

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

*"Branqueamento de Polpas Kraft com H₂O₂ e
Reação de Oxidação de Composto Modelo de
Lignina Catalisados por Polioxometalatos"*

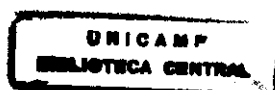
Maria Lucia Bianchi

Tese de Doutorado



Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Campinas - SP
Setembro, 1999



200003915

*À minha família:
Iraci, Guerreiro,
Marco, Kátia e Pedro.*

Agradecimentos

Ao Prof. Ulf pela orientação desse trabalho e, principalmente, pela amizade.

Ao Dr. Craig Hill pelo convite para trabalhar em seu grupo de pesquisa e pela orientação de parte desse trabalho.

À Aracruz Celulose S/A, Companhia Suzano de Papel e Celulose, Ripasa S/A Celulose e Papel, Indústrias Klabin de Papel e Celulose S/A e Companhia de Celulose do Sul (Riocel) pelo fornecimento das polpas utilizadas nesse trabalho.

Ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas de estudo e recursos concedidos durante o desenvolvimento desse trabalho.

À direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, em especial aos funcionários Fontana e Toninho.

Às minhas alunas Rachel e Débora, pela ajuda em toda a parte experimental desse trabalho.

À Priscila, pela revisão do trabalho.

Ao Atropelo pela síntese e caracterização de alguns POMs.

Ao Guerreiro...por tudo...

Ao "povo da gaiola": Zé Formol, Pedro e Ícaro pelas "emocionantes" tardes de sol.

Ao "povo do labô e cia": Rose, Axe, ET, Cris, Toy, Estevão e família, Valquíria, Pinhal, Dalmo, Kiko, Jordan, Pato, Uli, Carlinhos, Rick, Regina, Veroca, Pipoca, Henrique, Martinho, Rafael, Veruska, Renato, Angélica, e Dircilei pela amizade e pelas festas.

Ao "povo de Atlanta": Elena, Nicole, Vova, Jeff¹, Mike, Ira, Eric, Jeff², Bao, David, Heide, Huadong, Ling, Rhoma, Veronique, Dwight, Dr. Menger, Matt, Wendy, Travis, Jennifer, Kevin e Julie pela grande ajuda e pelos Donuts.

Finalmente, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

Índice

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	VI
ABREVIACÕES	VII
RESUMO	1
ABSTRACT	2
CURRÍCULO	3
INTRODUÇÃO	9
<i>Composição dos Materiais Lignocelulósicos</i>	11
<i>Folhosas X Coníferas</i>	13
<i>Processos e Efluente de Branqueamento (Cl₂/ClO₂)</i>	15
<i>Processos Alternativos de Branqueamento</i>	18
<i>Polioxometalatos (POMs)</i>	23
<i>Oxidação de Compostos Orgânicos por Polioxometalatos (POMs)</i>	27
<i>Branqueamento com POMs</i>	30
<i>Oxidação de Compostos Modelo de Lignina Utilizando POMs</i>	32
OBJETIVOS	34
PARTE EXPERIMENTAL	35
<i>Branqueamento</i>	35
Materiais	35
Síntese do PMo ₁₂	35
RMN de ³¹ P do PMo ₁₂	36
Análises	36
Determinação do número kappa	36
Determinação da viscosidade	37
Determinação de H ₂ O ₂ consumido	39
Determinação da Alvura	39
Espectroscopia UV-vis das polpas	39
Quelação	39
Reação de branqueamento	39
Extração alcalina	41
Aproveitamento do licor de reação	41
Tratamento do licor de reação	41
Espectro de UV-vis do licor de reação	41
RMN de ³¹ P do licor de reação	42
<i>Reações de SIV_{ox} com Modelo de Lignina não Fenólico</i>	42
Materiais	42

Instrumentos	42
Reações de oxidação substrato/SiV _{ox}	42
Análise qualitativa dos produtos de reação	43
Análise quantitativa dos produtos de reação	44
Estudo cinético	44
Ordem de reação para 1	45
Ordem em SiV _{ox}	45
Ordem em SiV _{red}	45
RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
<i>Síntese do PMo₁₂</i>	46
<i>Análise das Polpas Kraft Industriais</i>	46
<i>Branqueamento com POMs</i>	47
<i>Influência do Tipo de Polpa</i>	51
<i>Otimização do Sistema</i>	55
<i>Influência da Quantidade de Catalisador</i>	58
<i>Influência da Quantidade de Peróxido de Hidrogênio</i>	60
<i>Medidas de Atvura</i>	62
<i>Seqüência de Branqueamento Q - POM/H₂O₂ (MgSO₄) - E</i>	63
<i>Influência do pH</i>	65
<i>Utilizando PO₄/MoO₄ como Catalisador em pH 3</i>	66
<i>Influência do Número de Vanádios na Estrutura do POM</i>	67
<i>Aproveitamento do Licor de Reação</i>	69
<i>Análise do Licor de Reação</i>	72
<i>Reações de Oxidação com Modelos de Lignina</i>	79
Cinética	88
Mecanismo	92
CONCLUSÕES	95
BIBLIOGRAFIA	97

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura da celulose.....	11
Figura 2: Principais ligações na macromolécula de lignina.....	12
Figura 3: Algumas unidades de açúcares que compõem as polioses.....	13
Figura 4: a) Álcool trans-p-cumárico (grupo p-hidroxifenil), b) Álcool trans-conifertílico (grupo guaiacil) e c) Álcool trans-sinapílico (grupo siringil).....	13
Figura 5: Reação da lignina residual com luz, formando estruturas conjugadas que conferem coloração escura ao papel.....	16
Figura 6: Reação da lignina com íons clorônio (Cl^+).....	17
Figura 7: Reação da lignina com dióxido de cloro.....	18
Figura 8: Algumas reações da lignina com peróxido de hidrogênio em meio básico.....	20
Figura 9: Algumas reações da lignina com peróxido de hidrogênio em meio ácido.....	21
Figura 10: Mecanismo de decomposição do H_2O_2 por Fe^{II} formando radicais HOO^{\bullet} e HO^{\bullet}	22
Figura 11: Grupo M_3O_{10} e XO_4	24
Figura 12: Estrutura de Keggin para $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$. Onde $X = P, Si, As, etc.$; $M = W, Mo, V, etc.$ e oxigênio.....	25
Figura 13: Peroxo-complexos: a) $[(PO_4)W_4O_4(O_2)_8]^{2-}$, b) $[MoO(O_2)_2(OOH)]_2^{2-}$ (o hidrogênio em (b) não está representado na figura).....	28
Figura 14: Oxidação de (a) fenóis alquil substituídos, (b) hidroxibenzil e (c) álcool alifático secundário por sais de forma $\alpha-[PV_nMo_{12-n}O_{40}]^{(n+3)-}$	29
Figura 15: Estágios do processo de deslignificação da polpa em uma planta TEF. Estágio 1: Oxidação (atmosfera inerte) da lignina. Estágio 2: Oxidação do POM reduzido com O_2	30
Figura 16: Mecanismo proposto para a oxidação de A por $K_5SiVW_{11}O_{40}$	32
Figura 17: Esquema do tubo de dissolução (medidas em mm).....	38
Figura 18: Esquema do reator Büchglass Üster utilizado nas reações de branqueamento.....	40
Figura 19: Frasco utilizado nas reações de oxidação.....	43
Figura 20: Cubeta utilizada nas reações de oxidação.....	45
Figura 21: Espectro de RMN de ^{31}P do PMo_{12} , obtido em solução aquosa $10^{-2} molL^{-1}$ (δ em ppm).....	46
Figura 22: Mecanismo de formação dos radicais HOO^{\bullet} e HO^{\bullet} por POMs que contêm vanádio.....	50
Figura 23: Influência da temperatura de reação nos valores de kappa e viscosidade das polpas nas reações de branqueamento e de controle. Polpas A e B, $5,0 mmolL^{-1}$ de PMo_{12} , 1% H_2O_2 (m/m de solução), 4 h, 3% csc.....	55
Figura 24: Influência do tempo de reação nos valores de kappa e viscosidade das polpas branqueadas e de controle. Polpas A e B, $5,0 mmolL^{-1}$ de PW_{12} , 1% H_2O_2 (m/m de solução), $60^{\circ}C$, 3% csc.....	57

Figura 25: Espectros de UV-vis das polpas A, B e C branqueadas utilizando-se 5,0 mmolL ⁻¹ de PMo ₁₂ 1% H ₂ O ₂ (m/m de solução), 60°C, 4 h, 3% csc.....	58
Figura 26: Influência da quantidade de catalisador nos valores de seletividade. Polpa B, PMo ₁₂ , 1% H ₂ O ₂ (m/m de solução), 70°C, 4 h, 3% csc.....	59
Figura 27: Influência da quantidade de peróxido de hidrogênio e PMo ₁₂ nos valores de seletividade. Polpa B, PMo ₁₂ , 70°C, 4 h, 3% csc.....	60
Figura 28: Consumo de H ₂ O ₂ (mmol) em função da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada. Polpa B, 0, 0,05 ou 0,5 mmolL ⁻¹ de PMo ₁₂ , 70°C, 4 h, 3% csc.....	62
Figura 29: Influência da quelação, adição de MgSO ₄ e extração alcalina (tratamento) nos valores de seletividade. Polpas B, D e M, 0,05 mmolL ⁻¹ de PMo ₁₂ , 0,1% H ₂ O ₂ (m/m de solução), 70°C, 4 h, 3% csc.....	64
Figura 30: Influência do pH do meio nos valores de seletividade. Polpa B, 0,1 % H ₂ O ₂ (m/m de solução), 0,1% MgSO ₄ (m/m de polpa seca), 70°C, 4 h, 3% csc. Extração alcalina após o branqueamento.....	66
Figura 31: Influência do número de vanádios na estrutura do POM nos valores de seletividade. Polpa D, 0,05 mmolL ⁻¹ de POM, 0,1% de H ₂ O ₂ (m/m de solução), 0,1% MgSO ₄ (m/m de polpa seca), 70°C, 4 h, pH 3, 3% csc. Extração alcalina após o branqueamento.....	68
Figura 32: Seletividade e % de H ₂ O ₂ consumido em cada reação de branqueamento fazendo-se a reutilização do licor de reação (sem tratamento prévio). Experimentos 47 e 59 a 63 respectivamente (Tabela 21). 70	
Figura 33: Seletividade e % de H ₂ O ₂ consumido em cada reação de branqueamento fazendo-se a reutilização do licor de reação (sem tratamento prévio). Polpa D, 0,1% H ₂ O ₂ (m/m de solução), 0,1% MgSO ₄ (m/m de polpa seca) pH 3, 4 h, 70°C, 3% csc. Primeira reação: 0,5 mmolL ⁻¹ de PMo ₁₂ . Extração alcalina após o branqueamento.....	71
Figura 34: Seletividade e % de H ₂ O ₂ consumido em cada reação de branqueamento utilizando-se o mesmo licor de reação (tratamento do licor com pressão de O ₂). Polpa B, 0,1% H ₂ O ₂ (m/m de solução), 0,1% MgSO ₄ (m/m de polpa seca), pH 3, 4 h, 70°C, 3% csc. Extração alcalina após o branqueamento. Primeira reação: 0,5 mmolL ⁻¹ de PMo ₁₂	72
Figura 35: Espectros de UV-vis de soluções 0,4-0,7 mmolL ⁻¹ de PMo ₁₂ em H ₂ O ou solução de H ₂ O ₂ . Os espectros em destaque foram aumentados em 10 vezes.....	73
Figura 36: Espectros de UV-vis do licor do experimento 47, após 60 min de reação e ao final da reação. Os espectros em destaques foram aumentados em 10 vezes.....	74
Figura 37: Espectros de UV-vis dos licores de reação após cada seqüência de branqueamento. As reações se referem aos experimentos 68 a 71 respectivamente. Os espectros em destaque foram aumentados em 10 vezes.....	75
Figura 38: Espectros de UV-vis dos licores de reação dos experimentos 47 e 65 a 67 respectivamente. Os licores sofreram tratamento com O ₂ pressurizado. Os espectros em destaque foram aumentados em 10 vezes.....	76

