



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DO POTENCIAL DO ÁCIDO 3,4,5-  
TRIMETOXIBENZÓICO COMO MATERIAL DE  
PARTIDA NA SÍNTESE DE PRODUTOS DE  
QUÍMICA FINA**

**Bruno Oliveira Freitas**

**Belo Horizonte - MG  
2014**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DO POTENCIAL DO ÁCIDO 3,4,5-  
TRIMETOXIBENZÓICO COMO MATERIAL DE  
PARTIDA NA SÍNTESE DE PRODUTOS DE  
QUÍMICA FINA**

**Bruno Oliveira Freitas**

Monografia apresentada ao Curso de  
Química Tecnológica do CEFET-MG como  
parte das exigências da disciplina Trabalho  
de Conclusão de Curso II (TCC II).

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Akemi  
Okuma

**Banca Examinadora:**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Akemi Okuma (orientadora)**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Maria de Resende Machado**

**Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia**

**Monografia aprovada em 18 de fevereiro de 2014**

**Belo Horizonte - MG  
2014**

# DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho de conclusão de curso aos meus pais que sempre se esforçaram para que eu pudesse realizar meus sonhos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Tomaz de Aquino Pinto Freitas e Nádía Freitas, pelo amor incondicional e compreensão. Por terem acreditado e respeitado minhas decisões e nunca deixado que as dificuldades acabassem com os meus sonhos.

Ao CEFET-MG por toda a minha formação.

A orientadora Adriana Akemi Okuma, pelos ensinamentos, pela confiança, dedicação e paciência.

Ao professor Fernando Carazza (*in memoriam*), pelo aprendizado e pela oportunidade.

A todos os integrantes do grupo de Carboquímica Vegetal (CARBOQUIM).

Aos colegas, por terem participado de uma etapa importante em minha vida e pelos momentos inesquecíveis vividos durante minha graduação.

A todos os familiares e amigos, agradeço o apoio, o afeto, o reconhecimento e a torcida por acreditarem na conclusão deste curso.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AMS – Associação Mineira de Silvicultura

atm – unidade de pressão atmosférica

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CGAR – Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (*HRGC, High Resolution Gas Chromatography*)

CGAR-DIC – Cromatografia Gasosa de Alta Resolução com detector de ionização de chama (*HRGC-FID, High Resolution Gas Chromatography – Flame Ionization Detector*)

CGAR-EM – Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (*HRGC-MS, High Resolution Gas Chromatography – Mass Spectrometer Detector*)

CTF – Catálise por transferência de fase

DBU – 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno

DMC – Carbonato de dimetila

DMF – 2,6-dimetoxifenol

h – hora (s)

min – minuto (s)

TMB – 1,2,3-trimetoxibenzeno

°C – grau (s) Celsius

## LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

	p.
Figura 1: Representação esquemática da parede celular vegetal.....	11
Figura 2: Representação esquemática da celulose.....	11
Figura 3: Álcoois precursores das unidades fenilpropanoides guaiacila (G), siringila (S) e <i>p</i> -hidroxifenila (H).....	12
Figura 4: Representação esquemática da lignina.....	12
Figura 5: Fornos de alvenaria do tipo “rabo quente” de superfície.....	14
Figura 6: Fornos mecanizados com recuperadores de fumaça.....	15
Figura 7: Esquema dos produtos obtidos a partir da carbonização da madeira.....	16
Figura 8: Cromatograma do alcatrão bruto.....	18
Figura 9: Principais constituintes do óleo pesado (fração D).....	19
Figura 10: Cromatogramas das frações do alcatrão vegetal.....	20
Figura 11: Reação química entre ácidos carboxílicos e bicarbonato de sódio.....	22
Figura 12: Esquema do processo de purificação do óleo pesado.....	22
Figura 13: Cromatograma do óleo pesado.....	23
Figura 14: Cromatograma da fase oleosa purificada.....	23
Figura 15: Reação de <i>O</i> -metilação do siringol e seus 4-alkil derivados.....	25
Figura 16: Reação de oxidação da fração siringila metilada para a obtenção do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico.....	27
Figura 17: Síntese convencional de 2-aryl-2-oxazolinas.....	28
Figura 18: Síntese verde de 2-aryl-2-oxazolinas.....	29
Figura 19: Síntese convencional de ésteres derivados do L-(-)-Borneol.....	29
Figura 20: Síntese verde de ésteres derivados do L-(-)-Borneol.....	29
Figura 21: Estruturas químicas dos compostos: trimetozina, trimetoxibenzaldeído e trimetoprima.....	30
Figura 22: Preparação de intermediários químicos a partir das frações siringila e guaiacila do alcatrão vegetal.....	31

Figura 23: Síntese de adamantanamidas a partir do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico ..... 31

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

	p.
Tabela 1: Setores industriais e razões de subprodutos gerados por produto obtido .....	8
Tabela 2: Porcentagem dos produtos e subprodutos do processo de carbonização da madeira .....	16
Tabela 3: Componentes fenólicos do licor pirolenhoso .....	18
Tabela 4: Frações e rendimentos médios na destilação de alcatrão vegetal.....	19
Tabela 5: Porcentagem dos compostos orgânicos nos destilados de Alcatrão Vegetal <i>E. citriodora</i> , das frações B, C e D por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR).....	21
Tabela 6: Diferentes condições experimentais e métodos para a metilação da fração siringila e seus respectivos rendimentos.....	25
Tabela 7: Diferentes condições experimentais e métodos para a oxidação da fração siringila metilada e seus respectivos rendimentos...	27
	p.
Quadro 1: Substâncias contendo anéis aromáticos 3,4,5-trimetoxilados.	32

## RESUMO

### ESTUDO DO POTENCIAL DO ÁCIDO 3,4,5-TRIMETOXIBENZÓICO COMO MATERIAL DE PARTIDA NA SÍNTESE DE PRODUTOS DE QUÍMICA FINA

FREITAS, B. O.; OKUMA, A. A.

A carbonização da madeira de *Eucalyptus sp.* promove a produção do carvão vegetal, e como subprodutos o licor pirolenhoso e gases não condensáveis. O alcatrão vegetal, obtido por decantação do licor pirolenhoso, mostra enorme potencial de aplicação em diversas áreas, como alimentícia e farmacêutica. A destilação do alcatrão bruto permite a separação de cinco frações, sendo a quarta fração, denominada "Óleo pesado", uma mistura rica em compostos siringílicos. A fração siringila foi utilizada como material de partida e foi submetida à purificação seguida por reação de *O*-metilação e oxidação, seguindo os princípios da Química Verde, na síntese do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico. O presente estudo faz um levantamento bibliográfico de produtos - intermediários químicos para as indústrias de química fina - a partir do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico. Considerando que esse composto pode ser convertido em seus derivados arilmetoxilados - precursores de inúmeras substâncias potencialmente bioativas - há necessidade do estudo de metodologias para a síntese destas, de modo a estabelecer condições adequadas e viáveis na indústria. O interesse na síntese de intermediários químicos para a indústria de química fina baseia-se na necessidade do setor produtivo de agregar receita ao ciclo produtivo, em função dos problemas decorrentes do processo de carbonização. Além disso, o desenvolvimento de processos químicos e/ou biotecnológicos para a transformação dos constituintes do alcatrão em produtos de alto valor agregado poderá viabilizar a criação e promover a implantação de uma indústria de química fina no Brasil, baseada em uma fonte renovável de biomassa.

**Palavras-chave:** ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico, alcatrão vegetal, química fina.

# SUMÁRIO

	p.
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. DESENVOLVIMENTO.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Situação Brasileira.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Química Verde e Desenvolvimento Sustentável .....</b>	<b>7</b>
<b>2.3 Composição Química da Madeira.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4 Carbonização da Madeira .....</b>	<b>13</b>
<b>2.5 Alcatrão Vegetal .....</b>	<b>17</b>
<b>2.6 Obtenção do ácido 3,4,5-Trimetoxibenzóico .....</b>	<b>21</b>
2.6.1 Purificação da fração Siringila.....	21
2.6.2 Reação de O-metilação.....	23
2.6.3 Reação de oxidação .....	26
<b>2.7 Potencial como insumo para Indústria de Química Fina.....</b>	<b>27</b>
<b>3. CONCLUSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>36</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Historicamente, as biomassas renováveis e o carvão eram as matérias-primas utilizadas pelo homem até meados do século passado, quando então as matrizes energéticas mundiais passaram a ser predominantemente o petróleo e o gás natural.

No final do século XX, devido às várias crises do petróleo já vivenciadas pela humanidade em função de guerras e escassez e, considerando ser este um material fóssil, eis que surge novamente o interesse pelas biomassas renováveis como fonte de energia.

A busca por fontes renováveis alternativas à petroquímica é hoje um sério problema que não só o Brasil, mas todo o planeta tenta superar. Entretanto, para que essa indústria emergente se desenvolva com eficiência e dê continuidade, é necessário o investimento em competência tecnológica, isto é, em inovação, no desenvolvimento de produtos e processos e na produção biotecnológica e industrial.

A siderurgia a carvão vegetal tem procurado soluções para os problemas decorrentes da carbonização da madeira, busca esta que perdura por mais de um século. A ausência de óxidos de enxofre nos gases emanados dos altos-fornos a carvão vegetal já é fato conhecido nos dias de hoje devido à simples ausência deste elemento em sua matriz. Em contraste com a siderurgia a coque, que gera consideráveis teores destes poluentes, a "Siderurgia Tropical" já entra em cena com esta vantagem natural.

Há inúmeros investimentos na geração de energia limpa mediante aproveitamento da biomassa, porém, o uso da biomassa na busca do aproveitamento de seus constituintes para a obtenção de produtos de alto valor agregado – "química fina" – é outra vertente ainda pouco investigada deste mesmo processo. O complexo industrial da química fina compreende intermediários de síntese (moléculas que atendem especificações técnicas), intermediários de uso (princípios ativos, medicamentos, defensivos agrícolas) e especialidades finais da química fina (produtos colocados no mercado consumidor).

Neste contexto, as florestas cultivadas se destacam como alternativa renovável. Na mesma época que ressurgiu o interesse pelas biomassas renováveis como fonte de energia em substituição ao petróleo, o setor florestal percebeu o que era óbvio: agregar valor ao produto. “Este desafio foi lançado ao setor florestal mais intensamente em meados dos anos 80. Isto porque nas mãos desta indústria está grande parte do patrimônio florestal do Brasil. Desde então, a floresta deixou de ser simples fonte de matéria-prima para ganhar lugar na lista de negócios rentáveis das empresas do setor”.

Como o aproveitamento do alcatrão vegetal tem sido pouco explorado, apesar do potencial de recuperação por tonelada de energético (cerca de 300 kg de alcatrão por tonelada de carvão produzido), a produção e agregação de receita com sua comercialização ainda são insignificantes.

Neste contexto, o alcatrão vegetal se enquadra como mais uma alternativa renovável em nosso país, junto ao etanol e biodiesel, na substituição dos derivados do petróleo. Muito embora se conheça um grande número de produtos de valor agregado, principalmente aqueles derivados do siringol e do guaiacol – componentes majoritários do alcatrão de *Eucalyptus* - a conversão destes em compostos arilmetoxilados de interesse em química fina envolve reações químicas que requerem estudos de adequação para a produção industrial. Em função do conhecimento das suas inúmeras potencialidades químicas, novos produtos devem surgir nos próximos anos, especialmente nas áreas de alimentos e de princípios ativos para medicamentos.

Portanto, o estímulo às potencialidades positivas, por meio do plantio de florestas e da agregação de valor ao atual ciclo de produção e uso, é a melhor forma de construir um futuro que elimine os fatos negativos da realidade atual. Avaliando o uso do alcatrão vegetal como importante insumo químico, este trabalho tem como objetivo o estudo do potencial do ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico, obtido a partir de compostos fenólicos contidos na fração siringila derivada do alcatrão vegetal, para produção de compostos químicos de interesse nos setores químico e farmacêutico,

viabilizando a utilização de carvão vegetal em siderurgias e contribuindo para a transformação do ciclo de produção do carvão vegetal.

