



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

**SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS DA FRAÇÃO SIRINGILA DO
ALCATRÃO DE *EUCALYPTUS* SP.**

Leonardo Campos Zaghloul

**Belo Horizonte-MG
2013**



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

**SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS DA FRAÇÃO SIRINGILA DO
ALCATRÃO DE *EUCALYPTUS SP.***

Leonardo Campos Zaghloul

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: Adriana Akemi Okuma

Coorientador: Fernando Carazza (UFMG)

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Adriana Akemi Okuma (orientadora)

Prof^a. Dr^a. Ana Maria de Resende Machado

Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Carvalho Alcântara

Monografia aprovada em 05 de abril de 2013

**Belo Horizonte-MG
2013**

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de mais nada, a Deus por permitir a chegada até aqui.

A minha mãe, Maria Edvânia, e ao meu irmão, Bernardo, por terem sempre dado conselhos e palavras motivadoras.

Ao meu pai, Alexandre, cujos momentos felizes superaram os difíceis.

A minha orientadora e ao co-orientador, Adriana Akemi e Fernando Carazza (*“in memoriam”*), pela confiança e pelo grande conhecimento transmitidos.

A Ana Maria e Maria Fátima por aceitarem participar da banca avaliadora.

A Lucienir Duarte e ao Fernando César pelos diversos auxílios no laboratório.

A Vany pela ajuda com a reação de esterificação e análises no CG-DIC.

A Biocarbo pela disponibilização da amostra.

Ao CEFET-MG por toda a minha formação.

A UFMG pelos recursos disponibilizados.

Aos meus amigos e colegas que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR – *Attenuated Total Reflectance*

CEC – Comprimento Equivalente da Cadeia

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

CG – Cromatografia Gasosa

CGAR – Cromatografia Gasosa de Alta Resolução

CGAR-EM – Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas

CIT – Cromatograma de Íons Totais

Da – Dalton

DMF – 2,6-Dimetoxifenol

DIC – Detector por Ionização em Chama

DQ – Departamento de Química

EM – Espectrometria de Massas

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

ICEX – Instituto de Ciências Exatas

IPEF – Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais

m/m – relação massa/massa

m/z – relação massa/carga

min – minutos

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

pH – Potencial hidrogeniônico

TMB – Trimetoxibenzeno

t_R – Tempo de retenção

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

	p.
Figura 1 – Estrutura da celulose: unidade monomérica de glicose à esquerda e o polímero à direita. Nas madeiras o grau de polimerização da celulose varia entre 7.000 e 10.000 unidades de repetição.....	4
Figura 2 – Três precursores primários da lignina: álcool <i>trans-p</i> -cumarílico (I), álcool <i>trans</i> -coniferílico (II) e álcool <i>trans</i> -sinapílico (III).	4
Figura 3 – Talhão de <i>Eucalyptus citriodora</i>	6
Figura 4 – CIT (CGAR-EM) do alcatrão bruto (espécie desconhecida) obtido por Wang e colaboradores.	9
Figura 5 – Fracionamento do alcatrão de <i>Eucalyptus</i> sp. (R = H, metil, etil, propil).	10
Figura 6 – Estruturas químicas do 1,2,3-trimetoxibenzeno (I) e o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico (II).	12
Figura 7 – Estruturas químicas da trimetozina, trimetoxibenzaldeído, e trimetoprima.	12
Figura 8 – Preparação de intermediários químicos a partir das frações siringila e guaiacila do alcatrão de <i>Eucalyptus</i> sp.	13
Figura 9 – Preparação de 2-aril-2-oxazolininas a partir do alcatrão de <i>Eucalyptus</i> sp.	13
Figura 10 – Representação geral de uma reação de esterificação, onde R representa uma alquila.	16
Figura 11 – Mistura do Óleo 3 com NaHCO ₃	19
Figura 12 – Extração inicial; fase orgânica (1) inferior e fase aquosa (1) superior.	19
Figura 13 – Extração da fase aquosa(1); fase orgânica(2) inferior e fase aquosa(2) superior.	20

Figura 14 – Extração da fase orgânica (1); fase orgânica (3) inferior e fase aquosa (3) superior.	21
Figura 15 – Representação de uma reação de esterificação do ácido caprílico com BF ₃ /MeOH.....	21
Figura 16 – Mecanismo geral de uma esterificação com catalisador ácido e álcool.	22
Figura 17 – Espectro de FTIR na região de 4000-400 cm ⁻¹ da fração "Óleo 3".	25
Figura 18 – Espectro de FTIR na região de 4000-400 cm ⁻¹ da fração "Ácidos livres".....	26
Figura 19 – Espectro de FTIR na região de 4000-400 cm ⁻¹ da fração "Orgânicos separados".	27
Figura 20 – cromatogramas (CG-DIC): a linha em vermelho refere-se a fração dos "Ácidos livres", e em preto a fração dos "Ácidos esterificados".	28
Figura 21 – CIT de uma análise de CGAR-EM da fração "Óleo 3".	32
Figura 22 – CIT de uma análise de CGAR-EM da fração "Ácidos livres".....	34
Figura 23 – CIT de uma análise de CGAR-EM da fração "Ácidos esterificados".....	36
Figura 24 – Rearranjo de McLafferty para ésteres metílicos, onde R ¹ , R ² e R ³ = H.	40
Figura 25 – CIT de uma análise de CGAR-EM da fração "Orgânicos Separados".	41
Figura 26 – cromatograma do padrão utilizado para identificação dos ácidos carboxílicos após metilação.....	54
Figura 27 – espectro de massas do octanoato de metila.	56
Figura 28 – espectro de massas do undecanoato de metila.	56
Figura 29 – espectro de massas do dodecanoato de metila.	56
Figura 30 – espectro de massas do tridecanoato de metila.....	57
Figura 31 – espectro de massas do pentadecanoato de metila.	57

Figura 32 – espectro de massas do hexadecanoato de metila.	57
Figura 33 – espectro de massas do heptadecanoato de metila.	57
Figura 34 – espectro de massas do éster metílico do ácido 9-heptadecenóico.....	58
Figura 35 – espectro de massas do octadecanoato de metila.	58
Figura 36 – espectro de massas do 9,12-octadecadienoato de metila.	58
Figura 37 – espectro de massas do eicosanoato de metila.....	58

p.

Fluxograma 1 – Fluxograma global onde é esquematizado desde o início de todo o processo - carbonização da madeira - até a recuperação de produtos e produção pela química fina.	51
Fluxograma 2 – Metodologia utilizada para a purificação do Óleo 3.....	53

LISTA DE TABELAS E QUADROS

	p.
Tabela 1 – Cortes e rendimentos médios no fracionamento do alcatrão de <i>Eucalyptus</i> sp.	11
Tabela 2 – Atribuição das principais bandas de absorção das frações analisadas na região do infravermelho	24
Tabela 3 – Relação dos todos os picos encontrados nos "Ácidos esterificados".....	29
Tabela 4 – Relação dos tempos de retenção com a área de cada pico do Óleo 3.	32
Tabela 5 – Relação dos tempos de retenção com a área de cada pico para os "Ácidos livres".	35
Tabela 6 – Relação dos tempos de retenção com a área de cada pico para os "Ácidos esterificados".	37
Tabela 7 – Relação dos tempos de retenção com a área de cada pico para os "Orgânicos separados".....	42
Tabela 8 – principais substâncias encontradas no alcatrão bruto e suas respectivas percentagens.	52
Tabela 9 – Relação dos picos presentes no padrão.	54

	p.
Quadro 1 – Relação entre diversas espécies com o aproveitamento mais indicado.	5
Quadro 2 – Diversas substâncias contendo anéis aromáticos 3,4,5-trimetoxilados.....	14
Quadro 3 – Identificação dos ácidos carboxílicos e suas estruturas químicas.	30

RESUMO

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DA FRAÇÃO SIRINGILA DO ALCATRÃO DE *EUCALYPTUS* SP.

ZAGHLOUL, L. C.; OKUMA, A. A.; CARAZZA, F.

A carbonização da madeira de *Eucalyptus* sp. promove a produção do carvão vegetal, e como subprodutos o licor pirolenhoso e gases não condensáveis. Obtido por decantação do licor pirolenhoso, o alcatrão vegetal mostra enorme potencial para ser aproveitado em diversas áreas, como alimentícia, farmacêutica e de construção civil. O alcatrão bruto foi recolhido nas plantas de carbonização da Vallourec & Mannesmann do Brasil e fracionado na planta de destilação da Biocarbo Indústria e Comércio Ltda. Sua destilação dá origem à cinco frações, sendo a quarta fração, oleosa pesada ou "Óleo 3", mistura rica em compostos siringílicos, utilizada neste estudo como material de partida. Essa fração foi submetida a uma extração inicial para separação dos ácidos carboxílicos, e cada fração extrato foi submetida a outra extração. A fração cujos ácidos carboxílicos se encontravam foi submetida a uma reação de esterificação com BF_3 /metanol (14%). Todas as três frações resultantes foram analisadas por FTIR, CG-DIC e CGAR-EM para comparação com o material de partida. Obedecendo à tendência da "Química Verde", esse estudo visa o aproveitamento do que seria um poluente ao meio ambiente e avalia algumas das inúmeras possibilidades em agregar valor ao produto. Este estudo identificou os principais ácidos carboxílicos, derivatizados na forma de ésteres metílicos, responsáveis pela acidez da fração siringila. Como perspectiva, serão desejáveis novos trabalhos com a finalidade de quantificação e purificação desses ácidos para utilização como potenciais materiais de partida em sínteses orgânicas.

Palavras-chave: Alcatrão vegetal, ácidos carboxílicos, CG

SUMÁRIO

	p.
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Biomassa da madeira	3
2.2. A madeira de <i>Eucalyptus</i> sp.	5
2.3. A carbonização da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp.	6
2.4. Alcatrão vegetal	8
2.5. Sínteses orgânicas	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1. Fração oleosa do alcatrão vegetal	15
3.2. Purificação da fração "Óleo 3"	15
3.2.1. Extração inicial	15
3.2.2. Extração da Fase Aquosa (1)	15
3.2.3. Extração da Fase Orgânica (1)	16
3.2.4. Esterificação dos "Ácidos livres"	16
3.3. Instrumental	16
3.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	16
3.3.2. Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chamas (CG-DIC)	17
3.3.3. Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM)	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1. Purificação da fração oleosa "Óleo 3"	18
4.1.1. Extração inicial	18
4.1.2. Extração da Fase Aquosa (1)	20
4.1.3. Extração da Fase Orgânica (1)	20

4.1.4. Esterificação dos "Ácidos livres"	21
4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	23
4.3. Análises por CG-DIC.....	28
4.4. Análises por CGAR-EM.....	31
4.4.1. "Óleo 3".....	31
4.4.2. "Ácidos livres"	34
4.4.3. "Ácidos esterificados"	36
4.4.4. "Orgânicos Separados"	41
4.5. Tratamento de resíduos	43
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	45
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
7. ANEXOS	51
ANEXO 1 – Fluxograma global de produção e aproveitamento dos subprodutos gerados durante a carbonização da madeira realizados pelo grupo Carboquim	51
ANEXO 2 – DADOS COMPLEMENTARES AO CROMATOGRAMA DA FIGURA 4 (p. 9)	52
ANEXO 3 – Metodologia utilizada para a purificação do Óleo 3.....	53
ANEXO 4 – DADOS DO PADRÃO COMERCIAL SUPELCO37	54
ANEXO 5 – ESPECTROS DE MASSAS CATALOGADOS DOS ÉSTERES METÁLICOS PROVENIENTES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	56

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, diferentemente de países desenvolvidos, utiliza o carvão vegetal como fonte de energia e como redutor na indústria siderúrgica. Na siderurgia norte-americana e de outros países europeus ocorre um maior uso do carvão mineral, coque, pela maior disponibilidade do mesmo nos quesitos qualidade e preço. Em vários países faltam espaço, mão-de-obra barata e condições ambientais adequadas para o cultivo de árvores de rápido crescimento para a produção de carvão vegetal para fins siderúrgicos. Isso não ocorre no Brasil, país cujas condições edafoclimáticas e tecnologias são favoráveis ao desenvolvimento das florestas de eucalipto. Dessa forma, uma crescente percentagem da madeira usada para a fabricação do carvão vegetal no Brasil já provém de florestas plantadas de eucaliptos, ajudando na preservação das matas nativas remanescentes. Além disso, o carvão vegetal é considerado um produto oriundo de fontes naturais renováveis – madeira – ao contrário do carvão mineral que é fóssil e provém da extração do subsolo. Com isso, o processo produtivo do carvão vegetal de florestas plantadas causa menores danos ao meio ambiente, principalmente se suas fumaças forem captadas adequadamente de maneira a maximizar o aproveitamento de subprodutos.

A carbonização da madeira, processo fundamentalmente que ocorre na ausência de oxigênio, gera como produto o carvão vegetal e como subprodutos as fumaças. Estas podem ser tipo de gases condensáveis ou não condensáveis. Os gases condensáveis são aglutinados e dão origem ao licor pirolenhoso, que por sua vez sofre decantação dá origem ao alcatrão vegetal. Estudos mostram que o alcatrão vegetal pode ser destilado em cinco frações, cada uma delas com características distintas, de modo que uma classe de substâncias (ou várias delas) apresenta propriedades de interesse. Tudo no alcatrão pode ser aproveitado e à cada fração é agregado valor. Destaca-se a utilização da terceira fração destilada, denominada guaiacila, na indústria alimentícia por apresentarem altos teores de compostos carbonílicos, como sendo aromas de fumaças, e

também cicloteno e maltol. Ainda, nesta terceira fração também é possível obter o creosoto vegetal que é utilizado na preservação de madeiras.

No entanto, a quarta fração obtida a partir da destilação do alcatrão vegetal mostra imenso potencial na área de sínteses orgânicas. Apresentando-se como uma mistura rica de compostos siringílicos, após devido tratamento, vários compostos que antes eram rotulados como 'poluentes' agora apresentam-se como potenciais materiais de partidas para sínteses de fármacos.

Este trabalho tem como objetivo a identificação dos ácidos carboxílicos responsáveis pela acidez da fração siringila do alcatrão vegetal proveniente de madeira de eucalipto empregando várias técnicas da química orgânica, como extrações, concentrações, e análises de FTIR, CG-DIC e CGAR-EM.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa da madeira

A madeira é constituída por três constituintes macromoleculares: celulose, hemiceluloses (polissacarídeos) e lignina, que são importantes para a constituição da parede celular que define a morfologia da planta, promovendo suporte estrutural e controle da passagem de água e nutrientes. Os componentes orgânicos de baixa massa molar, chamados de extrativos, estão presentes em pequenas quantidades (até 5% em massa da matéria seca) e variam em espécie e quantidade. (COTRIM, 1990).

A celulose, cuja estrutura é mostrada na Figura 1 (p. 4), é o principal componente das madeiras, contribuindo com 40-45% em massa nas plantas, localizada principalmente nas paredes celulares. É um polímero de cadeia longa de β -D-glicose (na forma piranosídica), cujo grau de polimerização da celulose varia de 7.000 a 10.000 nas madeiras. A conformação de 180° garante ao polímero uma conformação linear, unindo-o junto a outras cadeias paralelas por interações de hidrogênio. Esta disposição e a forte interação das cadeias de celulose possibilitam ao polímero uma energia total baixa, fator principal da alta estabilidade da celulose (COTRIM, 1990). As hemiceluloses contribuem com 20-30% (m/m) de toda a madeira. Diferentemente da celulose, as hemiceluloses são heteropolissacarídeos, cujos principais açúcares constituintes são a xilose, galactose e manose, e em menores quantidades: arabinose, glicose, ácido 4-O-metilglucurônico, ácido D-glucurônico e ácido D-galacturônico. Estas cadeias de polissacarídeos são ramificadas, com grau de polimerização entre 100-200 unidades de açúcares, apresentando então maior susceptibilidade que a celulose ao ataque ácido (LUDWING *et al.*, 1971).

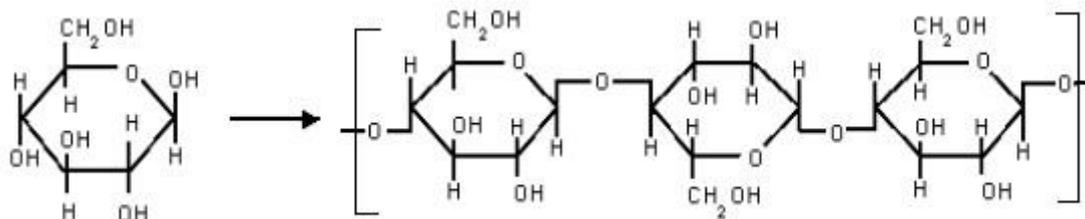


Figura 1 – Estrutura da celulose: unidade monomérica de glicose à esquerda e o polímero à direita. Nas madeiras o grau de polimerização da celulose varia entre 7.000 e 10.000 unidades de repetição.

Fonte: AMARAL et al. (2008).

A lignina é um polímero tridimensional de unidades de fenilpropano e compõe 20-30% (m/m) do material existente nas paredes celulares. A lignina tem várias funções na planta: serve como "recheio" entre as fibras polissacarídicas, proporciona resistência mecânica à madeira, atua no transporte de nutrientes, metabólitos e água, diminui a permeabilidade das fibras à água e protege a madeira do ataque enzimático. A lignina se origina da polimerização radicalar, iniciada por enzimas, de três precursores primários, (Figura 2): álcool *trans-p*-cumarílico (I), álcool *trans*-coniferílico (II) e álcool *trans*-sinapílico (III). Esta definição é derivada dos dados obtidos no estudo da dimerização oxidativa de vários fenóis na biogênese de produtos naturais (BRAUNS, 1960).

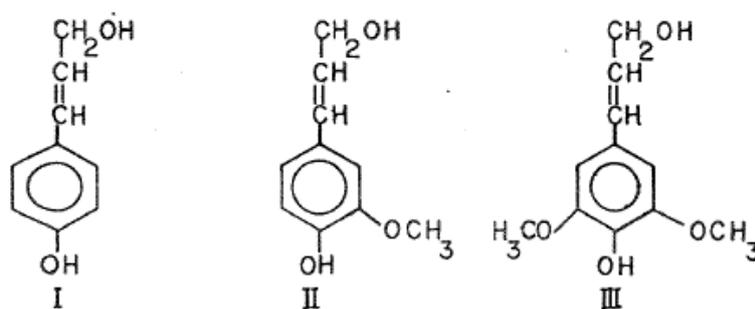


Figura 2 – Três precursores primários da lignina: álcool *trans-p*-cumarílico (I), álcool *trans*-coniferílico (II) e álcool *trans*-sinapílico (III).

Fonte: COTRIM (1990).

