	29.953
18	32	732.6	29.072
19	19	723.2	28.701
20	19	720.6	28.596
21	10	689.7	27.373
22	42	339.1	13.427

FIGURA 35. Espectro de RMN-¹³C do Óleo
Obtido do Bagaço de Cana.



As intensidades máximas das bandas com seus respectivos ppm foram fornecidas pelo processamento de dados do próprio aparelho.

Nos produtos solúveis em água, o espectro de RM¹³C totalmente desacoplado, registrou absorção nos intervalos correspondentes a deslocamentos químicos de C_{sp}³ alifático, C_{sp}³-OH, C_{sp}² e carbono carboxílico, provavelmente proveniente de ácidos. O espectro de RM¹³C é visto na figura 36.

3.6. ESPECTROMETRIA DE MASSA

Como em muitas reações químicas usadas para análise, a proposição básica do espectrômetro de massa é converter a amostra em produtos mensuráveis que sejam indicativos da molécula original. Neste método, o "reagente" iniciante da reação de conversão é um feixe de elétrons energético. A amostra é introduzida no espectrômetro de massa onde são realizados, sob vácuo, três processos físicos diferentes: a amostra gasosa é ionizada em uma câmara de ionização; em seguida, os íons gasosos produzidos são separados em um campo magnético de acordo com as diferentes razões m/e; finalmente, os íons gasosos separados têm suas massas e abundâncias relativas registradas por um detector.

O grau de ionização e de fragmentação da amostra depende de vários fatores como da energia dos elétrons, da constituição das moléculas e da temperatura da câmara de ionização.

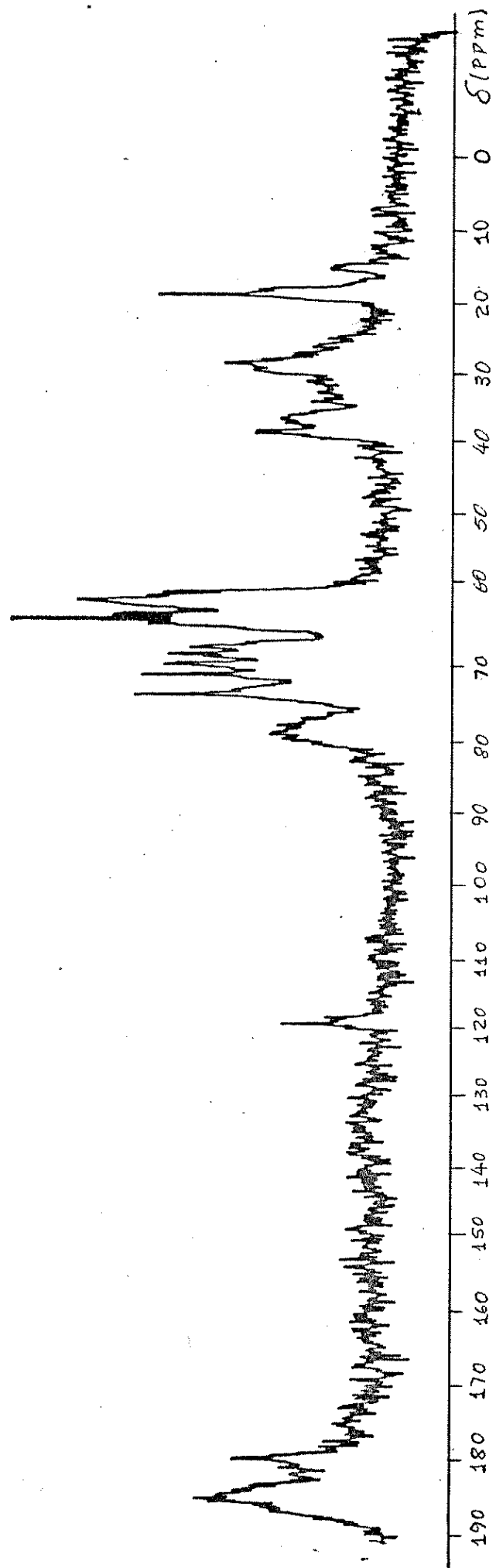


FIGURA 36. Espectro de RMN- ^{13}C dos Produtos solúveis em água.

A maioria das moléculas orgânicas sofre ionização na faixa de energia entre 7 e 16 eV. No entanto, utiliza-se normalmente uma energia de ionização entre 50 e 100 eV.⁽⁹⁵⁾ Isto se faz com o propósito de fragmentar as moléculas com vista à obtenção de informações sobre suas estruturas.

A abundância do íon molecular depende principalmente de sua estabilidade e da quantidade de energia usada para ionizar a molécula. Na interpretação do espectro de massa, a identificação do íon molecular determina o peso molecular e muitas vezes a composição elementar da molécula.

Devido ao íon molecular ser o precursor de outros íons no espectro, ele requer menor energia para sua formação. Portanto, se a energia do feixe de elétrons é diminuída, mais íons moleculares de baixa energia interna serão formados e o íon molecular tenderá a ser o mais abundante.

Os espectros de massa dos produtos líquidos da conversão do bagaço de cana, solúveis em clorofórmio, foram feitos com energia de ionização de 12 eV, temperatura na fonte de ionização de 180°C, e no intervalo de massa até 450. Nestas condições, ocorre pouca fragmentação dos íons moleculares dos vários componentes do produto liquefeito. O sistema de computação empregado permite a apresentação do espectro de massa em um gráfico tridimensional. Conforme vemos na figura 37, a escala da esquerda, n , corresponde ao número de carbono presente em cada componente da mistura. Na escala da direita, temos $14n$

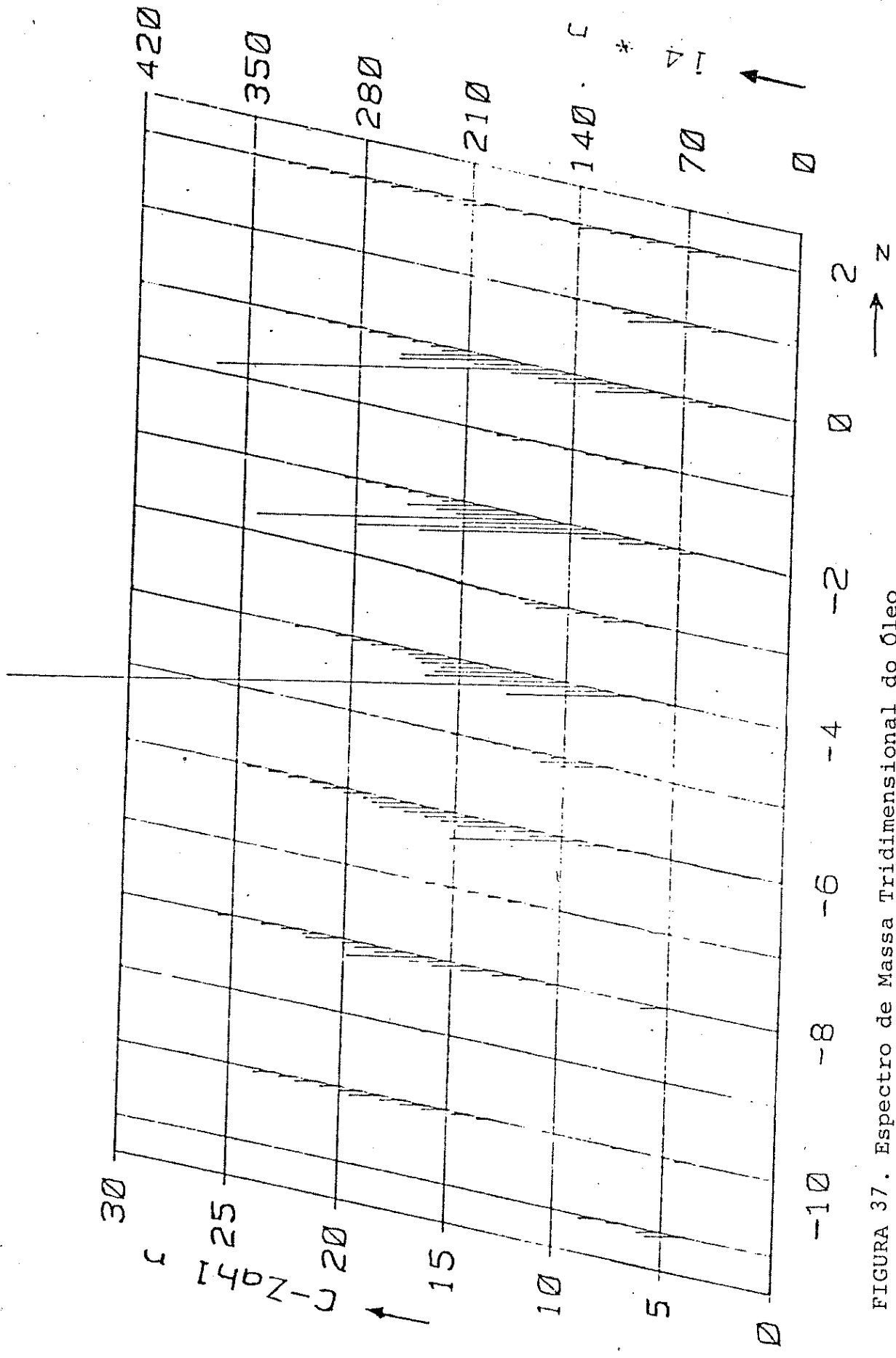


FIGURA 37. Espectro de Massa Tridimensional do Óleo
Otido do Bagaço de Cana.

que corresponde ao peso molecular dos hidrocarbonetos C_nH_{2n} . Essa escala apresenta uma divisão de 70 unidades de massa e uma subdivisão de 14. A terceira escala, que é a escala inferior, temos z que corresponde ao número de hidrogênios na fórmula C_nH_{2n+z} . Neste espectro, o que obtem-se é uma distribuição de Gauss para as massas. O oxigênio corresponde, em massa, a aproximadamente CH_4 . Portanto, uma molécula contendo um átomo de oxigênio pode ser identificada, usando-se a fórmula $C_{n-1}H(2n+z-4)^0$. A altura de cada pico representa a abundância relativa dos íons moleculares presentes na mistura. Conforme observamos nos espectros, os íons moleculares mais abundantes na mistura, corresponde as seguintes massas moleculares: 110, 122, 124, 152 e 154, cujas possíveis atribuições estão na tabela 14. Na figura 38, observamos o espectro de massa dos produtos líquidos da conversão do bagaço de cana em sua forma tradicional. Na abcissa temos as massas moleculares (razão massa/carga) e na ordenada temos a abundância relativa (em partes por mil) dos íons moleculares. Em ambos os espectros, aparecem picos que se destacam pela suas intensidades. À determinada voltagem, a abundância relativa do íon molecular será tanto maior quanto mais estável for a molécula nas condições do ensaio. Neste sentido, é possível prognosticar que estes picos devem ser dos fenóis da lignina, porque nas condições do espectro não ocorre quebra de anéis aromáticos. A tabela 15 relaciona as massas dos íons moleculares presentes nos produtos líquidos da conversão do bagaço de cana.