Figura 39 : Espectro de RMN de ^{31}P do PMo_{12} em solução de H_2O_2 (δ em ppm).....	77
Figura 40: Espectro de RMN de ^{31}P do licor concentrado da reação 47 (δ em ppm).....	77
Figura 41: Espectro de RMN de ^{31}P do licor concentrado da reação 65 após o tratamento com O_2 pressurizado (δ em ppm).....	78
Figura 42: Estruturas, nomes e números dos compostos utilizados neste trabalho e mencionados no decorrer do texto.....	79
Figura 43: Reações de oxidação de 1 com SiV_{ox} (1 mmolL^{-1}). Experimentos mencionados na Tabela 22.	82
Figura 44: Oxidação de 6 por SiV_{ox}	83
Figura 45: Espectro de massas de 4 (a) e do padrão (b).....	83
Figura 46: Espectro de massas de 2 (a) e do padrão (b).....	84
Figura 47: Espectro de massas de 3.	85
Figura 48: Possível mecanismo de fragmentação para 3.....	86
Figura 49: Cromatograma típico da reação de oxidação de 1 (20 mmolL^{-1}) por SiV_{ox} (1 mmolL^{-1}), MeCN : tampão acetato ($0,3 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH}=4,78$) 7:3 v/v como solvente, 60°C , 12 h, ausência de O_2	87
Figura 50: Cromatograma típico da reação de oxidação de 1 (20 mmolL^{-1}) por V^{5+} (1 mmolL^{-1}), MeCN : tampão acetato ($0,3 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH}=4,78$) 7:3 v/v como solvente, 60°C , 12 h, ausência de O_2	87
Figura 51: Absorbância a 520 nm ($\lambda_{\text{max}} \text{Li}_6\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$) em função do tempo de reação para a oxidação de 1 (20 mmolL^{-1}) com SiV_{ox} (1 mmolL^{-1}), 24 h a 60°C	88
Figura 52: Absorbância a 520 nm ($\lambda_{\text{max}} \text{Li}_6\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$) em função do tempo de reação para a oxidação de 1 (a) ou 6 (b). 20 mmolL^{-1} de substrato e 1 mmolL^{-1} de SiV_{ox} 24 h, 60°C	89
Figura 53: Ordem de reação em relação a 1. Curva ilustrando logaritmo da velocidade inicial de redução do SiV_{ox} em função do logaritmo da concentração inicial do substrato.	90
Figura 54: Ordem de reação em relação ao SiV_{ox} onde Y_0 e Y_t são as absorbâncias iniciais e no tempo t respectivamente.	91
Figura 55: Ordem de reação em relação a SiV_{red} . Curva ilustrando o logaritmo da velocidade inicial da reação em função do logaritmo da concentração inicial do substrato.....	91
Figura 56: Possível mecanismo para a oxidação de 1 por SiV_{ox} na ausência de oxigênio.....	93

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1: Frequência das ligações na macromolécula de lignina de coníferas e folhosas.</i>	14
<i>Tabela 2: Algumas diferenças entre coníferas e folhosas.</i>	14
<i>Tabela 3: Potenciais de redução (eletrodo de cloreto de prata) de alguns HPAs em pH 1 e 3.</i>	26
<i>Tabela 4: Parâmetros utilizados na separação e identificação dos produtos de reação por CG-EM.</i>	44
<i>Tabela 5: Número kappa e viscosidade das polpas Kraft utilizadas no branqueamento com POM/H₂O₂.</i>	47
<i>Tabela 6: Resultados do branqueamento da polpa A utilizando-se diferentes POMs.</i>	48
<i>Tabela 7: Efeito da polpa não branqueada (A, B, C, D e M) nas reações de branqueamento utilizando-se PMo₁₂ como catalisador.</i>	51
<i>Tabela 8: Efeito da polpa não branqueada (A, B, C, D e M) nas reações de branqueamento utilizando-se PW₁₂ como catalisador.</i>	52
<i>Tabela 9: Efeito da polpa não branqueada (A, D e M) nas reações de branqueamento utilizando-se PMo₈V₄ como catalisador.</i>	53
<i>Tabela 10: Efeito da polpa não branqueada (A, B, C, D e M) nas reações de branqueamento utilizando-se PO₄/MoO₄ como catalisador.</i>	54
<i>Tabela 11: Influência da temperatura nas características da polpa branqueada.</i>	56
<i>Tabela 12: Influência do tempo de reação nas características da polpa branqueada.</i>	57
<i>Tabela 13: Influência da quantidade de catalisador (PMo₁₂) nas reações de branqueamento.</i>	59
<i>Tabela 14: Influência da quantidade de peróxido de hidrogênio nas reações de branqueamento utilizando-se PMo₁₂ como catalisador.</i>	61
<i>Tabela 15: Resultados do branqueamento da polpa B com PMo₁₂.</i>	62
<i>Tabela 16: Influência da quebração, adição de MgSO₄ e extração alcalina nas características das polpas branqueadas utilizando-se PMo₁₂ como catalisador.</i>	64
<i>Tabela 17: Influência do pH do meio nas características das polpas branqueadas utilizando-se PMo₁₂ ou PO₄/MoO₄ como catalisador.</i>	65
<i>Tabela 18: Resultados do branqueamento da polpa D e M utilizando-se PO₄/MoO₄ como catalisador.</i>	67
<i>Tabela 19: Influência do número de átomos de vanádio no POM, no branqueamento da polpa D.</i>	67
<i>Tabela 20: Resultados do branqueamento da polpa M com diferentes catalisadores.</i>	69
<i>Tabela 21: Resultados do branqueamento fazendo-se a reutilização do licor de reação.</i>	70
<i>Tabela 22: Resultados da reação de oxidação de 1, 2 ou 6 com SiV_{ox} ou V⁶⁺.</i>	80

Abreviações

Cat. = catalisador

cons. = consumido

csc = consistência (massa, em g, de polpa seca em 100 g da mistura polpa + água)

ECF = sem cloro elementar (Elemental Chlorine Free)

Exp. = experimentos

HOAc = ácido acético

HPas = Heteropoliácidos

m/m = massa/massa

MeCN = acetonitrila

OAc⁻ = ion acetato

$PMo_{12} = H_3PMo_{12}O_{40}$

$PMo_6V_6 = H_9PMo_6V_6O_{40}$

$PMo_8V_4 = H_7PMo_8V_4O_{40}$

$PMo_9V_3 = H_6PMo_9V_3O_{40}$

$PO_4/MoO_4 = Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O / Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (mistura dos sais precursores),

POMs = Polioxometalatos

$PW_{12} = H_3PW_{12}O_{40}$

RC = reação de controle

Rend. = Rendimento em polpa (massa de polpa seca após o branqueamento/massa de polpas seca inicial)x100).

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

Sel. = seletividade = $\frac{\Delta kappa}{\Delta \text{viscosidade}} \times 100$ sendo que $\Delta kappa = kappa$ da polpa não branqueada - $kappa$ da

polpa após o branqueamento e $\Delta \text{viscosidade} = \text{viscosidade da polpa não branqueada} - \text{viscosidade da polpa após o branqueamento}$.

$SiV_{ox} = Li_5SiVW_{11}O_{40}$

$SiV_{red} = Li_6SiVW_{11}O_{40}$

s = estimativa de desvio padrão

TCF = totalmente sem cloro (Total Chlorine Free)

TEF = totalmente sem efluente (Total Effluent Free)

Temp. = temperatura

TFM = trifenilmetano

UV-vis = espectrofotometria na região do ultra violeta e visível

v/v = volume/volume

Visc. = Viscosidade

Branqueamento de Polpas Kraft com H₂O₂ e Reação de Oxidação de Composto Modelo de Lignina Catalisados por Polioxometalatos.

Autora: Maria Lucia Bianchi

Orientador: Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Cx.P.: 6154, 13083-970, Campinas - SP

Palavras chave: TCF, Heteropoliácidos, Polpas celulósicas.

Resumo

Para o branqueamento de polpas celulósicas as indústrias utilizam, principalmente, Cl₂ e ClO₂. Esses compostos, juntamente com a lignina residual das polpas formam as cloroligninas (compostos organoclorados), que são tóxicos e de difícil biodegradação, portanto, nocivos ao meio ambiente. Neste trabalho estudou-se um processo alternativo de branqueamento de polpas Kraft utilizando-se polioxometalatos (POMs) com estrutura de Keggin e peróxido de hidrogênio. Os experimentos foram realizados em sistema fechado utilizando-se polpas Kraft de folhosas e coníferas, H₂O₂, POM e água. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se H₃PMo₁₂O₄₀ (0,5 mmolL⁻¹ e 0,05 mmolL⁻¹), 15 g de polpa seca, 0,1% de H₂O₂ (m/m de solução), 70°C, 4 h. Nessas condições foram obtidas polpas com número kappa entre 1,5 e 3,0 e viscosidades entre 11,0 e 21,0 cP. O processo é mais eficiente para polpas de folhosas. Verificou-se que o licor de branqueamento pode ser reutilizado várias vezes (sem tratamento prévio), sem perda significativa da eficiência. Para melhor entender o mecanismo de ação dos POMs sobre a macromolécula de lignina estudou-se a oxidação de 1,2-di-(4-metoxifenil)-etanona (modelo de lignina não fenólico) por [SiVW₁₁O₄₀]⁵⁻. Estes estudos mostraram que o ataque do POM é feito na parte alifática da lignina. Observou-se, principalmente, a clivagem da ligação C-H, mas também pode haver clivagem da ligação C-C, formando moléculas menores.

Bleaching of Kraft Pulps with H₂O₂ and Oxidation Reaction of Lignin Model Compound Catalyzed by Polyoxometalates.

Author: Maria Lucia Bianchi

Supervisor: Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

P.O.Box: 6154, 13083-970, Campinas - SP

Key words: TCF, Heteropolyacids, Cellulosic Pulps.

Abstract

In paper mills, the conventional chemical bleaching is Cl₂ and ClO₂, due to their efficiency and low cost. However, due to environmental problems caused by chlorinated compounds, formed in the process, alternative bleaching chemicals are required. In this work we studied an alternative bleaching process using Keggin-type polyoxometalates (POMs) and H₂O₂ for the selective removal of lignin from the pulps. In order to bleach Kraft pulps (from hardwood and softwood) we combined water, POM and H₂O₂ to obtain a final pulp consistency of 3%. The mixture was heated in a sealed glass reactor. Best results were obtained using H₃PMo₁₂O₄₀ (0.5 and 0.05 mmolL⁻¹), 15 g of dry pulp, 70°C, 4 h, 0.1% of H₂O₂ (w/w of solution). In these conditions we obtained pulps with kappa numbers between 1.5 and 3.0 and viscosities between 11.0 and 21.0 cP. The process is more efficient for hardwood pulps. Recycling experiments using the bleaching liquor show that it can be reused for several times, with no previous treatment, with good efficiency. Oxidation reactions of 1,2-di-(4-methoxyphenyl)-ethanone (non-phenolic lignin model compound) by [SiVW₁₁O₄₀]⁵⁻ were carried out to study the mechanism of the reaction. These studies showed that POM mainly attacks the aliphatic part of the lignin. We observed mainly C-H bond cleavage but some C-C bond cleavage can occur, producing lower weigh molecules.

Currículo

Dados pessoais

Nome: Maria Lucia Bianchi
Filiação: Antônio Bianchi
Iracy de Oliveira Bianchi
Estado Civil: Solteira
Nacionalidade: Brasileira
Naturalidade: Santa Cruz do Rio Pardo - SP
Data de Nascimento: 14.07.1968
Carteira de Identidade: RG 19.415.893 - SSP, SP.
C.P.F.: 108.115.888 – 32
Endereço: Rua José Luiz Santana, 141,
Bairro Olaria, 37200-000, Lavras – MG
Endereço Eletrônico: malu@dqi.ufla.br

Educação Superior

1. Doutorado em Química na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Projeto: "Branqueamento de Polpas Kraft com H₂O₂ e Reação de Oxidação de Composto Modelo de Lignina Catalisados por Polioxometalatos", agosto de 1995 a setembro de 1999.
2. Mestrado em Química na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Projeto: "Polpação de Palha de Milho Utilizando-se Diferentes Processos Organosolv", julho de 1993 a julho de 1995.
3. Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 1988 a 1992.

Educação Secundária

1. Curso Básico e Profissionalizante Técnico em Química, Escola Técnica Estadual "Conselheiro Antônio Prado", ETECAP - Campinas - SP, 1984 a 1986.

Cursos

1. Corrosão e Treinamento Anti-Corrosivo - 8 h

Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado, 1986.