2.2. A madeira de *Eucalyptus* sp.

O gênero *Eucalyptus* é classificado como pertencente ao reino *Plantae*, divisão *Magnoliophyta*, classe *Magnoliopsida*, ordem *Myrtales*, família *Myrtaceae*, e subfamília *Leptospermoidae*. Há catalogadas mais de 700 espécies, quase todas originárias da Austrália, podendo ser agrupadas e destinadas à finalidades específicas (IPEF, 2000), conforme mostra o Quadro 1.

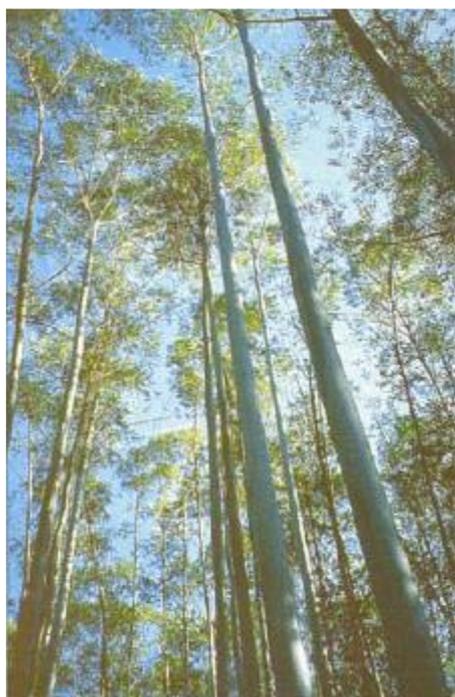
Quadro 1 – Relação entre diversas espécies com o aproveitamento mais indicado.

Aproveitamento	Espécies
Celulose	<i>E. alba</i> , <i>E. dunnii</i> , <i>E. globulus</i> , <i>E. grandis</i> , <i>E. saligna</i> , <i>E. urophylla</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> (híbrido).
Lenha e carvão	<i>E. brassiana</i> , <i>E. camaldulensis</i> , <i>E. citriodora</i> , <i>E. cloeziana</i> , <i>E. crebra</i> , <i>E. deglupta</i> , <i>E. exserta</i> , <i>E. globulus</i> , <i>E. grandis</i> , <i>E. maculata</i> , <i>E. paniculata</i> , <i>E. pellita</i> , <i>E. pilularis</i> , <i>E. saligna</i> , <i>E. tereticornis</i> , <i>E. tessellaris</i> e <i>E. urophylla</i> .
Serraria	<i>E. camaldulensis</i> , <i>E. citriodora</i> , <i>E. cloeziana</i> , <i>E. dunnii</i> , <i>E. globulus</i> , <i>E. grandis</i> , <i>E. maculata</i> , <i>E. maidenii</i> , <i>E. microcorys</i> , <i>E. paniculata</i> , <i>E. pilularis</i> , <i>E. propinqua</i> , <i>E. punctata</i> , <i>E. resinifera</i> , <i>E. robusta</i> , <i>E. saligna</i> , <i>E. tereticornis</i> e <i>E. urophylla</i> .
Móveis	<i>E. camaldulensis</i> , <i>E. citriodora</i> , <i>E. deglupta</i> , <i>E. dunnii</i> , <i>E. exserta</i> , <i>E. grandis</i> , <i>E. maculata</i> , <i>E. microcorys</i> , <i>E. paniculata</i> , <i>E. pilularis</i> , <i>E. resinifera</i> , <i>E. saligna</i> e <i>E. tereticornis</i> .
Laminação	<i>E. botryoides</i> , <i>E. dunnii</i> , <i>E. grandis</i> , <i>E. maculata</i> , <i>E. microcorys</i> , <i>E. pilularis</i> , <i>E. robusta</i> , <i>E. saligna</i> e <i>E. tereticornis</i> .
Caixotaria	<i>E. dunnii</i> , <i>E. grandis</i> , <i>E. pilularis</i> e <i>E. resinifera</i> .
Construções	<i>E. alba</i> , <i>E. botryoides</i> , <i>E. camaldulensis</i> , <i>E. citriodora</i> , <i>E. cloeziana</i> , <i>E. deglupta</i> , <i>E. maculata</i> , <i>E. microcorys</i> , <i>E. paniculata</i> , <i>E. pilularis</i> , <i>E. resinifera</i> , <i>E. robusta</i> , <i>E. tereticornis</i> e <i>E. tessellaris</i> .
Dormentes	<i>E. botryoides</i> , <i>E. camaldulensis</i> , <i>E. citriodora</i> , <i>E. cloeziana</i> , <i>E. crebra</i> , <i>E. deglupta</i> , <i>E. exserta</i> , <i>E. maculata</i> , <i>E. maidenii</i> , <i>E. microcorys</i> , <i>E. paniculata</i> , <i>E. pilularis</i> , <i>E. propinqua</i> , <i>E. punctata</i> , <i>E. robusta</i> e <i>E. tereticornis</i> .
Postes	<i>E. camaldulensis</i> , <i>E. citriodora</i> , <i>E. cloeziana</i> , <i>E. maculata</i> , <i>E. maidenii</i> , <i>E. microcorys</i> , <i>E. paniculata</i> , <i>E. pilularis</i> , <i>E. punctata</i> , <i>E. propinqua</i> , <i>E. tereticornis</i> e <i>E. resinifera</i> .
Estacas e moirões	<i>E. citriodora</i> , <i>E. maculata</i> e <i>E. paniculata</i> .

Óleos essenciais	<i>E. camaldulensis</i> , <i>E. citriodora</i> , <i>E. exserta</i> , <i>E. globulus</i> , <i>E. smithii</i> e <i>E. tereticornis</i> .
Taninos	<i>E. camaldulensis</i> , <i>E. citriodora</i> , <i>E. maculata</i> , <i>E. paniculata</i> e <i>E. smithii</i> .

Fonte: MORAES (2009); IPEF (2000).

A Figura 3 retrata um talhão de *Eucalyptus citriodora*, cuja espécie apresenta grande importância na medicina (IPEF, 2000).



**Figura 3 – Talhão de *Eucalyptus citriodora*.
Fonte: MORA et al. (2000).**

2.3. A carbonização da madeira de *Eucalyptus* sp.

Há vários tipos de carbonização da madeira junto a técnicas diferentes para melhor aproveitamento energético, conforme é verificado em diversas patentes. Porém há um consenso na definição da carbonização da madeira, ou pirólise: processo que consiste em uma decomposição térmica da madeira sob uma atmosfera controlada com baixíssimo teor de oxigênio (BRAUNS *et al.*, 1960; CARAZZA *et al.*, 1991; OKUMA, 2004; THOMPSON *et al.*, 2007). Caso o forno de carbonização permita a entrada de oxigênio, ou um teor maior que o desejável, perde-se mais madeira, que acaba sendo

consumida por processo de combustão. O objetivo é uma degradação controlada da madeira, permitindo que o oxigênio e o hidrogênio de sua constituição sejam extraídos, permanecendo ao final um resíduo sólido mais rico em carbono. Quanto mais alta a temperatura de carbonização, mais acelerado é o processo, mas as perdas em carbono aumentam significativamente. Por isso, chama-se o processo de carbonização de pirólise lenta, para se evitar autodegradação da madeira por excesso de temperatura. O carvão vegetal final produzido deve ser denso, resistente ao manuseio, com teor de carbono fixo acima de 75% e teor de cinzas menor que 2% (FOELKEL, 2010).

O período inicial de aquecimento da madeira promove uma simples secagem. Aumentando-se a temperatura, as estruturas da celulose, hemicelulose e lignina começam a se decompor originando uma grande variedade de substâncias voláteis e um sólido designado carvão vegetal. As substâncias voláteis, fumaças, podem ser gases condensáveis ou não: vapor de água e uma mistura de compostos orgânicos são exemplos do primeiro caso e monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrogênio exemplificam o outro (OKUMA, 2004).

Segundo Foelkel (2010) e Okuma (2004), o processo de recuperação dos subprodutos inicia-se com a captação da fumaça gerada durante a carbonização da madeira para um ciclone, onde o choque das partículas com as paredes do equipamento provoca aglutinação destas, originando um líquido denominado licor pirolenhoso. Este, por decantação, fornece o ácido pirolenhoso, fase aquosa, e o alcatrão vegetal, fase orgânica. O ácido pirolenhoso é constituído principalmente de água (80% v/v), mas contém alguns produtos de interesse comercial como metanol (1,2% v/v), acetona (0,9% v/v) e ácido acético (4,4% v/v). No alcatrão encontram-se dezenas de substâncias das mais diversas classes químicas, como fenóis, ácidos e ciclopentenonas (STUCKENBRUCK, 1990). Estes diferentes tipos de compostos formam uma mistura negra heterogênea constituída de óleo, água e uma espécie de piche na forma de grumos, tornando a análise química dos constituintes do alcatrão uma tarefa difícil e trabalhosa (OKUMA, 2004).

No Anexo 1, o Fluxograma 1 (p. 50) mostra esquematicamente a produção e aproveitamento dos subprodutos gerados durante a carbonização da madeira.

Nada é desperdiçado. *"Existem pessoas esbanjadoras que fazem dinheiro virar fumaça. Outras, procuram fazer exatamente o contrário e ainda contribuem para garantir a vida no Planeta"*. Essa é a definição que Fapemig (2002) deu para Maria Emília Antunes Rezende, fundadora da Biocarbo Indústria e Comércio Ltda. Trata-se de uma empresa de base tecnológica, idealizada em 1993 e fundada no ano seguinte, sendo pioneira em Minas Gerais no aproveitamento do alcatrão (FAPEMIG, 2002; ACHILIS, 2004).

Atualmente, a Biocarbo, indústria parceira neste projeto, vem destilando o alcatrão vegetal bruto, proveniente da Vallourec & Mannesmann, e comercializando alguns produtos tais como: agrofertilizante, aromas de fumaça (flavorizante), creosoto e piche vegetal. Ela executa importante papel na sociedade, pois é uma indústria "limpa", ou seja, de resíduo praticamente zero, uma vez que todas as frações obtidas na destilação do alcatrão vegetal, inclusive o piche, possuem aplicações definidas e, portanto, valor comercial (LENARDÃO *et al.*, 2003). Ainda, a siderurgia a base do carvão vegetal já possui a vantagem sobre a siderurgia a coque devido à ausência de óxidos de enxofre nos gases emitidos pelos altos-fornos, comprovando então a ausência deste elemento em sua matriz (ROSILLO-CALLE *et al.*, 1996).

2.4. Alcatrão vegetal

Wang e colaboradores (2011) realizaram um trabalho de caracterização do alcatrão bruto, cujas espécies não foram relatadas no estudo, para um posterior fracionamento dos componentes do alcatrão fazendo o uso de colunas cromatográficas de sílica gel. A análise foi realizada por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM), e todas as condições cromatográficas detalhadas em seu artigo. Foi obtido um cromatograma de íons totais (CIT) e 191 picos

foram observados com área integralizada menor que 0,1% e 22 picos com área igual ou superior a essa percentagem. A Figura 4 mostra o CIT obtido e na Tabela 8 do Anexo 2 (p. 51) é mostrada a relação dos picos identificados junto aos tempos de retenção e a identificação das substâncias.

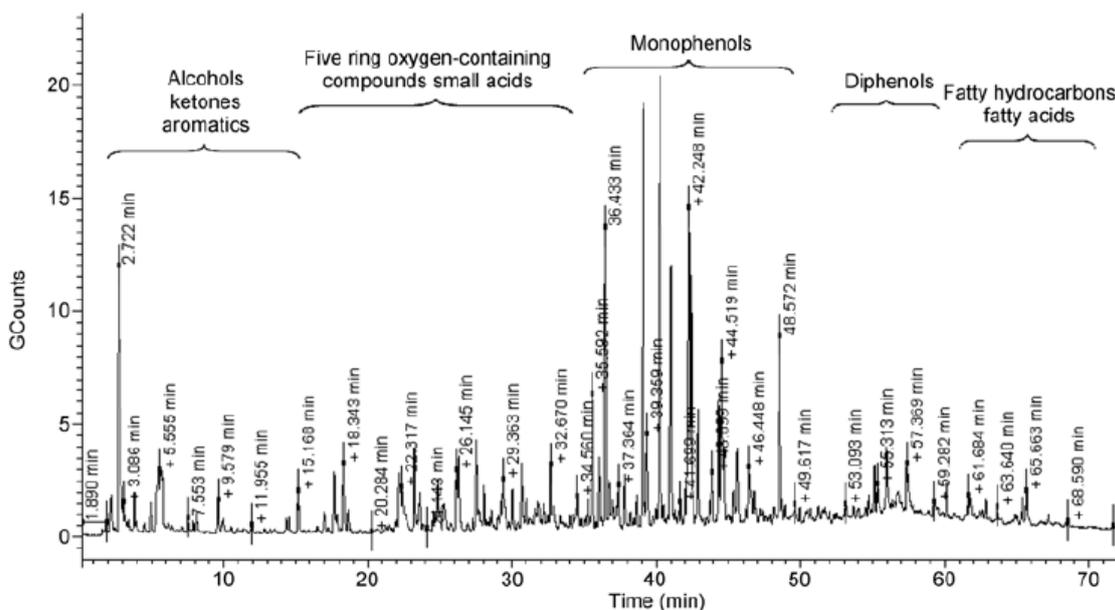


Figura 4 – CIT (CGAR-EM) do alcatrão bruto (espécie desconhecida) obtido por Wang e colaboradores.

Fonte: WANG et al. (2011).

Wang e seus colaboradores (2011) percebem a presença de oxigênio na composição de praticamente a totalidade das substâncias identificadas, na forma de fenóis, alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres e éteres. Há também substâncias pouco polares, como aromáticos, parafinas e cicloalcanos (WANG et al., 2011).

Segundo Carazza (1991), a análise dos óleos do alcatrão tem sido feita utilizando-se principalmente a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR) e CGAR-EM. A extraordinária eficiência de separação apresentada pela Cromatografia Gasosa (CG), associada ao poder de identificação da Espectrometria de Massas (EM), tem se mostrado um método de análise com grande potencial para a resolução de misturas complexas como os óleos obtidos por meio da destilação do alcatrão vegetal. Entretanto, Cotrim (1990) conclui em seu estudo que também devem ser utilizados padrões

internos na determinação quantitativa visto que grande parte dos componentes não são resolvidos e/ou permanecem retidos na coluna. Ainda, as diversas técnicas utilizadas em conjunto fornecem o número de componentes, fórmula molecular e a intensidade relativa, além de informações estruturais.

Segundo Cotrim (1990), a destilação fracionada é o início da recuperação de produtos químicos a partir do alcatrão de *Eucalyptus* sp. De acordo com Stuckenbruck (1989), o fracionamento do alcatrão de *Eucalyptus* sp. leva à obtenção de quatro frações e um resíduo: 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 vegetal) (STUCKENBRUCK *et al.*, 1989). A Figura 5 ilustra essa destilação fracionada.

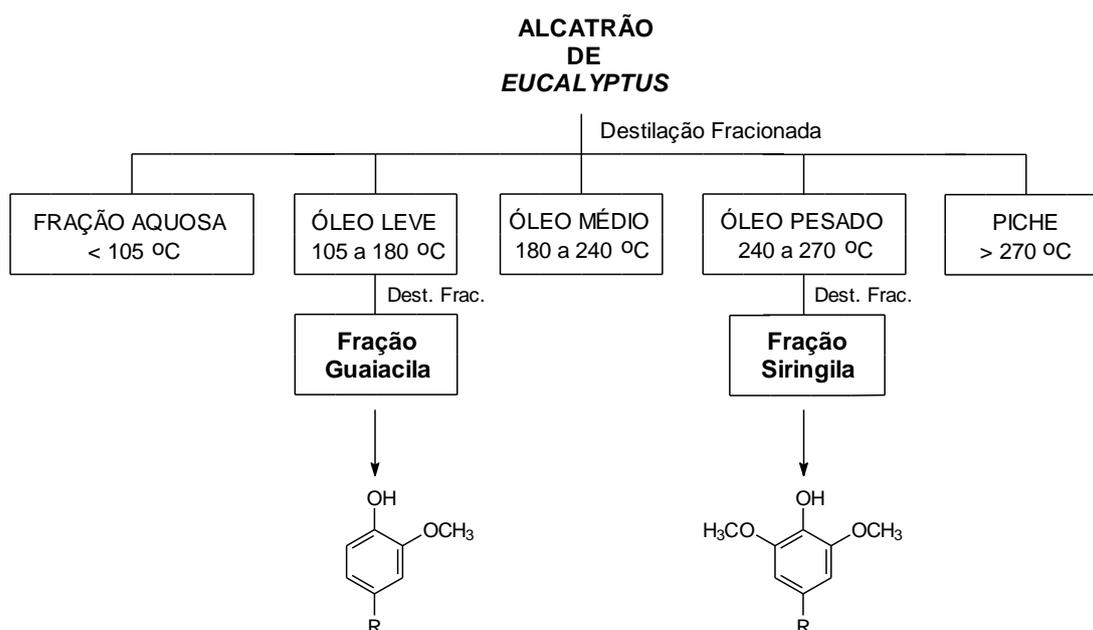


Figura 5 – Fracionamento do alcatrão de *Eucalyptus* sp. (R = H, metil, etil, propil).

Fonte: OKUMA (2004).

A temperatura de vapor dos destilados determina os cortes, e os rendimentos médios obtidos em cada separação estão apresentados na Tabela 1 (p. 11).

Tabela 1 – Cortes e rendimentos médios no fracionamento do alcatrão de *Eucalyptus* sp.

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
Total	100,0

Fonte: OKUMA (2004).

Embora não sejam isoladas substâncias puras nesse processo, as frações obtidas apresentam composições típicas, com perfis cromatográficos definidos. Mediante análises por CGAR e CGAR-EM observa-se que o alcatrão de *Eucalyptus* sp. é fundamentalmente uma mistura de compostos fenólicos, provenientes da fragmentação da lignina, onde predominam os guaiacóis (2-metoxifenóis) e siringóis (2,6-dimetoxifenóis). (STUCKENBRUCK, 1990; WANG *et al.*, 2011).

2.5. Sínteses orgânicas

Segundo Stuckenbruck e seus colaboradores (1989), a fração destilada entre 105-180 °C (óleo leve) é rica 2-metoxifenol (guaiacol) e 4-alquil-2-metoxifenóis (4-alquil-guaiacóis), compostos designados guaiacilas. Já a fração cujo corte está acima de 240 °C (óleo pesado) é constituída principalmente de derivados denominados siringilas. Estes últimos 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-siringol). De acordo com Okuma (2004), diante da dificuldade de separar estes constituintes, devem ser propostas estratégias que permitam o melhor aproveitamento destes produtos como insumos químicos.