## **2. DESENVOLVIMENTO**

### **2.1 Situação Brasileira**

A madeira tem despertado grande interesse nos pesquisadores devido à sua complexidade estrutural e as suas diversas aplicações (KLOCK *et al.*, 2005). No Brasil, a madeira tem um papel importante como fonte de energia renovável, principalmente devido a sua conversão em carvão vegetal.

O carvão vegetal é destinado ao atendimento de diversos segmentos da indústria (siderurgia, metalurgia, cimento, etc.) bem como para utilização residencial, entretanto, tem-se sua principal utilização na indústria siderúrgica (BRITO, 1990a). A biomassa representa, no Brasil, 9,1 % do total da oferta interna de energia, mesmo com a industrialização e a introdução de combustíveis fósseis (BEN, 2013).

Por ter domínio de uma das maiores áreas florestais do mundo e não possuir carvão mineral de qualidade, o nosso país é, atualmente, o único que adota a biomassa na siderurgia de forma expressiva (CAMPOS, 2009). Na Europa, o fator climático é um dos entraves, pelo rendimento das florestas temperadas e frias do Hemisfério Norte serem entre 20 ou 30 vezes inferior às florestas tropicais, abandonando definitivamente, desde o século XX, a siderurgia a carvão vegetal, substituída pela siderurgia a carvão mineral (REZENDE, 2002).

A siderurgia, contudo, conta com aspectos negativos, que remetem a impactos socioambientais. Apesar da importância da biomassa florestal para a economia e seu destaque na matriz energética do país, a produção de carvão vegetal se apresenta de modo controverso para a sociedade (CAMPOS, 2009). O principal problema está ligado à oferta de matéria-prima para a produção de carvão vegetal (BRITO, 1990a). A produção deste insumo, provém, predominantemente, da exploração de florestas nativas (UHLIG *et al.*, 2008). A realidade atual se reflete em pontos negativos como as denúncias de indução ao desmatamento e de convivência com o trabalho escravo e infantil (CAMPOS, 2009).

Devido às dificuldades ambientais impostas a exploração de florestas nativas, os consumidores foram incentivados ao plantio de espécies exóticas (VALENTE, 2009), por isso, no Brasil, o reflorestamento envolve principalmente plantas do gênero *Eucalyptus*, por ser uma das melhores opções para a produção de carvão vegetal, devido às características da madeira e à produtividade (SANTOS, 2007).

Apesar das políticas de incentivos fiscais ao reflorestamento no país, em 2006, 49,0% da produção de carvão vegetal ainda eram originários de florestas nativas (UHLIG *et al.*, 2008).

A Associação Mineira de Silvicultura (AMS) noticiou, a partir do início de 2008, o investimento de 1,5 bilhão por ano para a plantação de 200 mil hectares de florestas por ano, em um programa de reflorestamento, que visa adquirir a autossuficiência do estado de Minas Gerais à demanda das indústrias siderúrgicas (SANTOS, 2007).

O carvão vegetal e o coque, na siderurgia, são utilizados como agentes termorreduzores nos altos-fornos na fabricação de ferro-ligas, ferro-gusa e aço. Em 2005, o coque era o combustível mais utilizado e responsável por 66,3% da produção de ferro-gusa no Brasil (UHLIG *et al.*, 2008).

A produção de coque (produto da destilação de carvão mineral), se concentra na região sul, entretanto, as reservas desse combustível fóssil são pouco expressivas e de baixa qualidade, o que estabelece uma dependência internacional para manter o setor siderúrgico (SINDIFER, 2009). Além disso, por ser um recurso natural não-renovável, emite 1,8 toneladas de dióxido de carbono por tonelada de ferro-gusa produzido, estabelecendo um saldo negativo de emissão de CO<sub>2</sub>, contribuindo para o efeito estufa (REZENDE, 2004).

O carvão vegetal, no entanto, além de ser um recurso renovável, não possui enxofre/fósforo em sua composição, melhorando assim a sua qualidade e agregando valor ao produto final, e favorecendo a geração de empregos no campo (SINDIFER, 2009; ABRAF, 2011). O carvão vegetal, quando proveniente de florestas plantadas, é vantajoso para o setor siderúrgico, por contribuir para a redução de gases causadores do efeito

estufa (REZENDE, 2004) e por possuir um balanço positivo de emissão de CO<sub>2</sub> (SINDIFER, 2009). Neste caso, o carvão vegetal apresenta-se como uma fonte limpa e renovável (SINDIFER, 2009).

Apesar das vantagens do uso de carvão vegetal como fonte de energia, em 2006, o coque era o insumo mais utilizado nas siderúrgicas e com preço de 19,0% e 29,7% mais baixos que o carvão vegetal de origem nativa produzido legalmente e plantada, respectivamente (UHLIG *et al.*, 2008). Para torná-lo competitivo, uma das poucas soluções é o aproveitamento econômico dos coprodutos da carbonização da madeira (OKUMA, 2004), que também diminui a emissão de poluentes (REZENDE, 2002).

O carvão vegetal é produzido pela carbonização da madeira em fornos de alvenaria e argila, pouco mecanizados e dependentes de trabalho humano (UHLIG *et al.*, 2008; BRITO, 1990b). Este processo apresenta rendimentos muito baixos, cerca de 30% de sua massa resulta num resíduo sólido carbonoso (carvão) e 70% são transformados em fumaça e liberados na atmosfera (WENZL, 1970).

Assim, algumas empresas desenvolveram tecnologia de recuperação dos gases emitidos pela carbonização da madeira em fornos de alvenaria, para obter produtos como o alcatrão. Para viabilizar este tipo de aplicação seria necessário desenvolver sistemas de carbonização mais eficientes e produtivos. A modernização é o grande desafio. E para tal são necessários investimentos em fornos mecanizados e equipamentos (ACESITA, 1991).

A busca por tecnologias mais limpas e efetivas e o aproveitamento dos subprodutos oriundos do processo de carbonização, destacam a evolução dos fornos artesanais tradicionais para os fornos industriais que despontam como mais eficientes e eficazes (COLOMBO *et al.*, 2006).

Segundo Carazza (2008), o aproveitamento dos produtos formados durante a carbonização da madeira trará inúmeras vantagens para o setor industrial, como a introdução de recursos financeiros que visem a modernização das técnicas de produção de carvão; redução da emissão de compostos orgânicos voláteis, minimizando assim, os níveis de poluição ambiental; possibilidade de isolamento de substâncias de interesse

comercial e o desenvolvimento de aplicações para produtos químicos destinados à indústria de química fina, polímeros, entre outras.

## **2.2 Química Verde e Desenvolvimento Sustentável**

A questão ecológica ou uma maior preocupação com o meio ambiente surgiu no final da década de 1960 e tomou forte impulso nos anos 70, se tornando um assunto de grande relevância e enorme repercussão na sociedade (TORRES, 1996).

A Química tem uma grande participação nos dias atuais com os inúmeros produtos fundamentais à humanidade. Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem-se como regra que a Química deve manter e melhorar a qualidade de vida. O grande desafio é a continuidade do desenvolvimento, diminuindo e/ou eliminando os danos causados ao meio ambiente (PRADO, 2003).

Uma nova conduta química para o aprimoramento dos processos deve ser elaborada, com o objetivo fundamental da geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos, bem como da menor produção de gases indesejáveis ao ambiente (CLARK, 1999; TUNDO *et al.*, 2000). Este novo caminho a ser delineado pela Química é denominado como química sustentável ou química verde: "A criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias tóxicas" (TUNDO *et al.*, 2000).

Esta ideia, ética e politicamente poderosa, representa a suposição de que processos químicos que geram problemas ambientais possam ser substituídos por alternativas menos poluentes ou não poluentes. Os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias:

- i. O uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
- ii. Aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;

- iii. Evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas (ANASTAS e WARNER, 1998).

O primeiro desafio é a conscientização para o desenvolvimento de tecnologias limpas no lugar das atuais. As iniciativas da química verde englobam todas as áreas da ciência, sempre considerando os princípios fundamentais de sustentabilidade (POLIAKOFF *et al.*, 2002; CLARK, 1999).

A síntese de complicadas moléculas biologicamente ativas na indústria farmacêutica e agroquímica, geralmente, envolve diversas etapas com rendimentos totais baixos a cerca de 10 % (LESTER, 1996) (embora um rendimento final de 10 % possa ser considerado muito alto dependendo do número de etapas e da complexidade estrutural do produto formado). É claro que há grande geração de rejeitos e subprodutos nestas sínteses. Uma questão importante para avaliar a poluição ambiental gerada por um processo é a razão da quantidade em Kg de subprodutos (orgânicos e inorgânicos) por Kg de produto (LESTER, 1996; SHELDON, 1992). A Tabela 1 mostra setores da indústria química e a quantidade de subprodutos por produto gerado, segundo avaliação de Sheldon (1992; 1997).

**Tabela 1 – Setores industriais e razões de subprodutos gerados por produto obtido.**

Setor Industrial	Tonelada de produto	Razão Kg de Subproduto / Kg de produto
Refinamento do Petróleo	$10^6 - 10^8$	~ 0,1
Indústria Química de Base ("Bulk Chemicals")	$10^4 - 10^6$	< 1-5
Química Fina	$10^2 - 10^4$	5-50
Farmacêutica	$10^1 - 10^3$	25-100 +

Fonte: SHELDON (1992); SHELDON (1997).

Neste contexto, os 12 Princípios da Química Verde, introduzidos por Anastas e Warner (1998) tem servido para a consciencialização dos químicos sobre variados aspectos da Química que requerem revisão com vista a reduzir os impactos negativos a saúde humana e ecológica. Em síntese orgânica, um processo sintético eficiente deve, em linhas gerais, seguir os 12 Princípios de Química Verde:

1. *Prevenção*: é melhor prevenir a formação de subprodutos do que tratá-los posteriormente;

2. *Economia de átomos*: os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos finais desejados;
3. *Sínteses com compostos de menor toxicidade*: sempre que possível deve-se substituir compostos de alta toxicidade por compostos de menor toxicidade, reagentes alternativos e renováveis, nas reações químicas;
4. *Desenvolvimento de compostos seguros*: os produtos químicos deverão ser desenvolvidos para possuírem a função desejada, apresentando a menor toxicidade possível;
5. *Diminuição de solventes e auxiliares*: a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deverá ser evitado quando possível, ou usadas inócuas no processo;
6. *Eficiência energética*: os métodos sintéticos deverão ser conduzidos sempre que possível sob pressão atmosférica e à temperatura ambiente, para diminuir a energia gasta durante um processo químico que representa um impacto econômico e ambiental;
7. *Uso de substâncias recicladas*: os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser reutilizados sempre que possível;
8. *Redução de derivativos*: a derivatização (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deverá ser minimizada ou evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis;
9. *Catálise*: a aplicação de catalisadores para aumentar a velocidade e o rendimento dos processos químicos;
10. *Desenvolvimento de compostos para degradação*: produtos químicos deverão ser desenvolvidos para a degradação inócua de produtos tóxicos, para não persistirem no ambiente;
11. *Análise em tempo real para a prevenção da poluição*: as metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitirem o monitoramento do processo em tempo real, para controlar a formação de compostos tóxicos;

12. *Química segura para a prevenção de acidentes*: as substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em potencial, tais como explosões e incêndios (LENARDÃO *et al.*, 2003).

Então, uma síntese orgânica ideal não deve apenas possuir um bom rendimento e pureza do produto, mas é necessário levar em conta estes outros fatores, sendo que a questão ambiental e de reaproveitamento de rejeitos influencia tremendamente na eficiência do processo (LESTER, 1996).

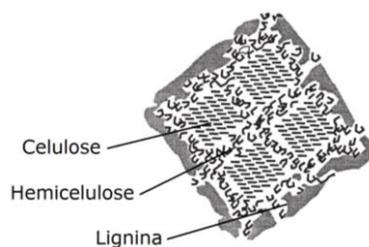
Segundo Torresi *et al.* (2008), a disponibilidade de novos processos biotecnológicos permite transformar as biomassas em moléculas úteis, da mesma forma que a química orgânica fez com o petróleo no século passado. Portanto, é possível antecipar que neste século observaremos o crescimento das indústrias químicas baseadas em biomassas, paralelamente ao declínio da indústria petroquímica, com significativas vantagens ambientais. Para este fim será necessário desenvolver tecnologias capazes de transformar as biomassas renováveis em insumos da indústria química de intermediários.