2. Introdução a Métodos Cromatográficos - 16 h

VIII Encontro nacional dos estudantes de Química, 1989

Instituto de Química - UNICAMP.

3. Química do Dia a Dia na Educação - 16 h

IX Encontro nacional dos Estudantes de Química, 1990

Instituto de Química - PUC - RS.

4. Introdução à Espectrometria de Massas

Instituto de Química - UNICAMP, 60 h, 1993.

5. Introdução à RMN de Carbono-13

Instituto de Química - UNICAMP, 60 h, 1993.

6. Química de Compostos Organometálicos de Metais de Transição

Instituto de Química - UNICAMP, 60 h, 1994.

7. Métodos Cromatográficos de Separação

Instituto de Química - UNICAMP, 60 h, 1995.

8. Tópicos Especiais de Química Orgânica VI

Instituto de Química - UNICAMP, 60 h, 1995.

Estágios

1. Estágio (técnico), Estação Agrícola Experimental, Rhodia S/A, Paulínia - SP
março a agosto de 1987.

2. Estágio no Exterior, FAPESP, projeto "Estudo Cinético da Oxidação de Modelos de Lignina por $\text{Li}_5\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$, Emory University, Atlanta EUA, julho de 1998 a janeiro de 1999.

Bolsas Recebidas

1. Bolsa de iniciação científica concedida pelo Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento (CNPq).

Título do projeto: "Medidas de Radônio (Rn^{222}) em Ambientes Fechados", março de 1990 a março de 1992.

2. Bolsa Empresa - Pesquisa concedida pela A. W. Rossi & Cia. Ltda.

Título do projeto: "Análise Química e Estudo da Reatividade de Resíduos de Piaçava", abril a outubro de 1992.

3. Bolsa de mestrado concedida pelo Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento (CNPq).

Título do projeto: "Polpação de Palha de Milho Utilizando-se Diferentes Processos Organosolv", agosto de 1993 a julho de 1995.

4. Bolsa de doutorado concedida pelo Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento (CNPq).

Título do projeto: "Branqueamento de Diferentes Polpas com Peróxido de Hidrogênio Catalisado por Heteropoliácidos", agosto de 1995 a julho de 1996.

5. Bolsa de Doutorado concedida pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Projeto "Branqueamento de polpas Kraft com H_2O_2 e reação de oxidação de composto modelo de lignina catalisados por polioxometalatos", agosto de 1996 a setembro de 1999.

6. Bolsa do Programa de Doutorado com Estágio no Exterior concedida pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), projeto "Estudo Cinético da Oxidação de Modelos de Lignina por $\text{Li}_5\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$, julho de 1998 a janeiro de 1999.

Congressos e Simpósios Nacionais e Internacionais

1. K. E. Collins e M. L. Bianchi, "Medidas de Radônio (Rn^{222}) em Ambientes Fechados", IV Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, Araraquara, SP, Resumo publicado na Química Nova, Vol. 14, 4, (suplemento) 56, 1991.
2. K. E. Collins e M. L. Bianchi, "Medidas de Radônio (Rn^{222}) em Ambientes Fechados", IX Simpósio Internacional sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Cuernavaca, México, 1992.
3. K. E. Collins e M. L. Bianchi, "Medidas de Radônio (Rn^{222}) em Ambientes Fechados", IX Encontro Interno Estudantil de Pesquisa, UNICAMP-Campinas, 1992.
4. U. Schuchardt, M. L. Bianchi, A. R. Gonçalves, F. C. Biscolla e A. A. S. Curvelo, "Análise Química e Estudo da Reatividade de Resíduos de Piaçava", XXXII Congresso Brasileiro de Química, Belém, PR, 1992, Resumo JO-03.
5. U. Schuchardt, M. L. Bianchi, A. R. Gonçalves, F. C. Biscolla e A. A. S. Curvelo, "Chemical Analysis and Reactivity of Piassava", The Third Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Belo Horizonte, MG, 1993, pp. 112-115.
6. M. L. Bianchi, A. B. Oliveira, P. Benar e U. Schuchardt, "Chemical Analysis and Acetosolv Pulping of Corn Husks", The Third Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Belo Horizonte, MG, 1993, pp. 166-169.
7. A. C. Vieira, M. L. Bianchi e U. Schuchardt, "Polpação de Palha de Milho Utilizando-se Diferentes Processos Organosolv", 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, 1995, Resumo TC-031.
8. M. L. Bianchi, A. C. Vieira, P. Benar e U. Schuchardt, "Pulping of Corn Husks Using the Acesolv Process", The Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Recife, PE, 1995, Vol. V, pp. 15-20.

9. M. L. Bianchi, R. Crisol e U. Schuchardt, "Bleaching of Commercial Pulps with H₂O₂ Catalyzed by Heteropolyacids", The Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Curitiba, PR, 1997, 68-71.

10. M. L. Bianchi, D. A. Penteado e U. Schuchardt, "Branqueamento de polpas Kraft com H₂O₂ catalisado por heteropoliácidos", 21^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 1998, Resumo CT-019.

11. M. L. Bianchi, A. Utembergue, I. C. S. F. Jardim, K. E. Collins e C. H. Collins, "Radon - 222 measurements in different locations in the region of Campinas, SP, Brazil, 8th International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis, Blackpool, Inglaterra, 1998, 73.

12. M. L. Bianchi, R. Crisol e U. Schuchardt, "Hydrogen Peroxide Bleaching of Commercial Pulps in the Presence of Heteropolyacids", Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Aveiro, Portugal, 1998, pp. 191-194.

13. Participação: Bleaching Consortium Semiannual Meeting, USDA Forest Service and Forest Products Laboratory, Madison - Wisconsin, Novembro, 1998.

14. M. L. Bianchi e U. Schuchardt, "Hydrogen Peroxide Bleaching of Kraft Pulps in the Presence of Polyoxometalates", The Sixth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Guaratinguetá, SP, 1999, anais em publicação.

Publicações em Revistas Internacionais

1. U. F. Schuchardt, M. L. Bianchi, A. R. Gonçalves, A. A. S. Curvelo, F. C. Biscolla e L. O. Peres, "Piassava Fiber (*Attalea funifera*): 1. Chemical analysis, extraction and reactivity of its lignin", *Cellulose Chemistry and Technology*, **29**, 429-437 (1995).

2. M. L. Bianchi, R. Crisol e U. F. Schuchardt, "Bleaching of Commercial Pulps with H₂O₂ Catalyzed by Heteropolyacids", *Bioresource Technology*, **68**, 17 (1999).

3. A. R. Gonçalves, U. F. Schuchardt, M. L. Bianchi e A. A. S. Curvelo, "Piassava Fibers (*Attalea funifera*) 2. NMR Spectroscopy of their Lignin", aceito para publicação no *Journal of the Brazilian Chemical Society*.

Introdução

A indústria de papel e celulose vem se desenvolvendo muito nas últimas décadas devido, principalmente, a dois fatores: aumento da demanda de papel e derivados e mudanças na legislação ambiental. Isso impõe às indústrias um aumento na produção, de forma a suprir as necessidades do mercado. Já o segundo fator faz com que as indústrias busquem novas tecnologias de polpação e branqueamento, além do uso de matéria prima alternativa, para diminuir o impacto ambiental, causado pelos processos adotados atualmente. A preocupação com o meio ambiente revelou-se mais intensa a partir da década de 60, quando houve uma evolução na conscientização da sociedade sobre a importância da questão ambiental. Outro fator que leva as indústrias a investirem em novas tecnologias é o mercado consumidor, que cada vez mais procura produtos cuja fabricação não cause danos ao meio ambiente. Surge, assim, a necessidade de um modelo de desenvolvimento industrial que leve mais em consideração as questões ambientais. [1-3]

Os problemas causados pelas indústrias de papel e celulose começam na obtenção da matéria prima, ou seja, no plantio das árvores. A contínua expansão das plantações de eucalipto no Brasil leva ao cultivo maciço de um único tipo de planta, o que pode causar erosão e empobrecimento do solo. A procura por matéria prima alternativa (material não madeira, como por exemplo resíduos agrícolas, papel reciclado, etc.) é um modo de diminuir esse problema. [4,5] O processo de polpação Kraft, que é o mais utilizado atualmente, também causa incômodo aos ambientalistas. Neste sistema são utilizados compostos de enxofre que levam à formação de gases, tais como, mercaptanas entre outros sulfetos orgânicos, que são extremamente malcheirosos, mesmo em concentrações muito baixas. [6a-8]

Estudos relacionados ao processo de polpação da madeira buscam

alternativas na substituição dos compostos de enxofre, na utilização de cozimento modificado ou intensificado (deslignificação prolongada), na lavagem intensificada da polpa, na utilização de tratamentos biológicos para facilitar a retirada da lignina da madeira, no aumento da eficiência dos sistemas de filtros (reduzindo assim o odor desagradável) entre outros.^[9,10]

Apesar dos vários problemas encontrados nos diferentes estágios da fabricação do papel, o processo de branqueamento da polpa é, sem dúvida, a maior fonte poluidora da indústria papelreira. O cloro, utilizado nesta etapa, é apontado como principal causador de todos os problemas pois, juntamente com a lignina, formam os compostos organoclorados, que são tóxicos e de difícil degradação.^[11-13] Com a detecção de dioxinas (compostos extremamente tóxicos, mutagênicos e que possuem alto potencial de bioacumulação) na polpa e no efluente de fábricas de celulose branqueada, a legislação ambiental ficou ainda mais rígida. Isso está levando as indústrias a substituírem ou até eliminarem o cloro elementar do estágio de branqueio e adotar processos menos agressivos ao meio ambiente.^[14,15] Na década de 70 foi implantado o pré-branqueamento com oxigênio, o que diminui o número kappa da polpa não branqueada e, conseqüentemente, a quantidade de cloro a ser utilizada no branqueio. Depois vieram alguns processos ECF (Elemental Chlorine Free - sem cloro elementar) que utiliza dióxido de cloro em substituição ao cloro elementar. Nos últimos 10 anos muitas indústrias têm adotado este processo. Embora tenha-se confirmado a formação de dioxinas durante o branqueamento com ClO_2 a quantidade produzida é baixa.^[16-18] Porém, por serem bioacumulativas, podem chegar a níveis elevados num futuro muito próximo. Além disso, esses compostos apresentam alta toxicidade para seres vivos, mesmo quando estão presentes em quantidades da ordem de ppb. Atualmente os processos TCF (Total Chlorine Free - totalmente sem cloro) e TEF (Total Effluent Free - totalmente sem efluente) têm sido bastante discutidos.^[2]

Diversos estudos vêm sendo realizados, não somente relacionados ao processo de branqueamento, mas também a todos os estágios referentes à fabricação do papel e derivados. Esses estudos objetivam o desenvolvimento de processos

alternativos que permitam a obtenção de um papel de boa qualidade, não produza efluentes tóxicos (ou que não produza efluente) e que seja economicamente viável.^[3,19,20]

Nesse trabalho estudou-se um processo alternativo para o branqueamento de polpa celulósica, sem a aplicação de agentes clorados. Para isso utilizamos o sistema polioxometalato/peróxido de hidrogênio no branqueio de polpas Kraft de folhosas e de coníferas. Uma das vantagens do uso deste sistema é que o licor pode ser utilizado em mais de uma seqüência de branqueamento sem perda da eficiência.

Composição dos Materiais Lignocelulósicos

As fibras utilizadas industrialmente na produção de polpa celulósica provêm, principalmente, da madeira. Esta é constituída basicamente de celulose (~50%), lignina (15 a 35%), polioses (~20%) e constituintes menores (até 10% e que incluem compostos orgânicos e inorgânicos). A celulose é a matéria prima mais abundante e a mais importante economicamente, já que é o material de interesse na fabricação de papel. Ela é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glucose (Figura 1).^[21,22]

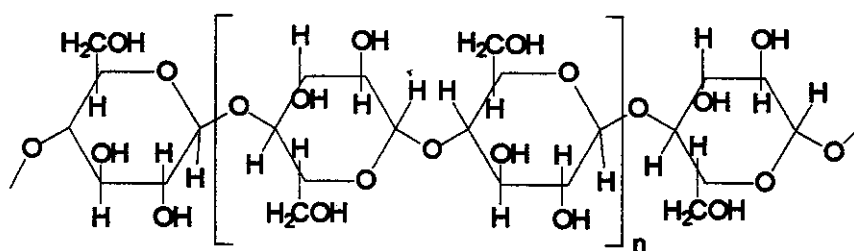


Figura 1: Estrutura da celulose.^[6b]

Depois da celulose, a lignina é o material mais abundante na madeira. Ela está associada ao desenvolvimento do sistema vascular das plantas, provendo resistência mecânica e à biodegradação. A lignina possui estrutura bastante heterogênea e consiste numa rede de anéis aromáticos unidos, principalmente por ligações alquil-aryl éter, arilpropano, bifenila e outros tipos, resistentes à clivagem

por muitos agentes (Figura 2).^[23] A distribuição da lignina nas várias partes das plantas não é uniforme, o que dificulta sua retirada no processo de polpação. Além disso ela está quimicamente associada à celulose e às polioses.