A fração siringila, encontrada majoritariamente no óleo pesado, quando submetida à metilação seguida de oxidação, tem seus principais

constituintes convertidos em dois produtos facilmente separáveis: o 1,2,3-trimetoxibenzeno (1,2,3-TMB) e o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico (ácido 3,4,5-TMB) (CARAZZA *et al.*, 1991). Ambas estruturas estão representadas na Figura 6.

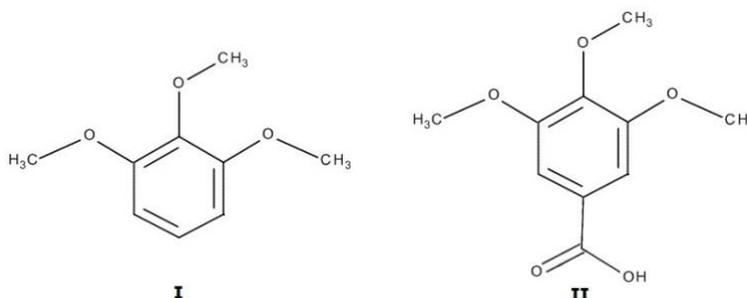


Figura 6 – Estruturas químicas do 1,2,3-trimetoxibenzeno (I) e o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico (II).

Destaca-se a presença de anéis aromáticos 3,4,5-trimetoxilados em várias substâncias naturais, e que possuem atividade biologicamente comprovada (RANG *et al.*, 2012). Por exemplo, o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico, obtido a partir do alcatrão vegetal, foi utilizado como material de partida na preparação da trimetozina, um sedativo, e do trimetoxibenzaldeído, um importante intermediário na síntese do antibacteriano trimetopríma (CARAZZA *et al.*, 1992), dentre outras amidas (CARAZZA *et al.*, 1995), cujas estruturas estão representadas na Figura 7.

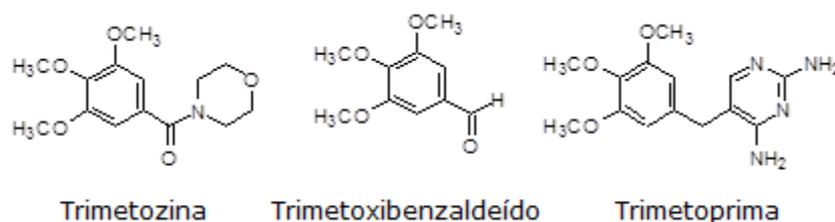


Figura 7 – Estruturas químicas da trimetozina, trimetoxibenzaldeído, e trimetopríma.

Na Figura 8 (p. 13) são mostradas algumas rotas para preparação de intermediários químicos a partir das frações siringila e guaiacila. Diante da existência dos derivados siringilas e guaiacilas no alcatrão de *Eucalyptus* sp. e considerando-se o vasto potencial dos compostos arilmetoxilados, Okuma (2004) realizou a transformação desses constituintes fenólicos em

compostos de interesse em sínteses orgânicas, bem como diversos outros pesquisadores (CARAZZA *et al.*, 1992; CARAZZA *et al.*, 1994; CARAZZA *et al.*, 1995; BRUNS *et al.*, 1960; OKUMA, 1999).

Okuma (2004) relata em seu trabalho o estudo da preparação de metoxibenzenos, ácidos metoxibenzóicos, haletos e triflatos de arila a partir dos constituintes fenólicos do alcatrão de *Eucalyptus* sp.

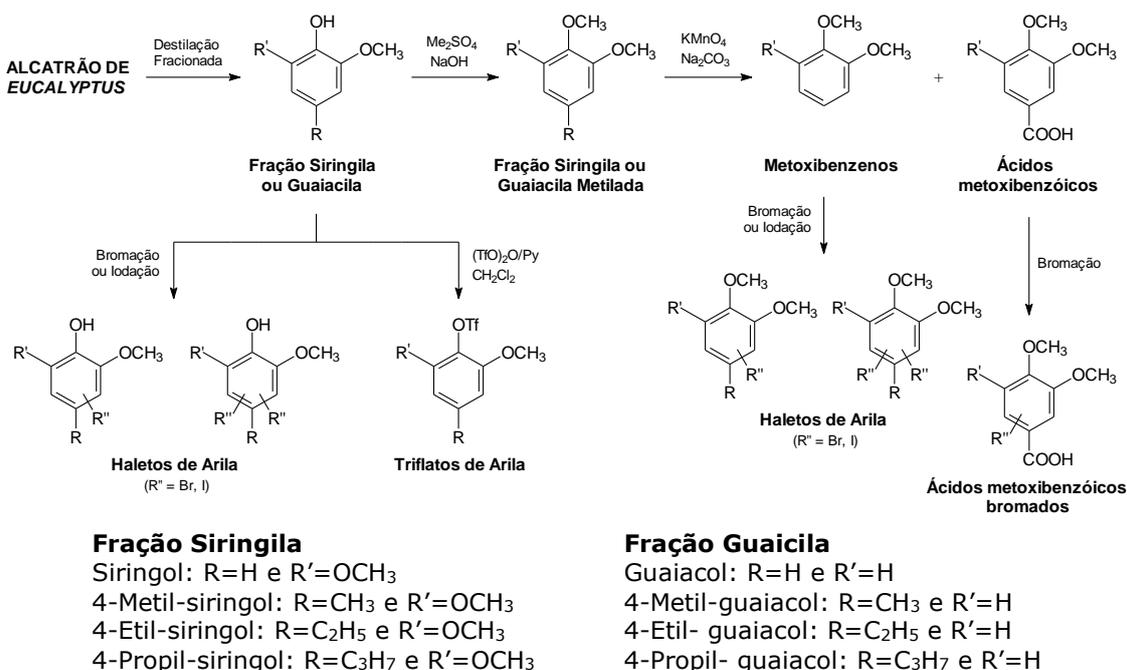


Figura 8 – Preparação de intermediários químicos a partir das frações siringila e guaiacila do alcatrão de *Eucalyptus* sp.

Fonte: OKUMA (2004).

Não obstante, Okuma (1999) conseguiu sintetizar 2-aril-2-oxazolininas a partir de ácidos metoxibenzóicos derivados de constituintes do alcatrão de *Eucalyptus* sp., segundo a Figura 9.

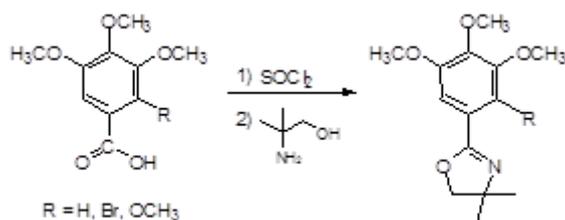
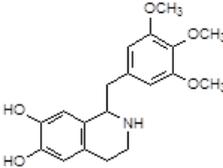
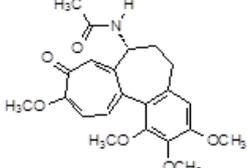
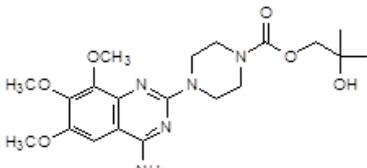
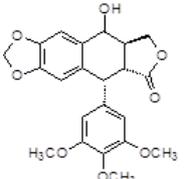
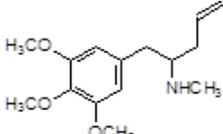
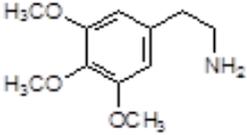
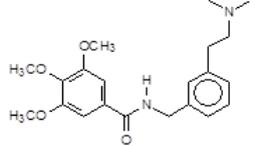
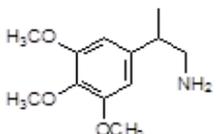
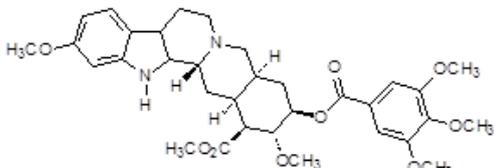


Figura 9 – Preparação de 2-aril-2-oxazolininas a partir do alcatrão de *Eucalyptus* sp.

Fonte: OKUMA (1999).

Além das substâncias contendo anéis aromáticos 3,4,5-trimetoxilados mostradas na Figura 7 (p. 12), há diversas outras substâncias que podem ser obtidas, conforme mostra o Quadro 2 (DALTON, 1979; BRUNTON *et al.*, 2007; RANG *et al.*, 2012).

Quadro 2 – Diversas substâncias contendo anéis aromáticos 3,4,5-trimetoxilados.

Nome / Bioatividade / Estrutura química	Nome / Bioatividade / Estrutura química
<p>Trimetoquinol / Broncodilatador de uso clínico</p> 	<p>Colchicina / Anticancerígeno; tratamento da "doença da gota"</p> 
<p>Trimazocin / Anti-hipertensivo</p> 	<p>Podofilotoxina / Antiverrucoso</p> 
<p>Trimoxamina / Anti-hipertensivo</p> 	<p>Mescalina / Alucinógeno</p> 
<p>Trimetobenzamida / Anti-hemético</p> 	<p>Anfetamina [derivado metoxilado] / Atuante do sistema nervoso central</p> 
<p>Reserpina / Anti-hipertensivo e sedativo</p> 	

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Fração oleosa do alcatrão vegetal

O alcatrão de *Eucalyptus* sp. utilizado neste trabalho foi recolhido nas plantas de carbonização da Vallourec & Mannesmann do Brasil e fracionado na planta de destilação da Biocarbo Indústria e Comércio Ltda. As frações do alcatrão de *Eucalyptus* sp. separadas por destilação fracionada, foram previamente caracterizadas por CGAR. A fração denominada óleo pesado, "Óleo 3" ou "ETO140", foi cedida pela Biocarbo e utilizada como material de partida no presente trabalho. O material de partida foi previamente caracterizado por FTIR e CGAR-EM.

3.2. Purificação da fração "Óleo 3"

3.2.1. Extração inicial

Uma mistura de 100 mL (115 g) da fração "Óleo 3" e 4,5 g de bicarbonato de sódio permaneceu sob agitação constante 4 horas, o momento em que verificou-se o fim da liberação de gás.

Realizaram-se quatro extrações com porções de 35 mL de água destilada. Ao término das extrações, as fases foram reservadas para uso posterior.

No Anexo 3, Fluxograma 2 (p. 52), é mostrada uma representação de todas as etapas da purificação do Óleo 3.

3.2.2. Extração da Fase Aquosa (1)

A Fase Aquosa (1) teve seu potencial hidrogeniônico (pH) corrigido de 4 para 1,5 com ácido clorídrico concentrado.

Realizaram-se cinco extrações com porções de 35 mL de clorofórmio. Adicionou-se sulfato de sódio anidro, agente secante, e filtrou-se. A Fase Aquosa (2) foi descartada. Após concentração do solvente, deu-se o nome

de "Ácidos livres" ao extrato seco. Os "Ácidos livres" foram caracterizados por FTIR e CGAR-EM e submetidos à reação de esterificação com BF_3/MeOH .

3.2.3. Extração da Fase Orgânica (1)

Realizaram-se três extrações com porções de 10 mL de água destilada. A Fase Aquosa (3) foi descartada. À Fase Orgânica (3) foi adicionado sulfato de sódio anidro. Essa fração denominada "Orgânicos separados" foi caracterizada por FTIR e CGAR-EM e os resultados comparados com aqueles obtidos para o material de partida.

3.2.4. Esterificação dos "Ácidos livres"

Uma alíquota de 10 μL da fração "Ácidos livres" foi esterificada com 100 μL BF_3 / metanol (14% v/v) e aquecida durante 10 minutos em banho de água a 80°C , gerando então a fração "Ácidos esterificados". A fração foi em seguida analisada por CG-DIC para comparação com o padrão comercial. A Figura 10 mostra uma representação geral dessa reação.

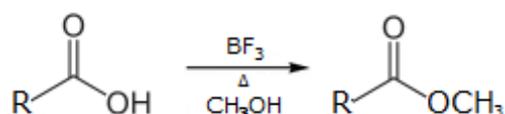


Figura 10 – Representação geral de uma reação de esterificação, onde R representa uma alquila.

3.3. Instrumental

3.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados em Espectrofotômetro Shimadzu IR-408 ou Mason Galaxy Series FTIR 300, do Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ/ICEx/UFMG). As amostras oleosas foram analisadas na forma de filme (janela de NaCl).

3.3.2. Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chamas (CG-DIC)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Varian CP-3380 (DQ/ICEx/UFMG) equipado com detector por ionização em chama (DIC). Utilizou-se uma coluna SUPELCO SP2380, poli(90%biscianopropil/10%cianopropilfenilsiloxano) estabilizada, (30 m x 0,25 mm x 0,20 μm), hidrogênio como gás de arraste (2 mL min^{-1}) e volume de injeção de 1 μL (split 100:1), nas seguintes condições de análise: temperatura inicial de 80 $^{\circ}\text{C}$ e taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 240 $^{\circ}\text{C}$ e detector a 250 $^{\circ}\text{C}$. A identificação dos picos foi feita por comparação com padrão comercial de ésteres metílicos de ácidos graxos.

3.3.3. Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM)

As análises cromatográficas foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás GC 7890 com Detector de Massas Agilent GC-MSD 5975 equipado com detector quadrupolo hiperbólico de três eixos (DQ/CEFET-MG). As áreas e os tempos de retenção foram obtidos na estação tratamento de dados *MSD ChemStation E.02.00.493* da *Agilent Technologies Inc.* Utilizou-se o modo split (100:1), coluna cromatográfica HP-5MS, (5%-Fenil)-metilpolisiloxano (30 m x 250 μm x 0.25 μm), hélio como gás de arraste ($1,4 \text{ mL min}^{-1}$), e injeção de 1 μL , com as seguintes condições de análise: pressão inicial = 20,226 psi; temperatura do injetor = 225 $^{\circ}\text{C}$; temperatura do detector = 250 $^{\circ}\text{C}$. Programa de temperatura do forno: temperatura inicial de 80 $^{\circ}\text{C}$, isotérmica durante 5 min, aquecendo a 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 165 $^{\circ}\text{C}$, isotérmica durante 3 min, aquecendo a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$, isotérmica durante 1 min. A duração de cada corrida cromatográfica foi de 41,583 min.

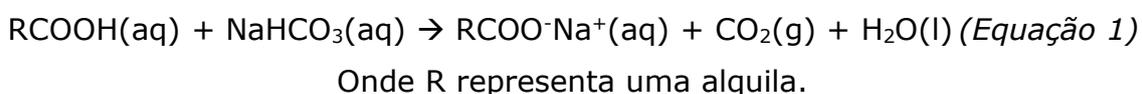
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Purificação da fração oleosa "Óleo 3"

4.1.1. Extração inicial

De acordo com Biocarbo (2009), sabe-se que o Óleo 3 apresenta densidade de $1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e acidez de 3%, percentagem essa que é determinada em função da quantidade necessária de uma base (mg) para neutralizar 100 mg de ácido. Para óleos, convencionalmente utiliza-se o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio e ácido acético, respectivamente (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985; INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

A quantidade de NaHCO_3 utilizada, 4,5 g, foi determinada de forma que 3,45 g seriam necessários para reagir com os 115 g de Óleo 3 e o restante significa um excesso de 30% para garantir o maior índice de conversão possível (SKOOG *et al.*, 2006; SOLOMONS *et al.*, 2005). A representação geral é mostrada na Equação 1.



A Figura 11 (p. 19) mostra essa mistura, de coloração marrom escura. Essa reação consiste em um teste de caracterização de ácidos carboxílicos, evidenciado por liberação de gás e solubilização do carboxilato na solução aquosa. A Figura 12 (p. 19) ilustra a primeira extração.



Figura 11 – Mistura do Óleo 3 com NaHCO_3 .



Figura 12 – Extração inicial; fase orgânica (1) inferior e fase aquosa (1) superior.

4.1.2. Extração da Fase Aquosa (1)

O pH da fase aquosa (1) foi reduzido de 4 para 1,5, com a finalidade de converter os carboxilatos nos ácidos carboxílicos correspondentes, recuperando-os. A fase aquosa resultante foi então tratada com clorofórmio para a extração dos ácidos carboxílicos. A fase orgânica resultante, extrato seco, foi caracterizada por FTIR, CG-DIC e CGAR-EM e submetida à reação de esterificação com BF_3/MeOH . A Figura 13 ilustra a extração da fase aquosa (1).



Figura 13 – Extração da fase aquosa(1); fase orgânica(2) inferior e fase aquosa(2) superior.

4.1.3. Extração da Fase Orgânica (1)

A fase orgânica (1) foi purificada por meio de extração, utilizando água destilada como o solvente extrator, para remoção de possíveis resíduos. A fase orgânica (3), resultante, foi caracterizada por FTIR e CGAR-EM. A Figura 14 (p. 21) ilustra a extração da fase orgânica (1).



Figura 14 – Extração da fase orgânica (1); fase orgânica (3) inferior e fase aquosa (3) superior.

4.1.4. Esterificação dos "Ácidos livres"

O produto da reação de esterificação da fração "ácidos livres" foi submetido à análise por CGAR-DIC. A identificação dos constituintes foi feita por comparação com o padrão comercial de ésteres metílicos. Realizou-se também a análise CGAR-EM para a identificação dos ésteres metílicos.

Como apresentado no Quadro 3 (p. 30), o ácido caprílico é um dos ácidos carboxílicos identificados na fração "Ácidos livres". Na Figura 15 é mostrada a reação de esterificação desse ácido, gerando seu éster correspondente.

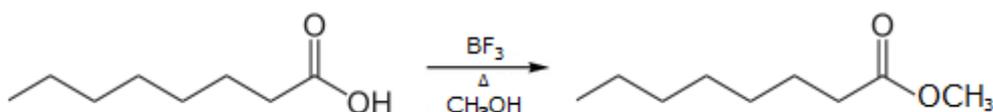


Figura 15 – Representação de uma reação de esterificação do ácido caprílico com BF₃/MeOH.

O BF₃ exerce o papel de um catalisador ácido (ácido de Lewis) na reação. Na Figura 16 é mostrado um mecanismo geral para a reação de

esterificação utilizando-se de um catalisador ácido junto ao álcool, podendo ser $\text{BF}_3/\text{metanol}$, $\text{HCl}/\text{metanol}$ ou $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{metanol}$ (KRAMMER *et al.*, 1997; AUED-PIMENTEL, 2007). Os ácidos graxos livres são susceptíveis ao ataque nucleofílico de álcoois, conforme mostra a Etapa 1. Na Etapa 2 é possível observar que o álcool ataca o grupo carbonila protonado, onde é formado um intermediário tetraédrico. Ao término da reação, na Etapa 3, observa-se que o catalisador ácido é regenerado e libera-se uma molécula de água.