Nestes últimos anos, novas reações e materiais foram criados visando a produção de novos intermediários passíveis de uso pelo setor químico industrial, com a perspectiva de serem economicamente viáveis, em substituição àqueles derivados das fontes petroquímicas. Neste cenário é que as biomassas de fontes renováveis aparecem como alternativas economicamente atrativas e aquelas ricas em carboidratos são as mais adequadas para suprirem as indústrias químicas com insumos básicos e, também, gerarem materiais energéticos. Os recursos renováveis devem ter como questões centrais indissociáveis a sustentabilidade e a política de valorização integral da produção (TORRESI *et al.*, 2008).

### **2.3 Composição Química da Madeira**

A madeira, dentre os materiais de origem biológica, é sem dúvida o recurso natural mais conhecido e utilizado (KLOCK *et al.*, 2005). A biomassa possui uma composição química heterogênea constituída principalmente de

compostos orgânicos como a celulose, hemicelulose e lignina, que são os componentes macromoleculares constituintes da parede celular, conforme mostra a Figura 1 (ROWELL, 2005).

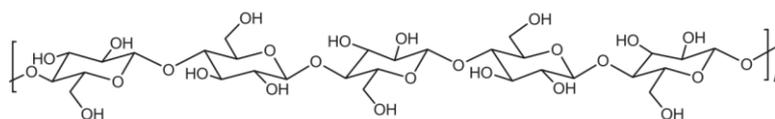


**Figura 1 – Representação esquemática da parede celular vegetal.**

Fonte: RAMOS (2003) modificado.

A degradação térmica desses polímeros compõe os produtos encontrados nas frações gasosas, líquidas e sólidas na produção de carvão vegetal, sendo, portanto, imprescindível para a compreensão do processo pirolítico, o conhecimento dos constituintes majoritários da biomassa e das suas propriedades intrínsecas, uma vez que a biomassa vegetal varia quanto ao teor dos constituintes que a compõe (LÉDÉ, 1999).

O componente majoritário da parede celular é a celulose, um polímero constituído por cadeias de polissacarídeos, contendo unicamente moléculas de glicose e unidas entre si por meio de ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1,4), de acordo com a Figura 2.



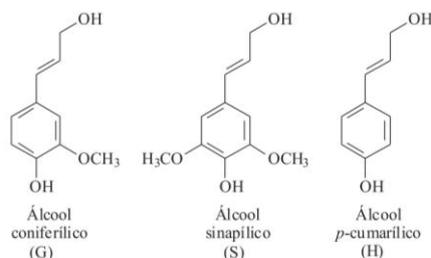
**Figura 2 – Representação esquemática da celulose.**

Fonte: SANTOS *et al.* (2012).

A hemicelulose é um termo utilizado para as cadeias de heteropolissacarídeos que estão associados a celulose. Os principais constituintes são: pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (FENGEL *et al.*, 1989).

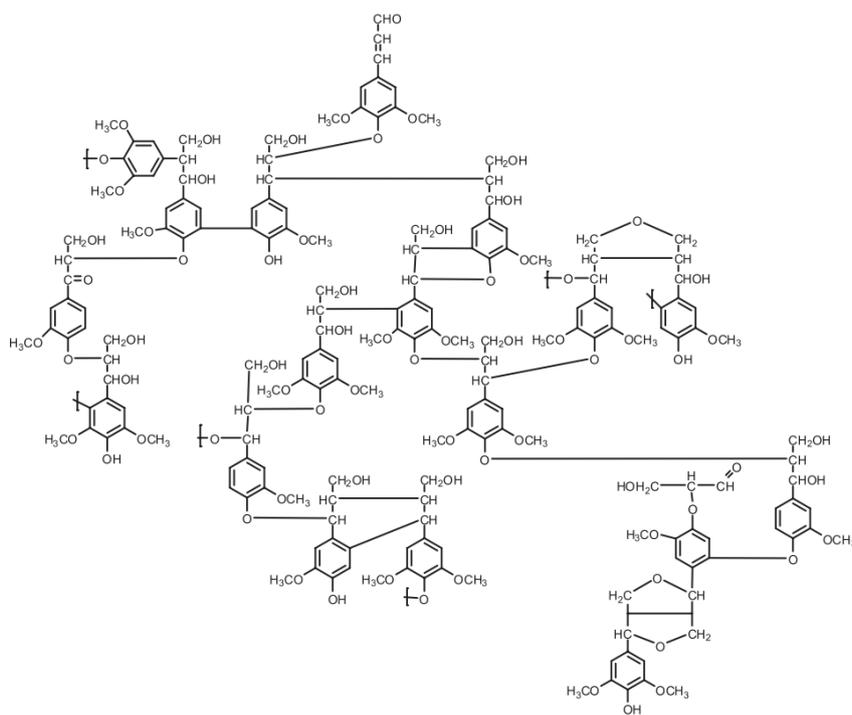
A lignina, por sua vez, é uma macromolécula, cuja estrutura é mostrada na Figura 4 (p. 12), constituída por três alcoóis precursores: coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico. Esses compostos também podem ser denominados

como fenilpropanoides. Entretanto, a diferenciação e classificação desses compostos é feita de acordo com o grau de metoxilação do anel aromático. Com isso, são denominados como fenilpropanoides *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), de acordo com a Figura 3 (FENGEL e WENEGER, 1989; BARBOSA *et al.*, 2008).



**Figura 3 – Alcoóis precursores das unidades fenilpropanoides guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H).**

Fonte: RODRIGUES *et al.* (1999).



**Figura 4 – Representação esquemática da lignina.**

Fonte: SANTOS *et al.* (2012).

A proporção entre os componentes da parede celular varia de acordo com a espécie vegetal da madeira: coníferas ou folhosas. Em geral, o teor de celulose apresenta-se na ordem de 40 a 45%; a hemicelulose de 20 a 30%; e a lignina cerca de 18 a 25% e de 25 a 35% em folhosas e coníferas, respectivamente (SEVERO *et al.*, 2006).

## 2.4 Carbonização da Madeira

Os métodos de conversão termoquímica da biomassa dependem diretamente do tempo e da temperatura. Esses processos podem conduzir a um conjunto de produtos, sólidos, líquidos e/ou gasosos, em função das diferentes condições aplicadas, dos equipamentos utilizados e da presença ou não de oxigênio (BRIDGWATER 1991).

A composição da biomassa apresenta um papel importante, pois cada um dos principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina) da madeira participa, de maneira diferente, do processo de conversão térmica, gerando diferentes produtos, devido à natureza de sua composição química (BRIDGWATER, 1991; BRIDGWATER, 1996).

Existem basicamente quatro métodos de conversão termoquímica, sendo eles: a liquefação, a gaseificação, a combustão e a pirólise (lenta e rápida) (ROCHA, 2004). A pirólise lenta também é conhecida como carbonização, e é o mais antigo processo de pirólise da biomassa, conhecido há pelo menos 10.000 anos (JUVILLAR, 1980; BENIDES *et al.*, 2009).

A carbonização é o processo no qual a madeira é aquecida (400-450°C) em ambiente fechado com quantidade controlada de ar, produzindo o carvão vegetal como resíduo sólido do processo e liberando vapor de água, líquidos orgânicos e gases não condensáveis.

Os componentes da madeira participam do processo de carbonização sofrendo degradação térmica. A partir disso, ocorre uma concentração e redução da biomassa a carbono, gerando um sólido denominado carvão vegetal, e uma série de transformações físicas e químicas, dando origem a uma variedade de substâncias voláteis, que foram oxidadas e hidrolisadas dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários podem combinar-se entre si para dar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, entre outros (BRIDGWATER, 1996; BRIDGWATER, 1995). Uma parte dessa fração gasosa pode ser condensada, levando a obtenção de um líquido chamado de extrato pirolenhoso e o restante são gases não-condensáveis, como

monóxido de carbono, metano e hidrogênio (SANTIAGO e ANDRADE, 2005; PASA, 1994).

No Brasil, destacam-se os fornos de alvenaria, comumente chamados de fornos meia laranja ou rabo quente, os quais são amplamente difundidos na produção de carvão vegetal. Geralmente estes fornos são construídos de tijolos comuns rejuntados com barro, o corpo possui um formato cilíndrico e o topo um formato de abóboda (Figura 5). Nesse tipo de forno não é possível obter um controle rigoroso dos parâmetros de operação. A energia necessária para o processo é obtida mediante queima parcial da madeira e o aquecimento se realiza internamente. Geralmente esse tipo de forno não recupera os voláteis, os quais são emitidos na atmosfera (JUVILLAR, 1980; ROSILLO-CALLE, 1996).



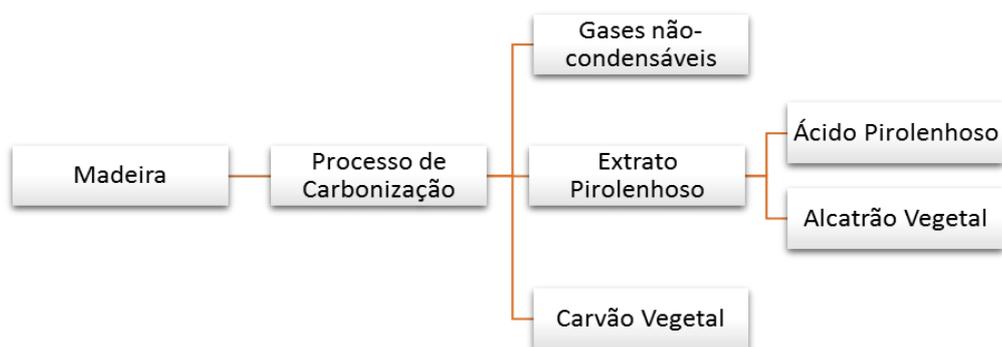
**Figura 5 – Fornos de alvenaria do tipo “rabo quente” de superfície.**

Como visto anteriormente, durante o processo de carbonização da madeira, o carvão é apenas uma fração dos produtos que podem ser obtidos. Caso sejam utilizados sistemas apropriados para a coleta, também podem ser aproveitados os condensados pirolenhosos e os gases não condensáveis. A prática mais completa e eficiente, quando além do carvão vegetal (resíduo) são aproveitados os condensados e os gases não condensáveis da madeira, denomina-se “destilação seca”, que pode ser implantada a partir da utilização de fornos especiais com recuperadores de fumaça (BENIDES *et al.*, 2009). Entretanto, em algumas indústrias siderúrgicas (ACESITA e MANNESMANN) já são utilizados fornos que possuem recuperadores de voláteis condensáveis, como é ilustrado na Figura 6 (p. 15).



**Figura 6 – Fornos mecanizados com recuperadores de fumaça.**

O produto da recuperação dos voláteis condensáveis, extrato pirolenhoso, pode ser separado em duas fases, que ao decantar-se fornecem o ácido pirolenhoso e o alcatrão (Figura 7) (PASA, 1994). O ácido pirolenhoso é constituído principalmente por água, havendo também compostos orgânicos como ácido acético, acetona e metanol (SANTIAGO e ANDRADE, 2005). O alcatrão ou fração oleosa do condensado, é uma mistura constituída principalmente de compostos fenólicos e carbonílicos (WENZL, 1970). Os compostos fenólicos e/ou metoxifenólicos constituintes do alcatrão são formados mediante quebra das unidades fenilpropanóides durante a decomposição térmica da lignina (DEMIRBAS, 2000). As duas fases, ácido pirolenhoso e alcatrão representam, respectivamente, 35,5 e 6.5 % da massa inicial, como mostra a Tabela 2 (PIMENTA, 2002).



**Figura 7 – Esquema dos produtos obtidos a partir da carbonização da madeira.**

**Tabela 2 – Porcentagem dos produtos e subprodutos do processo de carbonização da madeira.**

Produtos da Carbonização	% Base Seca
<b>Carvão</b>	33,0
<b>Ácido Pirolenhoso</b>	35,5
(Ácido acético)	(5,0)
(Metanol)	(2,0)
(Alcatrão Solúvel)	(5,0)
(Água e outros)	(23,5)
<b>Alcatrão Insolúvel</b>	6,5
<b>Gases não condensáveis</b>	25,0
<b>TOTAL</b>	100,0

Fonte: PIMENTA (2002).

