

- <sup>6</sup> Jain A.C.; Tyagi O.O.; *Indian J. of Chem.* (1985), 25B, 88.
- <sup>7</sup> Lima, R.A. de; Goulart M.O.F.; Monache G.D., *Química Nova*, (1982) 5(2), 27.
- <sup>8</sup> Bohlmann, F.; Grenz M.; *Chem. Ber.* (1970), 103, 90.
- <sup>9</sup> Jain A.C.; Zutshi M.K.; *Tetrahedron Letters* (1971) (34), 3179.
- <sup>10</sup> Banerjee S.; Jakupovic J.; Bohlmann F.; King R. M.; Robinson H.; *Phytochemistry* (1985) 24(11), 2681.
- <sup>11</sup> Quijano L.; Calderon J.S.; Rios, T.; *Rev. Latinoamer. Quim.* (1977), 8, 90.
- <sup>12</sup> Mabry T.J.; Markam K.R.; Thomas M.B.; "The Systematic Identification of Flavonoids", Springer, N. York (1970).
- <sup>13</sup> Johnson L.F.; Jankovski W.C.; "Carbon-13-NMR Spectroscopy", John Wiley & Sons; New York (1972).
- <sup>14</sup> Correa C.M., "Estudo Químico do *Calopogonium mucunoides*", Tese de Mestre em Química; UFMG, (1983).
- <sup>15</sup> Devon T.K.; Scott A.I.; "Handbook of Naturally Occuring Compounds". Vol. II, Academic Press, New York (1972).
- <sup>16</sup> Devon T.K.; Scott A.I.; "Handbook of Naturally Occuring Compounds", Vol. I, Academic Press, New York (1972).
- <sup>17</sup> Mesquita, A.A.L.; Corrêa, D. de B.; Gottlieb, O.R.; Magalhães, M.T.; *Anal. Chim. Acta* (1968) 42, 311.

## ARTIGO

### COMPARAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS DE PIROLÍSE DO ÁCIDO OLEICO E ESTEÁRICO\*

P.B. Alves<sup>a</sup>, J.W. Alencar<sup>b</sup> e A.A. Craveiro<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Dept.º de Química — UFS; Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos; 49100 - São Cristóvão (SE).

<sup>b</sup>Laboratório de Produtos Naturais — UFC; C. Postal 3010; 60.000 - Fortaleza (CE)

Recebido em 8/7/87

#### ABSTRACT

The same molar quantity of oleic acid and of stearic acid was pyrolyzed at 300°C in absence of catalysts, in separated vessels. The volatile products analyzed by GLC/MS were principally n-alkanes and 1-alkenes (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) for the stearic acid and n-alkanes; 1-alkenes, cycloalkanes and cycloalkenes (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) for the oleic acid. The results showed an active participation of the insaturation of the oleic acid in the formation of cyclic products which were not detected at least in appreciable amounts, in the pyrolysis of stearic acid.

#### RESUMO

A mesma quantidade molar de Ácido Oleico e de Ácido Esteárico, foi pirolizada à temperatura de 300°C na ausência de catalisadores, em operações distintas. Os

produtos voláteis analisados por CGL/EM forneceram principalmente n-alcenos e 1-alcenos (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) para o ácido esteárico e n-alcenos, 1-alcenos, ciclo-alcenos e ciclo-alcenos (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) para o ácido oleico. Os resultados demonstram a participação ativa do centro de insaturação do ácido oleico na formação de produtos cíclicos, os quais não foram detectados, pelo menos em quantidades apreciáveis, no ácido esteárico pirolizado.

#### INTRODUÇÃO

A pirólise de triglicerídeos naturais na ausência de catalisadores origina mistura de hidrocarbonetos semelhantes a que se obtém pelo craqueamento de petróleo natural (1 - 8), cuja complexidade depende da presença de resíduos insaturados no triglicerídeo.