TABELA 14. Possíveis Atribuições dos Picos Moleculares mais Abundantes nos Óleos.

m/e	Possíveis Atribuições
110	$\left[\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \right]^+$, $\left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{H} \right]^+$, $\left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_2)-\text{H} \right]^+$
122	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \right]^+$, $\left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2 \right]^+$ $\left[\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}_3\text{C} \right]^+$ ou $\left[\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{H} \right]^+$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3^+$ $\text{C}_{10}\text{H}_2^+$
124	$\left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2 \right]^+$, $\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3) \right]^+$, $\left[\text{CH}_2\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{H} \right]^+$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3^+$, $\text{C}_{10}\text{H}_4^+$
152	$\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OCH}_3) \right]^+$, $\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2 \right]^+$ ou $\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \right]^+$ $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4^+$, $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}^+$, $\text{C}_{12}\text{H}_8^+$ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}^+$, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}^+$
154	$\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})_2 \right]^+$, $\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \right]^+$ ou $\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \right]^+$ $\left[\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{H} \right]^+$, $\left[\text{H}_2\text{C}=\text{C}_6\text{H}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{H} \right]^+$ $\text{C}_{11}\text{H}_{22}^+$

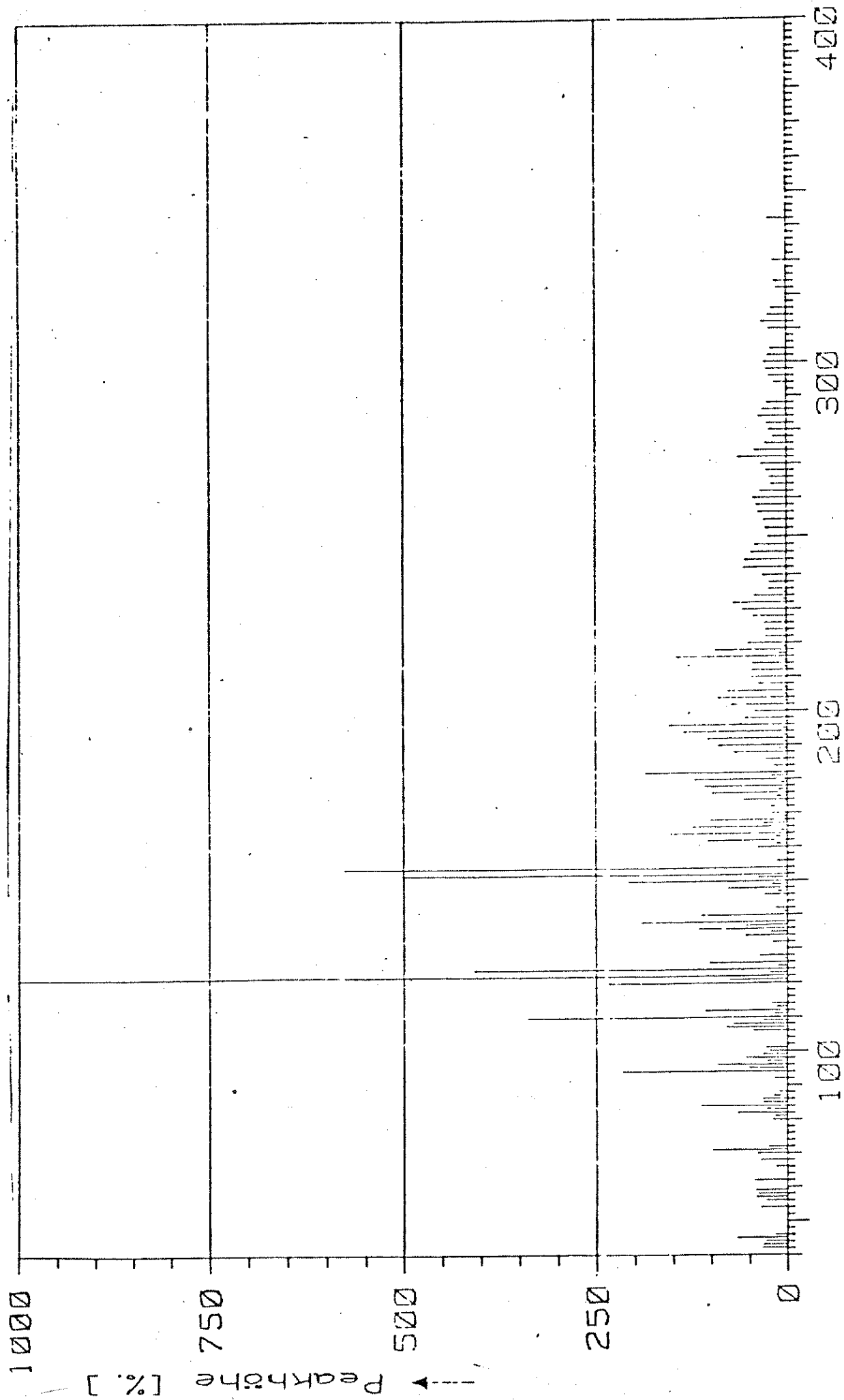


FIGURA 38. Espectro de Massa Dimensional do Óleo Otido do Bagaço de Cana.

TABELA 15. Fragmentos dos Ions Moleculares Obtidos do
Bagaço de Cana.

MS-SYS * MSG:1
3.1 2. NEG. PEAKS (ISOTOPIENANTEIL 1.12 2)
MS-SYS * MAP:0.30
PLOTTER READY
ZEICHNUNG AUF SPUL-DATEN 20.11.1974
ZEICHNUNG ABRUFEN DURCH MSG:1 PLOTTER
BEZEICHNET WIRD VON 0 BIS 20
MS-SYS * MSG:6 PLOTTER

MS-SYS * MAP:5

CRUDE SAMPLE 100% ETHYL ALCOHOL

DATE: 1974

15. 3. 81 12 : 11

IONISIERUNG: EI 12.00 EV
QUELLETEMPERATUR: 180 GRAD
EINLASSTEIL: HPL -TEMP.: 200 GRAD
SPALT: 2 SCAN 13
TOTALIONENSTROM (AMP) 300.29 MV (ENDE) 1125.41 MV
MESSZEIT 208.4 SEC ANALOGMESSUNG
EICHUNG 2 PLAT-FINDER MIT PL = 4 MP = 2
GEMESSEN BIS MASS 450 MASS. FLUSSMESS: 2095.57 MV
SPEKTRUM ISOTOPIENANTEIL GERECHNET

I -->															
14*N	N	-11	-10	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2
42	31	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	320	309	278
56	41	826	150	.	.	.	.	.	.	322	.	.	373	378	364
70	51	378	.	429	.	.	.	.	135	339	.	.	374	327	231
84	61	.	.	.	.	.	.	.	128	150	521	249	1076	295	312
98	71	164	102	.	.	154	.	2052	475	301	249	524	269	221	.
112	81	263	.	.	.	452	770	745	204	3134	112	1309	125	171	.
126	91	.	.	.	.	2222	742	7522	214	3277	122	959	85	345	.
140	101	.	.	182	.	524	212	1099	520	1010	132	1060	45	138	.
154	111	.	.	291	117	745	127	1977	263	4764	10	5409	.	422	.
168	121	.	.	374	122	1031	122	1460	21	1192	222	1777	23	221	.
182	131	.	293	554	127	821	101	1024	75	1102	195	1352	.	159	.
196	141	.	270	665	122	854	84	995	21	1221	21	1459	12	510	.
210	151	.	408	692	93	957	75	731	60	323	.	452	.	434	.
224	161	30	429	84	1346	84	893	45	403	.	275	.	260	.	294
238	171	.	419	554	.	659	39	398	39	221	.	.	.	294	.
252	181	.	540	519	.	449	.	395	.	224	.	263	.	291	.
266	191	.	353	380	.	419	.	338	.	195	.	219	.	255	.
280	201	.	324	102	.	402	.	267	.	174	.	221	.	260	.
294	211	.	351	307	.	242	.	.	.	.	.	164	.	219	.
308	221	.	267	281	.	297	.	192	.	.	.	.	.	231	.
322	231	.	315	242	.	186	.	.	.	.	.	125	.	147	.
336	241	.	.	.	.	174	.	.	.	.	.	.	.	.	.
350	251	.	.	222	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
I-SUMMEN		148	413	8	765	65	1144	240	2107	238	2074	147	1733	253	552
I-MITT.		5.6	17.2	16.0	16.0	17.1	13.6	9.7	18.1	9.5	19.2	9.5	11.1	5.5	12.8
I-SIGMA		2.2	4.2	.	4.1	1.7	4.2	2.3	3.2	2.4	2.9	2.7	3.6	1.9	5.9

3.7. PESOS MOLECULARES MÉDIOS

A pressão de vapor de uma solução é menor do que a do solvente puro. Um estudo quantitativo do abaixamento da pressão de vapor mostra que ela é uma verdadeira propriedade coligativa; é diretamente proporcional à concentração do soluto, mas independe da natureza das moléculas do soluto. O abaixamento da pressão de vapor de um solvente pode ser usado para substâncias que, em solução, não se desviam da lei de Raoult. A relação entre pressão de vapor do solvente puro e concentração do soluto pode ser expressa pela equação:

$$\Delta P = P^0 (1 - X_s)$$

onde, ΔP = diferença entre a pressão de vapor do solvente no líquido puro e na solução.

P^0 = pressão de vapor do solvente puro.

X_s = fração molar do soluto.

A partir das quantidades de óleo, de solvente e da fração molar do soluto foram calculados os pesos moleculares médios.

A tabela 2 mostra as determinações de peso molecular médio dos produtos líquidos da conversão direta do bagaço de cana, solúveis em clorofórmio, nos seguintes sistemas reacionais: A = 5g de HCO_2Na e pressão de argônio, B = 5g de Ca(OH)_2 com pressão de CO e C = 5g de Ca(OH)_2 com pressão de argônio. Observamos nos três sistemas, que o aumento da temperatura de

conversão beneficia a obtenção de produtos líquidos com pesos moleculares médios menores.

3.8. PRODUTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Os produtos da conversão direta do bagaço de cana, com formiato de sódio sob pressão de argônio, solúveis em água, foram isolados através da evaporação da água a 110°C durante uma hora. Na experiência sem qualquer sal adicionado, A37, 0,96g de resíduo foi obtido. Fez-se determinações dos teores de carbono e hidrogênio, espectros na região do infravermelho e RMN- ^{13}C , em D_2O .

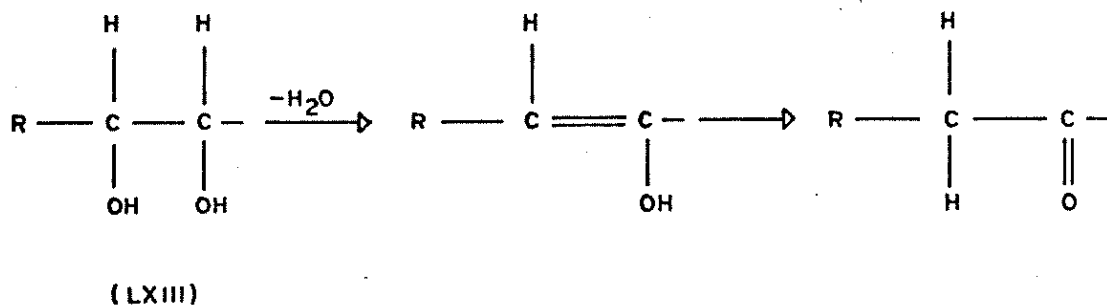
Os teores de carbono e hidrogênio determinados nos resíduos foram:

% carbono = 43,8

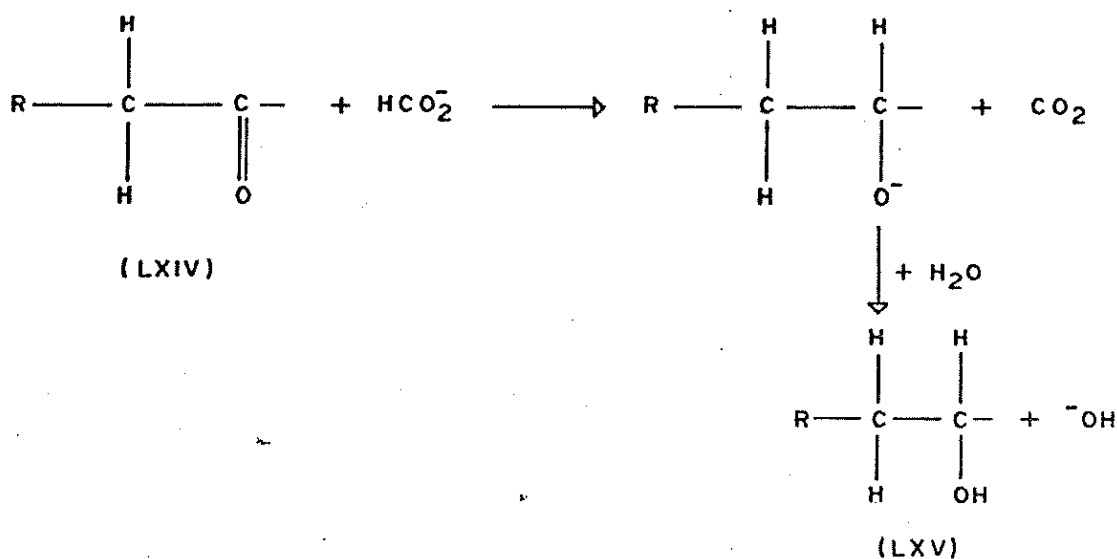
% hidrogênio = 4,44

H/C = 1,22

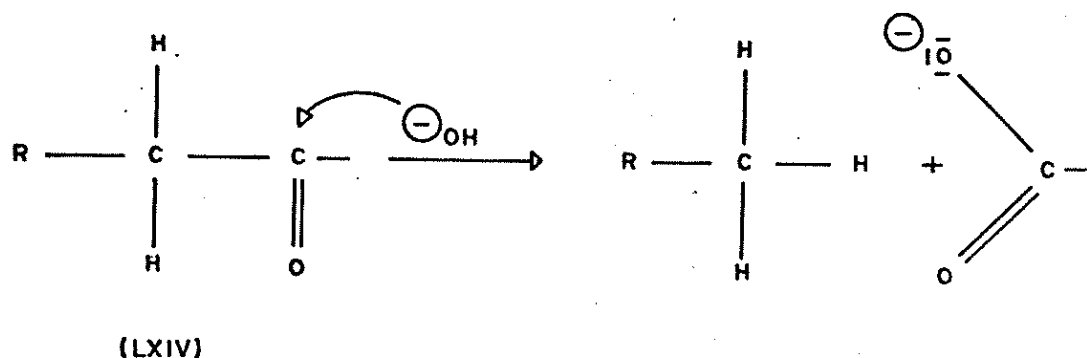
Esse percentual de hidrogênio corresponde tanto a hidrogênio ligado diretamente a carbono, H-C, como a hidrogênio das hidroxilas O-H. O baixo teor de hidrogênio indica que durante a liquefação do bagaço de cana ocorrem reações de desproporcionamento através da desidratação de grupos hidroxilas vicinais em carboidratos da celulose e hemicelulose (LXIII). Os enóis, assim formados, tautomerizam para cetonas e aldeídos; essa é uma reação bem conhecida de 1,2-glicóis. (96)