De acordo com pesquisas desenvolvidas pelo projeto INFOTEC/PRÓ-CARVÃO (2000), quando diluído em água e/ou urina bovina, o líquido pirolenhoso encontra uma vasta aplicação no campo das culturas orgânica e convencional.

O alcatrão insolúvel, por sua vez, em virtude da sua composição, constituída basicamente por compostos fenólicos, creosoto e piche, pode ser utilizado como combustível, preservativo de madeira, na fabricação de aromatizantes e conservantes de alimentos ou, ainda, como uma importante matéria-prima nas indústrias química e farmacêutica (INFOTEC/PRÓ-CARVÃO, 2000; COULTATE, 2009).

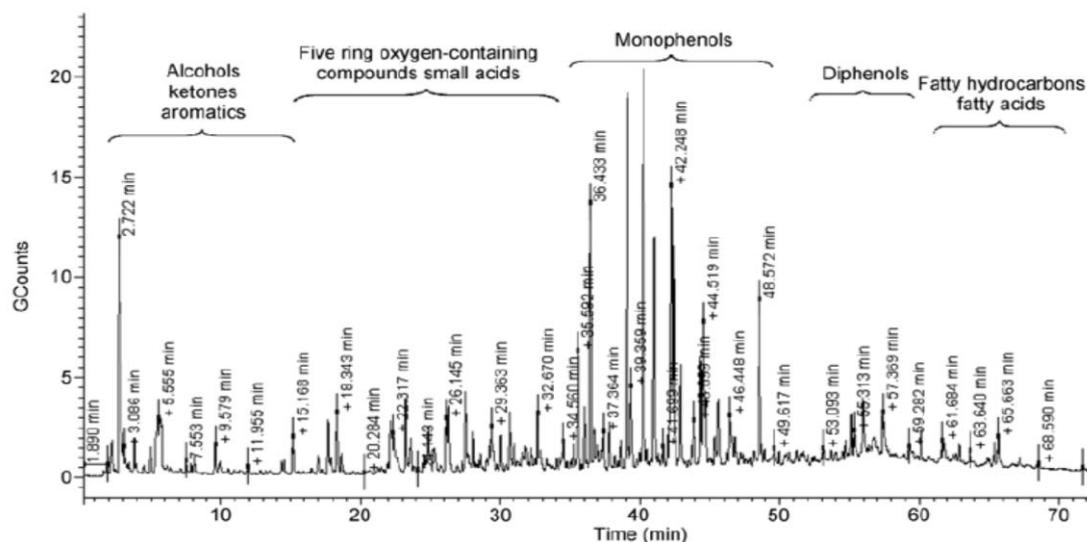
## 2.5 Alcatrão Vegetal

O alcatrão vegetal (fração insolúvel) é uma mistura de cor negra, oleosa e possui odor penetrante de fumaça (MASUDA, 1983). No estado bruto, não possui outra aplicação industrial a não ser como insumo energético (ACESITA, 1991).

Algumas empresas já introduziram tecnologias para a recuperação dos gases emitidos pela carbonização para obter o alcatrão e utilizá-lo na geração de energia, em substituição ao óleo diesel (BRITO, 1990a; ACESITA, 1991). Porém, a presença elevada de compostos oxigenados limita seu poder calorífico, reduzindo, portanto, a sua competitividade frente ao óleo combustível (ACESITA, 1991).

Atualmente, os óleos encontrados no alcatrão têm sido principalmente utilizados pela indústria alimentícia. Verifica-se que muitos deles ocorrem naturalmente em produtos de origem vegetal e podem ser utilizados como aditivos (flavorizantes) (CARAZZA e OKUMA, 2000).

Em contrapartida, o alcatrão bruto possui uma composição química extremamente variável, constituída principalmente de compostos carbonílicos e fenólicos, como pode ser analisado no cromatograma da Figura 8 (p. 18). Os derivados fenólicos, por sua vez, podem representar até 50 % do alcatrão bruto, e seus principais constituintes e suas respectivas porcentagens são listados na Tabela 3 (p. 18) (STUCKENBRUCK, 1990). Em virtude disso, vem sendo considerado como um insumo químico de interesse industrial, devido ao seu potencial como material de partida na obtenção de produtos químicos e farmacêuticos (OKUMA, 2004).



**Figura 8 –Cromatograma do alcatrão bruto.**

Fonte: WANG *et al.* (2011).

**Tabela 3 – Componentes fenólicos do licor pirolenhoso.**

Componentes Fenólicos	Extrato Pirolenhoso	Alcatrão Vegetal
Fenol	0,2%	6,0%
Guaiacol	0,1%	6,0%
2,6-Xilenol	-	1,0%
Cresol	0,1%	1,0%
<i>o</i> -Cresol	1,1%	6,0%
<i>p, m</i> -Cresol	-	7,0%
4-Etil-guaiacol	0,2%	1,0%
4-Propil-guaiacol	-	0,1%
3,5-Xilenol	-	5,0%
Siringol	1,0%	35,0%
4-Metil-siringol	1,1%	11,0%
4-Etil-siringol	0,6%	5,0%
4-Propil-siringol	-	-
4-Alil-siringol	0,2%	-
Água	80%	16~20%

Fonte: BIOCARBO (1999).

Para a recuperação de produtos químicos a partir do alcatrão, realiza-se, como etapa inicial, o seu fracionamento térmico. Na destilação fracionada, são separadas cinco frações: a) fração aquosa (até 105 °C), b) óleo leve (105-180 °C), c) óleo médio (180-240 °C), d) óleo pesado (acima de 240 °C), e) resíduo (piche). As frações foram obtidas com base na temperatura de vapor dos destilados e os rendimentos médios em cada fração estão

apresentados na Tabela 4 (STUCKENBRUCK, 1990; OKUMA, 2004; BENITES *et al.*, 2009).

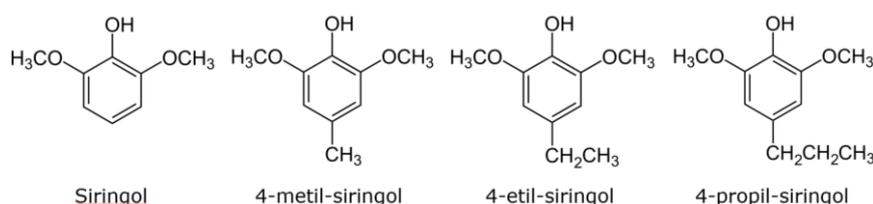
**Tabela 4 – Frações e rendimentos médios na destilação de alcatrão vegetal.**

Descrição	% do alcatrão bruto
Fração A: até 105 °C (fração aquosa)	10,4
Fração B: 105-180 °C (óleo leve)	10,6
Fração C: 180-240 °C (óleo médio)	20,9
Fração D: acima de 240 °C (óleo pesado)	4,6
Resíduo (piche vegetal)	44,0
Perdas (calculadas por diferença)	9,5
<b>Total</b>	<b>100,0</b>

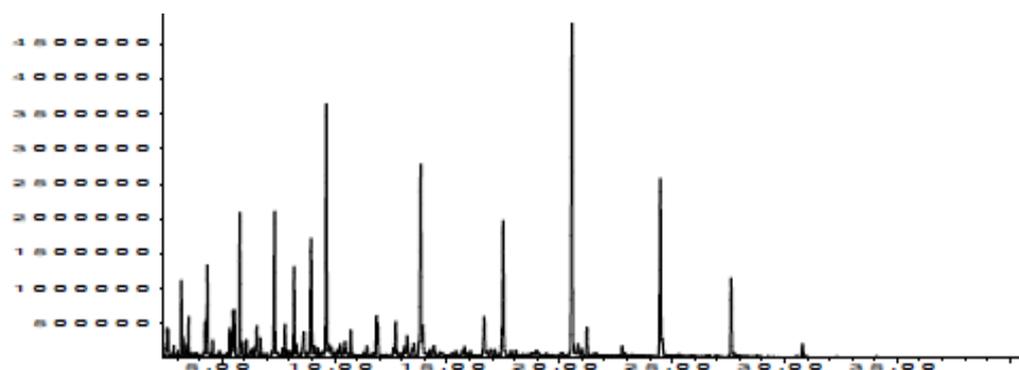
Fonte: OKUMA (2004) modificado.

As frações oleosas (105-270 °C) foram submetidas à análise por CGAR-DIC e CGAR-EM, com o objetivo de identificar os principais constituintes em cada fração. De acordo com os cromatogramas, pode-se observar que as frações oleosas de alcatrão são fundamentalmente uma mistura de compostos fenólicos, onde predominam os derivados de 2-metoxifenóis e 2,6-dimetoxifenóis apresentados na Figura 10 (p. 20) (OKUMA, 2004), compostos químicos provenientes da degradação e/ou fragmentação da lignina (DEMIRBAS, 2000).

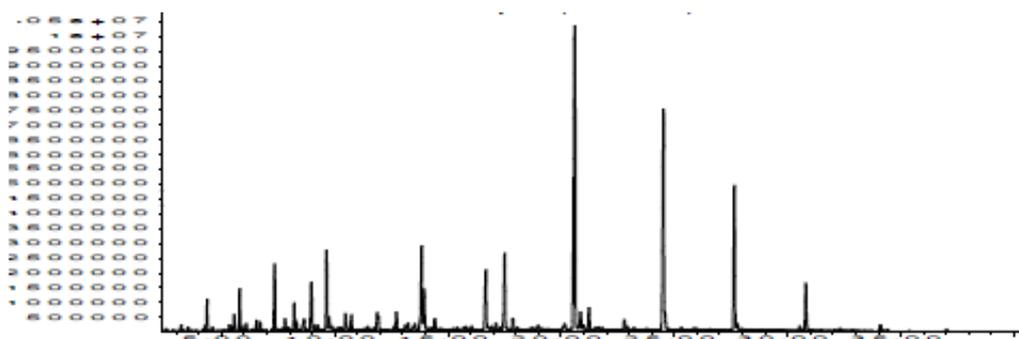
A fração destilada acima de 240 °C (óleo pesado), de acordo com o cromatograma e a Tabela 5, é constituída predominantemente por siringóis (OKUMA, 2004). Segundo Stuckenbruck *et al.* (1989), estes constituintes se distribuem da seguinte maneira: 20,26% de 2,6-dimetoxifenol (siringol), 20,16% de 4-metil-2,6-dimetoxifenol (4-metil-siringol), 12,93% de 4-etil-2,6-dimetoxifenol (4-etil-siringol) e 9,78% de 4-propil-2,6-dimetoxifenol (4-propil-2,6-siringol) (Figura 9).



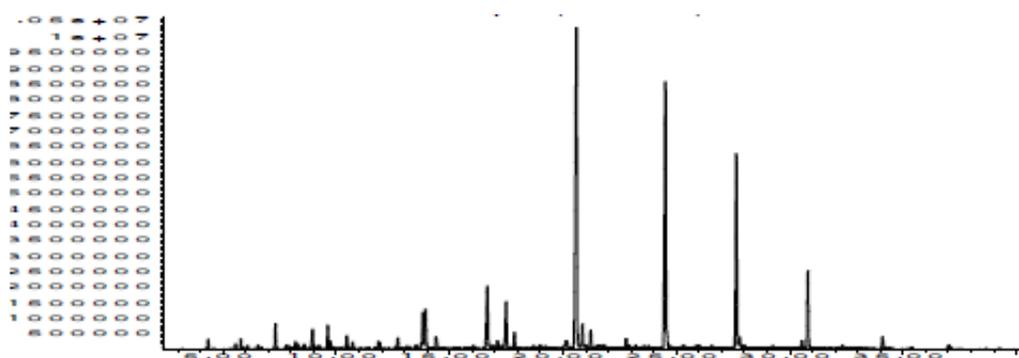
**Figura 9 – Principais constituintes do óleo pesado (fração D).**



Fração B: 105-180 °C (óleo leve)



Fração C: 180-240 °C (óleo médio)



Fração D: acima de 240 °C (óleo pesado)

**Figura 10 – Cromatogramas das frações do alcatrão vegetal.**

Fonte: CARAZZA e OKUMA (2000).