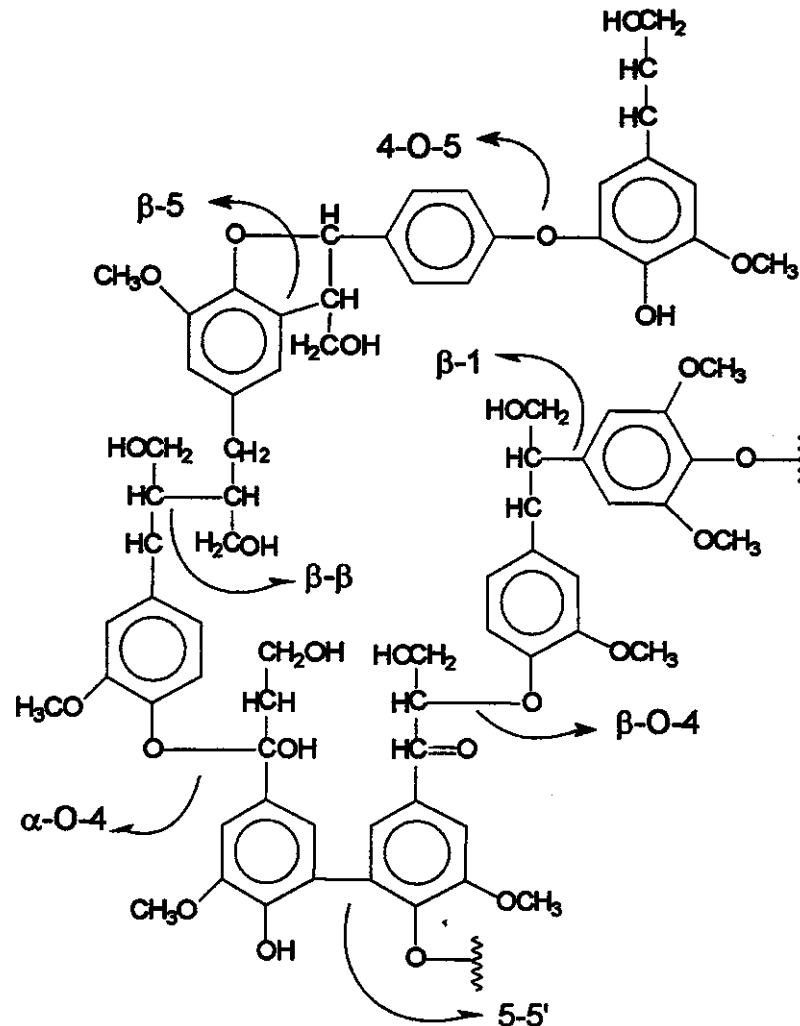


Figura 2: Principais ligações na macromolécula de lignina.

As polioses ou hemiceluloses consistem numa mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão associados à celulose e à lignina. Algumas unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses são mostradas na Figura 3.^[24]

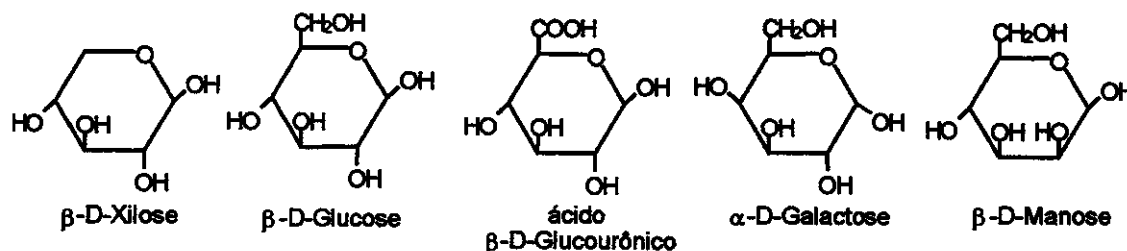


Figura 3: Algumas unidades de açúcares que compõem as polioses.^[24]

Folhosas X Coníferas

As folhosas (por exemplo eucalipto) e coníferas (por exemplo pinus), utilizadas na fabricação do papel, possuem várias diferenças na sua constituição (Tabelas 1 e 2). Essas diferenças têm influência sobre as características do produto final, o papel. As ligninas de folhosas e coníferas são formadas pelas mesmas unidades básicas, geradas a partir dos álcoois precursores mostrados na Figura 4, porém, em proporções diferentes.^[23]

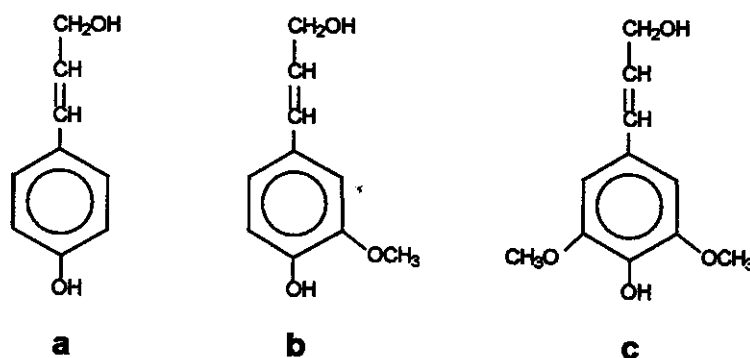


Figura 4: a) Álcool *trans-p-cumárico* (grupo *p*-hidroxifenil), b) Álcool *trans-coniferílico* (grupo guaiacil) e c) Álcool *trans-sinapílico* (grupo siringil).

A lignina de coníferas é constituída principalmente por unidades guaiacil (Figura 4, b) e, a lignina de folhosas, por unidades guaiacil e siringil (Figura 4 b e c).^[25,26] Com isso a estrutura final da macromolécula de lignina é bastante diferente nos dois casos (coníferas e folhosas). A maior quantidade de grupos guaiacil na lignina de coníferas (posição C-5 livre) faz com que esta possua também uma maior

quantidade de grupos bifenil 5-5' e β -5 (Figura 2) e produza, durante o processo de polpação, mais fragmentos condensados. Na folhosas essas posições estão ocupadas com grupos $-OCH_3$. A Tabela 1 mostra a porcentagem dos diferentes tipos de ligações encontradas. [23]

Tabela 1: Frequência das ligações¹ na macromolécula de lignina de coníferas e folhosas.

Tipo de Ligação	% de cada ligação em:	
	Coníferas	Folhosas
β -aril-éter (β -O-4)	45-48	60
α -aril-éter (α -O-4)	6-8	6-8
Difenil-éter (4-O-5)	3,5-8	6,5
α -alquil-éter (α -O- γ)	pequena	pequena
Bifenil (5-5')	9,5-17	4,5
β -1	7-10	8
β - β	3	-
β -5	9-12	6

1. As ligações aqui citadas são mostradas na Figura 2.

Essas diferenças na lignina influenciam seu comportamento frente a um mesmo processo de polpação ou branqueamento. Um exemplo seria o que ocorre durante os estágios de branqueamento com O_2 ou peróxido de hidrogênio. Nesse caso, os fragmentos fenólicos da lignina de folhosas são degradados mais facilmente que os de coníferas. Esse comportamento se deve, principalmente, à maior ramificação da lignina de coníferas. [23]

As coníferas e as folhosas diferem não somente no percentual total de polioses que cada uma possui mas também na composição destas polioses (Tabela 2). [24]

Tabela 2: Algumas diferenças entre coníferas e folhosas. [6d, 27]

Tipo de Madeira	Nome científico	Lignina (%)	Polioses mais comuns	Comprimento da fibra (mm)
Folhosas	<i>Eucaliptos regnans</i>	22	glucouranoxiliana	1 - 2
	<i>Populus canadenses</i>	23		
	<i>Fagus grandifolia</i>	22		
Coníferas	<i>Picea glauca</i>	27	glucomanana	3 - 5
	<i>Pinus banksiana</i>	29		
	<i>Abies balsamea</i>	28		

Outra diferença entre coníferas e folhosas é o comprimento das fibras, que é um fator muito importante para as propriedades físicas do papel. As coníferas possuem fibras mais longas, o que permitem a obtenção de um papel mais resistente. Já as fibras de folhosas são mais curtas, formando folhas de papel mais uniformes, sendo mais apropriada para papel de impressão. [4, 6d]

As propriedades das polpas dependem largamente da matéria prima empregada, do processo de polpação, da extensão da deslignificação e da seqüência de branqueamento aplicada. Existem inúmeros testes realizados em pastas celulósicas que dão indicações de algumas de suas propriedades químicas, físicas e ópticas. O número kappa é utilizado principalmente na indústria e indica o teor de lignina residual na polpa. [28] Quanto menor o número kappa obtido menor é a quantidade de lignina residual. [6c] De um modo geral são obtidos kappa entre 30 e 40 para polpas (folhosas) não branqueadas, 8 a 15 para polpas pré-branqueadas e kappa < 1 para polpas branqueadas com Cl_2/ClO_2 . A viscosidade de uma solução de polpa está relacionada com o tamanho da fibra (grau de polimerização), com a configuração das moléculas e com a massa molecular média da celulose. Com isso tem-se uma indicação relativa da extensão da degradação da celulose. [29] Durante o processo de branqueamento ocorre queda nos valores de viscosidade da polpa (se comparados às polpas não branqueadas), o que indica degradação da fração celulósica. Entretanto, esses valores não devem ficar abaixo de 10 cP para polpas branqueadas. As propriedades físicas estão relacionadas com a resistência das folhas de papel, obtidas a partir das polpas (índice de tração, alongamento, estouro, rasgo e outros). As propriedades ópticas estão relacionadas com a cor, brilho (propriedade da superfície do papel de refletir a luz), opacidade (propriedade relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel) e alvura do material (fator de reflectância no azul-branqueabilidade). [30]

Processos e Efluente de Branqueamento (Cl_2/ClO_2)

Na produção do papel, a madeira sofre, inicialmente, o processo de polpação, onde ocorre a fragmentação da macromolécula de lignina, que é posteriormente dissolvida, fazendo assim com que ocorra a separação das fibras. Dentre os

processos químicos de polpação utilizados atualmente podemos destacar o Kraft, que utiliza Na_2S e NaOH no licor de polpação, sendo responsável por mais de 80% da polpa produzida mundialmente. Esse processo produz polpas de boa qualidade utilizando matéria prima diversificada e permite uma recuperação eficiente dos reagentes de partida. No processo de polpação, a lignina não é totalmente removida e a polpa fica ainda com um residual de aproximadamente 4 a 5 %. Esta lignina residual é mais difícil de ser removida e irá influenciar nas propriedades mecânicas e ópticas do papel. [6d, 25, 31, 32]

Dependendo da finalidade que se dará ao produto (papel para embalagens, impressão, sanitário, etc.), a lignina residual deve ser removida pois confere ao papel uma coloração escura. Quando exposta à luz, a lignina torna o papel amarelado. Esta mudança de coloração é iniciada pela absorção de luz ultravioleta, ocorrendo a formação de radicais fenóxi que, posteriormente, reagem com o oxigênio da atmosfera formando compostos que possuem ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ conjugadas (sistemas quinóides) (Figura 5). [25]

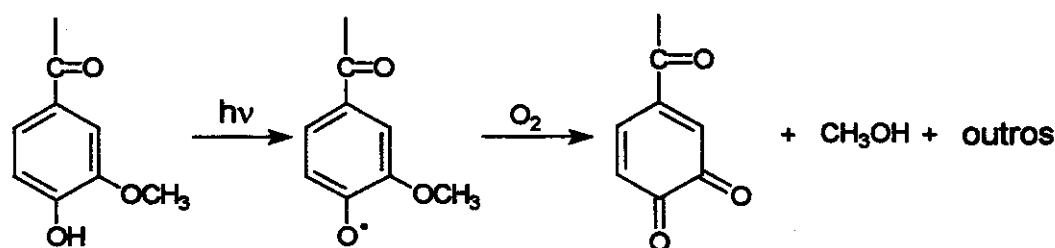


Figura 5: Reação da lignina residual com luz, formando estruturas conjugadas que conferem coloração escura ao papel.