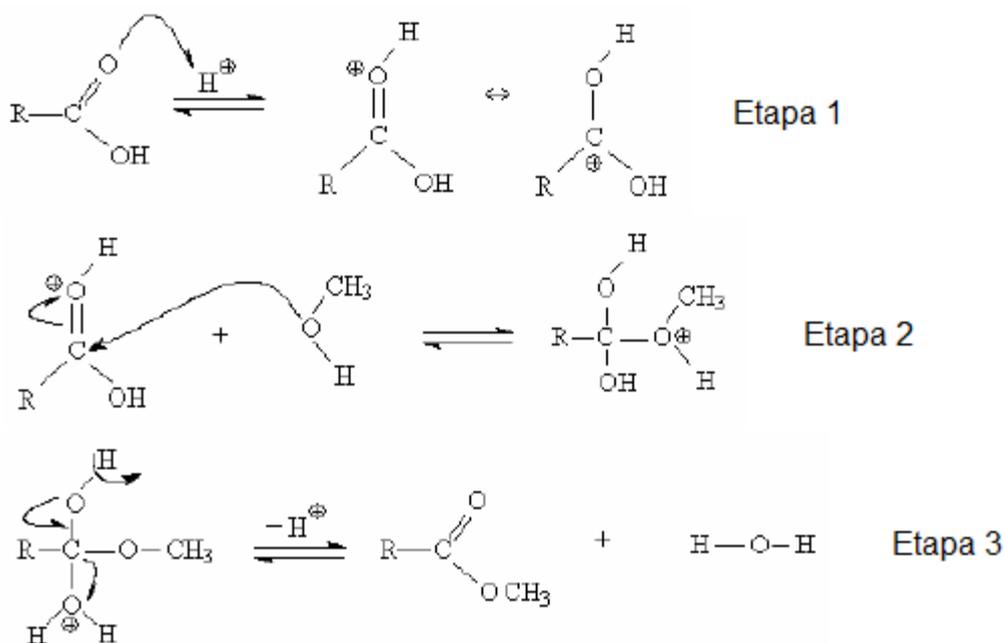


Figura 16 – Mecanismo geral de uma esterificação com catalisador ácido e álcool.

Fonte: MILINSK *et al.* (2008) modificado.

É possível perceber que cada passo da reação é reversível, no entanto, com excesso molar de álcool, o equilíbrio é deslocado e a reação pode ser considerada apresentando alto rendimento. Entretanto, na presença de água, que é um doador de elétrons (base de Lewis), a formação do intermediário na Etapa 2 não é favorecida e a reação de esterificação não se processa completamente. Logo, para se obter um rendimento satisfatório na reação de esterificação, deve-se evitar a presença de água no meio reacional. É evitada também a catálise básica para não promover reações de saponificação (AUED-PIMENTEL, 2007).

Alguns autores afirmam que ácidos graxos com insaturações, ao serem esterificados, podem dar origem a estereoisômeros. Essa isomerização pode ser reduzida com a utilização de temperaturas mais baixas (KRAMMER *et al.*, 1997; PARK *et al.*, 2002; AUED-PIMENTEL, 2007).

4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para uma análise quantitativa de parâmetros característicos de *Eucalyptus* sp. é necessário o emprego de modelos de regressão linear múltipla, utilizando-se de quatro à quatorze bandas de absorção no IV. Para atender satisfatoriamente esse requisito, compostos modelo deveriam ser obtidos para o cálculo das constantes das equações por regressão múltipla (FAIX, 1991). Segundo Cotrim (1990), a utilização de equações gerais para caracterizar ligninas, madeiras e seus produtos de degradação não apresentou resultados satisfatórios quando aplicadas aos produtos brutos.

Dessa forma, os espectros tanto da fração de óleo pesado do alcatrão vegetal quanto dos extratos foram analisados apenas qualitativamente e as bandas atribuídas a partir de dados relatados na literatura. Essa análise qualitativa refere-se à presença de absorções características dos grupos funcionais dos principais constituintes fenólicos, carbonílicos e carboxílicos das frações de alcatrão, sendo eles os principais constituintes.

Na Tabela 2 (p. 24) são apresentadas as principais bandas de absorção referenciadas na literatura e encontradas nos espectros da fração "Óleo 3" e seus derivados. Os seguintes autores foram consultados para a construção da Tabela 2 (p. 24): Silverstein *et al.* (1994), Nakanischi *et al.* (1977) e Solomons *et al.* (2005).

Tabela 2 – Atribuição das principais bandas de absorção das frações analisadas na região do infravermelho

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3400	Estiramento O-H
2920	Estiramento C-H em grupos metila, metilênicos e aromáticos
1720	Estiramento C=O de cetonas não conjugadas e grupos carboxílicos
1610	Vibrações de anéis aromáticos, fortemente influenciadas por grupos carbonílicos
1500	Vibrações do esqueleto aromático
1465	Deformação assimétrica de grupos C-H
1360	Estiramento C-O-R em ésteres ou éteres
1325	Respiração do anel siringílico com estiramento C-O
1250	Respiração do anel guaiacílico com estiramento C-O
1145	Deformação C-H (aromático-guaiacil) no plano
1105	Estiramento C-OH em alcoóis e deformação C-H de aromáticos no plano
1070	Deformação C-O em alcoóis secundários
1030	Deformação C-H (aromático-guaiacil) no plano e deformação C-O em alcoóis primários
825	Deformação C-H (aromáticos)
765	Deformação ou C-H (aromáticos) fora do plano

A Figura 17 (p. 25) mostra o espectro de FTIR do "Óleo 3" na região de 4000 à 400 cm⁻¹.

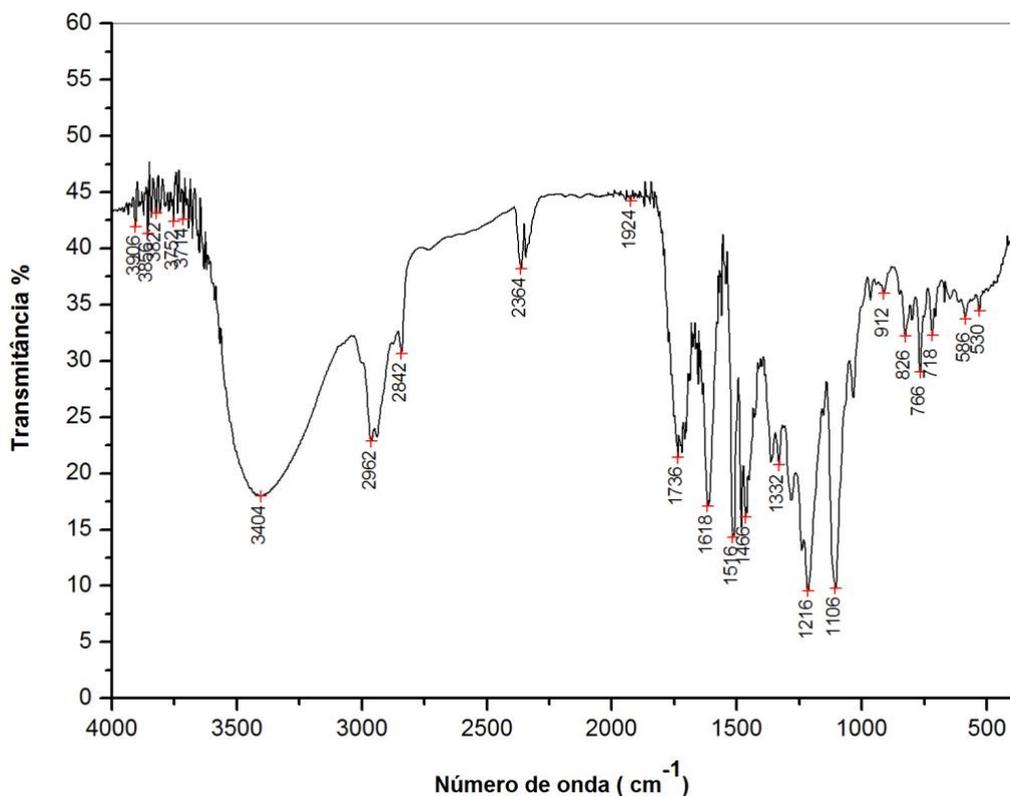


Figura 17 – Espectro de FTIR na região de 4000-400 cm^{-1} da fração “Óleo 3”.

Por se tratar de uma mistura complexa, foi estudado o perfil dos espectros de tal forma que não é possível identificar uma substância separadamente, mas sim determinar a presença de grupos e analisar qualitativamente a intensidade das bandas correspondentes a esses grupos.

A presença de bandas nas regiões próximas entre 1600-1500 cm^{-1} confirma a presença do anel aromático através da banda de absorção da ligação C=C.

A Figura 18 (p. 26) mostra o espectro de FTIR dos “Ácidos livres” na região de 4000 à 400 cm^{-1} .

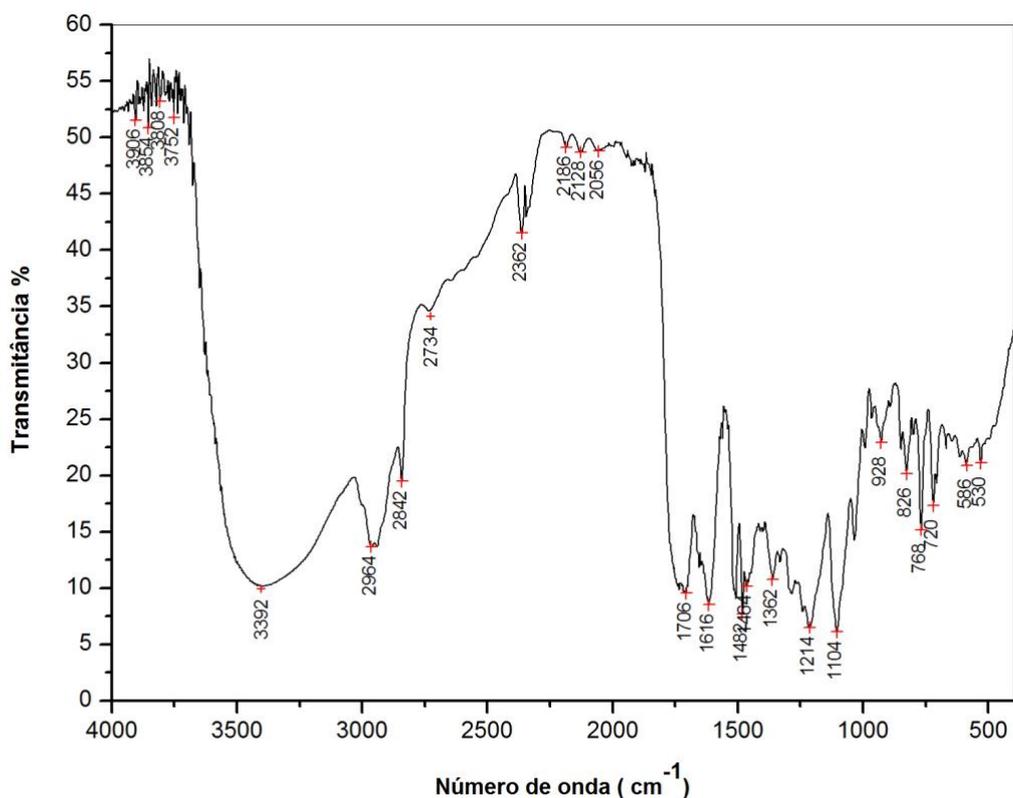


Figura 18 – Espectro de FTIR na região de 4000-400 cm^{-1} da fração “Ácidos livres”.

Comparando o perfil dos espectros de FTIR das frações “Óleo 3” e “Ácidos livres” pôde-se observar mudanças importantes em algumas bandas de absorção. A banda de absorção próxima à região de 3400 cm^{-1} teve sua intensidade e sua extensão alargada, indicando a presença significativa de substâncias contendo hidroxila. Também observou-se um aumento da intensidade da banda de absorção próxima à região de 1720 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, indicador de forte presença de grupos carbonílicos e carboxílicos.

A presença de bandas pouco intensas nas regiões próximas entre $1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ representam a diminuição de compostos aromáticos em comparação do material de partida.

A Figura 19 (p. 27) mostra o espectro de FTIR dos “Orgânicos separados” na região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$.

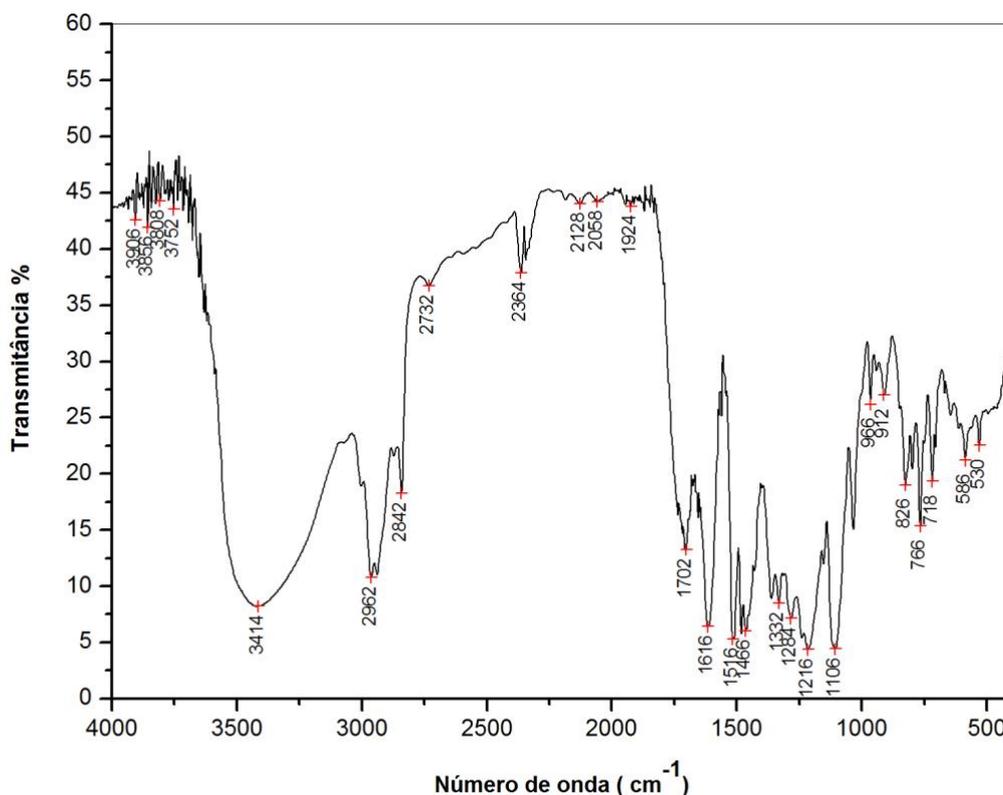


Figura 19 – Espectro de FTIR na região de 4000-400 cm^{-1} da fração “Orgânicos separados”.

Comparando agora o perfil dos espectros de FTIR das frações “Óleo 3” e “Orgânicos separados” também foi possível observar mudanças importantes em algumas bandas de absorção. A banda de absorção próxima à região de 3400 cm^{-1} teve sua intensidade aumentada, indicando a presença significativa de substâncias contendo hidroxila. A banda de absorção próxima à 1360 cm^{-1} foi bastante atenuada, significando um maior estiramento C-O-R em ésteres e éteres, ou seja, maior presença desses constituintes. A banda próxima à 1325 cm^{-1} também foi ligeiramente atenuada, significando maior presença de constituintes que apresentam respiração do anel siringílico com estiramento C-O. Pela análise da banda próxima à 1105 cm^{-1} , foi possível verificar maior presença de constituintes apresentando estiramento C-OH em álcoois.

Foi possível perceber a atenuação das bandas compreendidas nas regiões entre $1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$, indicando forte presença de compostos aromáticos (ligação C=C).

Ainda, pôde-se observar que a atenuação da banda de absorção próxima à região de 1720 cm^{-1} foi inferior àquela apresentada na fração "Ácidos livres". A análise de todas essas bandas nos fornece um perfil de que essa fração é constituída de anéis aromáticos, com forte presença de grupos metila e hidroxilas fenólicas.

4.3. Análises por CG-DIC

As frações "Ácidos livres" e "Ácidos esterificados" foram analisadas por CG-DIC para comparação com o padrão comercial. A Figura 20 compara os dois cromatogramas por meio de uma sobreposição de imagens.

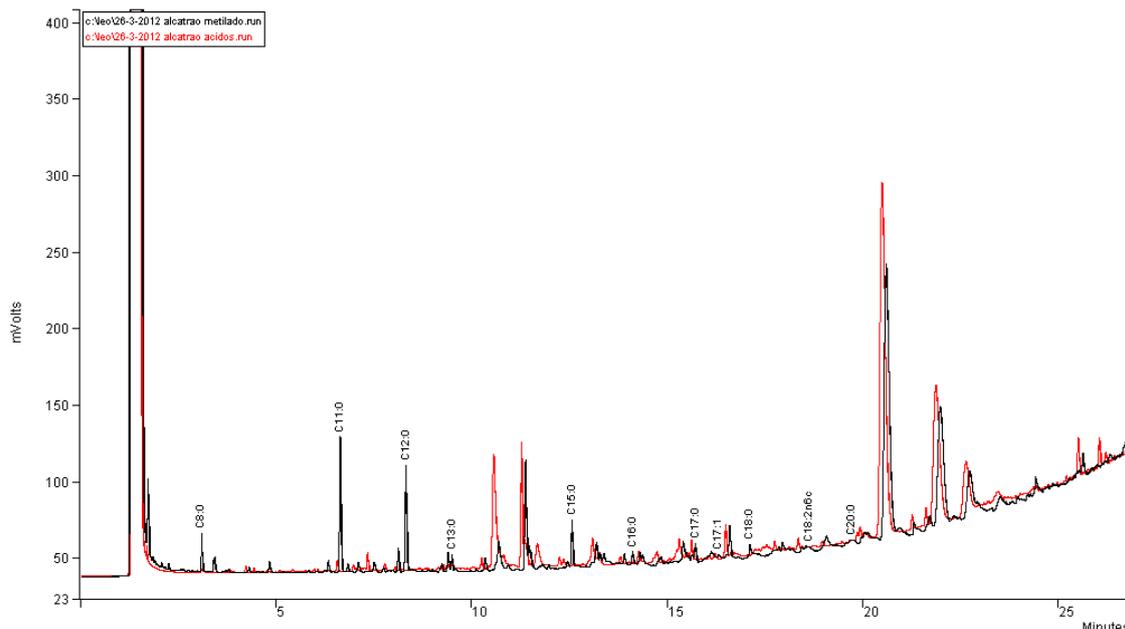


Figura 20 – cromatogramas (CG-DIC): a linha em vermelho refere-se a fração dos "Ácidos livres", e em preto a fração dos "Ácidos esterificados".

Verificou-se que, após a reação de esterificação, novos picos foram observados no cromatograma, sendo essa reação de fundamental importância para a identificação de um maior número de substâncias.