Ressalta-se que anéis aromáticos 3,4,5-trimetoxilados, fazem parte de muitas substâncias naturais, com distribuição ampla na natureza, que apresentam atividades biológicas comprovadas (DALTON, 1979; PETTIT *et al.*, 1989). Além dos compostos naturais contendo anéis 3,4,5-trimetoxilados, vários produtos de transformação e sintéticos têm sido preparados e comercializados como fármacos. A fração siringila (fração D) então, se torna um interessante insumo na síntese do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico, um intermediário chave na síntese de produtos de química fina (OKUMA, 2004).

**Tabela 5 – Porcentagem dos compostos orgânicos nos destilados de Alcatrão Vegetal *E. citriodora*, das frações B, C e D por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR).**

Substâncias	Fração B (%)	Fração C (%)	Fração D (%)
Ácidos Carboxílicos	11,40	2,05	0,15
Compostos Oxigenados cíclicos de 5 membros (furanos, ciclopentenonas e derivados)	20,42	7,79	1,27
Fenol e cresóis	17,68	10,05	1,38
Alquilfenóis	6,83	8,68	3,39
Guaiacóis	14,99	14,41	6,00
Siringóis	9,62	35,53	59,53
Outros	10,49	7,24	6,47
Não caracterizados	8,57	14,25	21,30

Fonte: STUCKENBRUCK (1990) modificado.

## 2.6 Obtenção do Ácido 3,4,5 trimetoxibenzóico

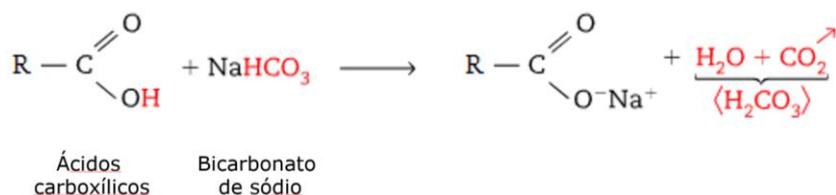
### 2.6.1 Purificação da fração Siringila

A fração D (óleo pesado), por conter em sua composição uma alta concentração de siringóis, é o material de partida na síntese do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico. Nessa fração, como visto anteriormente, estão presentes o 2,6-dimetoxifenol (siringol, DMF) e seus 4-alkil derivados.

Entretanto, essa fração apresenta também ácidos orgânicos, compostos que são indesejáveis na preparação da substância de interesse. O óleo, em geral, apresenta uma porcentagem de 3% de acidez, por isso, realiza-se a purificação dessa fração e então, a remoção desses ácidos carboxílicos, que são os componentes responsáveis pela acidez da fração.

O óleo é submetido a uma extração com solução aquosa de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) para a remoção seletiva dos ácidos carboxílicos. Isso é possível por que os compostos de interesse são substâncias fenólicas, e por natureza, apresentam uma acidez menor que a dos ácidos carboxílicos presentes na fração, portanto o bicarbonato de sódio, um álcali fraco, reage preferencialmente com os ácidos carboxílicos (Figura 11; p. 22). Contudo, os sais formados a partir da reação ácido-base se solubilizam na fase

aquosa, removendo os compostos indesejáveis da fase orgânica (fase oleosa).



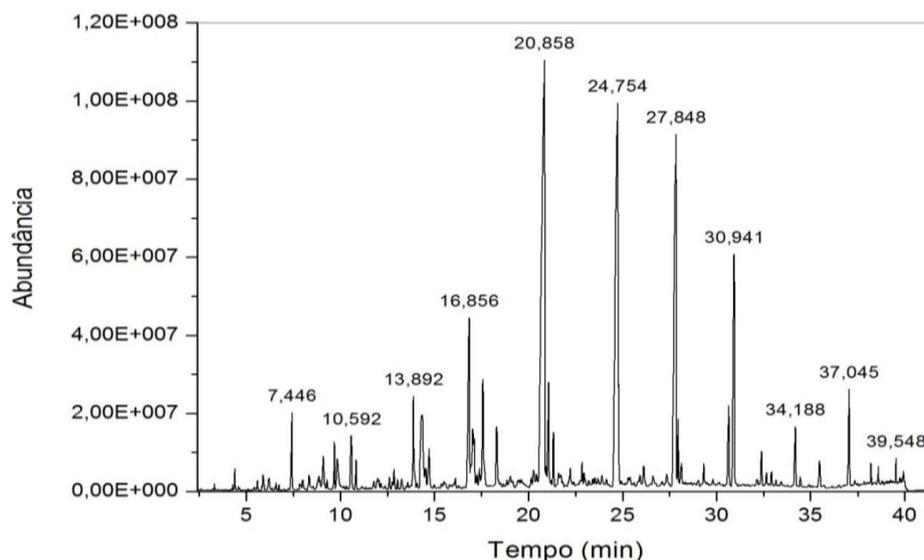
**Figura 11 – Reação química entre ácidos carboxílicos e bicarbonato de sódio.**

Ao separar a fase orgânica da fase aquosa, pode ser utilizado o sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), a fim de reter qualquer resíduo aquoso que tenha ficado na fase orgânica, sendo utilizado como agente secante, e por fim obter a fração oleosa purificada (Figura 12) (ZAGHLOUL *et al.*, 2009; ZAGHLOUL, 2013).



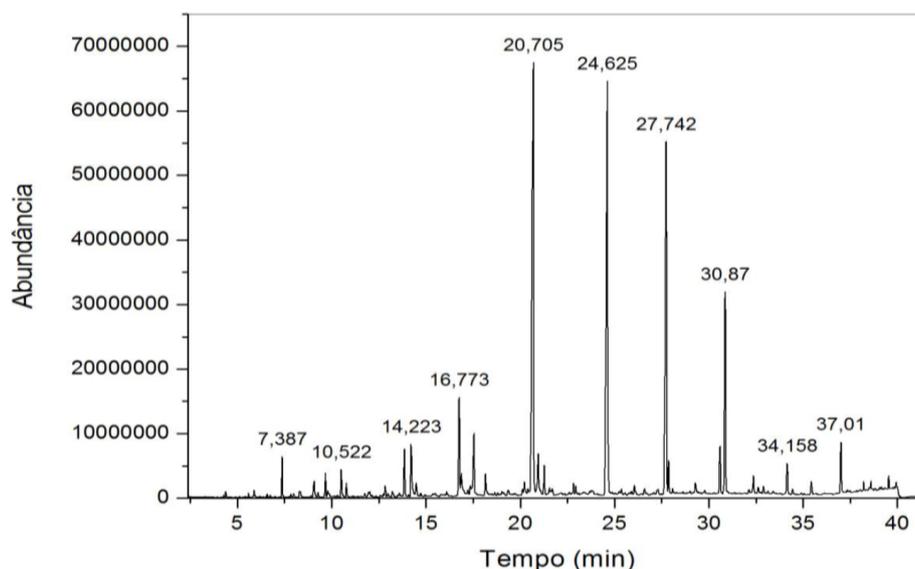
**Figura 12 – Esquema do processo de purificação do óleo pesado.**

Foram feitas análises do óleo pesado e da fase oleosa purificada por CGAR-EM para avaliar a purificação da fração siringila. É possível verificar, pela análise dos cromatogramas das Figuras 13 e 14 (p. 23), a diminuição do número de picos, ou seja, a remoção e/ou diminuição de substâncias indesejáveis e conseqüentemente a purificação da fase oleosa. Verifica-se também que o siringol e seus homólogos continuam sendo as substâncias majoritárias (ZAGHLOUL, 2013).



**Figura 13 – Cromatograma do óleo pesado.**

Fonte: ZAGHLOUL (2013).



**Figura 14 – Cromatograma da fase oleosa purificada.**

Fonte: ZAGHLOUL (2013).

### 2.6.2 Reação de O-metilação

O óleo pesado é rico em compostos fenólicos, sendo os derivados siringilas os principais e em maior abundância. Essa fração é uma mistura de compostos orgânicos, como visto na Tabela 5 (p. 20), o que torna difícil a separação dos constituintes (STUCKENBRUCK, 1990).

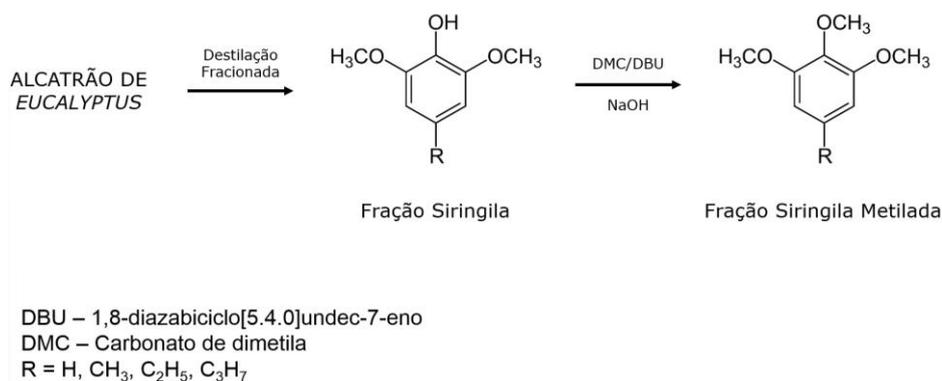
Diante da dificuldade de separar estes constituintes, foram propostas estratégias que permitissem o melhor aproveitamento destes produtos. Em um primeiro enfoque, a fração siringila foi submetida à metilação (CARAZZA *et al.*, 1991).

Segundo Okuma (2004), os primeiros estudos e tentativas para a reação de *O*-metilação foram feitas, em bancada, utilizando sulfato de dimetila ou iodeto de metila como agentes de metilação e em diferentes condições (Tabela 6; p. 25). Os reagentes, porém, podem causar inconvenientes ambientais por: serem tóxicos e corrosivos, necessitarem de uma quantidade estequiométrica de uma base e produzir sólidos inorgânicos (ONO, 1997).

Neste contexto, o grupo de pesquisa em Carboquímica Vegetal (CARBOQUIM), seguindo os princípios de química verde, tem se preocupado em desenvolver tecnologias e processos que minimizem a poluição (PRADO, 2003; CARAZZA *et al.*, 2012). A substituição de reagentes ou catalisadores por outros menos nocivos para o meio ambiente faz parte da filosofia de síntese limpa (SANSEVERINO, 2000).

Como descrito anteriormente, os agentes de metilação possuem propriedades tóxicas, e, portanto, o carbonato de dimetila (DMC) tem sido utilizado como uma alternativa mais amena para o meio ambiente em processos de metilação (SANSEVERINO, 2000), por ser um reagente ambientalmente benigno além de ser mais acessível (ONO, 1997).

De acordo com Carazza *et al.* (2012), um novo método foi desenvolvido para a reação de *O*-metilação. Esse método é realizado na presença do agente alquilante carbonato de dimetila (DMC), um reagente verde, e do catalisador 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) em uma autoclave, onde temperatura e pressão são controlados (Figura 15; p. 25).



**Figura 15 – Reação de O-metilação do siringol e seus 4-alquil derivados.**

Contudo, pode-se analisar de acordo com a Tabela 6, que os resultados da reação de O-metilação da fração siringila na presença de DMC (reagente verde) foram convincentes quando comparados com aqueles métodos convencionais obtidos utilizando sulfato de dimetila, apresentando um rendimento de 93 %. Apesar de alguns métodos convencionais terem apresentado um alto rendimento de metilação, como o método por sonicação a 30 min com 92 % de rendimento, o reagente tóxico para a metilação ainda era utilizado. Além disso, a metilação alternativa utilizou condições experimentais viáveis em processos industriais e de acordo com os princípios de Química Verde (ROBERTO *et al.*, 2011).