Verificou-se que triglicerídeos ricos em resíduos de ácido graxos insaturados fornecem misturas mais complexas, provavelmente devido a participação dos centros de insaturação em reações secundárias de ciclização (9). No presente trabalho comparamos misturas de hidrocarbonetos obtidos pela pirólise do ácido esteárico (C<sub>18</sub>) com a mistura obtida a partir da pirólise do ácido oleico

\* Trabalho apresentado no XXVI Congresso Brasileiro de Química — Fortaleza — Ceará — Outubro — 1985.

o qual é, na realidade, um derivado insaturado do ácido esteárico na posição 9-10.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os produtos de pirólise do ácido esteárico (PAE) obtidos nas condições descritas na parte experimental foram analisados por cromatografia gás-líquido acoplada a espectrometria de massa.

O cromatograma da Fig. 1 mostra um conjunto de vários pares de picos, cada para representando o l-alqueno e o n-alcano de mesmo número de átomos de carbono (ver Tabela 1).

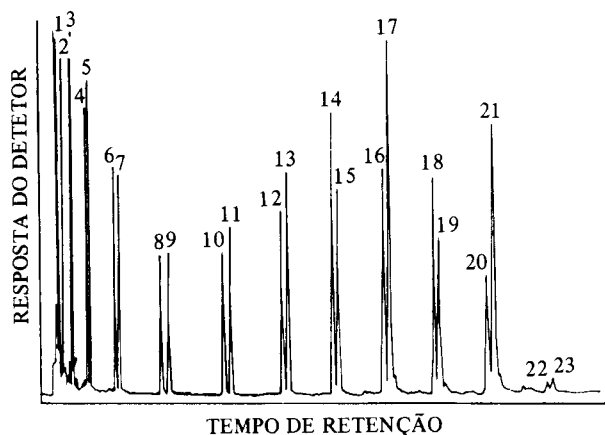


Figura 1. Produtos de Pirólise de Ácido Esteárico (PAE) HP 5995; Col SP-2100 (30m x 0,25mm d.i.) Gás de arraste: He (1ml/min). Temp. 40-250°C, 4°/min.

TABELA 1

Produtos de Pirólise do Ácido Esteárico				
Nº do pico no Cromatograma	I. Kovats	M <sup>+</sup>	%	Identificação
01	700	100	0,74	n-heptano
02	758	112	0,54	1-octeno
03	800	114	0,69	n-octano
04	883	126	0,48	1-noneno
05	900	128	1,07	n-nonano
06	987	140	0,65	1-deceno
07	1000	142	1,25	n-decano
08	1089	154	1,21	1-undeceno
09	1100	156	1,81	n-undecano
10	1188	168	1,88	1-dodeceno
11	1200	170	3,65	n-dodecano
12	1288	182	3,33	1-trideceno
13	1300	184	5,65	n-tridecano
14	1390	196	7,61	1-tetradeceno
15	1400	198	6,94	n-tetradecano
16	1488	210	8,31	1-pentadeceno
17	1500	212	14,18	n-pentadecano
18	1590	224	8,91	1-hexadeceno
19	1600	226	7,96	n-hexadecano
20	1688	238	5,34	1-heptadeceno
21	1700	240	15,86	n-heptadecano
22	1701	252	0,26	1-octadeceno
23	1800	254	0,47	n-octadecano
TOTAL			98,79	

Os produtos de pirólise do ácido esteárico apresentados na Tabela 1 correspondem a 98,79% dos compostos que aparecem na Fig 1 e revelam que os pares de compostos vistos no cromatograma são l-alquenos e n-alcanos contendo entre 7 e 18 átomos de carbono inclusive.

Os produtos de pirólise do ácido esteárico (PAE) foram hidrogenados (PAEH) e originaram os compostos da Fig. 2 e Tabela 2, onde somente n-alcanos foram identificados.