Esse grupo carbonila (LXIV) formado pode ser reduzido para o álcool (LXV) correspondente com o íon formiato e água :



O hidrogênio do íon formiato assemelha-se a um hidrogênio aldeídico e é conhecido ser forte agente redutor. Essa reação é semelhante à de CANNIZZARO onde o hidrogênio de um aldeído é transferido para um outro, formando o álcool e o ácido correspondente. O ataque nucleofílico de uma hidroxila ao composto carbonílico formado (LXIV) resulta na quebra da ligação carbono-carbono, formando assim pequenas moléculas polares, que não podem ser extraídas da fase aquosa mas são encontradas depois da evaporação da água.



Nos espectros de infravermelho, observamos absorção de estiramento da ligação O-H, pertencente a grupos fenólicos, alcoólicos e ácidos, intensa e muito larga na região de 3700cm^{-1} a 3100cm^{-1} . Observamos também absorção em 2900cm^{-1} atribuída ao estiramento -C-H de hidrocarbonetos, 1700cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, 1500cm^{-1} atribuído à deformação de anel aromático, 1430cm^{-1} à deformação -CH₃ ou -CH₂, 1320cm^{-1} à deformação axial C-O de ácido carboxílico, 1200cm^{-1} ao estiramento C-O de éster saturado ou álcool terciário, 1160cm^{-1} - 1000cm^{-1} ao estiramento C-O de álcool primário ou secundário e 900cm^{-1} à deformação =C-H em benzeno 1,3 disubstituído. Além destas absorções observamos também, em alguns espectros, uma absorção em 1750cm^{-1} que é atribuída ao estiramento C=O de cetonas.

Nos espectros de RMN-¹³C (figura 36) observamos picos nas regiões atribuídas a C_{sp}³, C_{sp}³-OH e C=O de ácidos.

3.9. PRODUTOS DA REAÇÃO SOB PRESSÃO

O único produto gasoso formado durante a reação foi o dióxido de carbono resultante da oxidação do formiato. Nos óleos pesados extraídos com clorofórmio foram detectados hidrocarbonetos, alcôois alifáticos, fenóis e ácidos carboxílicos, cujas identificações estão em progresso. Na fase aquosa da reação, além de formiato de sódio, foram identificados ácidos carboxílicos como o ácido acético, ácido oxálico e protocatecônico.

4.4. CONVERSÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA SEM PRESSÃO

Na tabela 16 estão resumidas as condições e percentuais de conversão das reações sem pressão.

Cerca de 10g de bagaço de cana foram extraídos com água a 100°C, durante 48 horas. Obteve-se uma conversão, baseada no peso do bagaço, inferior a 1%; os produtos não foram avaliados.

Bagaço de cana sob refluxo em etileno glicol (196°C), durante 60 horas, com 3g de formiato de sódio, apresentou uma conversão de apenas 6%. Um aumento desta conversão para 18% foi obtido quando adicionamos mais 5g de formiato de sódio após as primeiras 24 horas de refluxo. Nos extratos do refluxo em etileno glicol, observamos bandas de absorção em 1730cm^{-1} atribuídas a C=O de cetonas, 1700cm^{-1} , 1610cm^{-1} para ácidos carboxílicos.

TABELA 16 - Conversão do bagaço de cana sem pressão.

Solvente	Massa do HCO_2Na (g)	Massa do bagaço (g)	Temperatura (°C)	Duração (h)	Conversão (%)
H_2O , 100ml	5	10	100	48	<1
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 50ml	3	10	196	60	6
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 50ml	2 x 5*	15	196	66	18
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4^+$	-	10	196	24	87

* A segunda quantidade de 5g de HCO_2Na foi adicionada após 24 h de reação.

+ 50ml de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ e 0,5ml de H_2SO_4 .

licos, 1500cm^{-1} deformação de anel aromático e 765cm^{-1} deformação $=\text{C-H}$, além das bandas do etileno glicol.

O maior rendimento da hidrólise do bagaço de cana, à pressão atmosférica, foi obtido com ácido sulfúrico em etileno glicol, com conversão de 87% depois de se adicionar somente 1%, em peso, de ácido sulfúrico 96%. Os produtos da hidrólise ácida foram neutralizados com carbonato de potássio até $\text{pH} \approx 7$. Em seguida, os produtos foram divididos em duas frações meio a meio. Na primeira fração, adicionamos 15ml de água e filtramos. No filtrado, fizemos extrações com 4 vezes 50ml de clorofórmio, que a seguir foi evaporado, obtendo-se um extrato com rendimento de 54% (3,02g). O teor de carbono e hidrogênio neste extrato foi de 34,0% e 5,8%, respectivamente, e uma relação atômica $\text{H/C} = 2,05$. O resíduo retido no filtro corresponde a um rendimento de 20% (0,63g). A análise elementar de carbono e hidrogênio indicou 62,3% de carbono e 11,7% de hidrogênio e uma relação atômica $\text{H/C} = 2,25$. A segunda fração foi colocada para evaporar a 70°C sob vácuo. Obtivemos 5,2g de extrato que corresponde a um rendimento próximo a 100%. Os valores da análise de carbono e hidrogênio foram 46,0% de carbono e 7,8% de hidrogênio e uma relação atômica $\text{H/C} = 2,03$.

4.5. TENTATIVA DE SEPARAÇÃO DOS ÓLEOS

Dissolvemos cerca de 1,0g do óleo do bagaço de cana em

10,0ml de NaOH 1N a quente. Fizemos a extração três vezes, com 20ml do solvente orgânico, para retirar os compostos neutros. Houve muitos problemas na separação das fases, porque formaram-se emulsões que não conseguimos quebrar saturando a fase aquosa com NaCl. Em seguida, lavamos a fase orgânica com água até um pH neutro, secamos com Na_2SO_4 e evaporamos o solvente. Os compostos ácidos e fenólicos foram extraídos da fase aquosa, após acidificação com H_2SO_4 0,2N até pH=1-2, com o mesmo solvente orgânico. Lavamos a fase orgânica com água até pH neutro, secamos com Na_2SO_4 e evaporamos.

A separação dos óleos do bagaço de cana é bastante difícil, porque ocorre a decomposição de parte do produto durante o aquecimento com NaOH 1N. Estes produtos de decomposição são insolúveis em água e no solvente orgânico. Aparentemente esta decomposição é atribuída ao alto teor de oxigênio nos óleos. Por outro lado, a separação dos óleos não foi bem sucedida; os espectros de infravermelho e RMP revelaram que as duas frações (compostos neutros e ácidos) são bastante semelhantes. Como a separação não foi boa abandonamos este método.

Obtivemos os seguintes resultados:

Quantidade de óleo de bagaço (g)	Solvente usado	Fração Insolúvel (g)	Compostos neutros (g)	Compostos ácidos (g)
1,02	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0,30	0,32	0,27
0,97	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,24	0,48	0,25
1,21	$\text{Me}(-i\text{-Bu})\text{C}=\text{O}$	0,21	0,63	0,30

Uma pequena alíquota não pode ser máis extraída da fase aquosa, o que corresponde a diferença entre a quantidade do óleo usado e dos produtos isolados.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O teor de água no bagaço de cana pode, evidentemente, variar com o tempo gasto para ele ir da destilaria, aonde é produzido, ao ato de execução da análise. Os percentuais de 10,1% e 13,8% mostrados na tabela 1, correspondem a valores médios. Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre encontrados no bagaço de cana seco e livres de cinzas, estão dentro do intervalo proposto por LIMA.⁽⁹⁷⁾ O alto teor de cinzas, por nós encontrado, deve-se ao fato de que o bagaço de cana saído das destilarias é jogado no chão dos seus pátios, havendo portanto acúmulo de areia no bagaço.

Experimentos realizados com os sistemas redutores formiato/argônio (A), $\text{Ca(OH)}_2/\text{CO}$ (B) e $\text{Ca(OH)}_2/\text{argônio}$ (C), demonstram que as conversões do bagaço de cana crescem com aumento da temperatura em todos os sistemas (ver figura 39), onde o sistema redutor A, em temperaturas abaixo de 300°C, apresenta melhor conversão do que os demais. Os rendimentos dos óleos extraídos com clorofórmio para os sistemas redutores A, B e C são mostrados na figura 40. Para o sistema redutor A, o rendimento máximo de óleos extraídos dá-se na temperatura de 240°C, sendo equivalente ao rendimento dos óleos extraídos do sistema B e bastante superior ao do sistema C na mesma temperatura. A 300°C o rendimento dos óleos extraídos no sistema redutor A é bem inferior ao do sistema redutor B, mas não inferior ao sistema redutor C. Mas na temperatura de 350°C o rendimento dos