**Tabela 6 – Diferentes condições experimentais e métodos para a metilação da fração siringila e seus respectivos rendimentos.**

Protocolo	Condições de reação	Rendimento (%)	Desvantagem/Vantagem
<b>Metilação Convencional</b>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , agitação à temperatura ambiente, 24 h	63	Reagente tóxico, longo tempo de reação e baixo rendimento
<b>Metilação Convencional</b>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , agitação e aquecimento (50 °C), 2 h	83	Reagente tóxico / curto tempo de reação e bom rendimento
<b>Metilação Convencional</b>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CTF, temperatura ambiente, 1 h	89	Reagente tóxico / curto tempo de reação e alto rendimento
<b>Metilação Convencional</b>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sonicação, 30 min	92	Reagente tóxico / curto tempo de reação e alto rendimento
<b>Metilação Alternativa</b>	DMC/DBU, 130 °C, 6 h, 8 atm	93	Considerável tempo de reação / Reagente verde e alto rendimento

Fonte: ROBERTO *et al.* (2011); OKUMA (2004) modificado.

### 2.6.3 Reação de oxidação

Segundo Carazza e seus colaboradores (2012), após a fração siringila ser submetida aos procedimentos de *O*-metilação, é realizada a oxidação dos compostos.

Os dois métodos descritos para a reação de oxidação utilizam permanganato de potássio e carbonato de sódio como reagentes. O que difere os métodos é a forma de aquecimento do sistema. Uma reação é realizada em refluxo sob aquecimento convencional e a outra é assistida por aquecimento sob irradiação micro-ondas (CARAZZA *et al.*, 2012).

A radiação micro-ondas se mostrou uma fonte alternativa de aquecimento altamente eficaz em reações químicas, podendo acelerar a velocidade, representando um benefício considerável do ponto de vista energético, proporcionar melhores rendimentos e dar origem a uma maior reprodutibilidade das reações, bem como auxiliar no desenvolvimento de novas ferramentas limpas e verdes.

As micro-ondas podem ser empregadas em um grande número de transformações químicas e como o aquecimento por micro-ondas depende das características dielétricas das espécies irradiadas, esta técnica se torna seletiva. Além disso, as reações podem ser efetuadas sem solvente, empregando-se reagentes puros, reduzindo, portanto, o número de resíduos gerados ou etapas de recuperação de solventes.

A Tabela 7 (p. 27) indica claramente a vantagem do emprego de micro-ondas em síntese orgânica. Nos dois métodos dispostos pode-se observar que o tempo reacional na oxidação alternativa, quando utilizado irradiação micro-ondas, é muito menor quando comparado a oxidação convencional efetuada em aquecimento convencional. Além disso, a oxidação alternativa apresenta um rendimento muito maior na síntese do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico, demonstrando a eficiência da síntese (CORRÊA, 2009).

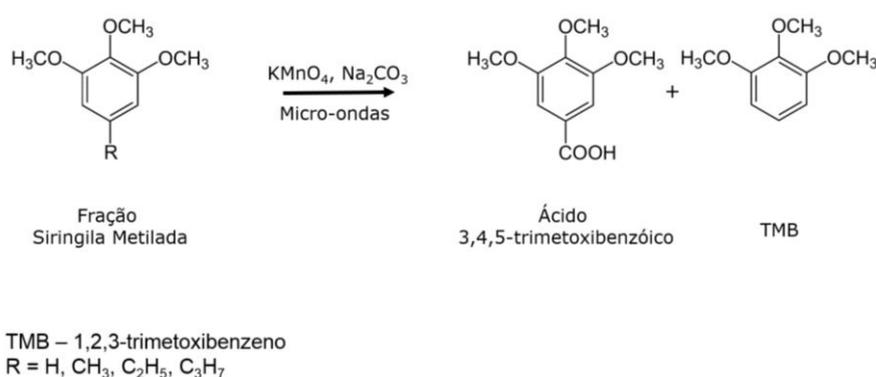
Desta forma, os principais constituintes desta fração deram origem a dois produtos facilmente separáveis: o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico e o 1,2,3-

trimetoxibenzeno (TMB), como mostrado na Figura 16 (CARAZZA *et al.*, 1991).

**Tabela 7 – Diferentes condições experimentais e métodos para a oxidação da fração siringila metilada e seus respectivos rendimentos.**

Protocolo	Condições de reação	Rendimento (%)	Desvantagem/Vantagem
<b>Oxidação Convencional</b>	KMnO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , refluxo, 4 h	30	Longo tempo de reação, baixo rendimento
<b>Oxidação Alternativa</b>	KMnO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , micro-ondas, 5 min	83	Curto tempo de reação / bom rendimento

Fonte: CARAZZA *et al.* (2012) modificado.



**Figura 16 – Reação de oxidação da fração siringila metilada para a obtenção do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico.**

## 2.7 Potencial como insumo para indústria de química fina

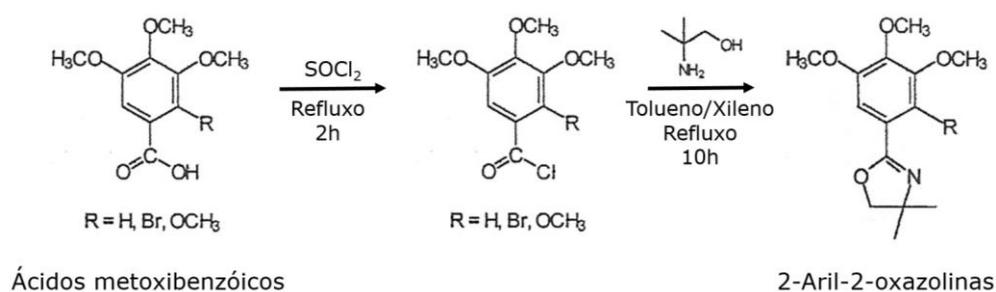
O complexo industrial da química fina cobre uma extensa variedade de produtos químicos, com diferentes graus de pureza, que são denominados intermediários de síntese – considerando que formam o elo entre química de base e a química fina, bem como os intermediários de uso ou de produtos de interesse (princípios ativos utilizados para fabricação de especialidades – fármacos e medicamentos, defensivos agrícolas e animais) e as formulações, misturas ou composições contendo tais produtos.

Os intermediários químicos de síntese são obtidos por sínteses químicas ou, mais modernamente, via processos biotecnológicos a partir de matérias-primas da química orgânica básica, seja de origem petroquímica, seja da

biomassa. De tais intermediários de síntese são produzidos os intermediários de uso (OLIVEIRA, 2005).

Desta forma, o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico destaca-se como um importante intermediário químico de síntese. Ressalta-se a presença de anéis aromáticos 3,4,5-trimetoxilados em vários compostos naturais, e que possuem atividade biológica comprovada (RANG *et al.*, 2012).

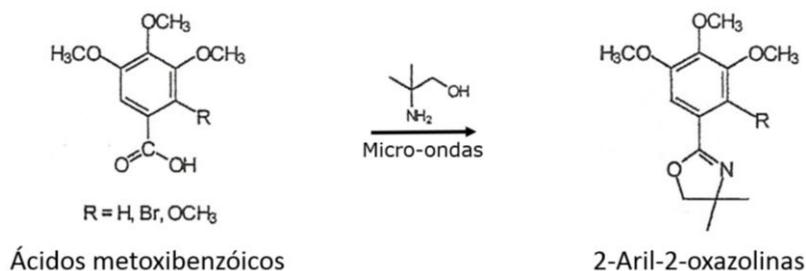
2-Oxazolinas substituídas têm sido amplamente investigadas para utilizações farmacêuticas, especialmente úteis como agentes tranquilizantes e reguladores do sistema nervoso central (OKUMA *et al.*, 2013). Não obstante, Okuma (1999) sintetizou as 2-aril-2-oxazolinas a partir de ácidos metoxibenzóicos (Figura 17), entretanto, a síntese convencional, realizada em duas etapas, utiliza-se como reagente o cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ), um reagente tóxico e de elevado custo, e também utiliza-se solventes como o tolueno e xileno.



**Figura 17 – Síntese convencional de 2-aril-2-oxazolinas.**

Fonte: OKUMA (1999).

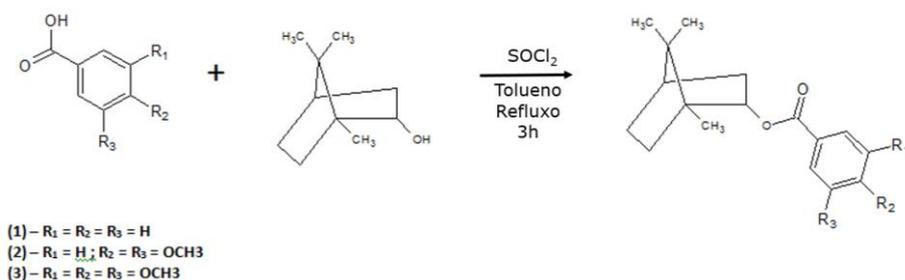
Técnicas alternativas e novas metodologias vem sendo utilizadas na adaptação das reações orgânicas clássicas aos princípios de Química Verde. Baseado nisso, um estudo recente mostrou a evolução da síntese das 2-aril-2-oxazolinas, como mostra a Figura 18 (p. 29). A radiação micro-ondas é utilizada nesse novo método que além de ser eficaz e seletivo não necessita de cloreto de tionila e é realizado na ausência de solventes, eliminando posteriores etapas de purificação e sendo realizado em apenas um etapa (OKUMA *et al.*, 2013).



**Figura 18 – Síntese verde de 2-aryl-2-oxazolinas.**

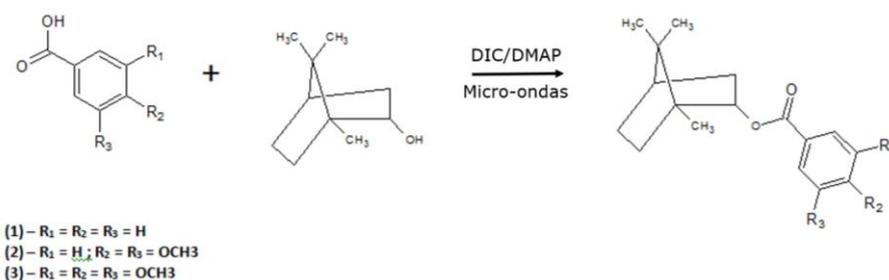
Fonte: OKUMA *et al.* (2013).

Estudos recentes comprovaram que a associação de grupos arilmetoxilados e terpenos apresentam atividades biológicas e tripanosomicidas, com ausência de efeitos colaterais. Nesse sentido, estudos foram direcionados na síntese desses ésteres. A reação utilizou radiação micro-ondas (Figura 20) e permitiu a esterificação direta, na ausência de solvente e do reagente tóxico (SOCl<sub>2</sub>) utilizado na síntese convencional (Figura 19), com elevada redução do tempo de reação, seguindo os princípios de Química Verde. Porém, apresentou um baixo rendimento, o que mostra a necessidade de estudos para aplicar métodos alternativos que possam ser eficazes na síntese (CARDOSO *et al.*, 2013).



**Figura 19 – Síntese convencional de ésteres derivados do L-(-)-Borneol.**

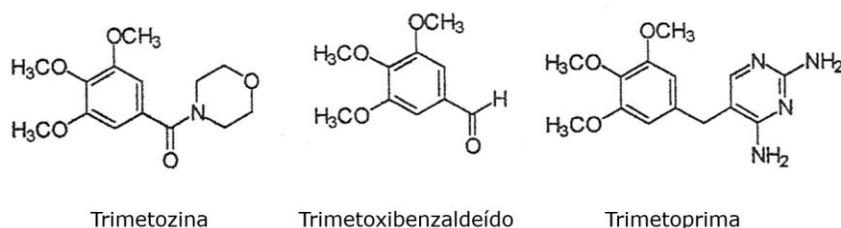
Fonte: CARDOSO e OKUMA (2013).