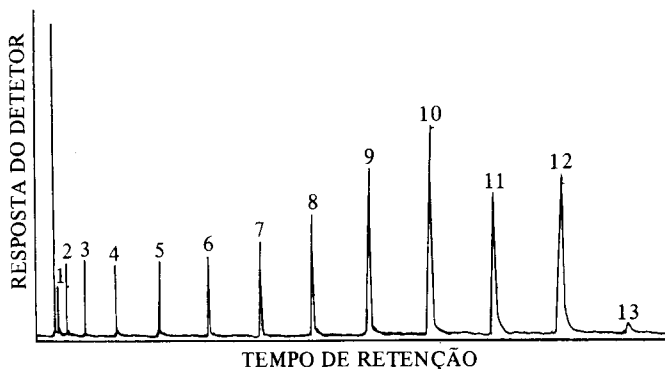


Figura 2. Produtos de Redução do Ácido Esteárico Pirolisado (PAEH) HP 5995; Col SP-2100 (30m x 0,25mm d.i.) Gás de Arraste: He (1ml/min). Temp.: 40-250°C, 4°/min.

TABELA 2

Produtos de Redução (H<sub>2</sub>/Pt) das Substâncias por Pirólise de Ácido Esteárico (PAEH).

Nº do pico no Cromatograma	I. Kovats	M <sup>+</sup>	%	Identificação
01	600	86	1,20	n-hexano
02	700	100	2,80	n-heptano
03	800	114	2,79	n-octano
04	900	128	4,41	n-nonano
05	1000	142	5,55	n-decano
06	1100	156	7,32	n-undecano
07	1200	170	8,69	n-dodecano
08	1300	184	12,34	n-tridecano
09	1400	198	15,63	n-tetradecano
10	1500	212	10,12	n-pentadecano
11	1600	226	9,37	n-hexadecano
12	1700	240	18,23	n-heptadecano
13	1800	254	0,62	n-octadecano
TOTAL			99,07	

Os produtos de pirólise do ácido oleico (PAO) são mostrados no cromatograma da Fig. 3 e na Tabela 3. Notar que além de l-alqueno e n-alcanos estão também presentes ciclo-alcanos e ciclo-alquenos.

O melhor rendimento de compostos identificados em PAOH (Tabela 4), superando em 9,66% as identificações feitas em PAO (Tabela 3), se explica pelo aumento relativo de alguns compostos após a hidrogenação, facilitando a sua identificação por espectrometria de massa.

A formação de n-alcanos com número par e impar de átomos de carbono pode ser explicada admitindo-se mecanismo radicalar e perda inicial de CO<sub>2</sub>, ou de