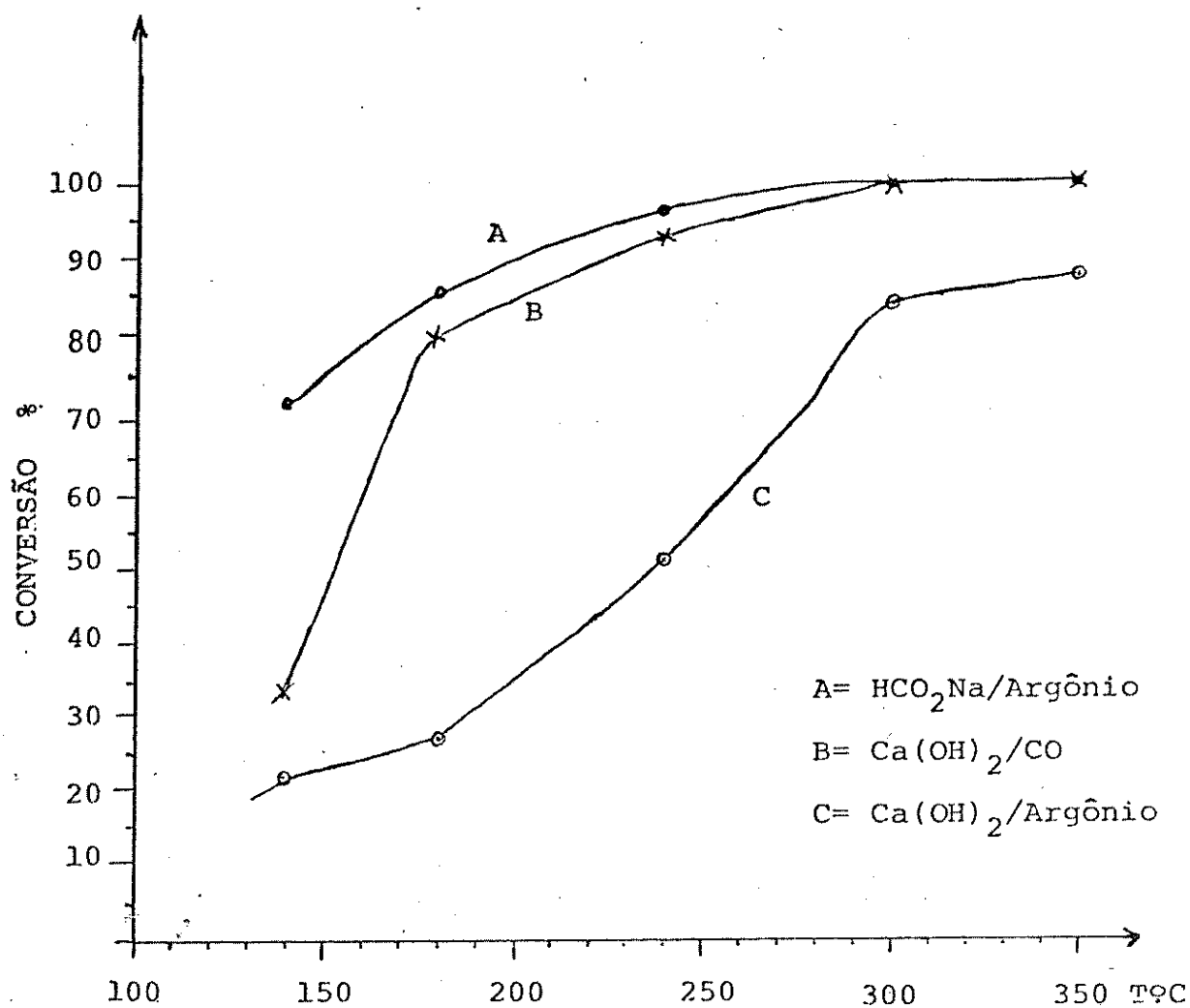
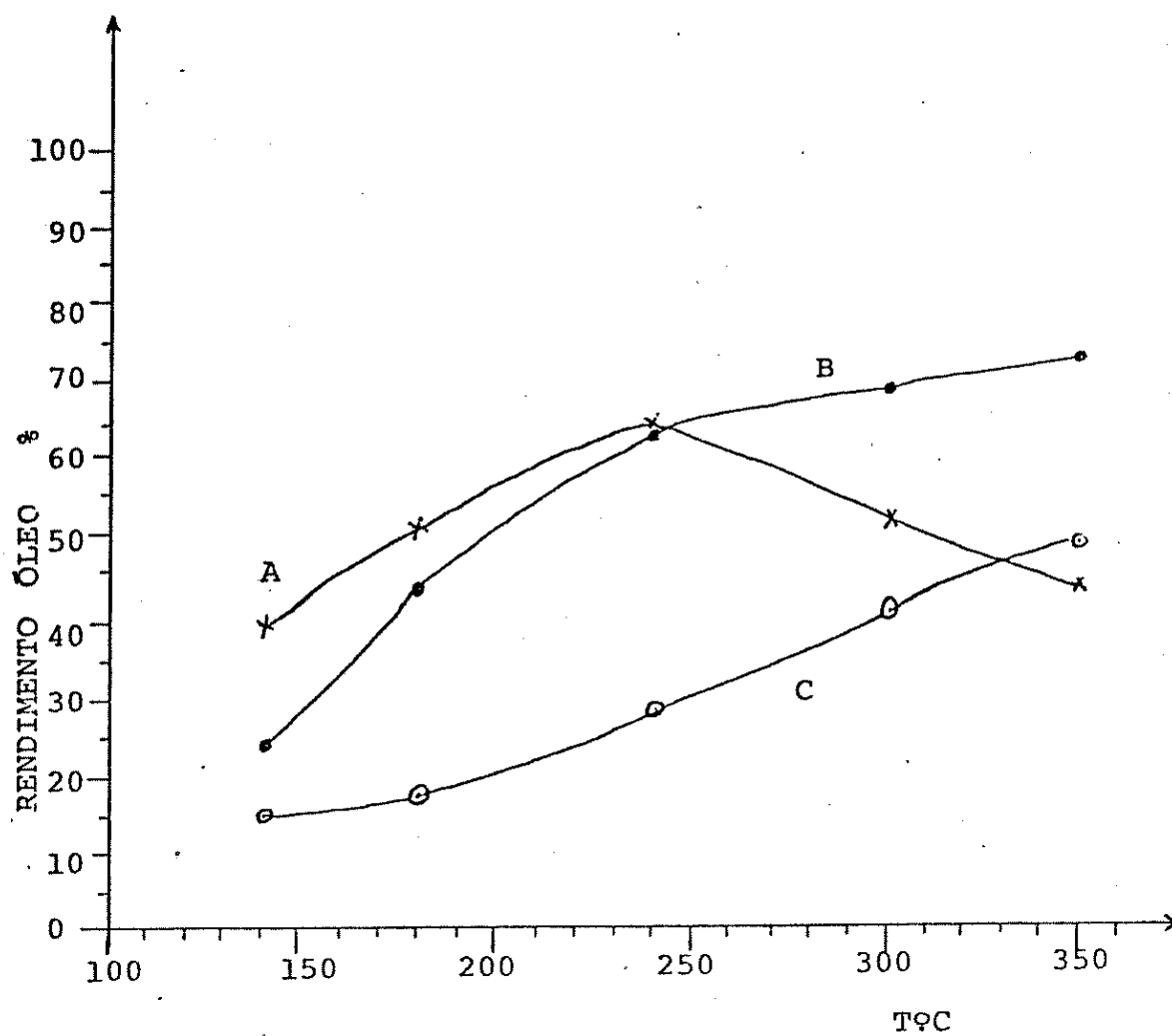


FIGURA 39. Influência da Temperatura na Conversão do Bagaço de Cana.



A= HCO₂Na/Argônio

B= Ca(OH)₂/CO

C= Ca(OH)₂/Argônio

FIGURA 40. Influência da Temperatura no Rendimento do Óleo Obtido do Bagaço de Cana.

Óleos extraídos no sistema redutor A é inferior até ao rendimento dos óleos extraídos no sistema C. Esta redução do rendimento dos óleos extraídos no sistema redutor A, em temperaturas acima de 250°C, pode ser explicada pela degradação mais eficiente do bagaço, formando pequenas moléculas orgânicas ácidas ou ácidos orgânicos, que não podem ser extraídos com clorofórmio da parte aquosa da reação, que têm um pKa em torno de 3.⁽⁹⁸⁾ Outra explicação alternativa sobre a redução do rendimento dos óleos extraídos do sistema A, a partir de 300°C, é que haveria paralelamente à formação de substância ácidas, a decomposição do íon formiato. Experiências com formiato de sódio 1M, em meio aquoso,⁽⁹⁸⁾ demonstraram que: a) na temperatura de 250°C, durante 15 min., cerca de 2% do formiato presente na solução se decompõe, indicando ser insignificante a variação da concentração do íon formiato durante a reação nesta temperatura; b) a 300°C, durante 15 min., aproximadamente 10% do formiato se decompõe; c) na temperatura de 350°C, após completado 15 min., cerca de 65% do formiato são decompostos, reduzindo significativamente a concentração de íon formiato no meio reacional; d) a decomposição do íon formiato, nestas temperaturas, é acelerada na presença de compostos orgânicos, embora a 250°C essa decomposição seja sempre abaixo de 5%. Esta segunda alternativa é menos provável ocorrer já que a conversão do bagaço foi 100%. Este fato também pode ser constatado através da redução do peso molecular médio dos óleos obtidos no sistema redutor A (exp.A1) quando comparado com o peso molecular médio dos sistemas redutor B (B1) e C (C1)(ver figura 41).

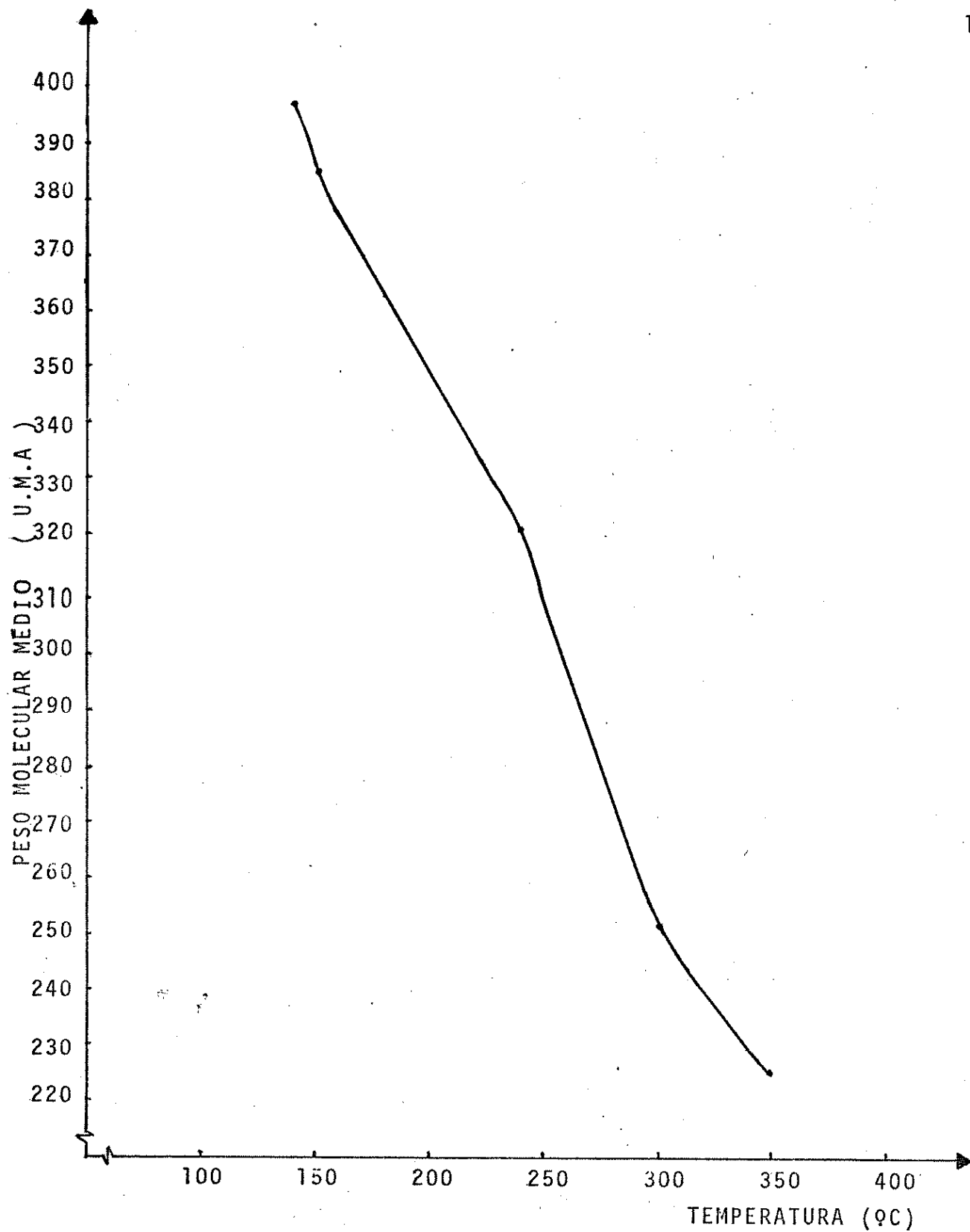


FIGURA 41. Peso Molecular Médio dos Óleos Obtidos no Sistema A em Função da Temperatura.

Este processo de redução do peso molecular médio no sistema A a 350°C, pode ocorrer através de reações de desproporcionamento de aldeídos e cetonas, formados pelas quebras dos polímeros do bagaço, originando ácidos e álcoois. Os sistemas redutores B e C apresentam sempre rendimentos crescentes de óleos extraídos com a elevação da temperatura. Autores^(89,96) apontam que sistemas redutores base/CO, semelhante ao sistema redutor B, têm o íon formiato como agente redutor. No sistema B, por nós estudado, a formação do formiato ocorre através da reação:



As condições de temperatura segundo as quais este formiato se forma, durante o processo de liquefação direta do bagaço de cana, podem ser análogas às condições de temperatura observadas para a formação do formiato de sódio na reação:⁽⁹⁸⁾



- a) a 250°C, durante 15 min., cerca de 30% de CO reagiu, formando íon formiato;
- b) na temperatura de 300°C, durante 15 min., cerca de 50% do CO reagiu formando íon formiato na solução;
- c) a 350°C, durante apenas 5 min., 80% do CO foi consumido, aumentando consideravelmente a concentração do íon formiato na solução.

Portanto, a lenta formação do íon formiato no sistema redutor B, em temperaturas abaixo de 240°C, explica a menor

conversão e rendimento dos óleos quando comparado com o sistema redutor A.