**Figura 20 – Síntese verde de ésteres derivados do L-(-)-Borneol.**

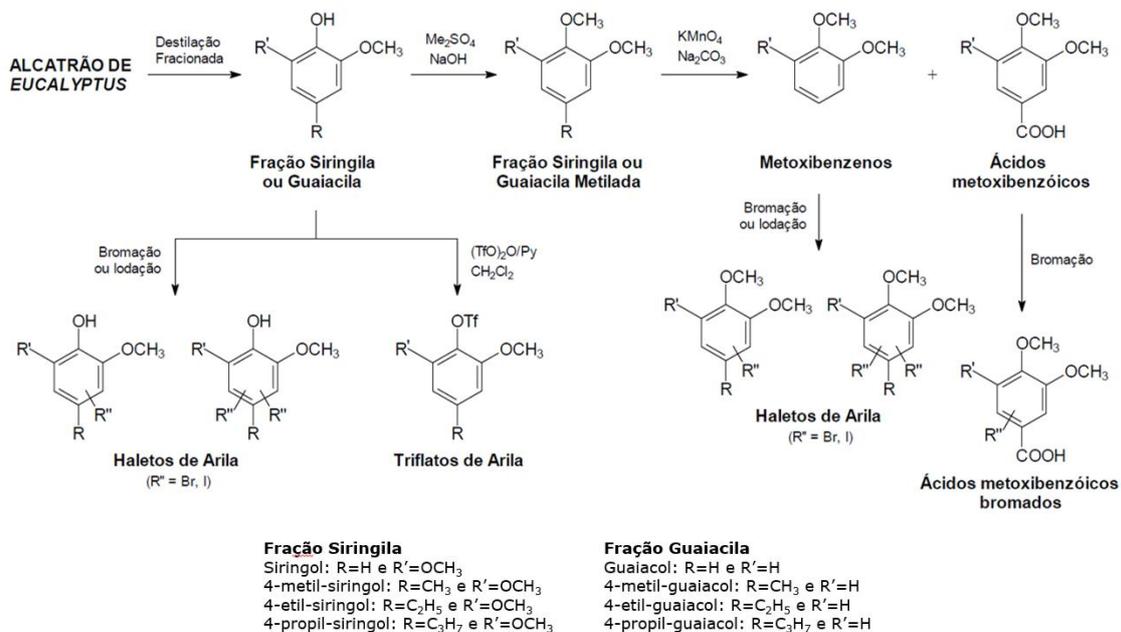
Fonte: CARDOSO e OKUMA (2013).

Segundo Carazza *et al.* (1992), o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico, foi utilizado como material de partida na preparação de compostos bioativos e de interesse em química fina. Destaca-se a trimetozina, um sedativo, e o trimetoxibenzaldeído, importante intermediário na síntese da trimetoprima, um antibacteriano e antimalárico, cujas estruturas químicas são apresentadas na Figura 21.



**Figura 21 – Estruturas químicas dos compostos: trimetozina, trimetoxibenzaldeído e trimetoprima.**

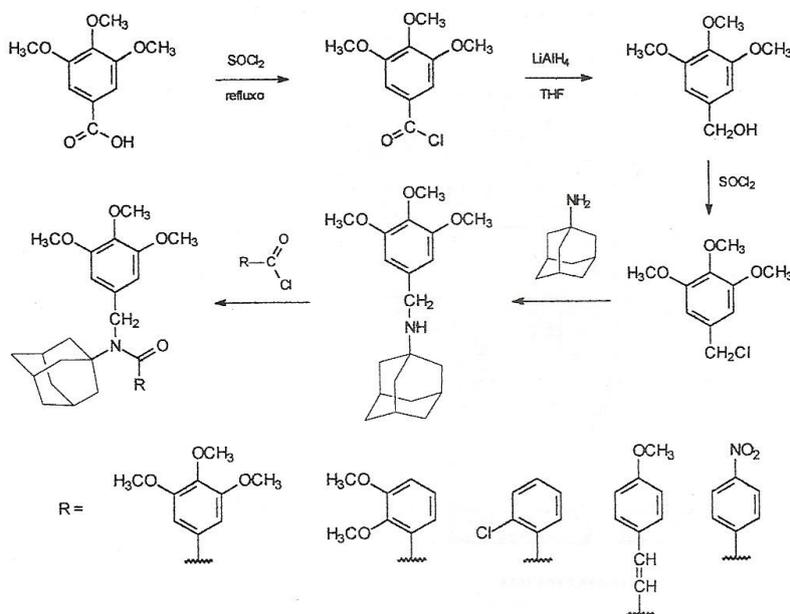
Diante da existência dos derivados siringilas e guaiacilas no alcatrão e considerando-se o vasto potencial dos compostos arilmetoxilados, Okuma (2004) realizou a transformação desses constituintes fenólicos em compostos de interesse em sínteses orgânicas (metoxibenzenos, ácidos metoxibenzóicos, haletos e triflatos de arila), bem como diversos outros pesquisadores (CARAZZA *et al.*, 1992; CARAZZA *et al.*, 1994; CARAZZA *et al.*, 1995; BRAUNS *et al.*, 1960; OKUMA, 1999). Na Figura 22 (p. 31) são mostradas algumas rotas para preparação de intermediários químicos a partir da fração siringila e que também podem ser aplicadas a fração guaiacila (óleo médio ou fração C da destilação do alcatrão vegetal).



**Figura 22 – Preparação de intermediários químicos a partir das frações siringila e guaiacila do alcatrão vegetal.**

Fonte: OKUMA (2004).

Algumas adamantanamidas, derivadas do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico com potencial dopaminérgico também foram preparadas (Figura 23) (ALCÂNTARA, 1997).

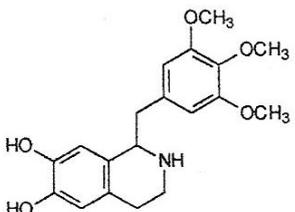
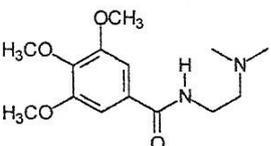
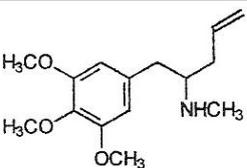
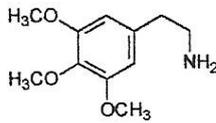
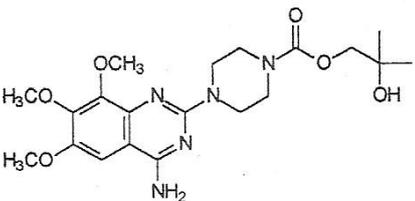
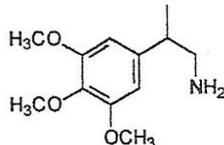
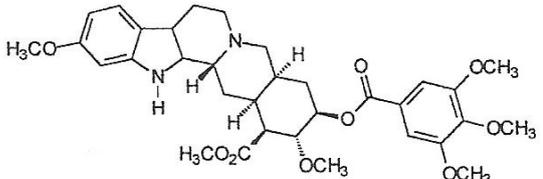


**Figura 23 – Síntese de adamantanamidas a partir do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico.**

Fonte: OKUMA (2004).

Além das substâncias contendo anéis aromáticos 3,4,5-trimetoxilados mostradas anteriormente, há diversas outras substâncias que podem ser obtidas, conforme é descrito no Quadro 1 (DALTON, 1979; BRUNTON *et al.*, 2007; RANG *et al.*, 2012).

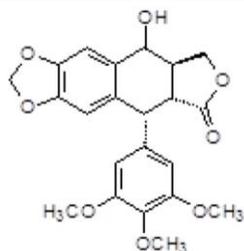
**Quadro 1 – Substâncias contendo anéis aromáticos 3,4,5-trimetoxilados.**

Substâncias	Nome	Bioatividade
	Trimetoquinol	Broncodilatador de uso clínico
	Trimetobenzamida	Anti-hemético
	Trimoxamina	Anti-hipertensivo
	Mescalina	Alucinógeno
	Trimazocin	Anti-hipertensivo
	Anfetamina	Atuante no sistema nervoso central
	Reserpina	Anti-hipertensivo e sedativo



Colchicina

Tratamento da doença da gota e anticancerígeno



Podofilotoxina

Antiverrucoso

---

Fonte: DALTON (1979); BRUNTON *et al.* (2007); RANG *et al.* (2012).

Contudo, uma nova política no país tem por objetivo implantar uma indústria moderna visando o desenvolvimento industrial, tecnológico e de pesquisa, desenvolvimento e inovação de forma efetiva e eficiente com o intuito de viabilizar o crescimento e fortalecimento da Indústria de Química Fina (OLIVEIRA, 2005).

Vale ressaltar, que o investimento em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação favorecerá um maior número de depósito de patentes no mundo. Conseqüentemente, as propriedades industriais, contribuirão para a construção e manutenção do ambiente favorável à inovação, oferecendo informação e conhecimento, promovendo e protegendo investimentos, e favorecendo a cooperação entre os diferentes atores dos sistemas locais nacionais e transnacionais de inovação (ANTUNES, 2013).

No atual cenário, o desenvolvimento de uma cadeia produtiva verticalizada como a de fármacos e medicamentos, somente será viável ao longo prazo, no Brasil, se levar em conta tanto seu mercado (medicamentos) quanto sua base química necessária, formada pelos insumos requeridos pela indústria – intermediários de síntese. A origem de tais insumos pode ser encontrado nos abundantes recursos da biodiversidade brasileira, fato que em si mesmo já constitui enorme vantagem comparativa do Brasil e relação ao exterior.

Este fato requer não só o apoio do Estado para uma contínua inovação tecnológica, mas o estímulo em novos investimentos nas empresas

nacionais instaladas no país. Há necessidade da efetiva participação do Estado, em parceria com o setor produtivo interno, para a montagem dessa sólida indústria química de intermediários, a ser implantada com escala produtiva adequada para permitir que as matérias-primas estratégicas requeridas pelo setor apresentem qualidade e preços competitivos internacionalmente, do que resultará em exportações, que tornará economicamente viável tal empreendimento (OLIVEIRA, 2005).

### **3. CONCLUSÃO**

O presente trabalho mostra a importância do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico em sínteses orgânicas. Para isso, foram apresentadas diversas substâncias já sintetizadas utilizando-o como material de partida e suas respectivas condições de reação. Verifica-se o desenvolvimento e avanço das sínteses orgânicas alternativas quando comparado às sínteses convencionais.

Apesar dos avanços na linha de pesquisa em Carboquímica Vegetal, especialmente na síntese de intermediários químicos derivados da fração siringila, são necessárias adaptações dos métodos de síntese destas substâncias para transferência de tecnologia para processos industriais, respeitando-se os princípios da Química Verde. Vale ressaltar, que os resultados obtidos para a fração siringila poderão ser aplicados a fração guaiacila no futuro.

Assim, tendo em vista os diversos derivados ariltrimetoxilados com potencial atividade biológica, novos estudos para o estabelecimento de metodologias adequadas para a produção industrial de intermediários de uso a partir do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico, são de extrema importância para o desenvolvimento de uma indústria de Química Fina no Brasil baseada em uma fonte renovável de insumos químicos.

## 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAF, Associação Brasileira de Produtos de Florestas Plantadas. **Anuário estatístico da ABRAF 2011 ano base 2010**. Brasília: 2011. 130p.

ACESITA, Coordenadoria de Biomassa, Núcleo de Desenvolvimento Tecnológico. **Modernization of Charcoal Production**. Belo Horizonte: ACESITA, 1991. 12p.

ALCANTARA, M. F. C. **Preparação de compostos contendo o grupo trimetoxifenila a partir de subprodutos do carvoejamento**. 1997. 190p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford University Press: Oxford, 1998.

ANTUNES, A. M. S. Inovação & Propriedade Intelectual & Indústria Química. **Química Nova**. v. 36, n. 10, p. 1491-1496, 2013.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L. Determinação da relação Siringila/Guaiacila da Lignina em madeira de Eucalipto por Pirolise Acoplada a Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas (PI-CG/EM). **Química Nova**. v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008.

BEN, Balanço Energético Nacional. **Balanço Energético Nacional 2013: Ano base 2012**. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro: 2013. 284p.

BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G.; REZENDE, M. E.; PIMENTA, A. S. Utilização de Carvão e Subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: aprendendo com as terras pretas de Índio. **As terras pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus. p. 285-296, 2009.

BIOCARBO. **Melhoria Contínua da Carbonização da Madeira**. Seminário V & M Florestal. Belo Horizonte, 1999.

BRAUNS, F. E.; BRAUNS, D. A. The Biosynthesis of Lignin. In: The Chemistry of Lignin, v. suplementar, Academic Press, London (1960), p. 659-727.