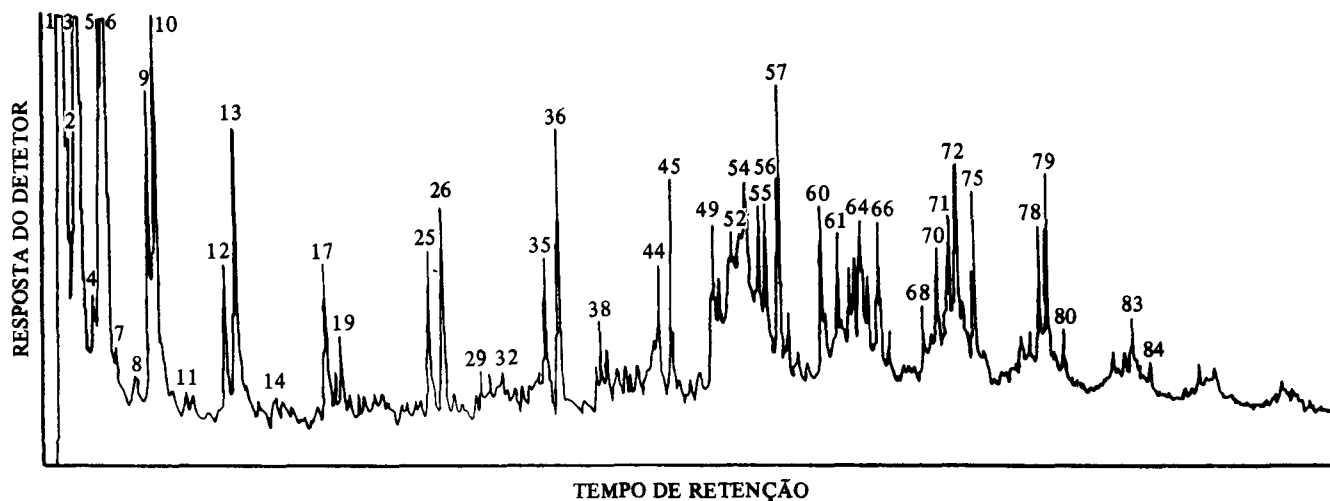


Figura 3. Produtos de Pirólise do Ácido Oleico (PAO) HP 5995; Col SP-2100 (30m x 0,25mm d.i.). Gás de Arraste: He (1ml/min). Temp.: 40-250°C, 4°/min.

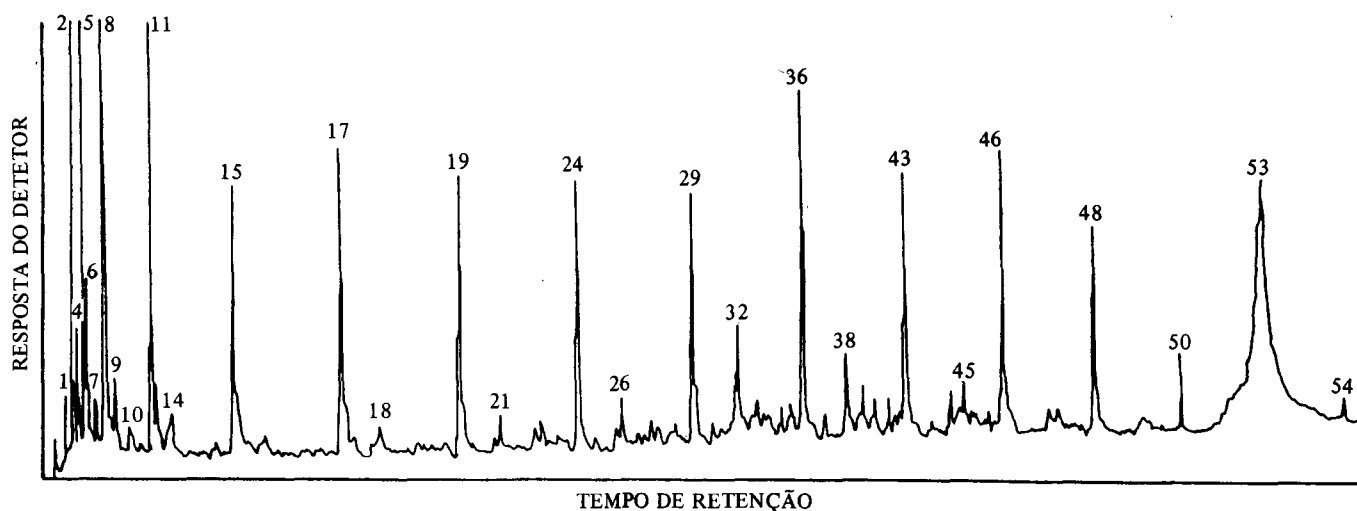


Figura 4. Produtos de Pirólise Hidrogenados do Ácido Oleico (PAOH) HP-595 CGL/EM, Col SP-2100 (30m x 0,25mm d.i.). Gás de Arraste: He (1ml/min). Temp.: 40-250°C, 4°/min.