A Tabela 3 mostra todos os picos encontrados nos "Ácidos metilados", bem como sua área, área relativa, tempo de retenção e possivelmente a identificação em comparação ao padrão comercial.

No Anexo 4, Figura 26 e Tabela 9 (p. 53) encontram-se o cromatograma e relatório completo do padrão comercial.

Tabela 3 – Relação dos todos os picos encontrados nos "Ácidos esterificados".

Pico	Identificação	Área relativa (%)	t_R (min)
1	C8:0	0,78	3,085
2	---	0,40	4,819
3	---	0,37	6,324
4	C11:0	4,22	6,628
5	---	0,40	7,093
6	---	0,47	7,495
7	---	0,74	8,113
8	C12:0	4,03	8,308
9	---	0,37	9,227
10	---	0,78	9,387
11	C13:0	0,54	9,486
12	---	0,56	10,336
13	---	2,45	10,682
14	---	0,37	10,914
15	---	4,11	11,368
16	---	0,95	11,450
17	---	0,60	11,497
18	C15:0	1,69	12,556
19	---	1,71	13,186
20	---	0,59	13,281
21	---	0,74	13,369
22	---	0,69	13,464
23	---	0,47	13,774
24	---	0,61	13,896
25	C16:0	0,70	14,106
26	---	0,57	14,296
27	---	0,64	14,361
28	---	0,68	14,831
29	---	1,60	15,400
30	---	0,38	15,628
31	C17:0	0,71	15,712
32	---	1,39	16,122
33	C17:1 ω 8	0,47	16,305
34	---	1,53	16,590
35	C18:0	0,71	17,109
36	---	0,59	17,846
37	---	0,75	17,937
38	C18:2 ω 6,9	0,38	18,611

39	---	1,48	19,063
40	C20:0	0,69	19,724
41	---	0,65	20,044
42	---	0,76	20,130
43	---	30,02	20,589
44	---	0,98	20,931
45	---	0,65	21,303
46	---	1,12	21,709
47	---	15,14	21,976
48	---	0,66	22,332
49	---	5,81	22,734
50	---	1,06	22,919
51	---	1,25	23,501
---	Total	100,00	---

O Quadro 3 correlaciona a identificação de cada ácido carboxílico ao nome IUPAC, nome comercial e estrutura química.

Quadro 3 – Identificação dos ácidos carboxílicos e suas estruturas químicas.

Ácido graxo	Nome IUPAC / comercial	Estrutura química
C8:0	ácido octanóico / ácido caprílico	
C11:0	ácido undecanóico / ácido hendecanóico	
C12:0	ácido dodecanóico / ácido láurico	
C13:0	ácido tridecanóico	
C15:0	ácido pentadecanóico / ácido pentadecílico	
C16:0	ácido hexadecanóico / ácido palmítico	
C17:0	ácido heptadecanóico / ácido margárico	
C17:1 ω 8	ácido 9-heptadecenóico	
C18:0	ácido octadecanóico / ácido esteárico	
C18:2 ω 6,9	ácido 9,12-octadecadienóico / ácido linoléico	
C20:0	ácido eicosanóico / ácido araquídico	

Verificou-se que os ácidos carboxílicos C8:0, C11:0, C12:0, C13:0, C15:0, C16:0, C17:0, C17:1 ω 8, C18:0, C18:2 ω 6,9 e C20:0 são as principais substâncias responsáveis pela acidez da fração siringila do alcatrão de *Eucalyptus* sp.

Visentainer e colaboradores (2006) sugerem outras duas técnicas para a identificação e quantificação de ácidos graxos livres por meio de CG-DIC: Índice de Kovats e a determinação do Comprimento Equivalente da Cadeia (CEC). A técnica do Índice de Kovats faz o uso de uma solução composta por uma mistura de padrões de alcanos: nonano (C9), decano (C10), dodecano (C12), tetradecano (C14), hexadecano (C16), octadecano (C18), eicosano (C20), docosano (C22), tetracosano (C24), entre outros. A mistura padrão é analisada separadamente, apresentando um cromatograma cujos picos são observados e os tempos de retenção anotados. Em seguida, os dados de cada componente da amostra são tratados através de uma equação específica e cada pico passa a ter seu Índice de Kovats. Por fim, os Índices de Kovats são comparados com valores tabelados para a identificação dos componentes da amostra.

Já a determinação do CEC faz uso de uma mistura padrão de ácidos carboxílicos saturados e os valores de tempo de retenção são inseridos em outra equação específica e os CECs são comparados.

As técnicas citadas não puderam ser empregadas, pois não se dispunha da mistura dos padrões necessários. A técnica do Índice de Kovats deve ser aplicada sempre que possível, tornando as análises ainda mais satisfatórias.

4.4. Análises por CGAR-EM

4.4.1. "Óleo 3"

O "Óleo 3" foi caracterizado por CGAR-EM, mediante análise do cromatograma (Figura 21, p. 32) e dos fragmentos apresentados nos espectros de massas, além da comparação com dados da biblioteca NIST

(National Institute of Standards and Technology) e outras informações da literatura.

Além do CIT, obteve-se também o espectro de massas, cujas informações se deram sobre os íons moleculares e seus fragmentos. Tendo-se feito o uso da biblioteca NIST para comparação com as substâncias catalogadas, foi possível identificar os principais componentes do "Óleo 3".

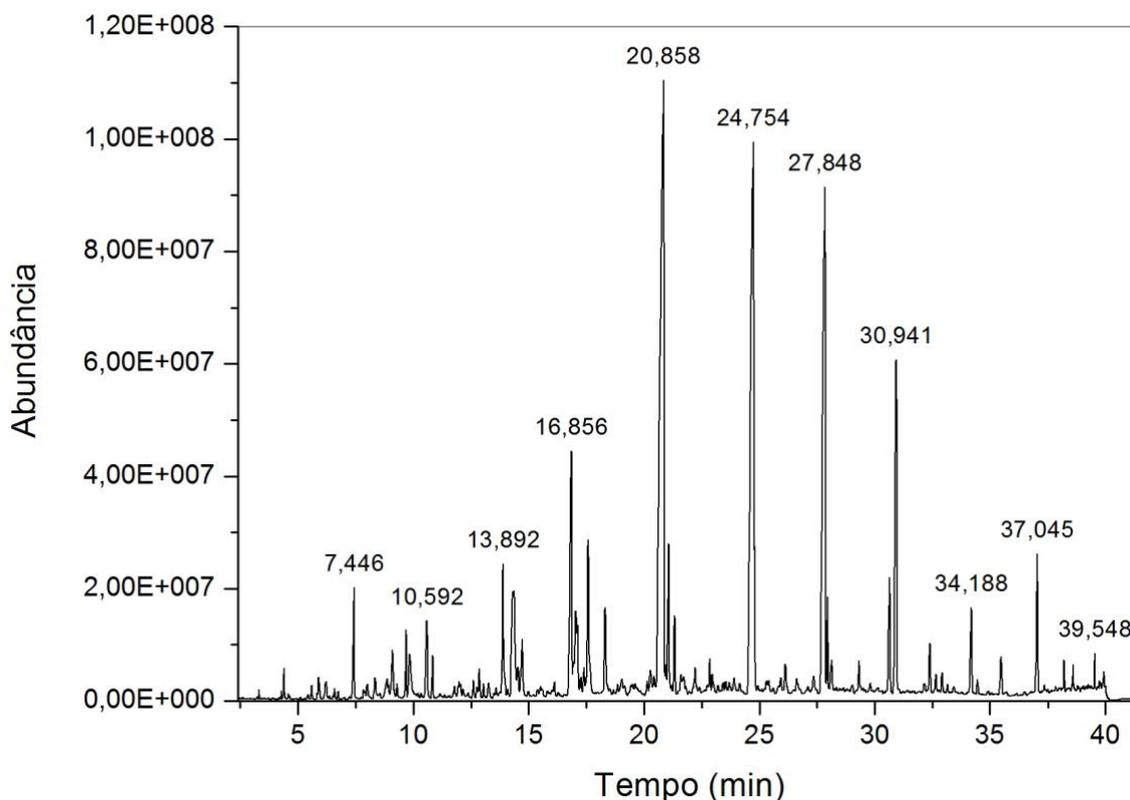


Figura 21 – CIT de uma análise de CGAR-EM da fração "Óleo 3".

A Tabela 4 relaciona as áreas de cada pico, o tempo de retenção, e os fragmentos de massas.

Tabela 4 – Relação dos tempos de retenção com a área de cada pico do Óleo 3.

t_R (min)	Área (%)	m/z (Da (%))	Substância
4,401			butirolactona
7,444	1,555	M ⁺ : 112 (100), 84 (18), 83 (25), 69 (38), 56 (20), 55 (37), 43 (18), 42 (9), 41 (25), 39 (16)	cicloteno
9,850	1,063	M ⁺ : 71 (4), 58 (7), 57 (77), 55	ciclopropilmetanol

		(4), 45 (6), 44 (100), 43 (6), 42 (16), 41 (19), 39 (16)	
10,592	1,319	M ⁺ . 127 (6), 126 (100), 97 (19), 71 (34), 69 (10), 55 (20), 53 (7), 52 (5), 43 (23), 42 (7)	maltol
10,808			3-etil-2-hidroxi-ciclopentanona
13,896	1,911	M ⁺ . 138 (100), 123 (96), 122 (15), 107 (19), 95 (31), 85 (18), 77 (22), 67 (17), 55 (16), 39 (12)	<i>p</i> -cresol
14,364	3,941	M ⁺ . 111 (7), 110 (100), 92 (10), 82 (5), 81 (13), 64 (29), 63 (16), 55 (6), 53 (9), 39 (5)	Catecol
14,730	1,040	M ⁺ . 98 (18), 86 (14), 71 (13), 70 (22), 69 (100), 57 (37), 43 (17), 42 (13), 41 (23), 39 (14)	1,4:3,6-dianidro- α -d-glucopyranose
16,859	4,929	M ⁺ . 141 (11), 140 (100), 125 (100), 107 (13), 97 (76), 79 (17), 68 (8), 53 (10), 51 (23), 39 (11)	3-metoxi-catecol
17,584	2,860	M ⁺ . 152 (45), 138 (10), 137 (100), 132 (5), 122 (13), 94 (8), 91 (10), 79 (7), 77 (10), 51 (5)	2-metoxi-4-propil-fenol
18,323	1,438	M ⁺ . 125 (8), 124 (100), 123 (58), 107 (12), 106 (10), 95 (7), 78 (51), 77 (19), 51 (13), 39 (9)	4- metil-catecol
20,859	24,266	M ⁺ . 155 (34), 154 (100), 139 (100), 111 (97), 96 (100), 93 (77), 79 (32), 68 (38), 65 (56), 39 (34)	Siringol
21,076	1,832	M ⁺ . 155 (8), 154 (100), 153 (7), 139 (68), 111 (25), 71 (8), 65 (15), 53 (9), 43 (8), 39 (10)	3,4-dimetoxi-fenol
21,333	0,927	M ⁺ . 167 (7), 166 (21), 138 (10), 137 (100), 122 (11), 94 (6), 91 (4), 77 (7), 65 (2), 51 (4)	2-metoxi-4-propil-fenol
24,757	20,452	169 (38), 168 (100), 153 (100), 125 (98), 110 (36), 107 (40), 85 (27), 79 (37), 65 (38), 53 (39)	4-metil-siringol
27,849	13,940	M ⁺ . 183 (28), 182 (100), 168 (48), 167 (100), 123 (31), 121 (21), 107 (37), 79 (33), 77 (39), 53 (21)	4-etil-siringol
27,966	0,988	M ⁺ . 180 (19), 138 (10), 137 (100), 122 (16), 94 (9), 77 (4), 66 (3), 65 (3), 51 (4), 43 (8)	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona
30,646	1,759	M ⁺ . 195 (12), 194 (100), 179 (12), 167 (13), 147 (14), 133 (12), 131 (19), 119 (24), 91 (32), 77 (16)	Metoxieugenol
30,941	6,371	M ⁺ . 197 (15), 196 (100), 168	4-propil-siringol

		(48), 167 (100), 123 (24), 122 (17), 106 (11), 78 (10), 77 (15), 53 (11)	
34,191	1,285	M ⁺ 195 (12), 194 (100), 179 (16), 151 (11), 131 (14), 119 (16), 91 (25), 79 (10), 77 (15), 65 (9)	Metoxieugenol
37,051	1,870	M ⁺ 212 (8), 210 (25), 181 (8), 168 (13), 167 (100), 123 (10), 122 (6), 106 (5), 78 (4), 43 (9)	ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-fenilacético

4.4.2. "Ácidos livres"

Os "Ácidos livres" foram caracterizados por CGAR-EM, conforme dados apresentados no cromatograma da Figura 22 e Tabela 5.

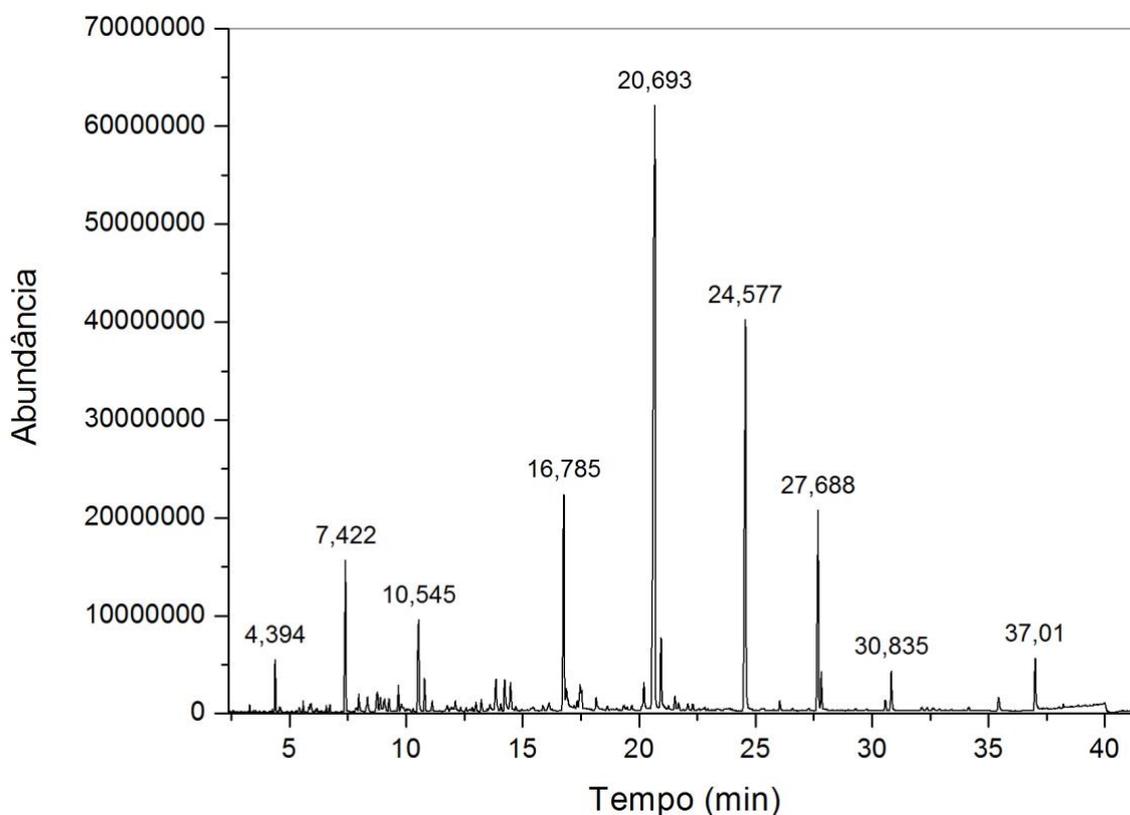


Figura 22 – CIT de uma análise de CGAR-EM da fração "Ácidos livres".

A Tabela 5 relaciona as áreas de cada pico, o tempo de retenção, e os fragmentos de massas. Pela análise da Tabela 5 e em comparação ao "Óleo 3" pôde-se perceber que a fração foi purificada e que o siringol e seus homólogos (4-metil-siringol, 4-etil-siringol e 4-propil-siringol) puderam ser

identificados. Outras substâncias também puderam ser identificadas conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Relação dos tempos de retenção com a área de cada pico para os “Ácidos livres”.

t_R (min)	Área (%)	m/z (Da (%))	Substância
4,396	1,361	M ⁺ 86 (37), 85 (12), 57 (63), 56 (28), 55 (17), 43 (61), 42 (100), 41 (54), 40 (12), 39 (20)	butirolactona
7,421	5,996	M ⁺ 112 (100), 84 (17), 83 (25), 69 (36), 56 (20), 55 (35), 43 (17), 42 (9), 41 (24), 39 (15)	Cicloteno
10,549	4,165	M ⁺ 126 (100), 97 (19), 71 (34), 69 (9), 53 (7) 127, (6) 52 (5), 55 (20), 43 (22), 42 (7)	Maltol
10,808	1,198	M ⁺ 126 (100), 111 (14), 97 (19), 84 (21), 83 (18), 69 (25), 55 (46), 43 (24), 41 (17), 39 (18)	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopentanona
16,785	8,921	M ⁺ 140 (100), 141 (8), 125 (79), 107 (9), 97 (54), 79 (12), 68 (6), 53 (7), 51 (16), 39 (8)	3-metoxicatecol
20,691	40,346	M ⁺ 154 (100), 139 (98), 111 (54), 96 (56), 93 (41), 79 (16), 68 (20), 65 (29), 39 (18)	Siringol
20,958	2,918	M ⁺ 155 (9), 154 (100), 153 (7), 139 (67), 111 (25), 71 (8), 65 (14), 53 (9), 43 (8), 39 (9)	3,4-dimetoxifenol
24,580	20,768	M ⁺ 168 (100), 153 (62), 125 (35), 110 (12), 107 (14), 85 (9), 79 (13), 65 (13), 53 (14)	4-metil-siringol
27,690	8,840	M ⁺ 182 (53), 168 (10), 167 (100), 123 (6), 121 (4), 107 (7), 79 (67), 77 (8), 53 (4)	4-etil-siringol
27,841	1,558	M ⁺ 180 (17), 138 (9), 137 (100), 122 (16), 94 (9), 77 (4), 66 (3), 65 (3), 51 (3), 43 (9)	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona
30,840	1,674	M ⁺ 196 (29), 168 (12), 167 (100), 151 (3), 123 (6), 122 (5), 106 (3), 77 (4), 53 (3)	4-propil-siringol
37,011	2,253	M ⁺ 210 (19), 181 (4), 168 (10), 167 (100), 123 (8), 122 (5), 106 (4), 53 (3), 43 (7)	desaspidinol

Como era esperado, nenhum ácido carboxílico pôde ser identificado, necessitando da análise da fração esterificada correspondente (COLLINS *et al.*, 2006).