O processo de remoção (transformação química, degradação, extração, etc.) desta lignina residual da polpa é denominado branqueamento. O processo de branqueamento confere ao papel um maior grau de alvura (branqueabilidade), aumenta sua resistência ao envelhecimento, aumenta a absorvidade, a maciez do papel e flexibilidade das fibras, além de eliminar substâncias como ácidos graxos, que conferem odor desagradável ao produto. [25,26]

No branqueamento de polpas químicas utilizam-se, principalmente, compostos clorados (Cl_2 e ClO_2) em um ou mais estágios do processo. A lignina residual contida na polpa reage com estes agentes por vários mecanismos formando fragmentos menores, que são subsequenteemente removidos por extração alcalina.^[33] Industrialmente, o branqueamento de polpas celulósicas não é feito num único estágio mas sim numa seqüência constituída de várias etapas que incluem, por exemplo, pré-tratamento com oxigênio ou peróxido, adição de reagentes químicos (Cl_2 , ClO_2) e extrações alcalinas. No processo, o cloro reage com a lignina por meio de reações de substituição aromática, deslocamento eletrofílico e oxidação. A substituição pelo cloro pode alcançar de zero a quatro átomos de cloro por unidade fenólica de lignina, levando à formação de compostos policlorados. O uso de Cl_2 ou HClO no branqueamento de polpas envolve a formação dos íons clorônio (Cl^+), que reagem com a lignina resultando em compostos clorados (Figura 6).^[34]

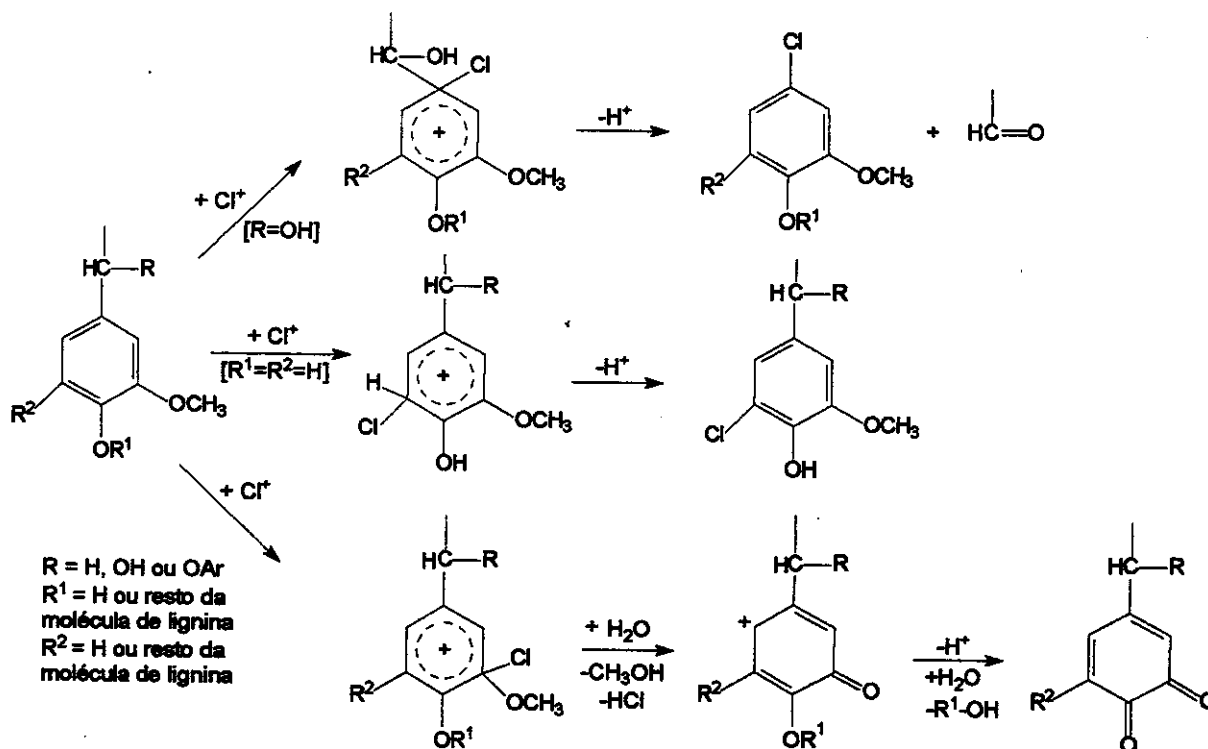


Figura 6: Reação da lignina com íons clorônio (Cl^+).^[34]

Na seqüência do branqueamento, a lignina degradada é extraída com solução alcalina. Apesar deste método ser bastante seletivo, simples e barato, os produtos de degradação da lignina (cloroligninas e derivados) são tóxicos e geram efluentes muito poluentes e difíceis de serem tratados.^[35-37]

Atualmente, processos que utilizam dióxido de cloro, em substituição ao Cl_2 , vêm sendo bastante empregados nas indústrias papelarias e são chamados de processos ECF (Elemental Chlorine Free).^[38,39] Algumas indústrias substituem somente parte do Cl_2 por ClO_2 . O dióxido de cloro degrada a lignina e, ao invés de compostos clorados, forma estruturas fenólicas oxidadas (Figura 7). Porém a substituição do Cl_2 por ClO_2 aumenta o custo da polpa branqueada pois o dióxido de cloro é um reagente mais caro. Reações secundárias formam Cl_2 , produzindo produtos clorados em pequenas quantidades.^[34,40,41]

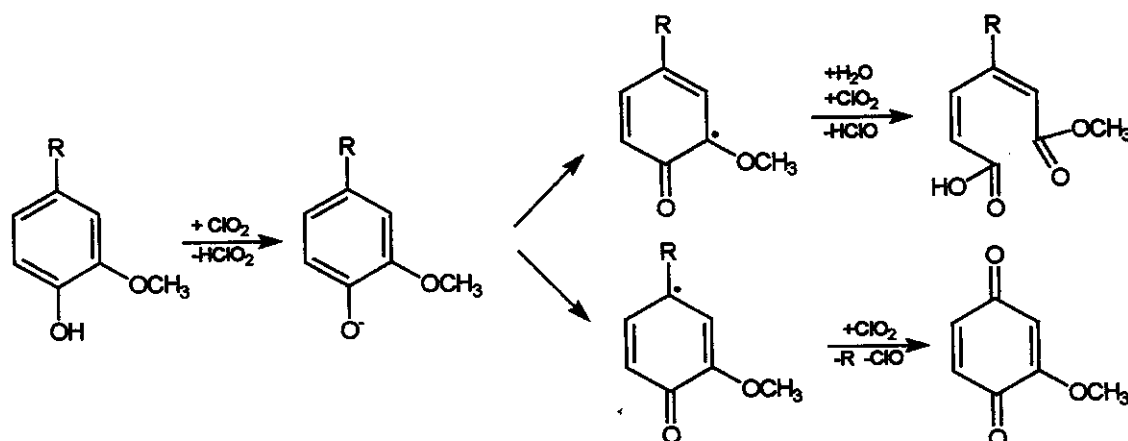


Figura 7: Reação da lignina com dióxido de cloro.^[34]

Processos Alternativos de Branqueamento

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos em empresas e centros de pesquisa, visando obter um processo produtivo de polpa celulósica e de branqueamento que sejam adaptáveis às instalações existentes e, por sua vez, compatíveis com a legislação ambiental em vigor.^[3] Atualmente, tem-se discutido muito sobre processos alternativos de branqueamento, tais como TCF e TEF.^[42,43] Dentre os processos mais estudados temos: deslignificação utilizando-se oxigênio^[44,45],

peróxido de hidrogênio [46-48], ozônio [49,50], tratamentos biomiméticos [51,52] e biobranqueamento. [53-55] O uso desses sistemas separadamente não promove um branqueamento adequado, porém, quando utilizados em conjunto, são efetivos, produzindo polpas de boa qualidade. [4]

O pré-tratamento com oxigênio diminui a quantidade de lignina na polpa, implicando no uso de uma menor quantidade de agente branqueante. Porém, sozinho, tem pouco efeito sobre a alvura da polpa. [4] No tratamento com oxigênio, dependendo do processo utilizado, os níveis de deslignificação variam de 28 a 67% para polpas de coníferas e de 29 a 55% para folhosas. O tratamento da polpa com O₂ é mais eficiente quando realizado sob pressões brandas e em meio alcalino, entretanto, este processo é pouco seletivo. [44]

Gierer e Imsgard [56] estudaram as reações da lignina (utilizando modelos) com oxigênio e peróxido de hidrogênio, em meio alcalino, e verificaram que esses reagentes promovem a oxidação da lignina. Na realidade, ocorrem duas reações de oxidação distintas: a) ataque eletrofílico sobre o carbânion, pelo oxigênio molecular (oxigenação), e b) adição nucleofílica do ânion hidroperóxido à estrutura carbonílica. A reação com oxigênio molecular tende a quebrar a lignina, formando estruturas quinóides, solúveis no meio, enquanto que a reação com peróxido em meio alcalino não degrada a lignina mas destrói os sistemas conjugados. Hocking e Crow [57] também estudaram o mecanismo de oxidação de um modelo de lignina (*p*-hidroxiacetofenona) utilizando peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Eles verificaram que a oxidação passa por um processo autocatalítico no qual a hidroquinona monoacetato e o íon peracetato são gerados e consumidos em proporções similares. Sabe-se que, em branqueamentos com peróxido de hidrogênio sob condições alcalinas, a espécie ativa presente é o ânion hidroperóxido (HOO⁻). Reações oxidativas envolvendo ataques nucleofílicos desta espécie sobre unidades da lignina do tipo aldeídos α - β insaturados, α -carbonil e quinonas têm sido descritas como as rotas principais de eliminação dos cromóforos (Figura 8). [34]

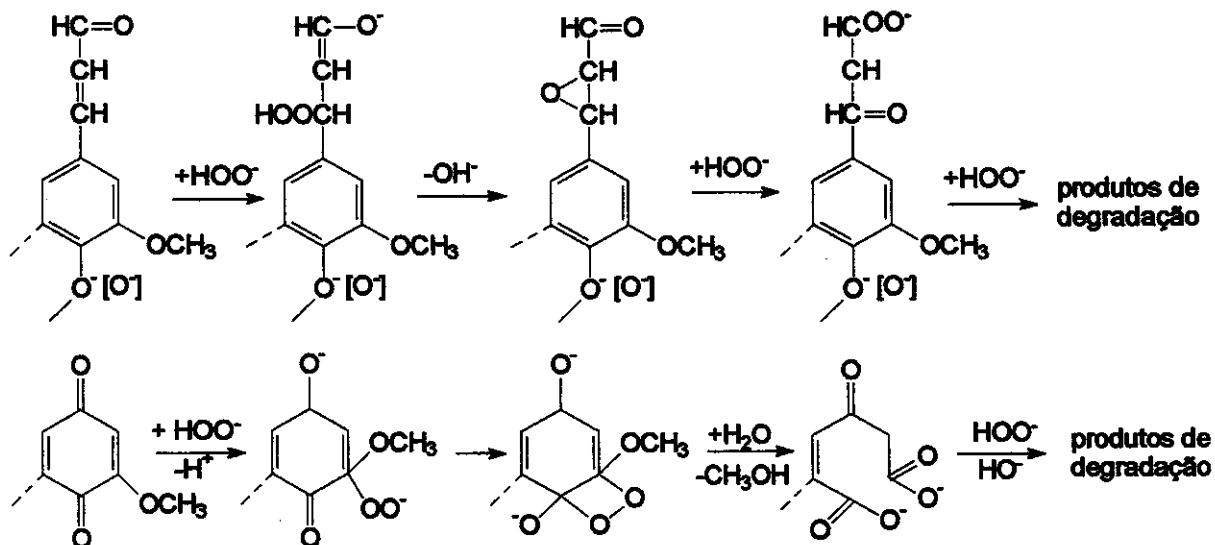


Figura 8: Algumas reações da lignina com peróxido de hidrogênio em meio básico. [34]

O uso de peróxido de hidrogênio em meio ácido também pode ser utilizado no processo de branqueamento de polpas. Neste caso a espécie ativa é o cátion hidroxônio (OH^+). Diferente das reações em meio básico, aqui ocorre ataque eletrofílico da espécie OH^+ sobre estruturas aromáticas e olefínicas. O ataque eletrofílico ao anel aromático pelo OH^+ resulta na hidroxilação e degradação da lignina (Figura 9). [9,34,58]

Outra alternativa viável para o branqueamento de polpas é o uso de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, estudada por Nascimento e col. [59] Nesse trabalho foi possível atingir uma deslignificação de até 90%.