O sistema redutor C, em todas as temperaturas testadas durante a liquefação direta do bagaço de cana, apresenta conversões bastante inferiores aos dos sistemas redutores A e B porque trata-se de uma simples hidrólise básica. Somente na temperatura de 350°C é que o rendimento dos óleos, extraídos no sistema redutor C, supera um pouco o rendimento dos óleos extraídos do sistema A. Nas demais temperaturas testadas, os rendimentos dos óleos extraídos do sistema C foram sempre inferiores aos dos demais sistemas redutores. A relação atômica H/C dos óleos extraídos no sistema redutor C diminui à medida que a temperatura aumenta (ver figura 42). Este comportamento da relação atômica H/C nos óleos do sistema C indica que os fragmentos dos polímeros do bagaço de cana são desidratados nestas temperaturas. Como na reação o teor de carbono é fixo, a retirada de água das moléculas do óleo tende a diminuir a relação atômica H/C dos óleos extraídos dos sistemas redutores A e B revelando que, na liquefação direta do bagaço de cana com estes sistemas, hidrólise e hidrogenólise ocorrem paralelamente. A aplicação direta de formiato (sistema A), mostra maior eficiência redutora nas baixas temperaturas, porque a concentração de formiato no sistema B é ainda bastante pequena.

Acreditamos que o íon formiato interage com o bagaço de cana formando ésteres fórmicos os quais, sob estas condições, são termicamente decompostos para óleos e CO₂. Assim, a

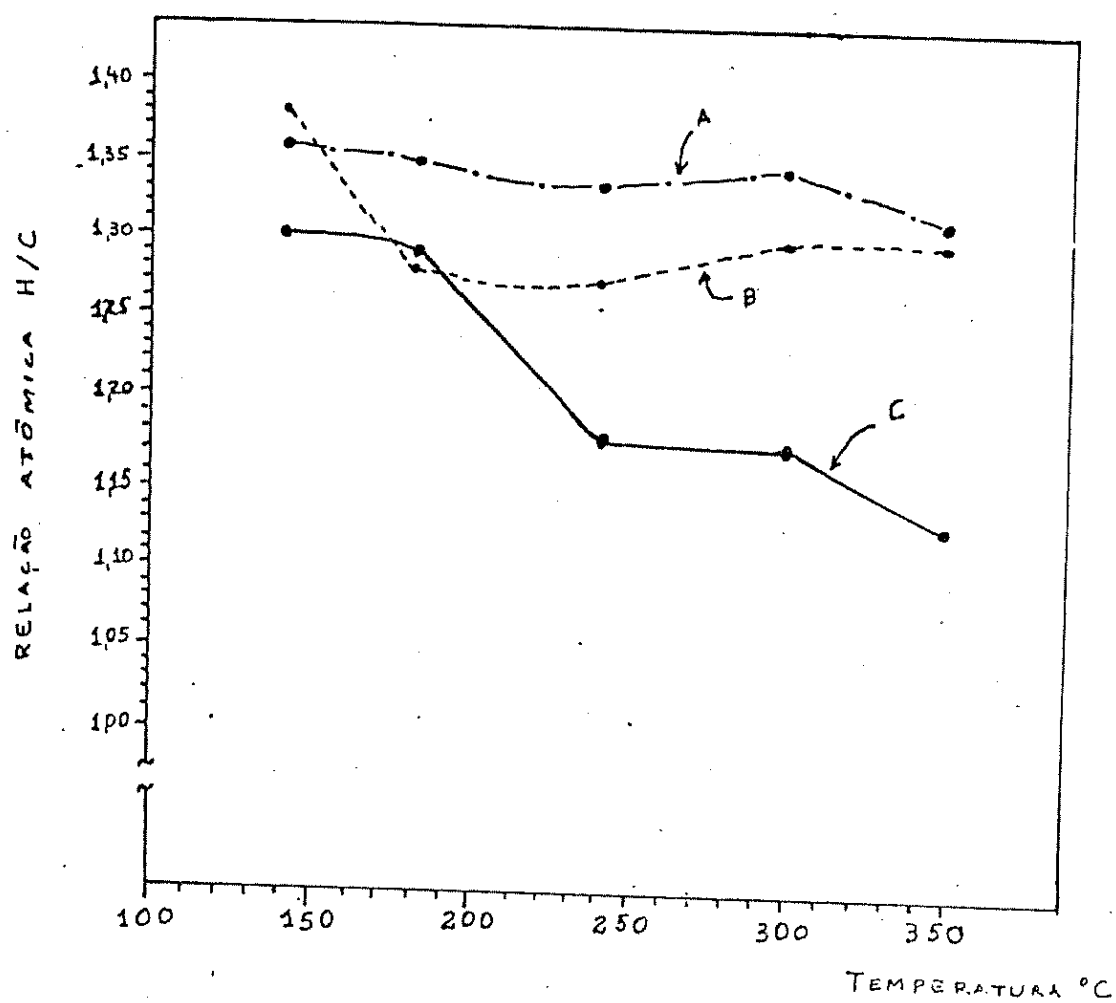
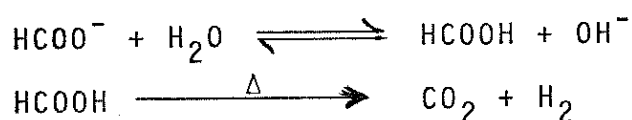


FIGURA 42. Influência da Temperatura na Relação Atômica H/C dos Óleos Obtidos do Bagaço de Cana.

quantidade de hidrogênio consumido pelo bagaço na hidrogenólise pode ser determinada pelo teor de CO_2 produzido durante a reação, em temperaturas onde não exista decomposição do formiato.

Concluimos, portanto, que a eficiência do sistema redutor B depende da formação do íon formiato durante o transcurso da reação. Concentrações razoáveis de íons formiato, na reação de liquefação direta do bagaço de cana, são obtidas acima de 250°C . Estas altas temperaturas favorecem não só o início do processo de pirólise do bagaço de cana mas também, a decomposição do íon formiato conforme a reação:



O hidrogênio molecular assim obtido, não participa do processo de liquefação direta do bagaço de cana devido a alta energia da ligação H-H.

A adição de etanol ao sistema reacional A aumenta a conversão e o rendimento do óleo devido ao etanol favorecer a solubilização dos produtos originados da lignina. Por outro lado, a mistura etanol/água encarece bastante o processo de liquefação do bagaço, porque o etanol precisa ser separado da água após o processamento. O uso do etanol puro, no sistema redutor A, demonstrou não ser um bom meio reacional já que a solubilidade do formiato de sódio em etanol é pequena. Tal fato contribui para a não degradação da parte celulósica do bagaço.

Deduzimos a partir dos experimentos, que a liquefação direta de bagaço de cana com formiato de sódio tem as seguintes vantagens:

- a) utiliza baixas temperaturas, aproximadamente 240°C.
- b) nesta temperatura não ocorre decomposição do íon formiato utilizado, não havendo portanto perdas de reagente;
- c) são necessárias pequenas quantidades de íons formiato, 3% em peso;
- d) a razão ótima de água/bagaço é 2,5:1;
- e) o tempo de reação é relativamente curto embora a conversão seja fortemente dependente da pressão.
- f) uma pressão inicial de 2MPa é suficiente para obter um rendimento de óleo pesado relativamente bom;
- g) o gás usado para a pressurização inicial do sistema reacional, pode ser qualquer gás inerte. Num reator contínuo pode-se bombear o meio reacional simplesmente contra a válvula de saída sem o emprego de qualquer gás.

Para o sistema reacional B $\{Ca(OH)_2/CO\}$, nas temperaturas até 240°C, pouco CO é absorvido. Após a reação ter terminado, aproximadamente a mesma quantidade de CO foi retirada do sistema reacional como tinha originalmente sido introduzida. Isto indica que, durante a reação, a concentração de formiato foi muito baixa e explica as baixas conversões. A 300°C a absorção de CO no sistema B é rápida, permitindo a formação do formiato. A pressão do gás residual diminui de 5MPa para 3,5MPa após o reator ter sido resfriado a temperatura ambiente. A quantidade

de CO_2 encontrado nos gases da reação foi pequena, cerca de 150mg, e resultou apenas da oxidação do formiato. Isto está de acordo com os resultados obtidos no sistema reacional A(formiato/argônio) a 300°C , onde também 150mg de CO_2 foram encontrados nos gases da reação e muito do formiato foi recuperado inalterado da fase aquosa após a reação. A 350°C , aproximadamente 1,5g de CO_2 foi formado em ambos os sistemas reacionais, resultante da decomposição térmica do formiato.

Outras biomassas podem ser convertidas com formiato/argônio ou base/ CO para óleo pesado, com resultados semelhantes.⁽⁹⁹⁾ Os estudos realizados com celulose purificada e com lignina proveniente da hidrólise ácida da celulose, indicaram que os ácidos carboxílicos não extraíveis, originam-se principalmente da parte celulósica. Já os produtos originados da conversão da lignina, com formiato a 240°C , podem ser extraídos para a fase orgânica com rendimento de 97%. Esta mesma reação sem formiato a 240°C apresenta uma conversão de apenas 52% e o óleo pesado, extraído para a fase orgânica, apresenta um rendimento de somente 48%. Isto demonstra uma preferência do formiato de sódio na degradação da lignina. FISCHER e SCHRAEDER⁽¹⁰⁰⁾ também isolaram ácidos carboxílicos tais como ácido protocatecônico, oxálico, acético e fórmico, dos produtos da conversão de celulose com álcali a 240°C .

Estudos catalíticos realizados a 180°C demonstraram que aparentemente o cátion não tem muito efeito sobre a conversão do bagaço de cana, nem sobre o rendimento dos óleos extraídos,

como foi mostrado na reação com formiato de amônio. Os sais de vários metais de transição não interagem nesta reação fornecendo produtos com mesmo rendimento como na reação sem adição de sal. Outros sais complexionam o formiato, diminuindo assim o rendimento de óleo. Os únicos sais de metais de transição que foram efetivos na catálise, aumentando o rendimento dos produtos extraídos, foram os do grupo do níquel, mas o pequeno aumento não justifica os altos custos do catalisador.

Os nossos estudos mostram que, em água, a transferência de hidrogênio do formiato para o bagaço não apresenta possibilidade de melhoria significativa através do emprego de catalisadores homogêneos. Achamos que a água dificulta a interação do cátion de metal de transição com o bagaço. Em muitos casos, o cátion somente interage com o formiato, baixando assim a concentração do mesmo e reduzindo o rendimento dos produtos formados.

A adição de hidroquinona ao sistema reacional A, a 180°C e 240°C, demonstrou não inibir a conversão do bagaço de cana. Como a ação da hidroquinona é no sentido de impedir reações radicalares, concluímos que a reação de liquefação direta do bagaço de cana em meio aquoso com formiato de sódio não é radicalar. Os resultados das relações H/C no óleo obtido indicaram tratar-se de uma reação de hidrogenólise e não de uma hidrogenação.

A constituição do óleo pesado formado é uma mistura complexa de derivados oxigenados, contendo também hidrocarbone

tos provenientes da lignina. O conteúdo em oxigênio varia de 20 a 30% em peso e o seu calor de combustão foi estimado em 28000 KJ/Kg. O óleo, quando exposto ao ar à temperatura ambiente, se solidifica lentamente e torna-se parcialmente insolúvel em clorofórmio. Para transformar este líquido cru em um combustível transportável, ele deve ser tratado cataliticamente com hidrogênio a altas temperaturas, que é um processo caro. (45,47,101) Uma outra aplicação do óleo é como matéria prima de reagentes empregados nas sínteses orgânicas. Os espectros de infravermelho, de massa e de ressonância magnética de próton e de carbono-13 mostram, claramente, a natureza da mistura dos óleos extraídos com clorofórmio. Compostos oxigenados tais como alcôois, éteres aromáticos e ácidos carboxílicos foram identificados.

O espectro de massa dos óleos obtidos do bagaço de cana corresponde a uma distribuição de Gauss para as massas dos íons moleculares. As maiores abundâncias relativas correspondem a aromáticos oriundos da lignina.

A tentativa de separação dos fenóis existente no óleo do bagaço não foi bem sucedida porque parte deste óleo foi decomposto dificultando a separação. Outros métodos menos drásticos, que permitam obter os fenóis separados sem decomposição, devem ser utilizados.

O sistema reacional bagaço de cana/etileno glicol -ácido sulfúrico 96%, à pressão atmosférica, apresentou uma ótima

conversão de 87%, correspondendo a hidrólise do bagaço, principalmente, da parte celulósica e da hemicelulose. Neste método de liquefação do bagaço, a grande desvantagem consiste em separar os açúcares obtidos do etileno glicol. Tal dificuldade origina-se devido a formação de ligações por pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilas dos açúcares e do poliálcool. O emprego de um solvente polar como o clorofórmio permitiu uma separação máxima do extrato de apenas 54%. Evaporar o etileno glicol a vácuo a 70°C é bastante lento, embora o extrato concentrado apresente teores maiores de carbono e hidrogênio, indicando que na extração com clorofórmio apenas frações leves do óleo são solúveis neste solvente.