4.4.3. "Ácidos esterificados"

Na Figura 23 (p. 36) encontra-se o cromatograma dos "Ácidos esterificados". Os principais picos foram evidenciados junto aos tempos de retenção e os fragmentos de massas.

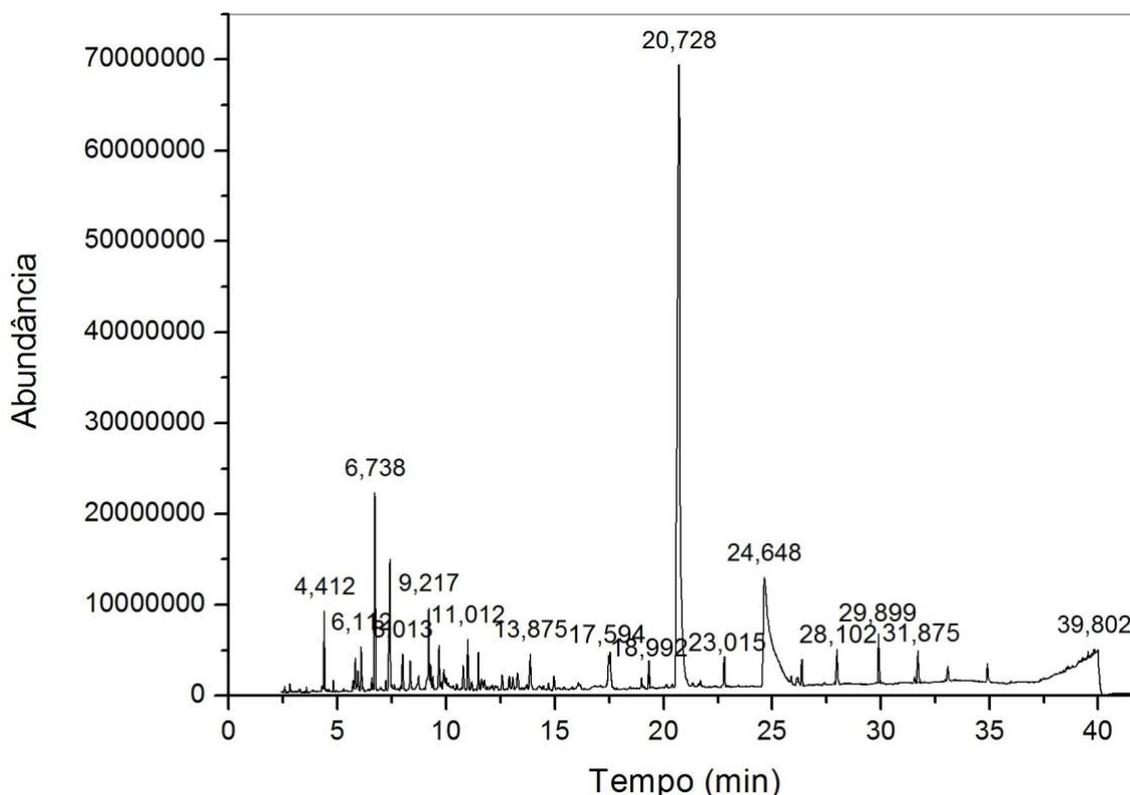


Figura 23 – CIT de uma análise de CGAR-EM da fração "Ácidos esterificados".

Mediante análise da fração esterificada verificou-se a existência de novos picos, e pôde-se identificá-los a partir de dados obtidos da espectrometria de massas, conforme mostra a Tabela 6 (p. 37).

Neste cromatograma também foi possível observar a presença do pico referente ao siringol junto ao desaparecimento dos seus três homólogos, fato este que pode ser explicado pela hidroxila fenólica do siringol apresentar maior impedimento estéreo: seus homólogos puderam ser esterificados, mas o siringol não.

Não obstante, os picos da porção final do cromatograma da análise dos “Ácidos esterificados” por CG-DIC não correspondem àqueles mostrados pelo cromatograma de CGAR-EM. Ressalta-se que se trata de colunas diferentes e com programas de temperaturas diferentes. No cromatograma de CGAR-EM o pico de $t_R = 34,986$ min foi o último a ser mostrado, enquanto que no cromatograma de CG-DIC outros onze picos puderam ser observados após esse pico correspondente, mesmo que em baixas abundâncias.

Tabela 6 – Relação dos tempos de retenção com a área de cada pico para os “Ácidos esterificados”.

t_R (min)	Área (%)	m/z (Da (%))	Substância
4,412	1,924	M^+ 86 (35), 85 (15), 57 (6), 56 (29), 55 (18), 43 (6), 42 (100), 41 (54), 40 (12), 39 (20)	ácido 4-hidroxi-butanóico
5,828	0,704	M^+ 126 (27), 96 (9), 95 (100), 85 (4), 81 (4), 68 (4), 67 (4), 39 (14), 38 (6), 37 (3)	2-metil-furoato
5,952	0,640	M^+ 98 (90), 94 (44), 85 (22), 81 (12), 69 (100), 66 (14), 53 (13), 41 (94), 40 (18), 39 (54)	2-metil-2-butenolida
6,612	0,997	M^+ 115 (40), 99 (41), 98 (13), 88 (16), 87 (8), 71 (10), 59 (18), 57 (12), 55 (23), 43 (100)	metil-levulato
6,738*	4,910	M^+ 102 (8), 72 (5), 71 (100), 69 (4), 59 (7), 55 (3), 43 (47), 42 (8), 41 (29), 39 (12)	anidrido butanóico
7,428*	4,877	M^+ 112 (100), 84 (18), 83 (25), 69 (38), 56 (21), 55 (37), 43 (19), 42 (10), 41 (26), 39 (16)	3-metil-1,2-ciclopentanodiona
8,013	1,076	M^+ 98 (27), 85 (11), 69 (100), 68 (10), 45 (10), 41 (39), 40 (17), 39 (37), 38 (9), 37 (5)	4-metil-5H-2-furanona
8,361	0,817	M^+ 126 (21), 100 (23), 85 (29), 70 (14), 56 (63), 55 (36), 43 (16), 42 (100), 41 (81), 39 (29)	2,4-dimetil-1,3-ciclopentanodiona
9,217	2,276	M^+ 126 (100), 111 (17), 97 (20), 96 (12), 83 (30), 67 (25), 55 (54), 53 (15), 41 (19), 39 (19)	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona
9,294	0,648	M^+ 112 (25), 97 (25), 85 (18), 81 (7), 69 (100), 68 (15), 43 (14), 41 (35), 40 (12), 39 (28)	3,5-dimetil-2(5H)-furanona
9,677	1,247	M^+ 125 (7), 124 (86), 110 (6), 109 (100), 85 (11), 81 (64), 53 (15), 52 (8), 51 (7), 39 (7)	2-metoxi-fenol

9,902	0,700	M ⁺ 136 (31), 112 (59), 105 (100), 85 (39), 77 (55), 69 (38), 55 (25), 51 (21), 41 (44), 39 (29)	(2E)-2-hexenilbenzoato
10,805*	0,777	M ⁺ 126 (100), 97 (20), 85 (29), 84 (22), 83 (46), 69 (30), 55 (50), 43 (29), 41 (22), 39 (21)	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona
11,012	1,447	M ⁺ 126 (99), 111 (12), 97 (42), 85 (13), 83 (90), 67 (27), 55 (100), 53 (19), 41 (11), 39 (23)	metil-sorbato
11,496	1,050	M ⁺ 129 (630), 128 (28), 101 (63), 100 (90), 87 (21), 85 (22), 59 (100), 55 (39), 42 (27), 41 (20)	1-5,dimetilesterpentano
12,507	0,908	M ⁺ 158 (3), 127 (11), 115 (10),87 (42), 74 (100), 59 (11), 55 (15), 43 (21), 41 (18), 29 (6)	octanoato de metila
13,302	0,694	M ⁺ 142 (100), 127 (24), 113 (44), 85 (59), 71 (30), 57 (28), 55 (30), 53 (24), 43 (38), 39 (27)	2-cloro-5-metilfeniltridecilesterfumarato
13,875*	1,381	M ⁺ 138 (100), 123 (94), 95 (30), 85 (11), 77 (20), 67 (18), 65 (10), 55 (17), 51 (9), 39 (11)	4-metil-2-metoxi-fenol
17,594	1,743	M ⁺ 200 (3), 169 (10), 157 (12), 143 (13), 87 (62), 74 (100), 59 (11), 55 (23), 43 (20), 41 (16)	undecanoato de metila
18,201	0,644	M ⁺ 214 (5), 183 (5), 173 (5), 143 (8), 87 (59), 74 (100), 57 (11), 55 (21), 43 (21), 41 (24)	dodecanoato de metila
18,992	0,896	M ⁺ 228 (5), 185 (12), 143 (21), 129 (12), 87 (70), 74 (100), 69 (11), 55 (23), 43 (23), 41 (20)	tridecanoato de metila
20,728*	51,120	M ⁺ 155 (21), 154 (100), 139 (100), 111 (61), 96 (63), 93 (46), 79 (19), 68 (23), 65 (32), 39 (21)	siringol
23,015	1,403	M ⁺ 256 (7), 213 (9), 143 (20), 101 (9), 87 (71), 74 (100), 69 (12), 55 (22), 43 (24), 41 (20)	pentadecanoato de metila
24,648*	21,709	M ⁺ 169 (11), 168 (100), 153 (44), 125 (27), 110 (10), 107 (10), 85 (10), 79 (14), 65 (11), 53 (12)	1,2,4-trimetoxibenzeno
26,127	0,607	M ⁺ 270 (11), 227 (11), 143 (21), 87 (73), 74 (100), 69 (13), 57 (19), 55 (27), 43 (31), 41 (22)	hexadecanoato de metila
28,102	0,308	M ⁺ 282 (10), 250 (35), 110 (34), 97 (53), 87 (64), 83 (77), 74 (84), 69 (100), 67 (68), 55 (92)	9-heptadienoato de metila
29,899	0,701	M ⁺ 284 (9), 241 (7), 143 (13),	heptadecanoato

		87 (65), 74 (100), 69 (11), 57 (15), 55 (18), 43 (26), 41 (21)	de metila
31,875	0,419	M ⁺ 294 (52), 263 (27), 150 (25), 109 (40), 96 (55), 95 (73), 82 (59), 81 (100), 67 (92), 55 (50)	9,12-octadienoato de metila
33,331	0,784	M ⁺ 298 (15), 255 (12), 199 (10), 143 (25), 87 (75), 74 (100), 69 (16), 55 (31), 43 (33), 41 (23)	octadecanoato de metila
34,986	0,675	M ⁺ 326 (35), 283 (14), 143 (42), 87 (88), 74 (100), 69 (30), 57 (40), 55 (46), 43 (67), 41 (44)	eicosanoato de metila

Em uma consulta à biblioteca NIST, presente no *software* da estação de trabalho, as seguintes formas de ésteres metílicos dos ácidos carboxílicos correspondentes não estavam catalogadas: C17:1 ω 9, C18:2 ω 6,9. Contudo, essas duas substâncias puderam ser encontradas na biblioteca AOCS *Lipid Library*.

Poucas substâncias puderam ser corretamente identificadas pelo *software*, reforçando a necessidade de um estudo mais teórico a partir do químico para identificação dos ésteres dos respectivos ácidos carboxílicos. Ainda, a disponibilidade de uma mistura de padrões ajudaria bastante a identificação dos picos a partir do Índice de Kovats.

O pico do íon molecular mostra-se fraco em substâncias cujas relações m/z variam de 130 à 200, mas torna-se mais intenso após esse intervalo, como é o esperado por Silverstein (1994). De fato, em todos os espectros dos ésteres metílicos derivatizados dos ácidos carboxílicos foi possível observar o pico referente ao íon molecular, porém nunca em alta intensidade.

O pico m/z 31 é característico de ésteres metílicos por representar o íon R-C \equiv O⁺, cátion acílio; ele representa o pico base no acetato metílico, aparecendo até nos ésteres metílicos de cadeia longa, como o C26, porém com abundâncias cada vez menores (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). Comparando os próprios espectros catalogados apresentados no Anexo 5 (p. 55) é possível verificar essa tendência. O pico m/z 74, como pode ser observado na Tabela 6 (p. 36), é o mais característico dentre todos os picos em um mesmo espectro e dentre todos os espectros dos ésteres metílicos provenientes dos ácidos carboxílicos; de fato, esse pico é dito como pico

base. Isso ocorre devido ao rearranjo de McLafferty, conforme é mostrado na Figura 24 (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

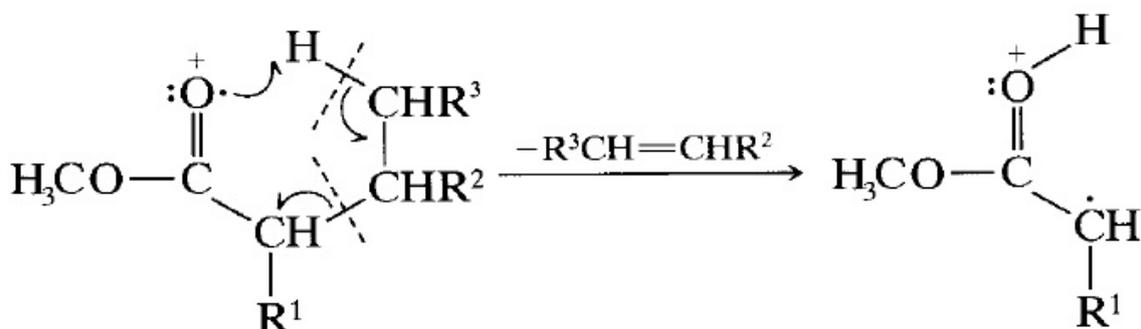


Figura 24 – Rearranjo de McLafferty para ésteres metílicos, onde R^1 , R^2 e $\text{R}^3 = \text{H}$.

Fonte: SILVERSTEIN *et al.* (1994) modificado.

Em cadeias longas é possível verificar duas séries de picos resultantes da clivagem em cada ligação C-C, ambas apresentando diminuição de m/z 14: 1) íons a partir da porção alquila (m/z 29, 43, 57, 71, 85, ...) e 2) íons a partir da porção do éster (m/z 59, 73, 87, 101, 115, ...). No primeiro caso, o pico de m/z 29 é o íon CH_3CH_2^+ e cada clivagem anterior representa um grupo CH_2 a mais. Por sua vez, a segunda série observada refere-se ao íon $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2^+$. O pico m/z 87 é representado pelo íon $[(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3]^+$, sendo este pico mais intenso que seus homólogos (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). De acordo com Hardwood e colaboradores (2013), a existência de picos homólogos superiores a m/z 87 (101, 115, 129, 143, 157, 199...) é uma evidência de que não há outros grupos funcionais ao longo da cadeia carbônica.

Todos os espectros dos ésteres metílicos saturados apresentaram o pico m/z 74 como base, e o pico m/z 87 sendo o segundo pico de maior intensidade, sendo índicos fortes de que se tratavam de formas esterificadas de ácidos carboxílicos. A observação de picos variando de m/z 14 em 14, em todos os espectros, indica a clivagem dos fragmentos da porção alquila e confirmam a natureza de ésteres metílicos dos ácidos carboxílicos.

Devido à ausência de uma mistura de padrões não foi possível analisá-los por CGAR-EM e compará-los com a fração “Ácidos esterificados”, tornando a análise, de fato, mais trabalhosa.

4.4.4. “Orgânicos Separados”

Na Figura 25 (p. 41) encontra-se o cromatograma dos “Orgânicos Separados”. Os principais picos foram evidenciados junto aos tempos de retenção.

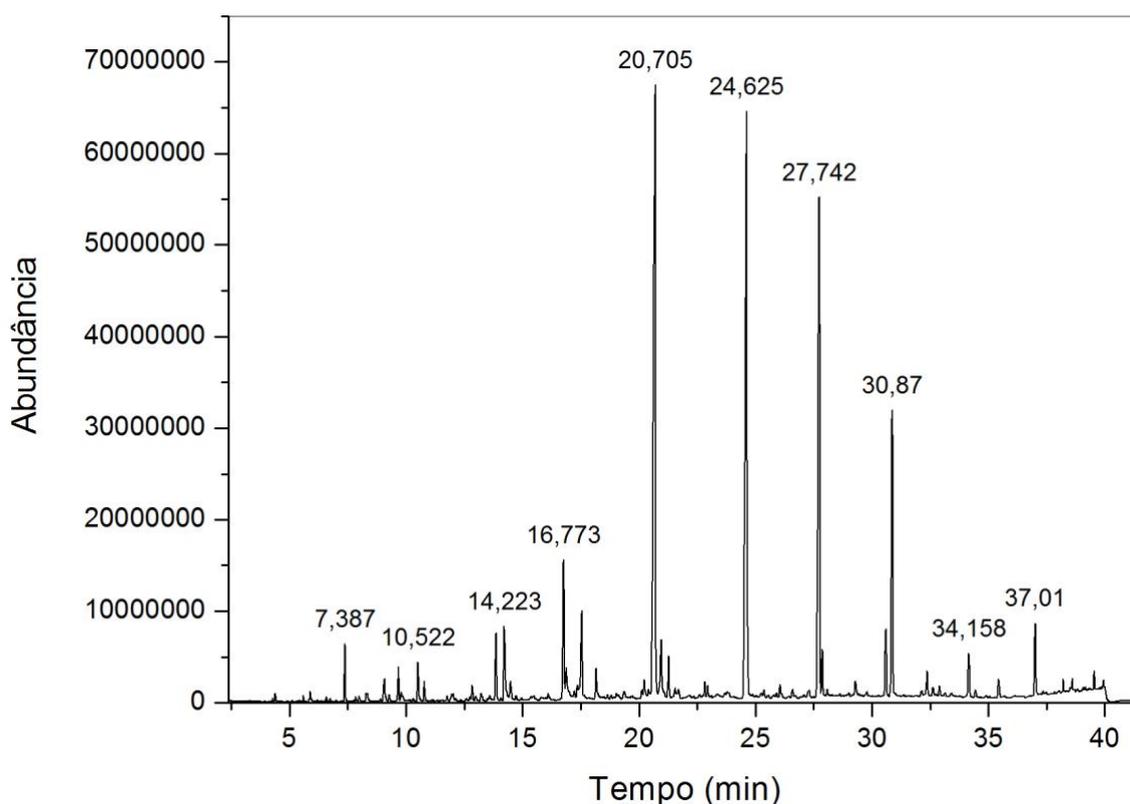


Figura 25 – CIT de uma análise de CGAR-EM da fração “Orgânicos Separados”.

A Tabela 7 (p. 42) relaciona as áreas de cada pico, o tempo de retenção, e os fragmentos de massas. É possível verificar, pela análise da Tabela 7 (p.42) que várias substâncias encontradas na fração “Ácidos livres” também encontram-se na fase “Orgânicos separados”, porém observa-se a diminuição dos números de picos, ou seja, a purificação da fase. O siringol e seus homólogos continuam sendo as substâncias majoritárias.