TABELA 3

Produtos de Pirólise do Ácido Oleico (PAO)				
Nº de pico no Cromatograma	I. Kovats	M <sup>+</sup>	%	Identificação
01	600	86	3,87	n-hexano
02	700	100	9,37	n-heptano
03	760	96	0,62	3-metil-ciclo-hexeno
04	788	112	3,84	1-octeno
05	800	114	10,91	n-octano
06	825	112	0,19	etil-ciclo-hexano
07	860	110	0,31	3-etil-ciclo-hexeno
08	886	126	3,19	1-noneno
09	900	128	6,40	n-nonano
10	939	124	0,27	3-butil-ciclo-penteno
11	988	140	1,65	1-deceno
12	1000	142	2,76	n-decano
13	1038	138	0,29	3-metil-ciclo-penteno
14	1046	138	0,16	3-butil-ciclo-hexeno
16	1082	154	1,56	1-undeceno
17	1100	156	0,38	n-undecano
20	1122	154	0,24	pentil-ciclo-hexano
21	1124	152	0,23	3-hexil-ciclo-penteno
24	1187	168	1,66	1-dodeceno
25	1200	170	2,11	n-dodecano
27	1224	168	0,26	hexil-ciclo-hexano
28	1234	168	0,24	heptil-ciclo-pentano
33	1288	182	1,38	1-trideceno
34	1300	184	2,91	n-tridecano
35	1332	182	0,54	heptil-ciclo-hexano
36	1337	182	0,63	octil-ciclo-pentano
38	1351	180	0,33	3-heptil-ciclo-hexeno
44	1388	196	0,89	1-tetradeceno
45	1400	198	2,23	n-tetradecano
47	1427	196	0,26	3-nonil-ciclo-penteno
48	1437	196	0,98	octil-ciclo-hexano
49	1441	196	0,90	nonil-ciclo-pentano
51	1453	194	0,66	3-octil-ciclo-hexeno
56	1498	210	1,72	1-pentadeceno
57	1500	212	2,77	n-pentadecano
58	1510	208	0,48	3-nonil-ciclo-hexeno
59	1517	208	0,21	3-decil-ciclo-penteno
60	1543	210	1,78	nonil-ciclo-hexano
65	1540	224	0,54	1-hexadeceno
66	1600	226	1,32	n-hexadecano

67	1611	226	0,36	3-decil-ciclo-hexeno
68	1647	224	0,79	decil-ciclo-hexano
74	1688	238	0,20	1-pentadeceno
75	1700	240	1,74	n-heptadecano
76	1752	238	0,47	n-undecil-ciclo-hexano
79	1781	252	1,66	1-octadeceno
80	1800	254	0,46	n-octadecano
83	1879	266	0,55	1-nonadeceno
84	1900	268	0,22	n-nonadecano

TOTAL 77,67

TABELA 4

Produtos de Redução (H<sub>2</sub>/Pt) das Substâncias obtidas por Pirólise de Ácido Oleico (PAOH)

Nº de pico no Cromatograma	I. Kovats	M <sup>+</sup>	%	Identificação
01	500	72	0,79	n-pentano
02	600	86	6,37	n-hexano
03	620	84	0,97	metil-ciclo-pentano
04	647	84	1,17	ciclo-hexano
05	700	100	13,02	n-heptano
06	715	98	1,35	metil-ciclo-hexano
08	800	114	8,45	n-octano
11	900	128	10,46	n-nonano
13	922	126	0,28	propil-ciclo-hexano
14	925	126	0,90	butil-ciclo-pentano
15	1000	142	3,63	n-decano
16	1028	140	0,26	butil-ciclo-hexano
17	1100	156	4,18	n-undecano
18	1132	154	0,44	hexil-ciclo-pentano
19	1200	170	3,76	n-dodecano
20	1230	168	0,25	hexil-ciclo-hexano
21	1235	168	0,40	heptil-ciclo-pentano
24	1300	184	3,61	n-tridecano
25	1334	182	0,31	heptil-ciclo-hexano
26	1337	182	1,81	octil-ciclo-pentano
29	1400	198	3,40	n-tetradecano
31	1437	196	0,71	octil-ciclo-hexano
32	1400	196	2,18	nonil-ciclo-pentano
36	1500	212	4,50	n-pentadecano
38	1543	210	1,13	nonil-ciclo-hexano
43	1600	226	4,18	n-hexadecano
44	1646	224	0,57	decil-ciclo-hexano
46	1700	240	3,74	n-heptadecano
47	1750	238	0,37	undecil-ciclo-hexano
48	1800	254	2,80	n-octadecano
49	1856	252	0,24	dodecil-ciclo-hexano
50	1900	268	1,10	n-nonadecano
TOTAL			87,33	