BRIDGWATER, A. V. **Review of Thermochemical Biomass Conversion**. Energy Research Group, Aston University, Birmingham, Crown Copyright, 1991, 76p.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, C.; **Biomass Fast Pyrolysis**. Presented at: Second Biomass Conference of the Americas, Portland, USA, p.1037-1047, 1995.

BRIDGWATER, A. V.; Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. **Catalysis Today**, Elsevier. n. 29, p. 285-295, 1996;

BRITO, J. O.; **Carvão vegetal no Brasil: Gestões Econômicas e Ambientais**. São Paulo: Estudos Avançados, v. 4, n. 9, 1990a.

BRITO, J.O.; **Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira**. Piracicaba: Documentos Florestais USP/ESALQ, v. 9, p. 1-19, 1990b.

BRUNTON, L. L.; LAZO, J. S.; PARKER, K. L. **As Bases Farmacológicas da Terapêutica**. 11<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill Interamericana do Brasil Ltda, 2007.

CAMPOS, A. Carvão Vegetal, no rastro da Siderurgia. **Rede Brasileira de Informação Ambiental – REBIA**, 2009. Disponível em: <[http://www.portaldomeioambiente.org.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=1106:carvao-vegetal-no-rastro-da-siderurgia&catid=1020:reportagens](http://www.portaldomeioambiente.org.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1106:carvao-vegetal-no-rastro-da-siderurgia&catid=1020:reportagens)>. Acesso em: 27 set. 2013.

CARAZZA, F.; PEREIRA, M. O. S.; PEREIRA, N. S.; ALCÂNTARA, M. F. C.; BRAGA, J. V. Fine Chemicals from Syringil Rich Fractions of Tar Obtained from *Eucalyptus* s.p. wood. In: PROCEEDINGS OF THE 1<sup>st</sup>. EUROPEAN WORKSHOP ON LIGNOCELLULOSIC AND PULP, 1991, Hamburg. v. 1, p. 207-212, 1991.

CARAZZA, F.; PEREIRA, M. O. S.; SILVA, G. D. F.; ANDRADE, L. P. In: Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference of Group Polyphenols, **Lisbon**, v. II, 1992, p. 345-348.

CARAZZA, F.; REZENDE, M. E. A.; PASA, V. M. D.; LESSA, A. Fracionation of wood tar. In: Advances in thermochemical biomass conversion, 2., 1992, Switzerland, 1994. p. 1465-1474.

CARAZZA, F.; PEREIRA, M. O. S.; PEREIRA, N. S.; ALCÂNTARA, M. F. C. In: PROCEEDINGS OF THE 3<sup>rd</sup> BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHERS WOOD COMPONENTS, Belo Horizonte, v. 1, 1995, p. 268-271.

CARAZZA, F.; OKUMA, A. A. Alcatrão de *Eucalyptus*: Fonte de Aromas e Sabores. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro, XXXI; Seminário de Controle Químico em Metalurgia, XV; Seminário de Carboquímicos, XI. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ASM), 2000, 1, p. 271-280.

CARAZZA, F. As riquezas das fumaças do carvão vegetal. **Revista Opiniões**. p. 46, 2008.

CARAZZA, F.; DUARTE, L. P.; OKUMA, A. A.; ROBERTO, M. M. Alternative Methodologies to obtain 3,4,5-Trimethoxybenzoic acid from biomass. In: INTERNATIONAL IUPAC CONFERENCE ON GREEN CHEMISTRY, 4., 2012, Foz do Iguaçu.

CARDOSO, G. A.; OKUMA, A. A. Síntese de Éteres derivados do L(-)Borneol com potencial atividade biológica, promovida por irradiação micro-ondas. In: IX SEMANA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2013, Belo Horizonte. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2013.

CLARK, J. H. Green Chemistry: challenges and opportunities. **Green Chemistry**. v. 1, p. 1-8, 1999.

COLOMBO, S. F. O.; PIMENTA, A. S.; HATAKEYAMA K. Produção de carvão vegetal em fornos cilíndricos verticais: um modelo sustentável. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2006, Bauru - São Paulo.

CORRÊA, A. G. **Química Verde: fundamentos e aplicações**. v. 5. São Carlos: EdUFSCar, 2009.

COULTATE, T. P. **Food: The chemistry of its components**. London: The Royal Society of Chemistry, 501p. 2009.

DALTON, D. R. **The Alkaloids: The Fundamental Chemistry: a Biogenetic Approach**. V. 7. New York: Marcel Dekker, 1979.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion & Management**. v. 41, p. 633-646, 2000.

FENGEL, D.; WENEGER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. 1<sup>st</sup> edition. Walter de Gruyter: Berlin, 1989.

INFOTEC/PRÓ-CARVÃO. **Carbonização da madeira e produtos obtidos**. Informativo Técnico do Programa de Qualificação da Cadeia Produtiva do Carvão Vegetal do Estado de São Paulo. v. 1, n. 1, 2000.

JUVILLAR, J. B. Tecnologia de transformação de Madeira em Carvão. **Uso da madeira Para Fins Energéticos**. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, v. 1, p 67-82, 1980.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3<sup>a</sup> ed. 86p. Curitiba: 2005.

LÉDÉ, J. Solar thermochemical conversion of biomass. **Solar Energy**. v. 65, n. 1, p. 3-13, 1999.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green Chemistry" – Os 12 Princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**. v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LESTER, T. **Chemistry in Britain**. v. 32(12), p. 45, 1996.

MASUDA, H. **Carvão e coque aplicados à metalurgia**. Associação Brasileira de Metalurgia, Belo Horizonte. v. 1, 1983.

OKUMA, A. A. **Preparação de 2-metoxiaril-2-oxazolinias a partir de alcatrão de Eucalyptus**. 1999. 124p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal de Minas Gerais.

OKUMA, A. A. **Estudo da fração siringila do alcatrão de Eucalyptus sp. como insumo químico**. 2004. 246p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

OKUMA, A. A.; ANTONIO, D. C.; CARAZZA, F.; DUARTE, L. P. Microwave assisted green synthesis of aryl methoxylated benzamides and 2-oxazolines from biomass. **De Gruyter**. 2013.

OLIVEIRA, N. B. Inovação e Produção na Química Fina. **Química Nova**. v. 28, p. 79-85, 2005.

ONO, Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block. **Elsevier**. v. 155, p. 133-166, 1997.

PASA, V. M. D. **Piche do alcatrão de Eucalyptus: obtenção, caracterização e desenvolvimento de aplicações**. 1994. 227 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PETTIT, G. R.; SINGH, S. B.; HAMEL, E.; LIN, C. M.; ALBERTS, D. S.; GARCIA-KENDALL, D. **Experientia**. v. 45, p. 209-211, 1989.

PIMENTA, Alexandre Santos. **Curso de atualização em carvão vegetal**. Apostila, documento interno, Viçosa: UFV/DEF, 2002.

POLYAKOFF, M.; FITZPATRICK, J. M.; FARREN, T. R.; ANASTAS, P. T. Green chemistry: science and politics of change. **Science**. v. 297 (5582), p. 807-810, 2002.

PRADO, A. G. S. Química Verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**. v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**. v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RANG, H. P.; DALE, M. M.; RITTER, J. M.; FLOWER, R. J.; HENDERSON, G. **Farmacologia Rang e Dale**. 7ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

REZENDE, M. E. A.; Alcatrão. **Revista Minas faz Ciência**. n. 11, 2002.

ROBERTO, M. M. Z.; OKUMA, A. A.; DUARTE, L. P.; CARAZZA, F. Metilação da fração siringila do alcatrão de *Eucalyptus* com DMC/DBU. In: 34ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011, Florianópolis.

ROCHA, J. D.; PEREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. Itajubá: Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Estratégico – UNICAMP, 2004.

RODRIGUES, J.; MEIER, D.; FAIX, O.; PEREIRA, H. Determination of tree to tree variation in syringyl/guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 2ª ed. v. 48, p. 121-128, 1999.

ROSILLO-CALE, F. et al. **The charcoal Dilemma – Finding a sustainable solution for Brazilian Industry**. IT Press: London, 1996.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. 1<sup>st</sup> edition. CRC Press: Madison, 2005.

SANSEVERINO, A. M.; Síntese Orgânica Limpa. **Química Nova**. v. 23, n. 1, p. 102-107, 2000.

SANTIAGO, A. R.; ANDRADE, A. M. Carbonização de Resíduos do Processamento mecânico da madeira de Eucalipto. **Ciência Florestal**. v. 15, n. 1, p. 1-7, 2005.

SANTOS, S. F. O. M. **Produção de carvão vegetal em cilindros metálicos verticais: alguns aspectos referentes à sustentabilidade**. 2007. 95p. Tese (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponte Grossa.

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARAES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**. v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W.; SANSIGOLO, C. A. Composição Química da Madeira de *Eucalyptus citriodora* em Função das Direcções Estruturais. In: ENCONTRO FLORESTAL NACIONAL, 2006, Lisboa. v. 14(1), p. 113-126, 2006.

SHELDON, R. A. Catalysis and pollution prevention. **Chemical Industry**, London. v. 1, p. 12-15, 1997.

SHELDON, R. A. Organic synthesis: past, present and future. **Chemical Industry**, London. v. 23, p. 903-906, 1992.

SINDIFER, Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais. **Carvão Vegetal**. Disponível em: <<http://www.sindifer.com.br/amb.html>>. Acesso em: 15 de julho de 2013.

STUCKENBRUCK, P.; AQUINO NETO, F. R.; CARAZZA, F. Anais do II Encontro de Carboquímica. Salvador: Associação Brasileira de Metalurgia, 1989, p. 3-20.

STUCKENBRUCK, P. **Estudo de alcatrões vegetais por cromatografia gasosa de alta resolução e seu acoplamento á espectrometria de massas: Análise do óleo de alcatrão de E. citriodora**. 1990. 270p. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

TORRES, E. M. M.; A necessidade de redução da geração de resíduos nos processos de fabricação. **Revista de Química Industrial**. v. 64, n. 704, p. 12-14, 1996.

TORRESI, S. I. C.; PARDINI, V. L.; FERREIRA, V. F. Biomassa Renovável e o Futuro da Indústria Química. **Química Nova**. v. 31, n. 8, p. 1923, 2008.

TUNDO, P.; ANASTAS, P.; BLACK, D. S.; BREEN, J.; COLLINS, T.; MEMOLI, S.; MIYAMOTO, J.; POLYAKOFF, M.; TUMAS, W. Synthesis pathways and

processes in green chemistry. **Pure Applied Chemistry**. v. 72 (7), p. 1207-1228, 2000.

UHLIG, A.; GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. O uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica Brasileira e o impacto sobre as mudanças climáticas. **Revista Brasileira de Energia**. v. 14, n. 2, p. 67-85, 2008.

VALENTE, O. F.; Negócios da Madeira. Associação Mineira de Silvicultura. **Jornal Estado de Minas**, Caderno de Opinião, 29 de abril de 2009.

VALVERDE, S. R.; SOARES, N. S.; SILVA, M. L.; JACOVINE, L. A. G.; NEIVA, S. A. O comportamento do mercado da madeira de Eucalipto no Brasil. **Revista Nacional de Biomassa para Energia**. v. 1, n. 4, p. 393-403, 2004.

WANG, Z.; LIN, W.; SONG, W.; DU, L.; LI, Z.; YAO, J. Component fractionation of wood tar by column chromatography with the packing material of silica gel. **Chinese Science Bulletin**. v. 56, n. 14, p. 1434-1441, 2011.

WENZL, H. F. J. **The chemical technology of wood**. New York: Academic Press, 692 p., 1970.

ZAGHLOUL, L. C.; OKUMA, A. A.; CARAZZA, F.; DUARTE, L. P.; Separação e identificação de ácidos carboxílicos da fração Siringila do Alcatrão de *Eucalyptus*. In: V SEMANA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2009, Belo Horizonte. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2009.

ZAGHLOUL, L. C. **Separação e identificação de ácidos carboxílicos da fração siringila do alcatrão de *Eucalyptus sp.*** 2013. 69p. Monografia – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.