Tabela 7 – Relação dos tempos de retenção com a área de cada pico para os “Orgânicos separados”.

t_R (min)	Área (%)	m/z (Da (%))	Substância
7,387	1,051	M ⁺ . 112 (100), 84 (18), 83 (25), 69 (39), 56 (20), 55 (36), 43 (17), 42 (9), 41 (26), 39 (15)	cicloteno
9,081	0,662	M ⁺ . 108 (99), 107 (96), 90 (11), 80 (9), 79 (30), 78 (8), 77 (30), 53 (8), 51 (8)	4-metilfenol
9,677	0,666	M ⁺ . 125 (7), 124 (85), 110 (7), 109 (100), 81 (59), 63 (5), 53 (15), 52 (7), 51 (7)	o-guaiacol
10,522	0,885	M ⁺ . 127 (7), 126 (100), 97 (20), 71 (344), 69 (9), 55 (21), 53 (8), 52 (5), 43 (22), 42 (7)	maltol
10,793	0,415	M ⁺ . 126 (100), 111 (14), 97 (18), 84 (21), 83 (43), 69 (27), 55 (44), 43 (27), 41 (20), 39 (20)	2-ciclopentanona
13,875	1,466	M ⁺ . 138 (100), 123 (94), 122 (14), 107 (19), 95 (30), 67 (18), 65 (10), 55 (15), 39 (11)	p-cresol
14,223	2,157	M ⁺ . 111 (7), 110 (110), 92 (10), 82 (5), 81 (13), 64 (27), 63 (15), 55 (5), 53 (8), 39 (5)	catecol
16,773	2,976	M ⁺ . 141 (8), 140 (100), 125 (78), 107 (9), 97 (54), 79 (12), 68 (6), 53 (7), 51 (17), 39 (88)	3-metoxicatecol
18,166	0,883	M ⁺ . 125 (9), 124 (100), 123 (63), 107 (12), 106 (10), 95 (9), 78 (50), 77 (21), 51 (13), 39 (10)	4-metil-catecol
20,705	23,445	M ⁺ . 155 (20), 154 (100), 139 (100), 111 (59), 96 (61), 93 (45), 79 (18), 68 (22), 65 (31), 39 (20)	siringol
21,277	0,902	M ⁺ . 167 (3), 166 (23), 138 (9), 137 (100), 122 (10), 94 (5), 91 (3), 77 (5), 65 (3), 51 (3)	2-metoxi-4-propil-fenol
24,625	20,958	M ⁺ . 169 (22), 168 (100), 153 (98), 125 (59), 110 (21), 107 (23), 79 (21), 77 (16), 65 (23), 53 (23)	4-metil-siringol
27,742	15,660	M ⁺ . 183 (14), 182 (100), 168 (25), 167 (100), 123 (16), 121 (11), 107 (18), 79 (16), 77 (20), 53 (11)	4-etil-siringol
27,871	0,854	M ⁺ . 180 (17), 176 (4), 138 (10), 137 (100), 122 (14), 94 (8), 77 (5), 65 (4), 51 (4), 43 (8)	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona

30,599	1,619	M ⁺ 194 (100), 179 (13), 167 (14), 147 (14), 133 (13), 131 (19), 119 (24), 91 (32), 79 (12), 77 (17)	metoxieugenol
30,870	7,402	M ⁺ 197 (6), 196 (53), 168 (21), 167 (100), 123 (10), 122 (7), 106 (4), 78 (4), 77 (6), 53 (5)	4-propil-siringol
34,158	1,128	M ⁺ 195 (13), 194 (100), 179 (20), 167 (25), 151 (12), 131 (16), 119 (20), 91 (28), 79 (13), 77 (20)	metoxieugenol
37,010	1,682	M ⁺ 212 (7), 210 (20), 181 (7), 168 (10), 167 (100), 123 (8), 122 (6), 106 (4), 78 (3), 43 (8)	ácido homosirínico

4.5. Tratamento de resíduos

Todo esse trabalho, assim como vários outros envolvendo o alcatrão vegetal, parte da necessidade em aproveitar o resíduo de um processo industrial e tentar, de alguma forma, agregar valor.

O alcatrão vegetal, resíduo da produção do carvão vegetal, inicialmente seria descartado na natureza, se mostrando um forte poluente. Porém, muitas são as descobertas das mais diversas formas de aproveitamento, conforme é evidenciado no Anexo 1, Fluxograma 1 (p. 50).

O material de partida para esse trabalho, a fração oleosa pesada, representa apenas 4,6% do alcatrão bruto (Tabela 1, p. 11). Após cada etapa de extração o solvente foi recuperado; o único solvente orgânico utilizado foi clorofórmio, cuja recuperação destinou-se a finalidades que requerem menor pureza em aulas práticas de química orgânica.

Segundo Britto e Rangel (2008), os compostos fenólicos são tratados convencionalmente mediante processos biológicos, extração e adsorção, dentre outros, porém apresentam grandes limitações na presença de multicomponentes fenólicos e elevado custo. A solução para esse problema está no processo de oxidação avançada, que envolve o uso de agentes oxidantes como oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio, isoladamente ou combinados, em associação com catalisadores. Esse processo consiste na geração de radicais hidroxila, que são altamente reativos e pouco seletivos, cuja seletividade pode ser explorada pela escolha do catalisador. O

resultado desse processo é a geração dos radicais livres hidroxila e a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem levar a espécies menos danosas, e até mesmo dióxido de carbono e água.

Ainda, é possível tratar compostos fenólicos com o uso de "reagentes de Fenton", onde degradações acima de 90% são relatadas na literatura. Ácidos carboxílicos podem ser gerados, porém são facilmente neutralizados por uma base (FENTON, 1894).

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Através do estudo dos espectros de FTIR foi possível observar uma mudança no perfil das frações “Ácidos livres” e “Orgânicos separados” quando comparados ao material de partida. No entanto, o método proposto não foi eficaz na separação total dos ácidos carboxílicos e fenólicos hidroxilados.

Pelo estudo dos cromatogramas, mediante análises por CG-DIC, dos “Ácidos esterificados”, em comparação com padrões comerciais, foi possível identificar os ácidos carboxílicos C8:0, C11:0, C12:0, C13:0, C15:0, C16:0, C17:0, C17:1 ω 8, C18:0, C18:2 ω 6,9 e C20:0 como sendo os principais responsáveis pela acidez da fração siringila do alcatrão de *Eucalyptus* sp. Outras análises por CGAR-EM também auxiliaram na confirmação dos ácidos carboxílicos identificados.

É importante ressaltar que ainda existem enormes potencialidades para crescimento da produção de carvão vegetal no Brasil, pois apenas algumas empresas direcionam seus esforços ao aproveitamento das fumaças geradas no processo do carvão vegetal.

Novos trabalhos deverão ser realizados com a finalidade de propor melhores purificações da fração siringila de modo que os ácidos carboxílicos sejam quantificados. Estudos de viabilidade comercial também serão imprescindíveis na avaliação de possível inclusão e aplicação no processo produtivo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHILIS, A. Ela faz fumaça virar dinheiro. **Revista SEBRAE**, Belo Horizonte, 2004. Disponível em: <<http://www.biocarbo.com/Arquivos/sebrae.pdf>>. Acesso em 19 fev. 2012.

AMARAL, M.A.; MENTA, E. Aceita um cafezinho? **Portal do Professor, MEC, Ministério da Educação**, Curitiba, 19 dez 2008. Disponível em: <<http://portaldoprofessor.mec.gov.br/fichaTecnicaAula.html?aula=1239>> Acesso em: 31 jan. 2013.

AUED-PIMENTEL, S. **Avaliação de procedimentos analíticos para a determinação de lipídios e ácidos graxos em produtos alimentícios**. 2007. 230p. Tese (Doutorado em Ciências) – Coordenadoria de Controle de Doenças da Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo.

BIOCARBO. **Dados apresentados em seminário na V & M Florestal: Melhoria Contínua da Carbonização da Madeira**. Belo Horizonte, 2009.

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

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**. v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

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

CARAZZA, F.; PEREIRA, M. O. S.; PEREIRA, N. S.; ALCÂNTARA, M. F. C.; BRAGA, J. V. apud FAIX, P.; MEIER, D. In: Proceedings of the 1st. European Workshop on Lignocellulosic and Pulp, **Hamburg**, v. I, 1991, p. 207-212.

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

CARAZZA, F.; REZENDE, M. E. A.; PASA, V. M. D.; LESSA, 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 3RD BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHERS WOOD COMPONENTS, Belo Horizonte, v. I, 1995, p. 268-271.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. 1ª ed. Campinas: Unicamp, 2006.

COTRIM, A. R. **Separação e Caracterização de óleos provenientes da liquefação direta de ligninas da hidrólise ácida de Eucalipto**. 1990. 115p. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas.

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

FAIX, O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. **Holzforschung**. v. 45, n. 1, p. 21-27, 1991.

FAPEMIG. Alcatrão: Tecnologia mineira transforma fumaça em fertilizantes e alimentos. **Revista Minas Faz Ciência**, Nº 11, Minas Gerais, ago. 2002. Disponível em: <<http://revista.fapemig.br/materia.php?id=182>>. Acesso em: 11 dez. 2012.

FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. **Journal of the Chemical Society**. v. 65, n. 1, p. 899-910, 1894.

FOELKEL, C. Capítulo 18 do Eucalyptus Online Book. **Eucalyptus Newsletter**, abril 2010. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/newspt_abril10.html>. Acesso em: 25 jan. 2013.

HARDWOOD, J.L.; WESELAKE, R. J.; CHRISTIE, W. B. W. **AOCS Lipid Library**. 2013. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/index.html>>. Acesso em: 11 mar. 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** 3ª ed. São Paulo: IMESP, 1985.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos.** 4ª ed., 1ª ed. Digital. São Paulo: 2008.

IPEF, Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. **A cultura do eucalipto no Brasil.** 2000. Disponível em: <<http://www.ipef.br/publicacoes>>. Acesso em: 27 fev. 2013.

KRAMER, J. K. C.; FELLNER, V.; DUGAN, M. E. R.; SAUER, F. D.; MOSSOBA, M. M.; YURAWECZ, M. P. Evaluating acid and base catalysts in the methylation of milk and rumen fatty acids with special emphasis on conjugated dienes and total trans fatty acids. **Lipids.** v. 32, n. 11, p. 1219-1228, 1997.

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.

LUDWING, C.H.; SARKANEN, K. V. **Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions.** 1ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1971.

MILINSK, M. C.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V.; OLIVEIRA, C. C.; SOUZA, N. E. Comparative Analysis of Eight Esterification Methods in the 53 Quantitative Determination of Vegetable Oil Fatty Acid Methyl Esters (FAME). **Journal of the Brazilian Chemical Society.** v. 19, n. 1, p. 1475-1483, 2008.

MORA, A. L.; GARCIA, C. H. **A Cultura do Eucalipto no Brasil. SBS, Sociedade Brasileira de Silvicultura.** São Paulo, 2000. Disponível em: <http://www.ipef.br/publicacoes/a_cultura_do_eucalipto_no_Brasil/a_cultura_do_eucalipto_no_Brasil.zip>. Acesso em: 23 nov. 2012.

MORAES, L. C. C. A. V. Relações com o ambiente. Manejo. Madeira. Uso da Homeopatia. Fitoterapia. **Caderno do Eucalipto.** Viçosa, 2009. Disponível em: <<http://www.sunnet.com.br/biblioteca/livros-e-textos/caderno-do-eucalipto.pdf>>. Acesso em: 27 fev. 2013.

NAKANISCHI, K.; SOLOMON, P. H. **Infrared Absorption Spectroscopy**. 2ª ed. San Francisco: Holden-Day, 1977.

NIST, National Institute of Standards and Technology. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, 2011.

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.

PARK, S. J.; PARK, C. W.; KIM, S. J.; KIM, J. K.; KIM, Y. R.; PARK, K. A.; KIM, J. O.; HA, Y. L. Methylation methods for the quantitative analysis of conjugated linoleic acid (CLA) isomers in various lipid samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 50, n. 5, p. 989-996, 2002.

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.

ROSILLO-CALLE, F.; RESENDE, M. E. A.; FURTADO, P.; HALL, D. O. The Charcoal Dilemma: Finding Sustainable Solutions for Brazilian Industry. **Intermediate Technology Publications**. p. 22-34, 1996.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; TERENCE, C. M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SOLOMONS, T. W. G.; Fryhle, C. B. **Química Orgânica 1**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

STUCKENBRUCK, P.; AQUINO NETO, F. R.; CARAZZA, F. In: II Encontro de Carboquímica, 2., 1989, Salvador. **Anais...** Salvador: Associação Brasileira de Metais, 1989. p. 408.

STUCKENBRUCK, P. **Estudos de Alcatrões Vegetais por CGAR e seu Acoplamento à Espectrometria de Massas: Análise do Óleo de**

Alcatrão de Eucalyptus citriodora. 1990. 270p. (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

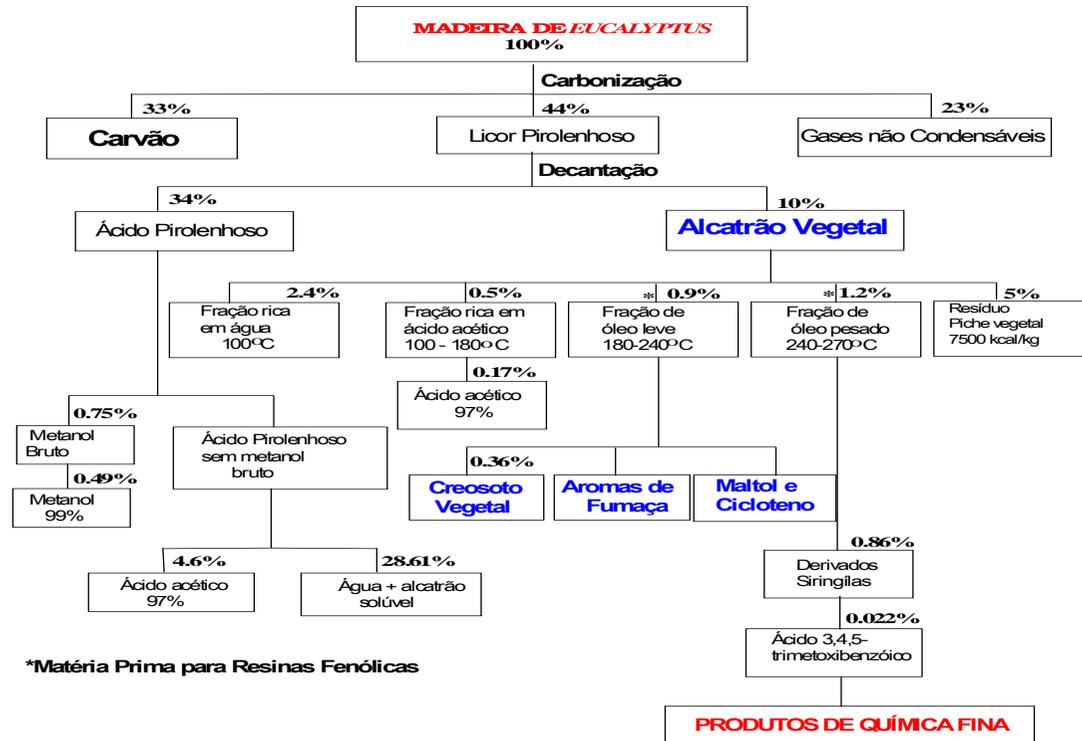
THOMPSON, R., ULOTH, V. AND WONG, P. Y. Black Liquor Characterization – Initial Studies. In: International Chemical Recovery Conference, Quebec City. p. 631-642, 2007.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação.** 1ª ed. São Paulo: Editora Varela, 2006.

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.

7. ANEXOS

ANEXO 1 – FLUXOGRAMA GLOBAL DE PRODUÇÃO E APROVEITAMENTO DOS SUBPRODUTOS GERADOS DURANTE A CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA REALIZADOS PELO GRUPO CARBOQUIM



Fluxograma 1 – Fluxograma global onde é esquematizado desde o início de todo o processo - carbonização da madeira - até a recuperação de produtos e produção pela química fina.

Fonte: OKUMA (2004).

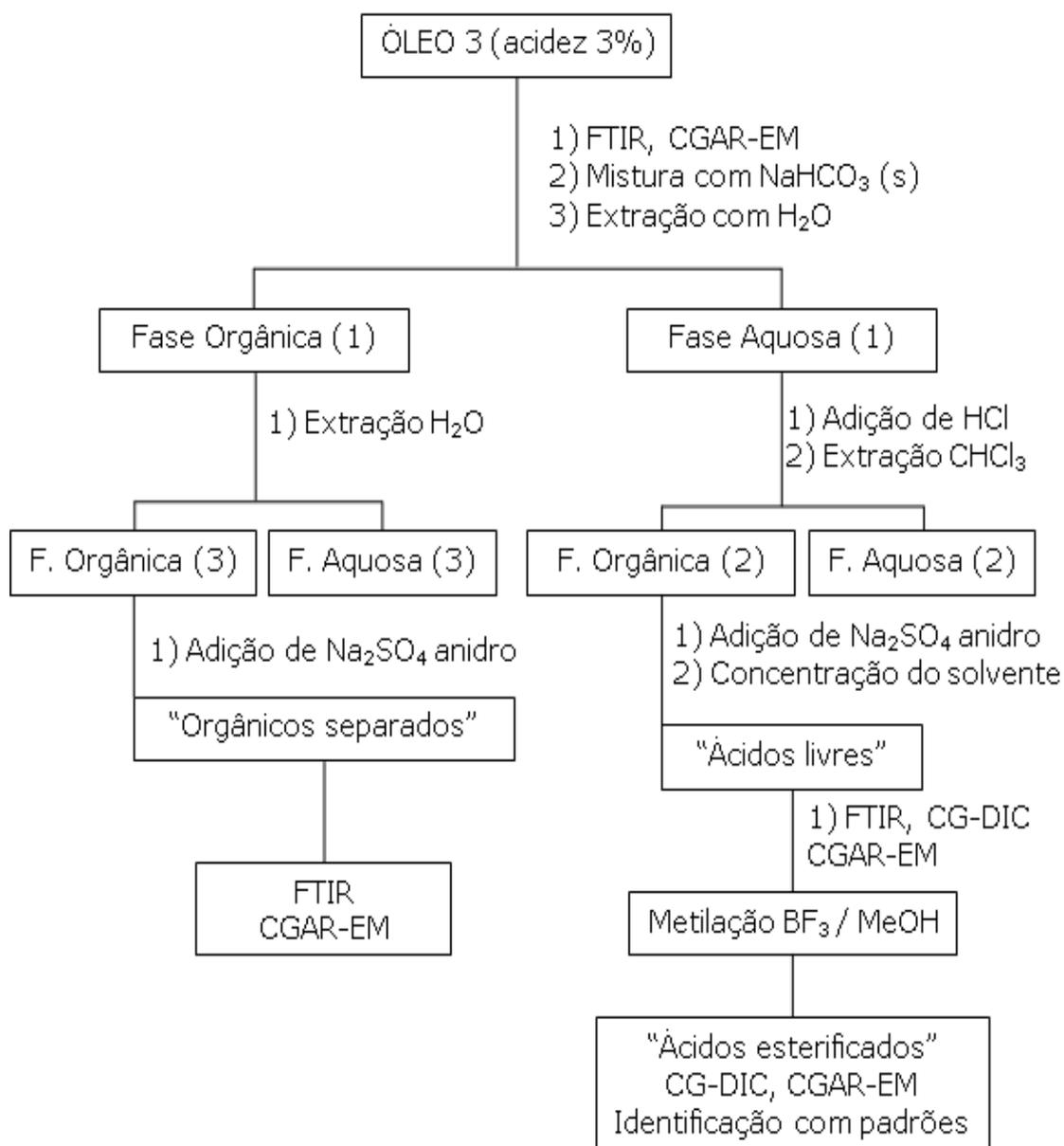
ANEXO 2 – DADOS COMPLEMENTARES AO CROMATOGRAMA DA FIGURA 4 (p. 9)

Tabela 8 – principais substâncias encontradas no alcatrão bruto e suas respectivas percentagens.