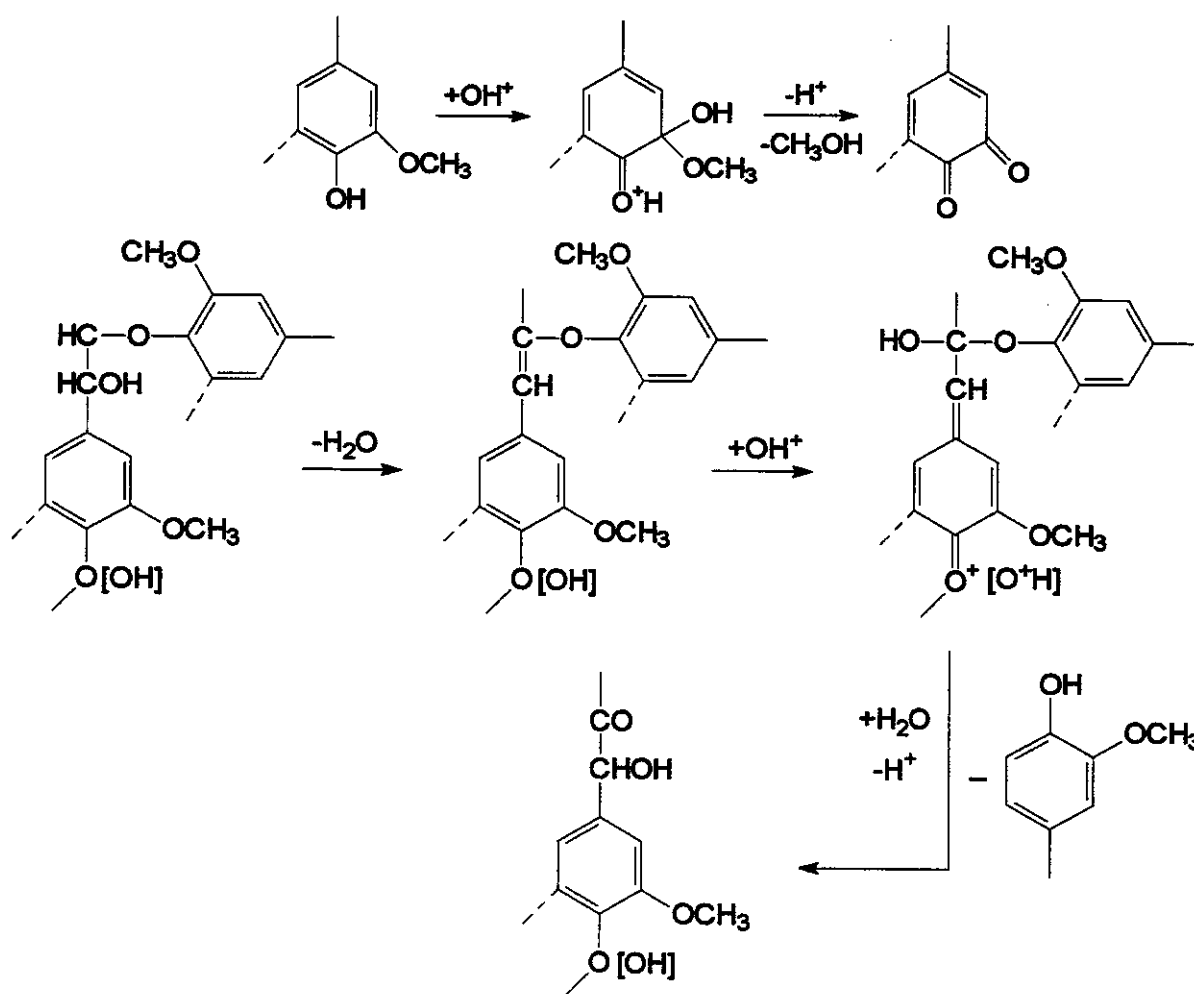


Figura 9: Algumas reações da lignina com peróxido de hidrogênio em meio ácido.^[34]

Alguns pesquisadores estudaram reações de deslignificação utilizando peróxido ácido ativado por metais de transição.^[9,58,60-62] Mountheer^[9] comparou resultados de pré-branqueamento de polpas utilizando dois sistemas: a) sais de Mo e peróxido de hidrogênio em meio ácido e b) ClO_2 . Ela observou que, apesar dos números kappa das duas polpas apresentarem valores semelhantes, a branqueabilidade da polpa obtida através do peróxido ácido é mais baixa. Kubelka e col.^[58] estudaram o branqueamento de polpas Kraft de coníferas utilizando dois estágios: peróxido ácido catalisado por sais de Mo e tratamento com oxigênio em meio alcalino. Eles observaram que a seqüência $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ (ácido) - O_2 foi a mais eficiente no branqueamento. Kempf^[60] utilizou peróxido em meio ácido e sais dos

metais Ti, V e Sn no branqueamento de polpas Kraft de folhosas. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se sais de Sn. Neste caso os valores de viscosidade permaneceram altos. Após vários estudos Hobbs e Abbot ^[63] concluíram que o radical hidroxil (OH[•]) também pode ter um importante papel durante o processo de branqueamento com peróxido, tanto em condições ácidas como em condições básicas.

Metais de transição como ferro, manganês e cobre, mesmo em pequenas quantidades, causam problemas durante o processo de branqueamento com peróxido. Esses metais promovem reações de decomposição do peróxido de hidrogênio (Figura 10). O processo de decomposição não é totalmente compreendido pois, além dos metais de transição, fatores como temperatura e pH do meio reacional, têm influência no processo. Sugere-se que esta decomposição se processe, parcialmente, via geração de radicais HO[•]. A formação destas espécies radicalares promove a degradação da celulose. ^[4,64]

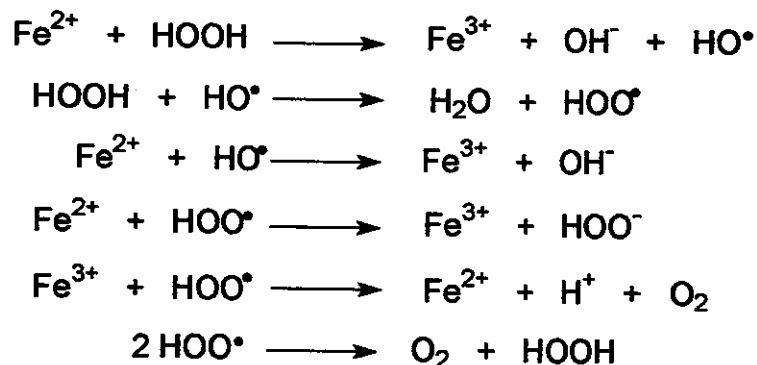


Figura 10: Mecanismo de decomposição do H₂O₂ por Fe^{II} formando radicais HOO[•] e HO[•]. ^[65,66]

Como a polpa celulósica contém metais de transição em sua composição, faz-se necessário um tratamento desta, antes do processo de branqueamento, com uma solução de quelante (por exemplo EDTA), para que os metais presentes sejam complexados e retirados do meio. ^[48]

Já alguns metais como Mg²⁺ são utilizados como aditivo no branqueamento de polpas. O uso de sais de Mg²⁺ tem eficiência comprovada na diminuição do grau

de degradação dos carboidratos. Existem diversas teorias sobre a função do Mg^{2+} na proteção dos carboidratos. Recentemente sugeriu-se que o Mg^{2+} atua pela prevenção da propagação das reações em cadeia dos radicais livres.^[67]

Outro agente alternativo no branqueamento de polpas é o ozônio. Ele é bastante seletivo, porém, a limitação de transferência de massa dificulta seu contato com as frações de lignina que estão no interior das paredes das fibras. Colodette e col.^[68] verificaram que o branqueamento com ozônio pode ser melhorado através de pré-tratamentos adequados das polpas, controle da quantidade de metais e uso de aditivos apropriados.

Os processos biomiméticos também têm sido bastante estudados. Neste caso utilizam-se modelos de enzimas, como os complexos sintéticos de metaloporfirinas. Infelizmente estes compostos são caros e suscetíveis à degradação oxidativa, dificultando assim sua utilização em larga escala.^[69]

Além do estudo específico de novas técnicas e seqüências de branqueamento, para a minimização dos vários problemas ambientais, tem-se estudado também vários outros métodos. Entre eles destacam-se os que utilizam a biotecnologia, como por exemplo, o uso de pectinases no descascamento da madeira, os pré-tratamentos biológicos dos cavacos por fungos lignolíticos e utilização de diferentes técnicas voltadas para alterações na biossíntese das ligninas.^[41,70] Entretanto, para que uma nova técnica de branqueamento seja utilizada industrialmente é necessário considerar não somente a qualidade da polpa obtida (propriedades físicas e óticas), mas também a viabilidade do processo e sua influência sobre o meio ambiente.^[71]

Polioxometalatos (POMs)

Outra classe de compostos estudada atualmente em reações de branqueamento de polpa celulósica é a dos polioxometalatos. Os POMs podem ser empregados como agentes oxidantes (em atmosfera inerte) ou como catalisadores, utilizando-se O_2 ou H_2O_2 , na deslignificação da polpa celulósica.^[20,72-78] Polioxometalatos (POMs) são macromoléculas constituídas de cátions metálicos, (normalmente W^{VI} , Mo^{VI} , V^V , Nb^V e Ta^{IV}) e oxigênio, arranjados em unidades octaédricas MO_6 . Os

isopolioxometalatos, as unidades mais simples dos polioxometalatos, são óxidos binários de fórmula $[M_mO_y]^{p-}$ ($M = Mo^{6+}, W^{6+}, V^{5+}$, etc.), onde m varia de 2 a 30. Quando pelo menos um heteroelemento é introduzido na estrutura, obtemos os chamados heteropoliânions de fórmula geral $[X_xM_mO_y]^{p-}$, onde X (Si^{4+}, P^{5+} , etc.) é um heteroátomo e se localiza no centro da macromolécula. Existem também heteropoliânions mistos, que possuem mais de um tipo de metal na sua estrutura, como por exemplo os de fórmula $[X_xM'_mM_mO_y]^{p-}$ onde M' e M são metais tais como W, Mo e V .

Os POMs com estrutura de Keggin (utilizados neste trabalho) são os mais importantes na catálise e os mais estudados atualmente. [79-85]

A unidade básica de construção desses POMs é o octaedro formado por um metal cercado por seis oxigênios (MO_6). Três desses octaedros se juntam de modo que cada um divide uma face com os outros dois, formando a estrutura secundária M_3O_{10} (Figura 11), na qual um átomo de oxigênio é compartilhado pelos três átomos metálicos (é esse oxigênio que se liga ao heteroátomo). [79]

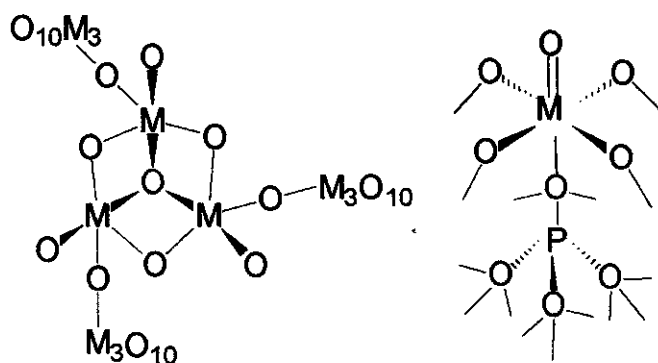


Figura 11: Grupos M_3O_{10} e XO_4 .