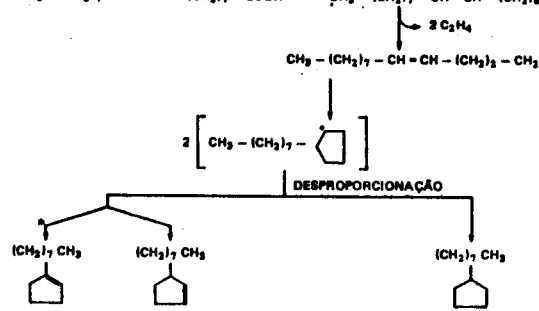
CH<sub>2</sub> = C = O seguida ou não de perda de etileno e de formação de novos produtos por combinação radicalar, desproporcionação ou qualquer outra reação de terminação radicalar (9).

A formação de produtos cíclicos é ilustrada nos quadros I e II usando-se a título de exemplo a formação de derivados do ciclo-pentano (Quadro I) e do ciclo-hexano (Quadro II).

Tendo em vista que o mecanismo proposto é radicalar, as reações podem ocorrer com perda de moléculas neutras, isomerização, combinações de radicais ou qual-

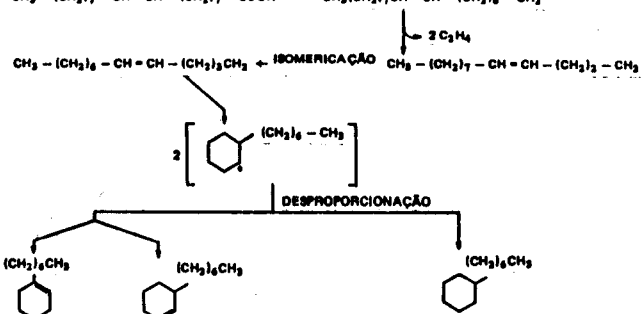
quer outra forma de terminação radicalar. Isto significa dizer que se pode obter tanto pelo esquema mostrado no Quadro I como pelo esquema mostrado no Quadro II, além dos derivados cíclicos apresentados nos referidos quadros, compostos monocíclicos com anéis maiores ou menores que os ilustrados e ainda derivados bicíclicos.

QUADRO I



\*\*OS COMPOSTOS DESTA SÉRIE NÃO FORAM DETECTADOS

QUADRO II



\*\*OS COMPOSTOS DESTA SÉRIE NÃO FORAM DETECTADOS

## EXPERIMENTAL

### Amostras:

Foram utilizadas amostras de ácido esteárico PA (Art. 671) e ácido oleico PA (Art. 471) de fabricação Merck.

### Reações:

Foram conduzidas a pressão atmosférica entre 300 e 500°C em recipiente de vidro com as temperaturas interna e externa medidas por termômetro e pirômetro. As percentagens dos produtos voláteis obtidos se situaram na faixa de 60-80% (V/V). A evolução de CO<sub>2</sub> foi detectada como CaCO<sub>3</sub>.

### Reações de Hidrogenação:

Foram realizadas em aparelhos de hidrogenação PARR usando platina como catalisador, e pressão de 4,83 bar.

### Análise e identificação:

Os cromatogramas analíticos foram obtidos em instrumento *Varian* de ionização de chama equipado com Coluna Capilar (30m x 0,25mm d.i.) com temperatura programada (50-250/4°/min) usando N<sub>2</sub> como gás de arraste (1 ml/min). A separação e análise do pirolisado foi realizada em espectrômetro de massa HP 5995 acoplado a cromatógrafo de gás equipado com Coluna Capilar SP-2100 (30m x 0,25mm d.i.), He como gás de arraste (1 ml/min) e temperatura programada 40-250°C, 4°/min. As identificações foram feitas por pesquisa numa biblioteca de padrões e por comparação dos fragmentos de massa dos compostos isolados com padrões de literatura. (10-12).