No.	RT (min)	Compound name	Area%	No.	RT (min)	Compound name	Area%
1	2.722	Methyl Alcohol	4.069	22	40.991	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	2.795
2	5.555	Water	2.505	23	42.248	Mixture of 4-methyl-phenol and 2,4-dimethyl-phenol	4.206
3	17.657	2-Cyclopenten-1-one	0.602	24	42.398	Phenol, 3-methyl-	2.742
4	18.343	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0.774	25	42.928	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	1.126
5	22.137	Acetic acid	1.843	26	43.899	Phenol, 2,3-dimethyl-	0.727
6	23.235	Furfural	0.796	27	44.325	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	1.155
7	24.831	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0.595	28	44.519	Phenol, 3,5-dimethyl-	1.672
8	25.299	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0.543	29	44.657	Phenol, 3-ethyl-	0.768
9	26.145	Butanoic acid, 2-oxo-	1.045	30	45.612	Phenol, 3,4-dimethyl-	1.115
10	26.333	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0.971	31	46.448	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)- or Eugenol	1.179
11	27.556	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0.934	32	46.788	Phenol, 2,6-dimethoxy-	0.58
12	29.363	Pentanoic acid	0.793	33	48.572	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)- or Eugenol	1.836
13	30.651	2-Furanmethanol	0.556	34	49.617	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranos	0.824
14	32.67	Naphthalene	0.585	35	55.117	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0.675
15	35.592	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	1.554	36	55.313	1,2-Benzenediol, 3-methyl-	1.04
16	36.048	Naphthalene, 2-methyl-	0.685	37	55.982	1,2-Benzenediol	1.42
17	36.433	Phenol, 2-methoxy-	2.962	38	56.817	2,5-Dimethylhydroquinone	1.022
18	37.772	Phenol, 2,6-dimethyl-	0.558	39	57.369	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	1.523
19	39.1	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	4.642	40	59.282	3-Allyl-6-methoxyphenol	0.547
20	39.359	Unknown	1.148	41	65.663	Oleic acid	0.559
21	40.232	Phenol mixed with 2-methyl-phenol	5.22			Sum	60.891

Fonte: WANG *et al.* (2001).

ANEXO 3 – METODOLOGIA UTILIZADA PARA A PURIFICAÇÃO DO ÓLEO 3



Fluxograma 2 – Metodologia utilizada para a purificação do Óleo 3.

ANEXO 4 – DADOS DO PADRÃO COMERCIAL SUPELCO37

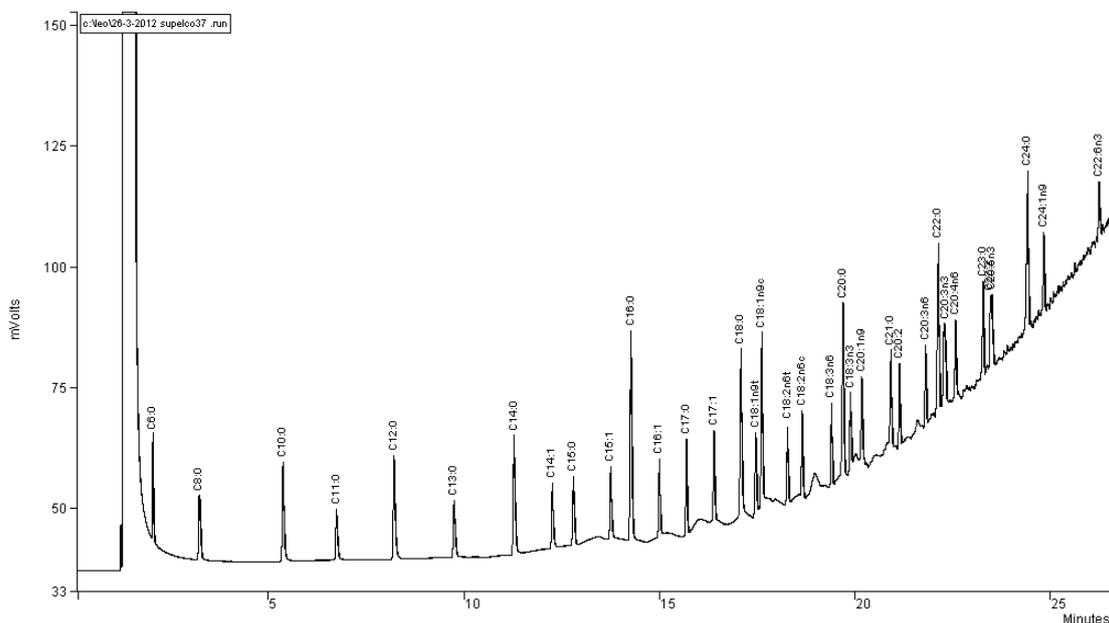


Figura 26 – cromatograma do padrão utilizado para identificação dos ácidos carboxílicos após metilação.

A tabela abaixo nos dá informações sobre os diversos picos encontrados no cromatograma do SUPELCO37.

Tabela 9 – Relação dos picos presentes no padrão.

Pico	Identificação	Area relativa (%)	t _R (min)
1	C6:0	1,52	2,029
2	C8:0	2,16	3,215
3	C10:0	2,62	5,359
4	C11:0	1,42	6,725
5	C12:0	3,12	8,198
6	C13:0	1,68	9,736
7	C14:0	3,58	11,266
8	C14:1	1,66	12,248
9	C15:0	1,88	12,788
10	C15:1	1,83	13,742
11	C16:0	6,09	14,260
12	C16:1	2,00	14,986
13	C17:0	2,09	15,680
14	---	1,69	16,047
15	C17:1w9	3,13	16,385

16	C18:0	5,77	17,076
17	C18:1n9t	2,12	17,454
18	C18:1n9c	5,30	17,608
19	C18:2n6t	1,79	18,265
20	C18:2n6c	1,98	18,641
21	---	2,08	18,965
22	C18:3n6	1,73	19,391
23	C20:0	5,39	19,688
24	C18:3n3	2,09	19,874
25	---	1,38	20,015
26	C20:1n9	2,72	20,165
27	C21:0	2,81	20,911
28	C20:2	1,73	21,130
29	C20:3n6	1,73	21,798
30	C22:0	4,81	22,127
31	---	2,12	22,267
32	C20:3n3	1,92	22,301
33	C20:4n6	2,14	22,566
34	C23:0	2,39	23,272
35	C22:2	1,67	23,456
36	C20:5n3	1,73	23,500
37	C24:0	4,75	24,413
38	C24:1n9	1,93	24,821
39	C22:6n3	1,44	26,237
---	Total	100,00	---

ANEXO 5 – ESPECTROS DE MASSAS CATALOGADOS DOS ÉSTERES METÁLICOS PROVENIENTES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

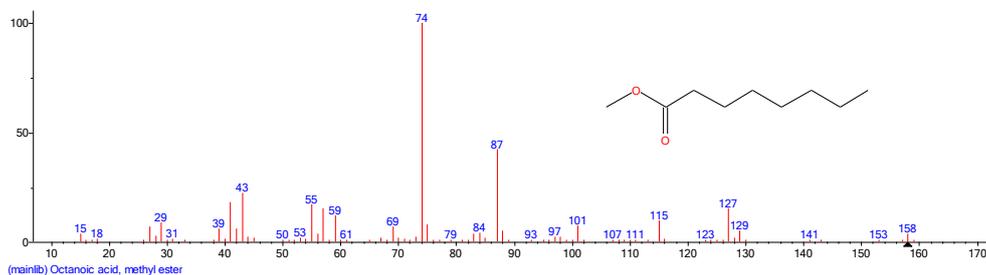


Figura 27 – espectro de massas do octanoato de metila.
Fonte: NIST (2011).

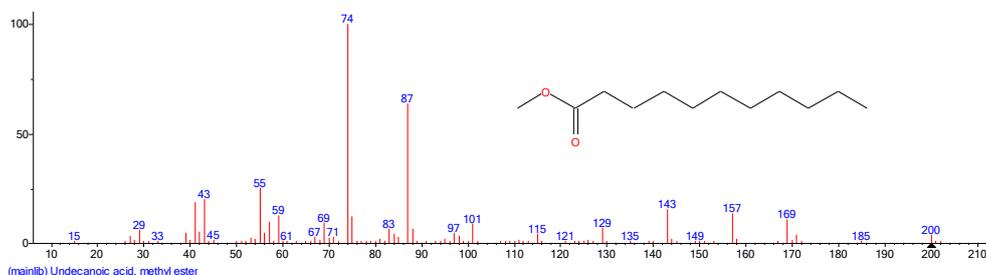


Figura 28 – espectro de massas do undecanoato de metila.
Fonte: NIST (2011).

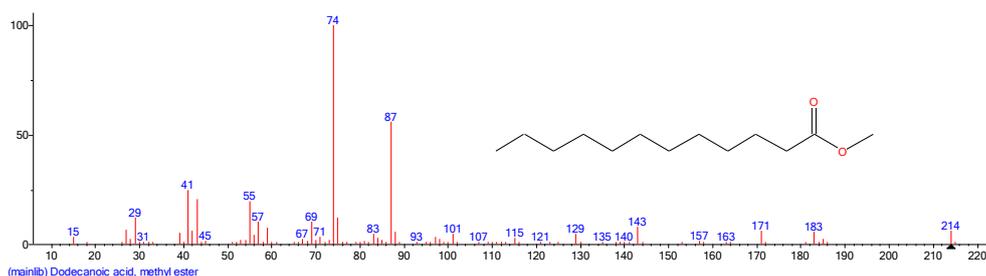


Figura 29 – espectro de massas do dodecanoato de metila.
Fonte: NIST (2011).

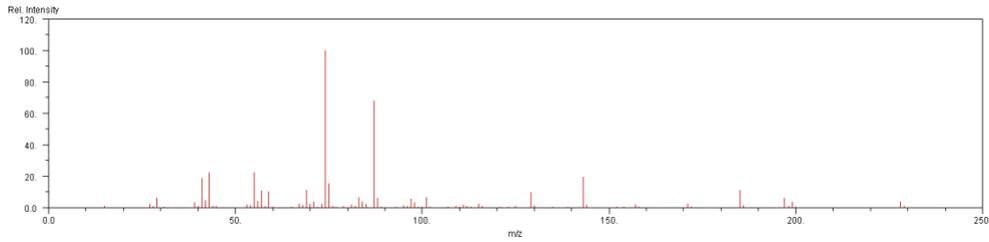


Figura 30 – espectro de massas do tridecanoato de metila.
Fonte: NIST (2011).

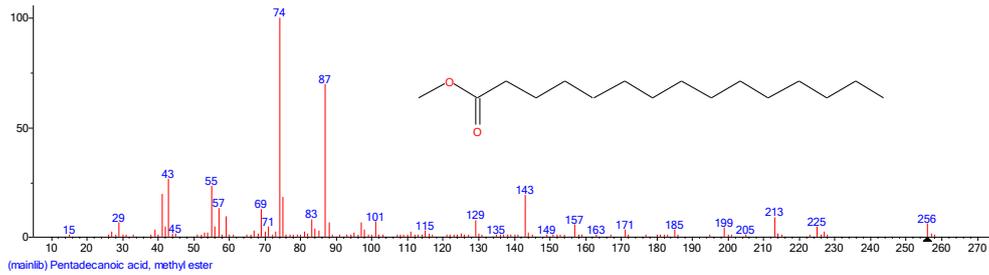


Figura 31 – espectro de massas do pentadecanoato de metila.
Fonte: NIST (2011).

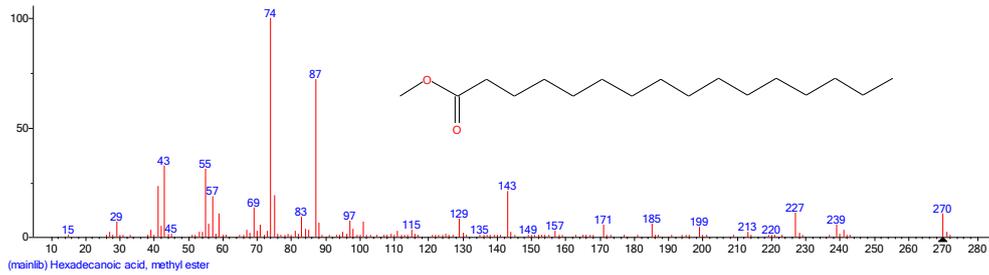


Figura 32 – espectro de massas do hexadecanoato de metila.
Fonte: NIST (2011).

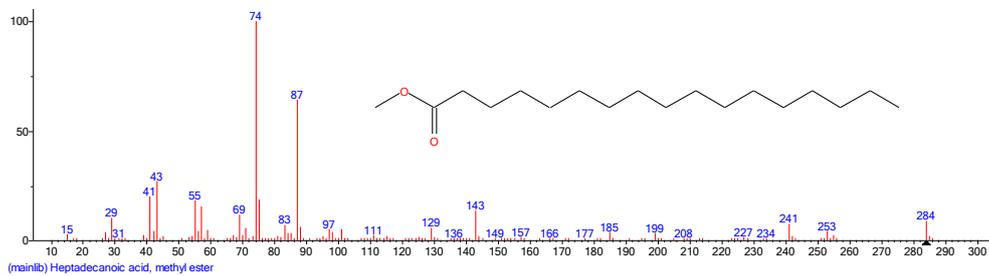


Figura 33 – espectro de massas do heptadecanoato de metila.
Fonte: NIST (2011).

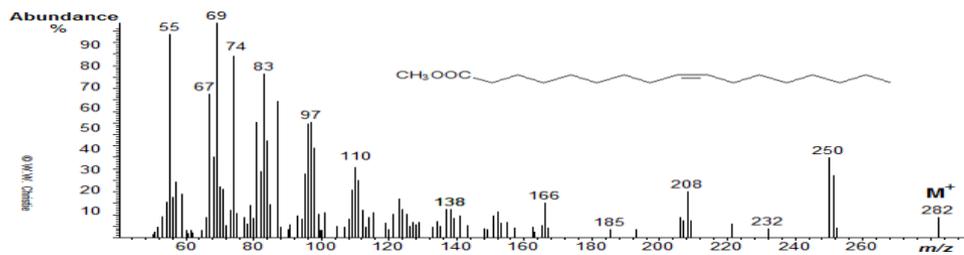


Figura 34 – espectro de massas do éster metílico do ácido 9-heptadecenóico.

Fonte: AOCS Lipid Library (2013) modificado.

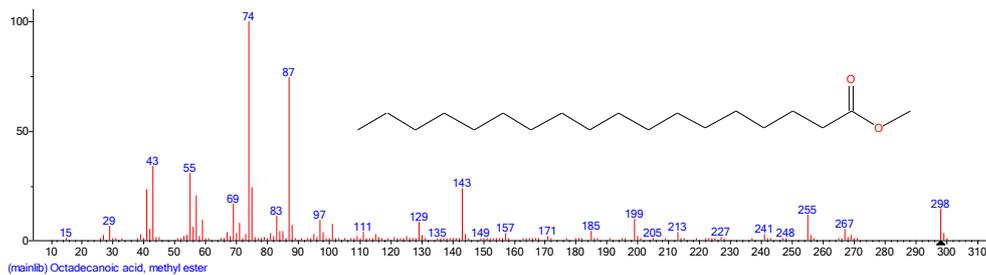


Figura 35 – espectro de massas do octadecanoato de metila.

Fonte: NIST (2011).

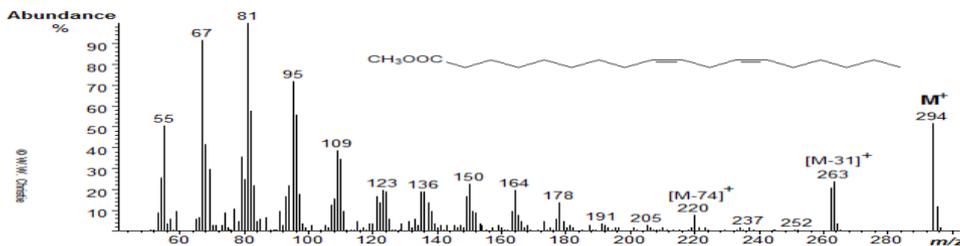


Figura 36 – espectro de massas do 9,12-octadecadienoato de metila.

Fonte: AOCS Lipid Library (2013) modificado.

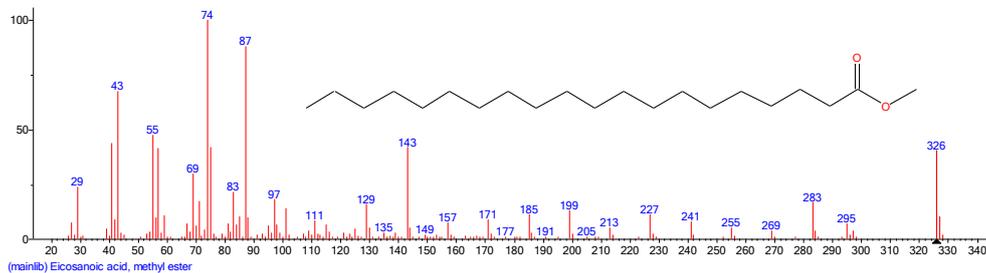


Figura 37 – espectro de massas do eicosanoato de metila.

Fonte: NIST (2011).