O heteroátomo está no centro, formando uma estrutura tetraédrica XO_4 . Cada uma das unidades M_3O_{10} compartilha os átomos de oxigênio dos vértices com as outras três, formando assim o POM com estrutura de Keggin e fórmula geral $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(6-n)-}$. [79,82,84,86]

Em solução, os potenciais de redução dos POMs com estrutura de Keggin são altos, e por isso eles são reduzidos facilmente, mesmo em condições brandas,

podendo, posteriormente, serem reoxidados por ar, oxigênio molecular, H_2O_2 , ozônio ou outro oxidante apropriado.^[80-82]

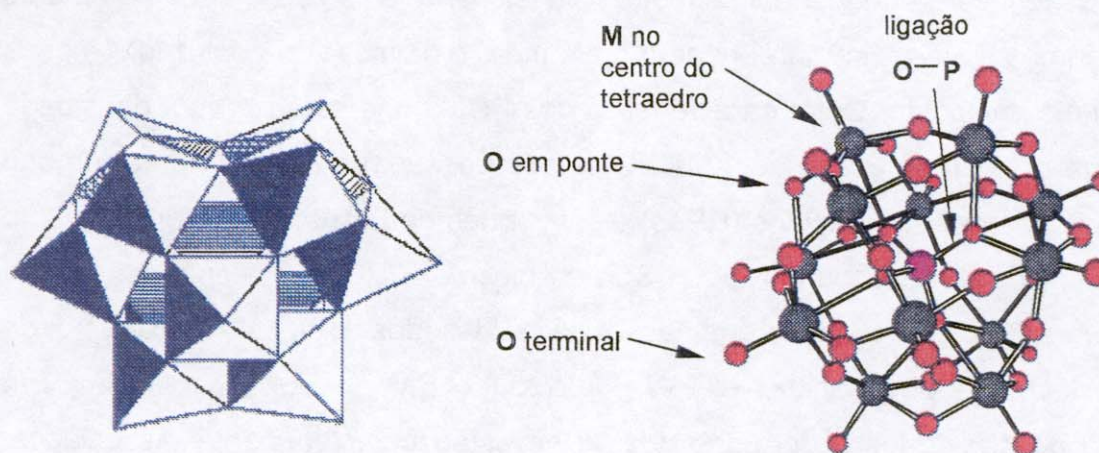
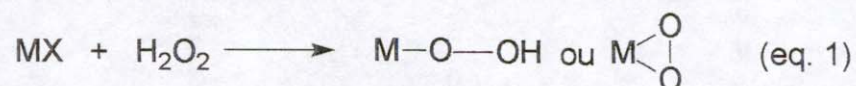


Figura 12: Estrutura de Keggin para $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$. Onde X = P, Si, As, etc. (●); M = W, Mo, V, etc. (●) e oxigênio (●).

Os POMs possuem algumas propriedades diferentes entre si que irão depender da espécie metálica (Mo^{VI} , W^{VI} , etc.), da presença ou ausência de algum outro metal incorporado (V^{V} , Mn^{II} , etc.) e do heteroátomo central (P, Si, Ge etc.). Os POMs que possuem metais do tipo Ru, Cr, V ou Ce reagem pelo processo oxo, menos seletivo, pois ocorre a formação de radicais na presença de peróxido. Já o uso de Mo, W, Ti ou Zr faz com que ocorram reações pelo processo peroxo, mais seletivo. Neste caso pode-se utilizar o peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio para a formação da espécie ativa (equação 1).^[87,88]

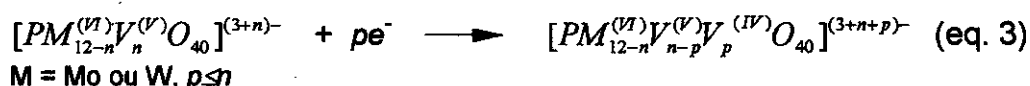
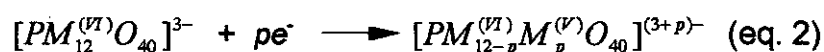


Algumas propriedades dos POMs como estabilidade, solubilidade, acidez e potencial de óxido-redução estão intimamente ligadas à sua composição. Existem POMs bastante estáveis termicamente, suportando temperaturas de até 450°C . Em temperaturas mais altas se decompõem formando óxidos.^[89-91] Os POMs que contêm Si são mais estáveis que os que contêm P, assim como W gera POMs mais estáveis que Mo. Uma importante característica dos POMs é sua

solubilidade. Eles são muito solúveis em água e esta solubilidade é fortemente dependente do contra íon que está presente e da carga do POM. Sais de Li e K, que possuem carga pequena, são muito solúveis, enquanto sais de cério e amônio são menos solúveis. Em geral quanto mais mole (volumoso) o contra íon, menos solúvel é o composto. Outra característica dos POMs que está ligada à densidade de carga e à dureza é a acidez. Os POMs que possuem H⁺ como contra íon são chamados de heteropoliácidos (HPas) e são ácidos de Brønsted tão fortes quanto alguns ácidos inorgânicos (HNO₃, H₂SO₄ ou mesmo HClO₄). O átomo central é o fator mais importante na determinação da acidez dos HPas. Um exemplo de ordem decrescente de acidez é: PW₁₂ > PMo₁₂ > SiW₁₂ > AsW₁₂ > GeW₁₂. Em solução aquosa todos os prótons dos HPas estão completamente dissociados. [81,85] Outra característica bastante marcante dos POMs é o potencial de óxido-redução, que é mais influenciado pelo tipo de metal do que pelo tipo de heteroátomo. Com relação aos metais que compõem os POMs, o potencial redox é decrescente na ordem: V > Mo > W. Os potenciais redox dos POMs de Si são menores que os de P. Os POMs, além de serem oxidantes fortes, podem participar de reações redox envolvendo mais de um elétron. Outro fator importante que influencia o potencial redox dos POMs é o pH do meio. A Tabela 3 ilustra os potenciais de redução em pH 1 e 3. [92] A redução destes POMs pode ser representada pelas equações 2 e 3.

Tabela 3: Potenciais de redução (eletrodo de cloreto de prata) de alguns HPas em pH 1 e 3. [92]

HPa	E (V) / pH=1	E (V) / pH=3
PMo ₁₂	0,472	0,353
PMo ₉ V ₃	0,732	0,420
PMo ₈ V ₄	0,770	0,458
PW ₉ V ₃	0,460	0,305



Uma das maiores vantagens do uso de POMs é que, após serem reduzidos durante a reação de oxidação, eles podem ser reoxidados com oxigênio molecular, H_2O_2 ou ozônio e serem reutilizados. Várias tentativas foram feitas para explicar o mecanismo de óxido-redução dos POMs, mas nenhuma é realmente satisfatória. [93-96]

Oxidação de Compostos Orgânicos por Polioxometalatos (POMs)

A oxidação de vários substratos orgânicos (na presença ou ausência de O_2) com POMs vem sendo estudada por vários grupos e, em muitos casos, altas seletividades são obtidas. [97-100] Existem vários exemplos de oxidação de fenóis e compostos correlatos, por heteropoliânions contendo vanádio, principalmente os de estrutura de Keggin. [101-105] Ishii [106,107] e Venturelo [108-110] estudaram a epoxidação de olefinas por POM de tungstênio, utilizando um sistema bifásico (solvente orgânico/ H_2O_2). Eles propuseram que o peroxo-complexo $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ era formado no meio reacional e que este seria a espécie ativa na oxidação. O sistema estudado tem sido investigado por vários grupos de pesquisa e, recentemente, comercializado. Posteriormente Brégeault e col. [111] prepararam e caracterizaram alguns peroxotungstatos e concluíram que, de fato, o peroxo-complexo $\{PO_4[MO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ é a espécie ativa. Duncan e col. [112] também estudaram a epoxidação de olefinas por POM/ H_2O_2 e observaram a formação do peroxo-complexo $\{PO_4[MO(O_2)_2]_4\}^{3-}$. O peroxo-complexo formado no sistema Ishii-Venturelo é instável na presença de excesso de H_2O , porém, é mais estável na presença de H_2O_2 . Attanásio e col. [113] estudaram a oxidação de etilbenzeno utilizando H_2O_2 e POM como catalisador e conseguiram uma seletividade superior a 80% para acetofenona. Shimizu e col. [102,114,115] estudaram a oxidação de fenóis utilizando o sistema H_2O_2 /POM e obtiveram conversão de até 100% com alta seletividade para benzoquinonas. Newman e la Vega [101] estudaram a oxidação de compostos alquil aromáticos utilizando H_2O_2 e POMs com estrutura de Keggin. Eles observaram principalmente a formação de álcool e aldeídos ou cetonas. O POM utilizado ($H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$) não é degradado durante o ciclo catalítico e a oxidação se processa por clivagem homolítica do peroxo intermediário. O hidroperoxo e o radical hidroxil resultante iniciam a formação de radicais benzil

que levam à formação dos produtos. Krebs e col. ^[116] utilizaram POM de Mn como catalisador, na presença de H₂O₂, (sistema bifásico) na epoxidação de dienos e obtiveram altos números de *turnovers* e excelente regioseletividade (mais de 99%), com exclusiva oxigenação da dupla C=C mais nucleofílica. Vários estudos indicam que em oxidações onde utiliza-se POM e H₂O₂ ocorra a formação de um peroxo-complexo, que seria a verdadeira espécie ativa do sistema.^[103,117-121] A existência de heteropolioxotungstatos tem sido postulada a partir de estudos de espectros de RMN de ³¹P, porém até agora poucas espécies foram isoladas.^[103] Mo e W formam uma quantidade enorme de poliânions (isopoliânions ou heteropoliânions). A adição de H₂O₂ a soluções aquosas de polimolibdatos e politungstatos geralmente levam à formação de peroxo-complexos (Figura 13). Em excesso de peróxido ocorre a formação de [M(O₂)₄]²⁻ que, com a diluição, forma o dímero [M₂O₃(O₂)₄(H₂O)₂]²⁻. Se a concentração de peróxido é muito baixa ocorre a formação de peroxo-complexos polinucleares. Em meio ácido temos a formação de [MO(O₂)₂(H₂O)₂], que sofre hidrólise a [MO(O₂)₂(OH)(H₂O)]⁻.^[121]

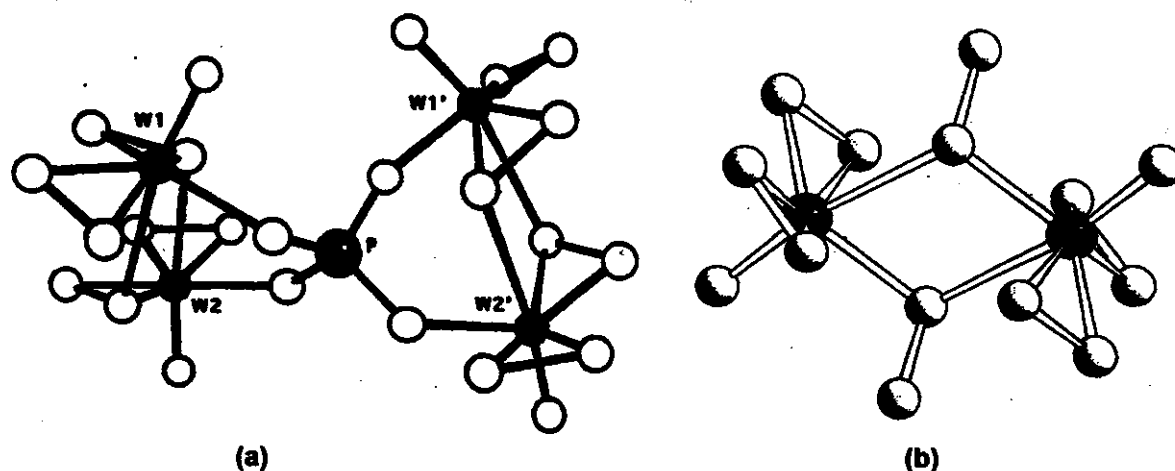


Figura 13: Peroxo-complexos: a) $[(\text{PO}_4)\text{W}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_8]^{3-}$, b) $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OOH})]^{2-}$ (o hidrogênio em (b) não está representado na figura)

Na oxidação de álcoois utilizando $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}/\text{H}_2\text{O}_2$ em meio aquoso ocorre a formação de um intermediário peroxo-complexo, que contém mais que 4 grupos peroxo ligados à estrutura Keggin.^[85] Thompson e col. ^[122,123] estudaram a formação de peroxo-complexos utilizando sais de molibdênio. Na presença de

excesso de H_2O_2 em meio aquoso (pH 3) a principal espécie detectada foi $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2]^{2-}$. Entretanto existem muitas variáveis (pH, concentração do POM, concentração do peróxido, solvente, força iônica, temperatura e outras) que influenciam na formação destes complexos. Até o momento, a química de formação destes peroxo-complexos ainda está longe de ser desvendada. Alguns pesquisadores tentam isolar e caracterizar alguns complexos, embora nem sempre saibam o que realmente acontece durante as reações.