### Programas para computador:

Os programas para computador usados numa biblioteca de padrões foram escritos em BASIC, no dialeto universal da linguagem de programação. Índices de Kovat (13) foram usados como critério de pré-seleção para abreviar o tempo de pesquisa na biblioteca.

### CONCLUSÃO

A ausência de produtos oxigenados, pelo menos em quantidade suficiente para a sua detecção é uma indicação bastante forte da prevalência dos mecanismos propostos para a formação dos produtos, principalmente se levarmos em consideração que todas as reações descritas foram feitas em presença do ar.

Os produtos de pirólise de ácidos graxos saturados após hidrogenação fornecem mistura de n-alcenos que

podem ser usadas em cromatografia como padrões internos para a determinação de tempos relativos de retenção.

### REFERÊNCIAS:

- <sup>1</sup> Mailhe, A.; *J. Usines Gás* (1922) 46, 289.
- <sup>2</sup> Kobayashi, K.; Yamaguchi, F.; *J. Chem. Ind.* (1921) 24, 1399.
- <sup>3</sup> Fedeli, E.; Favini, G.; *Riv. Ital. Sost. Grasse* (1980) 57(3), 123.
- <sup>4</sup> Bayle, A.E.; ed. "Industrial Oil and Fats Products". Interscience Publishers Inc., N. York, 1951.
- <sup>5</sup> Otto, R.B.; *Bol. Divulg. Inst. Óleos* (1945) 3, 67.
- <sup>6</sup> Traitler, B.; Kratrl, K.; *J. Am. Oil. Chemist's Soc.* (1980) 57, 153.
- <sup>7</sup> Dos Anjos, J.R.S.; Lulan, Y.; Fretti, R.; *Bol. Tec. Petrobrás* (1981) 24(2), 139.
- <sup>8</sup> Craveiro, A.A.; Matos, F.J.A., Alencar, J.W.; Silveira, E.R. *Energ. Fontes Alternativas* (1981) 3, 44.
- <sup>9</sup> Alencar, J.W.; Alves, P.B.; Craveiro, A.A.; *J. Agric. Food. Chem.* (1983) 31, 1268.
- <sup>10</sup> Craveiro, A.A.; Rodrigues, A.S.; Andrade, C.H.S.; Matos, F.J.A.; Alencar, J.W.; Machado, M.I.L.; *J. Nat. Prod.* (1981) 44, 602.
- <sup>11</sup> Stenhagen, E.; Abrahamson, S.; LcLafferty, F.W. (Eds.); "Registry of Mass Spectral Data", J. Wiley & Sons (1974).
- <sup>12</sup> Helen, S.R.; Milne, G.N.A.; "EPA/NIH Mass Spectral Data" U.S. Government Offices, Washington D.C. (1974).
- <sup>13</sup> Kovats, E.; *Adv. Chromat.* (1965) 1, 229.

### ARTIGO

## A POROSIDADE DO COQUE DA LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE BRIQUETAGEM

Evandro Afonso do Nascimento\*, Dorila Piló Veloso\*\* e Ulf Schuchardt\*\*\*

\*Departamento de Química — Universidade Federal de Uberlândia  
Av. dos Universitários s/n; 38.400 - Uberlândia (MG).

\*\*Departamento de Química — ICEx/UFMG, Campus da Pampulha; 30.000 - Belo Horizonte (MG).

\*\*\*Instituto de Química — UNICAMP; C. Postal 6154; 13.081 - Campinas (SP).

Recebido em 1/7/87; cópia revisada em 7/10/87

### ABSTRACT

The coke obtained from coqueification of hydrolytic eucalyptus lignin, briquetted at different pressures, was analyzed by mercury porosimetry. The total pore volume and the most frequently observed pore diameter

decreased with increase in briquetting pressure. The coke obtained at 100 MPa showed the largest surface area of its poros system. The values of the real density and porosity were unsatisfactory when determined by the imersion method. When calculated from the apparent density and the total pore volume, the real density sho-