6. BALANÇO DO MATERIAL E CAMINHOS DA REAÇÃO

6.1. BALANÇOS MATERIAIS

Em todos os processos industriais, é necessário se proceder a um balanço dos materiais que deles participam com o fim de se conhecer o seu rendimento e as perdas. O balanço material pode ser referido a todo o processo ou a certos setores e seu fundamento está na lei da conservação da massa: a massa de um sistema fechado permanece constante durante os processos que nele ocorrem, podendo, evidentemente, ser transformada em outros produtos. Para sistemas abertos, a seguinte equação é válida. (102)

Massa que entra no sistema - massa que sai = massa acumulada

Esta expressão torna possível calcular as quantidades dos produtos obtidos, a partir das quantidades dos reagentes inicialmente presentes no sistema, desde que suas fórmulas sejam conhecidas, bem como as reações que ocorrem durante o processo.

Não sabemos ao certo, todos os tipos de reações que ocorrem durante a liquefação do bagaço; baseamos, portanto, nos cálculos no princípio da conservação da massa aplicado a cada elemento químico do sistema. O problema básico neste balanço de material consiste em predizer com certa segurança a quantidade e a composição química dos produtos resultantes do processo de liquefação do bagaço de cana, desde que sejam conhecidos os componentes utilizados para a referida conversão.

Assim, no processo de liquefação direta do bagaço de cana se obtêm como produtos principais: óleo pesado e os componentes solúveis na fase aquosa (ácidos fôrmico, acético, oxálico e protocatecônico); e como subprodutos temos dióxido de carbono, sólidos e formiato que não participou da reação. As produções foram calculadas tendo-se como base 1000g de bagaço, sem nenhum tratamento prêvio, e 300g de formiato de sódio. Os resultados do balanço material para a liquefação direta do bagaço de cana com formiato de sódio a 240°C e 180°C estão mostrados na tabela 17.

Considerando que todo o carbono alimentado na autoclave, para a reação de liquefação do bagaço, provém do próprio bagaço e do formiato utilizado como redutor, após o processo de liquefação terá forçosamente que sair da autoclave como óleo pesado, compostos solúveis na fase aquosa, dióxido de carbono, sólidos e formiato que não reagiu. Há uma perfeita concordância entre as quantidades calculadas de carbono na saída do processo com a quantidade alimentada no início da liquefação do bagaço.

Como o nosso sistema é hermeticamente fechado, é impossível haver saída de massa. O decréscimo das massas relativos ao hidrogênio e oxigênio no final da reação pode perfeitamente ser balanceado pelo acréscimo de água. Tal fato tem sido interpretado pela perda de água do bagaço, aumentando assim o volume de água usado como solvente no meio reacional. Outro fato que pode também contribuir, em menor escala, para estes

TABELA 17 - Balanço Material para liquefação do bagaço de cana.

Base: 1000g de bagaço

300g de formiato de sódio

Entrada (peso em g)

Material	C	H	O	Cinzas	Água	Na	Total
Bagaço	387,5	61,94	394,54	55,02	101		1000
Água					2.500		2500
HCO ₂ Na	52,94	4,41	141,18			101,47	300
Total	440,44	66,35	535,72	55,02	2.601	101,47	3800

Saída (peso em g)

Material	C	H	O	Cinzas	Água	Na	Total
Sólidos	24,9	5,1	4,98	55,02			90
Óleos*	248,4	27,46	122,14				398
Fase aquosa**	114,2	16,31	159,34		2.722,58	10,15	3022,58
HCO ₂ Na	47,64	3,97	127,07			91,32	270
CO ₂	5,3		14,12				19,42
Total	440,44	52,84***	427,65***	55,02	2.722,58	101,47	3800

TABELA 17 - Continuação...

Saída (peso em g)							
Material	C	H	O	Cinzas	Água	Na	Total
Sólidos	76,2	13,8	34,98	55,02	-		180
Óleo*	193,9	21,82	87,28				303
Fase aquosa**	117,4	13,68	168,90		2.717,3	5,07	3022,3
HCO ₂ Na	50,3	4,18	134,12			96,4	285
CO ₂	2,64		7,06				9,7
Total	440,44	53,43***	432,34***	55,02	2.717,3	101,47	3800

* Valor calorífico estimado: 28.000 KJ/Kg

** Os produtos do bagaço na fase aquosa, não extraíveis com clorofórmio, são ácidos como ácido fórmico, acético, oxálico e protocatecônico.

*** A diminuição é decorrente da água, proveniente da desidratação do bagaço.

dados refere-se a ocorrência de uma etapa de desoxigenação dos fragmentos do bagaço durante o processo de liquefação.

Os teores de cinzas na saída e na entrada do processo de liquefação não se alteram, indicando que nenhum resíduo inorgânico reage com os produtos da conversão. O sódio que entra na autoclave origina-se do formiato de sódio, mas como o formiato é bastante solúvel em água ele é encontrado totalmente na fase aquosa. O formiato que não reagiu foi calculado usando-se a quantidade de CO_2 formado, embora ele seja, também, solúvel na água.

6.2. CAMINHOS DA REAÇÃO

Qualquer estudo visando deduzir o mecanismo provável pelo qual ocorrem as reações químicas no processo de liquefação direta do bagaço de cana tem que levar em consideração a quebra das ligações químicas responsáveis pelos envoltimentos existentes entre os polímeros naturais que constituem o bagaço. Ocorrem portanto, possibilidades de quebras de três tipos de ligações químicas durante a liquefação do bagaço.

- a) ruptura das ligações existentes entre celulose, hemicelulose e lignina;
- b) destruição das ligações que mantêm os monômeros unidos formando a cadeia polimérica, como por exemplo, a quebra das ligações glicosídicas da celulose;
- c) quebra de ligações químicas existentes na estrutura interna

dos monômeros que constituem os polímeros, como por exemplo, quebra da ligação etérica na estrutura do manômero glicose do polímero celulose.

Provavelmente não existem ligações químicas entre a celulose e a hemicelulose, mas suficiente adesão mútua causada pelas ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. (103) Obviamente, existem ligações químicas covalentes entre a lignina e componentes da hemicelulose, principalmente a arabinose, xilose e galactose, como mostrado na figura 43.

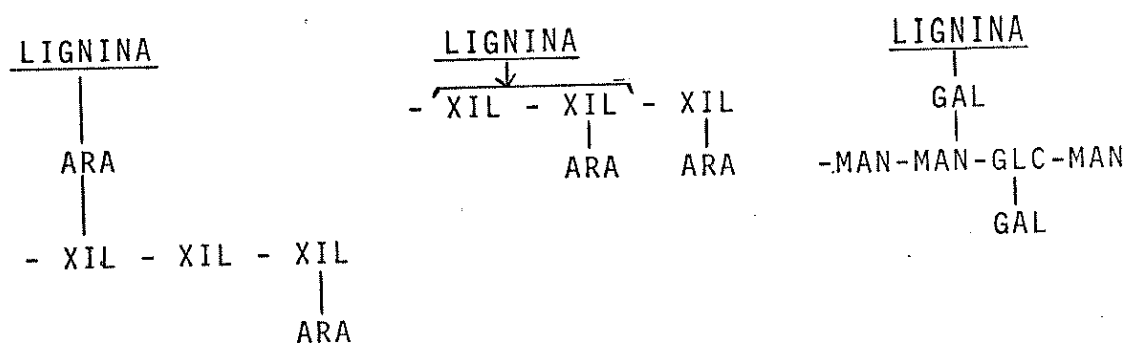


Figura 43 - Ligações químicas covalentes entre lignina e componentes da hemicelulose.

Logicamente a química envolvida nestas reações é complicada devido aos diversos comportamentos dos componentes do bagaço. A identificação de compostos individuais do óleo obtido dará ampla oportunidade para especulação em torno do mecanismo de formação dos produtos. De qualquer modo, a ausência de dados cinéticos e a probabilidade de que a química em solução, que ocorre à temperatura ambiente e pressão atmosférica, possa não ocorrer

rer em condições de liquefação do bagaço de cana, torna especu_ lação prematura. Entretanto, várias questões básicas podem ser propostas: Qual é o papel da água? Qual é a função do íon formiato? Como ocorre a formação do dióxido de carbono? Quem fornece hidrogênio para o bagaço de cana? Qual é o caminho? Co_ mo ocorre a geração de ácidos carboxílicos no meio redutor?

No sistema reacional estudado, tanto a água como o íon formiato são os principais agentes químicos que causam as que_ bras destas ligações. Acreditamos que a água atua principal_ mente através da reação de hidrólise em meio fracamente alcali_ no. Rearranjos de aldoses e cetoses em soluções fracamente al- calinas são bem conhecidos,⁽¹⁰³⁾ como mostrado na figura 44, e devem ocorrer na liquefação do bagaço de cana.

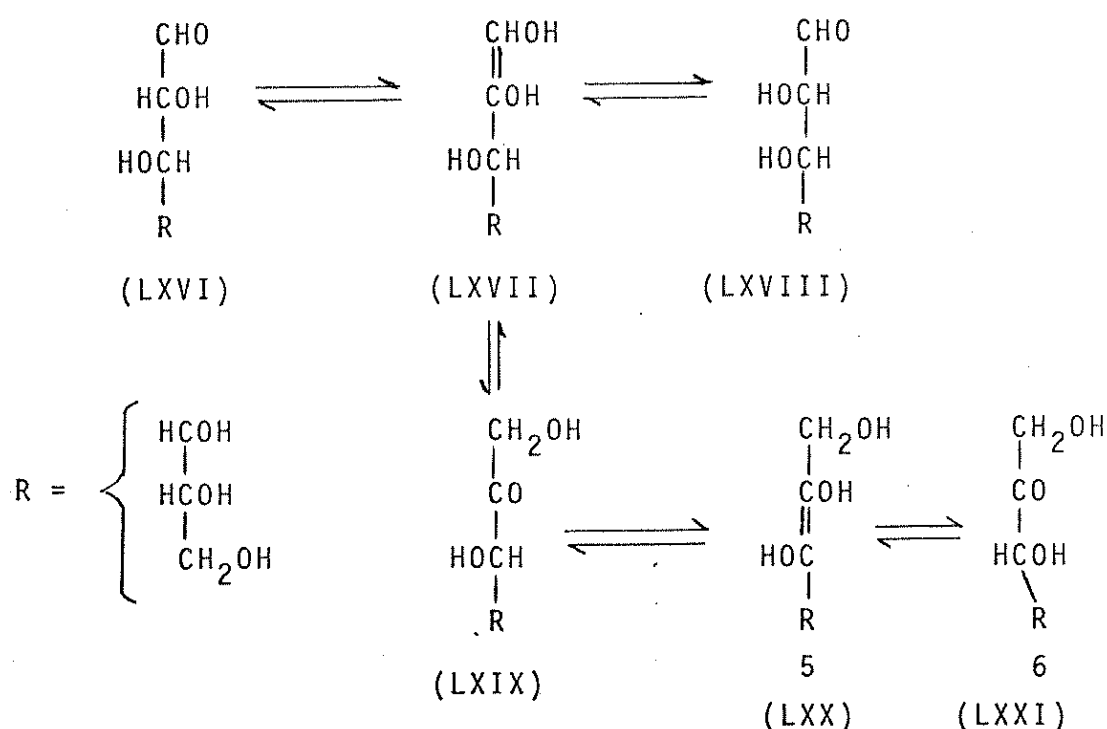


FIGURA 44 - Transformações de açúcares. (LXVI) D-glicose; (LXVII) 1,2-enediol; (LXVIII) D-manose; (LXIX) D-frutose; (LXX) 2,3-enediol; (LXXI) D-alulose.

Essa reação inicia-se pela enolização das aldoses para 1,2-enediol que pode ser convertido para uma das duas aldoses C-2 epiméricas ou para uma cetose que pode também sofrer epimerização.

A quebra de ligações glicosídicas por hidrólise básica é extremamente lenta em comparação com a hidrólise ácida. Um mecanismo sugerido⁽¹⁰³⁾ para essa reação é descrito na figura 45.

A reação começa com a ionização do grupo hidroxila C-2 e mudanças conformacionais resultando na formação de um anel

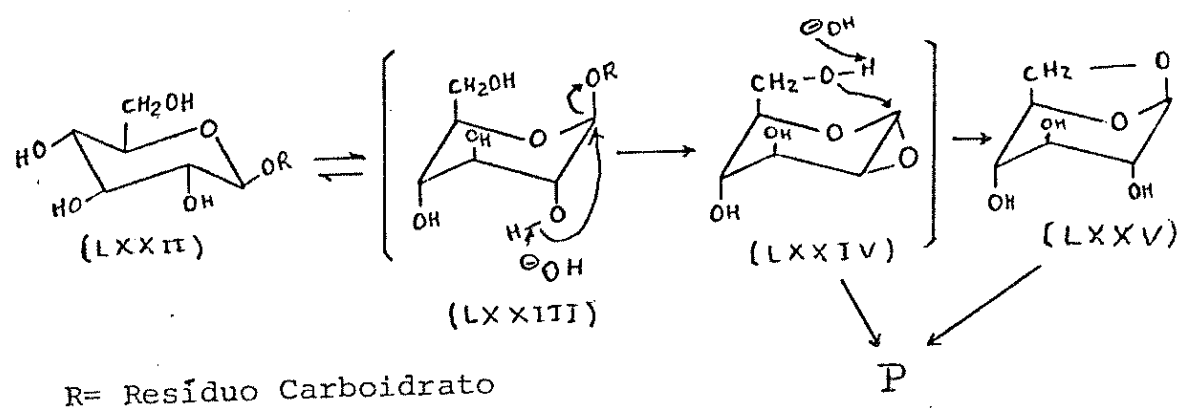


FIGURA 45 - Hidrólise básica de β -D-glicopiranosídeos (LXXII) provocando reorientação de grupos hidroxilas equatoriais para a posição axial fornecendo (LXXIII). Após formação de um anel epóxido (LXXIV), a ligação glicosídica é quebrada levando diretamente a diferentes produtos de decomposição P ou via o intermediário levoglicosano (LXXV).

epóxido na parte inferior (LXXIV), quebrando simultaneamente as ligações glicosídicas e eliminando os grupos alcóxidos. A abertura do anel resulta na formação de um grupo terminal redutor livre na cadeia polissacarídea ou açúcar livre, ou 1,6-anidrido se houver impedimento estérico.

O íon formiato tem um papel importante na liquefação do bagaço de cana. Acreditamos que o íon formiato interage com o bagaço de cana formando ésteres fórmicos os quais, nas condições de trabalho, são termicamente decompostos em óleo e dióxido de carbono. É bem conhecido que a lignina é solubilizada e parcialmente despolimerizada em soluções alcalinas tal como no processo de polpação soda.⁽¹⁰³⁾ O íon formiato tem uma elevada força nucleofílica e deve participar deste processo.

O hidrogênio consumido pelo bagaço provém do íon formiato e dá-se através da reação de hidrogenólise. Como trabalhamos em temperaturas abaixo da decomposição do íon formiato, quase todo o dióxido de carbono produzido na reação vem da redução do íon formiato. Na tabela 18, comparamos o grau de hidrogenólise na reação de liquefação do bagaço de cana, através do aumento da relação, em peso, H/O entre o bagaço de cana e os óleos dos diferentes sistemas redutores A, B e C a 240°C. Observa-se, que o sistema A é o mais eficiente na hidrogenólise, fornecendo óleos com a maior relação H/O.

Após as reações de liquefação do bagaço de cana temos observado um acentuado abaixamento de pH que tem sido atribuído à formação de ácidos carboxílicos principalmente a partir dos carboidra

TABELA 18 - Teores em mg, de hidrogênio, carbono e oxigênio e relação H/O, com base em 10g de bagaço.

Temperatura = 240°C

A = 5g de HCO_2Na com argônio como gás pressurizante

B = 5g de Ca(OH)_2 com CO

C = 5g de Ca(OH)_2 com argônio

Material	Elementos	Hidrogênio		Carbono		Oxigênio		Relação em peso H/O
		em mg		em mg		em mg		
Bagaço de cana		578		3.486		3.905		0,148
Óleo sistema redutor C		243		2.479		1.234		0,197
Óleo sistema redutor B		256		2.444		1.254		0,204
Óleo sistema redutor A		275		2.484		1.198		0,229

tos do bagaço. Certamente ocorrem reações de desproporcionamento, catalisadas por base, formando ácidos. A possibilidade de que o dióxido de carbono formado seja devido em grande parte à descarboxilação destes ácidos formados deve ser desprezada já que a quantidade de CO_2 encontrado nas reações com hidróxido de cálcio/ar (sistema C) é mínima.

7. TENTATIVA DE AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO

Para o processo descrito nesta tese, uma estimativa preliminar dos custos foi feita sem levar em consideração os investimentos de capital fixo tais como maquinarias, alvenarias e outros. Levamos em consideração nesta avaliação econômica preliminar apenas o valor dos óleos pesados obtidos e os custos da matéria prima e energéticos.

A indústria açucareira e do álcool etílico combustível tem como seu maior subproduto o bagaço de cana. De cada tonelada de cana processada, 250Kg são de bagaço, equivalentes a uma produção anual de 13.500Kg por hectare^(6,104). Este bagaço tem um número grande de usos. Ele pode ser processado para ração de gado, usando o melaço como complemento. Ele pode ser prensado para a fabricação de madeira divisória (aglomerado de madeira) ou usado para produzir furfural. Ele pode ser usado para produzir papel. Esse uso é particularmente significativo em alguns países em desenvolvimento. Entretanto, seu principal uso é para produzir energia para o processo de fermentação e destilação das usinas. Atualmente as grandes destilarias tais como da COPERSUCAR em Piracicaba-SP, usam 70% do bagaço para produzir vapor, mas como empregam muito pouco isolante térmico, a percentagem do bagaço utilizado para manter o processo, poderia ser facilmente reduzido a cerca de 50%.⁽⁸²⁾ Estima-se que o uso de energia solar nas plantas industriais de fermentação e destilação reduziria a quantidade de bagaço, necessária

para propósitos internos, para 10%.⁽⁸³⁾ Como em 1980 mais do que 30×10^6 ton. de bagaço de cana, já concentrados nas destilarias, foram produzidas cerca de 15 a 27×10^6 ton. de bagaço de cana por ano poderiam estar disponível para outras finalidades. O valor calorífico do bagaço seco varia com a variedade da cana, o tamanho das fibras e a área externa. ARLINGTON⁽¹⁰⁵⁾ tem estimado um valor calorífico de 19.400KJ/Kg para o bagaço seco e 7.500KJ/Kg para o bagaço úmido.

Considerando que o bagaço de cana é um subproduto de baixo teor calorífico que é somente queimado, podemos estimar um preço em torno de Cr\$3.000,00/tonelada.^{*(106)} No nosso processo de liquefação direta, podemos transformar uma tonelada de bagaço em aproximadamente 400kg ou 3 barris de óleo pesado, que correspondem ao valor de Cr\$10.000,00*. Os 400kg de óleo pesado, por ser uma mistura complexa de derivados oxigenados, necessitam ser hidrocraqueados para a obtenção de produtos leves mais estáveis e com maior calor de combustão.

Estima-se que, através da separação dos óleos, cerca de 60kg de fenóis (15% do óleo) poderão ser obtidos. Vários ácidos carboxílicos tais como acético, fórmico, oxálico e protocatecônico correspondem a 40% do óleo, cerca de 160kg. Aproximadamente 60 kg de alcôois alifáticos deverão ser obtidos dos óleos, que quando separados, podem ser empregados em grande escala industrial. Estima-se um valor comercial acima de Cr\$40.000,00* para estes produtos, quando empregados como matéria prima para a

* Preços estimados em setembro de 1982.

indústria química. Assim faz-se necessário fazer um investimento de capital, visando a separação dessas maiores frações constituintes do óleo pesado.

A quantidade de formiato de sódio utilizado em um processo contínuo deve ser em torno de 30kg por tonelada de bagaço. O formiato pode ser produzido industrialmente barato através da absorção de monóxido de carbono em uma solução de 30% em peso de base. Após diluição com água, esta solução pode ser usada diretamente no reator. Podemos substituir o monóxido de carbono puro por gás de síntese, obtido por meio de gaseificação do carvão mineral, localizado em grandes quantidades no Sul do país, ou da própria biomassa, utilizando-se um gaseificador de leito fluidizado. Esta absorção de monóxido de carbono purifica o hidrogênio contido no gás de síntese, para posteriores usos na produção de fertilizantes ou para fins energéticos. A base para a absorção de monóxido de carbono pode ser cal virgem ao custo de Cr\$200,00/20kg que pode, em parte, ser recuperado após o processo. Assim estima-se o custo máximo do formiato de cálcio em solução, necessários para converter uma tonelada de bagaço em Cr\$2.000,00*. Os custos energéticos e operacionais para converter uma tonelada de bagaço podem ser estimados em Cr\$3.000,00*. Portanto, os valores da matéria prima e energia perfazem Cr\$8.000,00, preço bastante inferior ao valor do óleo pesado obtido.

Certamente uma planta industrial para converter bagaço

de cana em óleos pesados será um investimento de capital bastante elevado, mesmo que esta planta permita utilizar outros tipos de biomassas. É bem conhecido que a maioria dos produtos químicos podem ser obtidos a partir da biomassa,^(9,16) que em parte já é verificado na União Soviética. Levando-se em consideração que encontramos um processo de conversão de biomassa em condições menos drásticas e, portanto, mais baratas, achamos que a utilização de bagaço de cana para a produção de matéria prima para a indústria química e/ou combustíveis líquidos, seria uma opção bastante interessante ao nosso país.

A avaliação dos custos relativos à separação dos constituintes químicos do óleo pesado não pode ser estimada agora sem que seja feito maior número de experimentos para separação e identificação.

Visando uma melhor avaliação econômica dos custos do processo de liquefação direta do bagaço de cana, um reator tubular contínuo de bancada está sendo construído.

8. PERSPECTIVAS DO PROJETO

Todo o trabalho descrito nesta Tese consiste na fase inicial do projeto Liquefação de Biomassas. Observamos que a problemática deste tipo de conversão consiste na formação de produtos corrosivos, como ácidos e produtos que não podem ser extraídos da fase aquosa, e que trazem problemas de poluição da água do processamento. Todos estes produtos não extraíveis são originados da parte holocelulósica da biomassa (celulose e hemicelulose) e esforços posteriores devem ser conduzidos no aproveitamento da lignina, porque os produtos de sua conversão, podem ser extraídos quase quantitativamente, portanto, sem poluir a água. Os seus produtos contêm, aproximadamente, 10% de oxigênio e são de qualidade superior, já que contêm menos ácidos. A lignina a ser processada já pode ser encontrada nas próprias indústrias de processamento de biomassa, fazendo com que o transporte não encareça os custos do processo. Existem duas fontes de lignina no país: a) lignina produzida através da polpação de celulose pelo processo Kraft ; b) lignina obtida como subproduto da hidrólise ácida de celulose que será produzida em quantidades elevadas pela COALBRA, cuja primeira planta de demonstração, utilizando o processo Schöller com tecnologia russa, será inaugurada ainda em 1983.

Através de recursos do FNDCT a FINEP está financiando a construção de uma planta contínua de bancada, no Instituto de Química da UNICAMP, para processamento termoquímico da lig-

nina, com pressão de até 130 bar e temperaturas de 200°C, a 300°C. Deste tipo de reatores existem no mundo, somente dois em funcionamento: no Lawrence Berkeley Laboratories, Califórnia, EUA, e no Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik, Universidade Técnica de Clausthal, RFA, que inclusive operam de modos diferentes, porque usam monóxido de carbono gasoso e não formiato como redutor. Espera-se, com as experiências realizadas em um reator contínuo, obter-se dados necessários para determinar a viabilidade técnica e econômica da liquefação termoquímica de lignina, com o objetivo de produzir substitutos de óleo diesel e óleo pesado.

Esforços também estão sendo dirigidos visando estudar técnicas de separação dos componentes, presentes em maiores quantidades nos óleos extraídos com clorofórmio, obtidos pela liquefação direta do bagaço de cana. Tais técnicas serão bastante úteis na separação dos componentes do óleo produzido através da liquefação termoquímica de lignina pura em um processo contínuo.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. STEVENSON, G.C. "Genetic and Breeding of Sugar Cane", Longmans, N.Y., cap. 1 (1965).
02. CUNHA, Bayma "Tecnologia do Açúcar de Matéria-Prima à Evaporação", Coleção Canavieira, S.Paulo, nº 13 (1974).
03. HENING, P. "Princípios de Tecnologia de Açúcares", Companhia Editorial Continental S.A., México, vol.III (1969).
04. SPENCER, E.F. e MEADE, P.G. "Sugar Cane Handbook: A Manual for Sugar Cane Manufactures and their Chemistry".
05. HEINEMANN, H. *Petroleum Refiner* 33, 161 (1954).
06. GOMES DA SILVA, J., SERRA, G.E., MOREIRA, J.R., GONÇALVES, J.C. e Goldemberg, J. *Science* 201, 903 (1978).
07. GOLDSTEIN, I.S. "The Conversion of Renewable Resources into Chemical Feedstocks", Conference on Renewable Resources: A Systematic Approach, Saltillo Coahnila, México (1979).
08. GOLDSTEIN, I.S. *Biotechnol. & Bioen. Symp.* 6, 293 (1976).
09. GOLDSTEIN, I.S. "Chemicals from Biomass: Present Status", Division of Petroleum Chemistry, Inc., ACS, San Francisco Meeting(1980).
10. HOLUM, J.R. "Introduction to Organic and Biological Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., N.Y., cap. 8 (1969).
11. GUTHRIE, R.D. e HONEYMAN, J. "An Introduction to the Chemistry of Carbohydrates", 3ª Ed., Oxford University Press, cap. 14 (1968).

12. MORRISON, R.T. e BOYD, R.N. "Química Orgânica", 3ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, cap. 30 (1967).
13. SARKANEN, K.V. e LUDWIG, C.H. "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1971).
14. WHISTLER, R.L. e SMART, C.L. "Polysaccharide Chemistry", Academic Press, Inc., N.Y., cap. 10 (1953).
15. SAUNDERS, K.J. "Organic Polymer Chemistry", Chapman and Hall Ltd., cap. 11 (1973).
16. GOLDSTEIN, I.S. "Chemicals from Wood: Outlook for the Future", 8th World Forestry Congress Jakarta, Indonesia (1978).
17. O'DWYER, M.H. *Biochem. J.* 20, 656 (1926).
18. PREECE, I.A. *Biochem. J.* 35, 659 (1941).
19. NELSON, W.A.G. e PERCIVAL, E.G.V. *J. Chem. Soc.*, 58 (1942).
20. NIEMANN, C., SCHOEFFEL, E., LINGK, K.P. *J. Biol. Chem.* 101, 337 (1933).
21. FREUDENBERG, K. *Adv. Chem. Ser.* 59, 1 (1966).
22. FREUDENBERG, K. *Science* 148, 595 (1965).
23. FREUDENBERG, K. *Pure Appl. Chem.* 5, 9 (1962).
24. READ, D.E., PURVES, C.B. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 120 (1952).
25. RICHTZENHAIN, H. *Ber. Deut. Chem. Ges.* 83, 488 (1950).
26. FREUDENBERG, K., CHEM, L.C., CARDINALE, G. *Chem. Ber.* 95, 2814 (1962).
27. ADLER, E., LUNDQUIST, K. e MIKSCHKE, G.E. *Adv. Chem. Ser.* 59, 22 (1966).

28. FABER, M.D., HUIBERS, D.I.A., RAKON, M.S. "Lignins as Renewable Feedstocks for the Production of Phenols and Polymers", Symposium on Alternative Feedstock: New Technologies for the Production of Chemical Feedstock from Unconventional Resources, Philadelphia (1980).
29. BJÖRKMAN, A. *Nature* 174, 1057 (1954).
30. HARLIN, J.M. *Adv. Chem. Ser.* 59, 65 (1966).
31. HOLMBERG, B. *Svensk Papperstidn.* 39(113), 117 (1936).
32. FILAR, L.J. e WINSTEIN, S. *Tetrahedron Lett.*, 9 (1960).
33. LINDGREN, B.O. *Acta Chem. Scand.* 17, 2199 (1963).
34. KRATZL, K. e SILBERNAGAL, H. *Monatsh. Chem.* 83, 1022 (1952).
35. MACGREGOR, W.S., EVANS, T.H. e HIBBERT, H. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 41 (1944).
36. SARKANEN, K. e SCHUECH, C. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4203 (1957).
37. WEST, E., MACINNES, A.S. e HIBBERT, H. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 1187 (1943).
38. FISCHER, H.E., KULKA, M. e HIBBERT, H. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 598 (1944).
39. GARDNER, J.A.F. *Can. J. Chem.* 32, 532 (1954).
40. GARDNER, J.A.F., HENDERSON, D.W. e MACLEAN, H. *Can. J. Chem.* 40, 1672 (1962).
41. BRAUNS, F.E. "The Chemistry of Lignins", Academic Press, N. Y., p. 440 (1952).
42. GIERER, J. e NORÉN, I. *Acta Chem. Scand.* 16, 1713 (1962).
43. LARSSON, S. e LINDBERG, B. *Acta Chem. Scand.* 16, 1757 (1962).

44. FREUDENBERG, K., CHEM, C.L. e CARDINALE, G. *Chem. Ber.* 95, 2814 (1962).
45. OSHIMA, M., KASHIMA, K. KUBO, T., TABATA, H. e WATANABE, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 2750 (1966).
46. GOHEEN, D.W. *Adv. Chem. Ser.* 59, 205 (1966).
47. OSHIMA, M., KASHIMA, K., TABATA, H., WATANABE, H. e KUBO, T. *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 2763 (1966).
48. ALLAN, G.C. e MATTILA, T. "Lignins Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Wiley Interscience, N.Y., p. 575 (1971).
49. PRAHACS, S., BARCLAY, H.G. e BHATIA, S.P. *Pul. Pap. Mag. Can.* 72(6), T199 (1971).
50. CHOU, T.-Ch. e CHANG, K.-T. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20, 161 (1981).
51. HEINEMANN, H. *Petroleum Refiner* 29, 111 (1950).
52. APPELL, H.R., WENDER, I. e MILLER, R.D. *Chem. and Ind. (London)* 47, 1703 (1969).
53. OELERT, H.-H. e SIEKMANN, R. *Fuel* 55, 39 (1976).
54. FISCHER, F., SCHRADER, H. *Brennstoff-Chem.* 2, 161, 257 (1921).
55. EL-SAIED, H. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 27, 443 (1977).
56. JONES, D., BALTISBERG, R.J., KLABUNDE, K.J., WOOLSEY, N. F. e STENBERG, V.I. *J. Org. Chem.* 43, 175 (1978).
57. STENBERG, V.I., WANG, J., BALTISBERGER, R.J., VAN BUREU, R., WOOLSEY, N.F., SCHILLER, J.E. e MILLER, D.J. *J. Org. Chem.* 43, 2991 (1978).

58. ROSS, D.S., BLESSING, J.E. *Fuel* 57, 149 (1978).
59. SASSON, Y. e BAR, R. *Tetrahedron Lett.* 22, 1709 (1981).
60. KLESMENT, I., NAPPA, L. *Fuel* 59, 117 (1980).
61. SCHUCHARDT, U.F., MATOS, F.A.P. e MIQUELINO, F.L.C., *Anais 1º Seminário de Catálise, Rio de Janeiro*, 8 (1981).
62. "Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle", Editado pelo Prof. Franz Fischer, Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin (1918-40).
63. FISCHER, F. e SCHRADER, H. "Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle", Verlag Gebr. Borntraeger, vol. 5, p. 484 (1922).
64. BERL, E. *Naturwissenschaften* 20, 652 (1932).
65. BERL, E. *Science* 99, 309 (1944).
66. LAUTSCH, W. *Brennstoff-Chem.* 23, 265 (1941).
67. LAUTSCH, W. e PIAZOLO, G. *Ber. Deut. Chem. Ges.* 76, 486 (1943).
68. HEINEMANN, H. *Petroleum Refiner* 33, 135 (1954).
69. APEEL, H.R. e WENDER, I. *Div. Fuel Chem. Preprints, Am. Chem. Soc.* 12(3), 220 (1968).
70. APPELL, H.R. WENDER, I. e MILLER, R.D. *Div. Fuel Chem. Preprints, Am. Chem. Soc.* 13(4), 34 (1969).
71. CAVALIER, J.-C. e CHORNET, E. *Fuel* 56, 57 (1977).
72. OELERT, H.-H. e EL-SAIED, H. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 28, 486 (1978).
73. WEISZ, P.B., HAAG, W.O. e RODEWALD, P.G. *Science* 206, 57 (1979).

74. LOUBINOUX, B., HEITZ, M., COUDERT, G. e GUILLAUMET, G.
Tetrahedron Lett. 21, 4991 (1980).
75. MOLTON, P.M. *Chem. Internat.* 4, 20 (1980).
76. GOLDMAN, Y., GARTI, N., SASSON, Y., GINZBURG, B.-Z. e
BLOCH, M.R. *Fuel* 59, 181 (1980).
77. TAKEMURA, Y., ITOH, H. e OUCHI, K. *Fuel* 60, 379 (1981).
78. BJÖRNBOM, P., GRANATH, L., KANNEL, A., KARLSSON, G.,
LINDSTRÖM, L. e P-BJÖRNBOM, E. *Fuel* 60, 7 (1981).
79. "Balanço Energético Nacional", Ministério de Minas e Energia,
Brasília (1979).
80. OELERT, H.-H., SIEKMANN, R. e ISLAM, K.U. *Erdöl u. Kohle*
26, 290 (1975).
81. FILGUEIRAS, G. *Energia* 2, 15 (1980).
82. COPERSUCAR, Comunicação pessoal (1980).
83. SCHARTZ, D.M., IV Simpósio International sobre Tecnologia
do Alcool Combustível, Guarujá-SP, vol. 1, p.25 (1980).
84. GRANT, R. *Pulp and Paper Internat.*, 44 (1976).
85. APPELL, H.R., IU, Y.C., FRIEDMAN, S., YAVORSKY, P.M. e
WENDER, I. *BuMines R.I.*, 7560 (1971).
86. SCHUCHARDT, U.F., PEREIRA MATOS, F.A., LEAL, C. e PEIXOTO,
E.M.A. *Química Nova* 3, 161 (1980).
87. RADMACHER, W. e HOVERATH, A. *Brennstoff-Chem.* 10, 41
(1960).
88. BACCAN, N., ANDRADE, J.C., GODINHO, O.E.S., BARONE, J.S.
"Química Analítica Quantitativa Elementar", Ed. Edgard
Blücher Ltda., São Paulo, p.6 (1979).

89. OELERT, H.-H. Comunicação pessoal (1981).
90. LE NOBLE, W.J. *J. Chem. Educ.* 44, 729 (1967).
91. OSHIMA, M., KASHIMA, K., TABATA, H., WATANABE, H. e KUBO, T. *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 2763 (1966).
92. ALLINGER, N.L., CAVA, M.P., JONGH, D.C., JOHNSON, C.R., LEBEL, N. e STEVENS, C. "Química Orgânica", Ed. Guanabara Dois S.A., 2ª Ed., Rio de Janeiro, p. 558 (1978).
93. ABRAHAM, R.J. e LOFTUS, P. "Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy: An Integrated Approach", Heyden & Son Ltd., Great Britain, p. 107 (1979).
94. STOTHERS, J.B. "Carbon-13 NMR Spectroscopy. Organic Chemistry, A Series of Monographs", vol. 24, Academic Press, N.Y. 2º capítulo (1972).
95. MCLAFFERTY, F.W. "Interpretation of Mass Spectra", 2ª Ed., W.A. Benjamin, Inc., London (1973).
96. WENDER, I., STEFFGEN, W. e YAVORSKY, P.M. "Recycling and Disposal of Solid Wastes", T.F.Yen, Ed. Ann Arbor Science Publishers, Inc. (1975).
97. LIMA, R.L. "Elementos Básicos de Engenharia Química", Ed. McGraw-Hill do Brasil Ltda., São Paulo (1974).
98. SCHUCHARDT, U.F. "Tese de Livre Docência", Campinas-SP (1982).
99. TEIXEIRA DA SILVA, F. e SCHUCHARDT, U.F. *Ciência e Cultura Supl.* 32, 385 (1980).
100. FISCHER, F. e SCHRADER, H. "Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle", Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin, vol.5, p. 332 (1922).

101. WILHEIM, D.J., KAM, A.Y. e STALLINGS, J.W., 1GT. Symposium on Energy from Biomass and Wastes V, Lake Buena Vista, Florida, p. 26-30 (1981).
102. GOMIDE, R. "Estequiometria Industrial", Ed. Universidade de São Paulo-SP, cap. II (1968).
103. SJÖSTRÖM, Eero "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", Academic Press, N.Y. (1981).
104. HOPKINSON, C.S. Jr. e DAY, J.W. *Science* 207, 302 (1980).
105. ARLINGTON, W. "Fuels and Energy from Renewable Resources", Ed. por D.A. TILLMANY, K.V. SARKANEN e L.L. ANDERSON, Academic Press, N.Y. (1977).
106. GOLDSTEIN, I.S. *Science* 189, 847 (1975).