Em 1992, Lissel ^[98] e Kholdeeva ^[124], independentemente, reportaram que, em solventes orgânicos, a oxidação de fenóis alquil substituídos em 1,4-benzoquinonas, bifenóis diméricos e difenonas eram catalisados por POM (na presença de O_2) contendo vanádio $[\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$ (Figura 14 a).

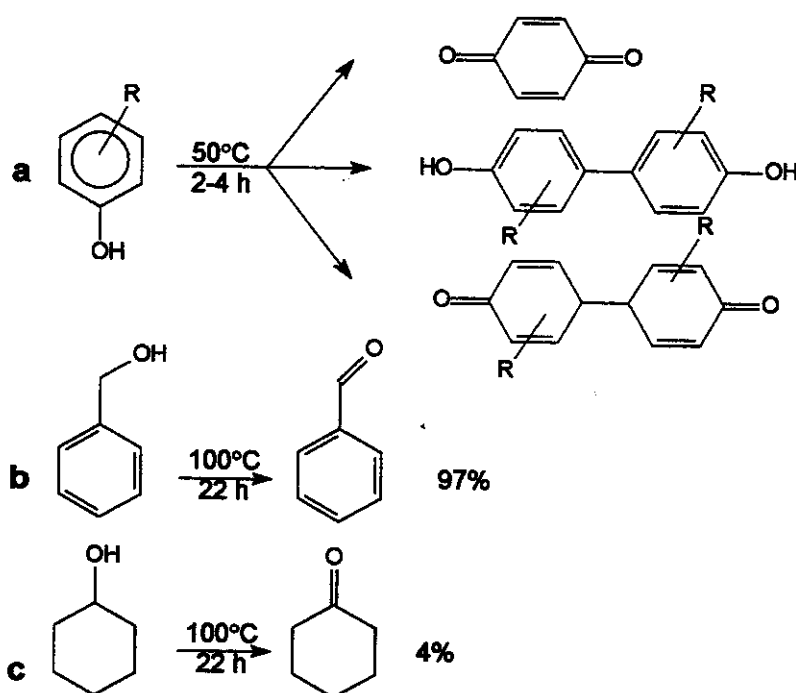


Figura 14: Oxidação de (a) fenóis alquil substituídos, (b) hidroxibenzil e (c) álcool alifático secundário por sais de forma $\alpha\text{-}[\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}]^{(n+3)-}$.

Newman ^[125] reportou que após 22 h a 100°C em tolueno, $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ e oxigênio, converteia álcool benzílico em benzaldeído (Figura 14 b) e 1-fenil etanol em acetofenona. Entretanto, nas mesmas condições pouquíssimo ciclohexanol

(3,6%) é oxidado a cicloexanona (Figura 14 c). Esses resultados sugerem que α -[PV^v₂Mo₁₀O₄₀]⁵⁻ e POMs tais como α -[SiV^vMo₁₁O₄₀]⁵⁻, α -[SiMn^{III}W₁₁O₃₉]⁵⁻ e muitos outros podem ser altamente seletivos na oxidação de lignina nativa e lignina Kraft residual.

Branqueamento com POMs

Como já foi dito anteriormente, alguns POMs, juntamente com O₂ ou H₂O₂, podem ser utilizados na deslignificação de polpas celulósicas. Alguns estudos também sugerem o uso de POM/O₂ e/ou H₂O₂ no tratamento de efluentes de indústrias papelerias. [126] No branqueamento, o substrato orgânico é a lignina, que tem que ser oxidada seletivamente, sem que a celulose seja degradada. [20]

Em 1994 Hill e col. [20] publicaram a primeira patente descrevendo o uso de POMs na deslignificação de madeira e polpa celulósica. Eles utilizaram POMs de Mo, W e/ou V, tanto na forma ácida quanto na forma de sal, no branqueamento de polpas celulósicas. Nessas reações o POM é utilizado em quantidades estequiométricas e, após o branqueamento, é reoxidado com O₂ e utilizado novamente em outras seqüências. Em alguns trabalhos, Hill e col. [72,127,128] descrevem um reator onde o branqueamento da polpa se dá em um sistema TEF (Figura 15).

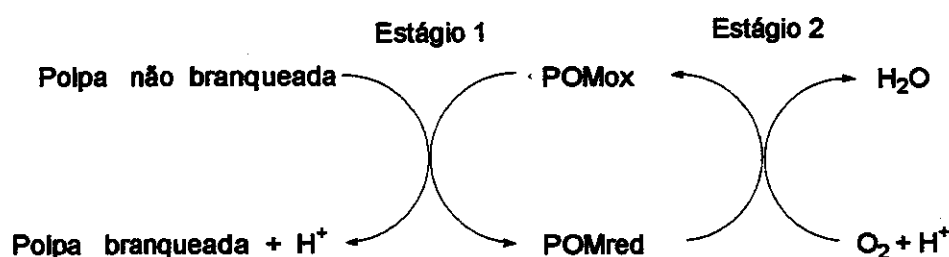


Figura 15: Estágios do processo de deslignificação da polpa em uma planta TEF. Estágio 1: Oxidação (atmosfera inerte) da lignina. Estágio 2: Oxidação do POM reduzido com O₂.

Eles utilizaram K₅SiVW₁₁O₄₀ e α -Na_xH_{5-x}[PV₂Mo₁₀O₄₀] no branqueamento de polpas de coníferas. Os resultados obtidos para o K₅SiVW₁₁O₄₀ são comparáveis aos resultados obtidos para o branqueamento com Cl₂. Em experimentos de controle os autores verificaram que a queda na viscosidade se dá devido à

hidrólise da celulose (baixo pH do meio) e não porque o oxidante (POM) não é seletivo. O primeiro estágio se processa em atmosfera inerte, pois na presença de O_2 o processo é menos seletivo devido à presença de vanádio na estrutura dos POMs. Quando se utiliza oxigênio e/ou peróxido juntamente com POMs contendo vanádio (ou Ru, Cr, etc.), processos de autooxidação ocorrem, formando espécies tais como radicais superóxido (OO^{\bullet}), ânions peróxido (OO^-), radicais hidroxil (OH^{\bullet}) e grupos alquil derivados (ROO^{\bullet} , ROO^- e RO^{\bullet}). Algumas destas espécies, por exemplo o OH^{\bullet} , reagem rapidamente com a celulose, tornando o processo menos seletivo. Por outro lado, produtos de autooxidação com HOO^- reagem rapidamente com compostos quinóides e α -cetonas, tornando o processo seletivo para a lignina. Portanto, quando O_2 é utilizado, uma variedade de oxidantes, seletivos e não seletivos, é formada. Quando somente o POM é utilizado em atmosfera inerte, este se torna a única espécie oxidante no meio, evitando processos de autooxidação e aumentando a seletividade do sistema. Hill, Weinstock e col. [129] estudam atualmente o uso de $Na_6SiV_2W_{10}O_{40}$ na deslignificação de polpas. Este POM tem a vantagem de ser estável em pH acima de 7, evitando a hidrólise ácida da celulose. Reações utilizando esse POM resultaram em redução do número kappa de 32 para 10 em polpas de coníferas. Contudo, a utilização de POM em quantidades estequiométricas no branqueamento de polpas não parece ser um processo viável industrialmente, devida à grande quantidade de oxidante sólido necessário para o processo.

Recentemente, Evtuguin e col. [130,131] descreveram a deslignificação de madeira na presença de $Na_3[PV_5Mo_7O_{40}]$ (HPA-5) e pressão de O_2 . Eles verificaram que na deslignificação catalisada por HPA-5 o íon VO_2^+ , produzido *via* dissociação do HPA-5 (equação 4), tem um papel determinante na oxidação.



Neste caso eles verificaram que a oxidação é mais efetiva em $pH \leq 2,5$, onde o potencial redox do íon formado ($E^{\circ}=0,90 \text{ V}$) é maior que o potencial redox do HPA-5 ($E^{\circ}=0,60 \text{ V}$). Experimentos de branqueamento de polpas utilizando-se o

sistema HPA-5/pressão de O₂ também foram realizados. Embora o grau de deslignificação nestes casos alcance quase 80%, valores de viscosidade da polpa obtida não foram mencionados, sendo, portanto, impossível saber se o sistema é seletivo para lignina ou se ocorre degradação da celulose.

Oxidação de Compostos Modelo de Lignina Utilizando POMs

Weinstock e col.^[78] investigaram a oxidação (na ausência de O₂) de compostos modelo de lignina fenólicos utilizando K₅SiVW₁₁O₄₀. Baseados nos resultados obtidos eles sugerem que grupos fenólicos presentes na lignina são importantes substratos para K₅SiVW₁₁O₄₀ e que a deslignificação resulta, em parte, pela oxidação das estruturas fenólicas, seguido por hidrólise do cátion intermediário formado (Figura 16).

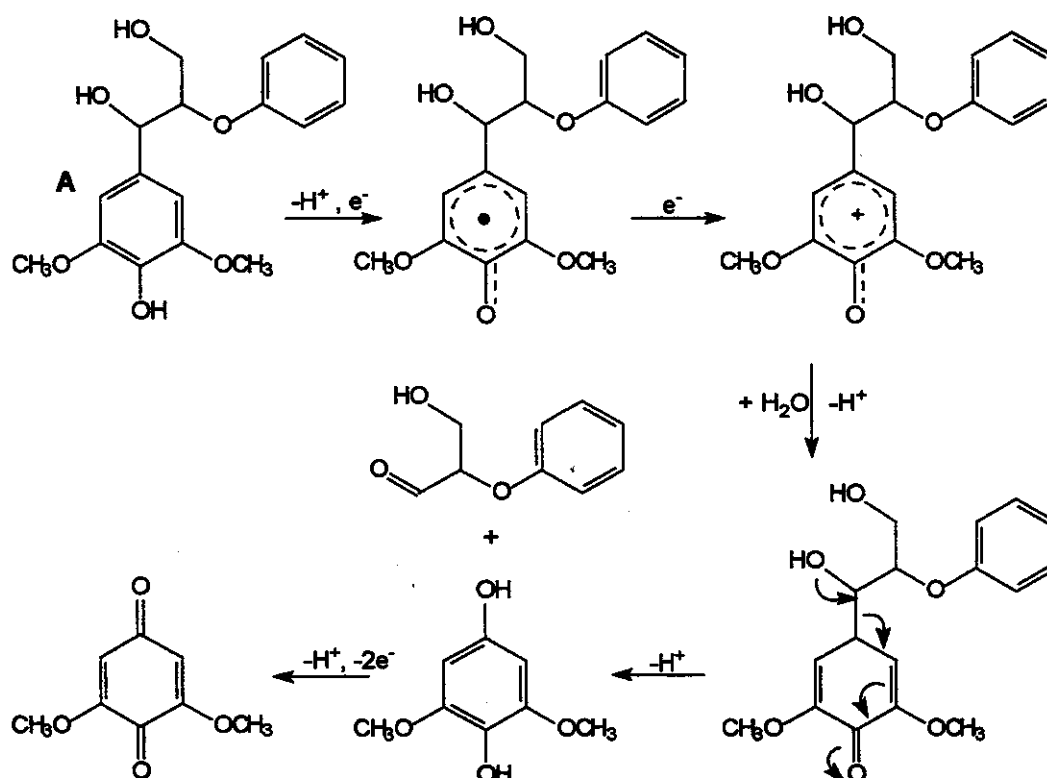


Figura 16: Mecanismo proposto para a oxidação de A por K₅SiVW₁₁O₄₀.

Apesar de vários trabalhos envolverem a oxidação de modelos de lignina por POMs, a maioria dos estudos utilizam modelos fenólicos. No entanto, as estruturas não fenólicas têm sido pouco investigadas. Sabe-se que, durante o

branqueamento, as estruturas fenólicas são mais facilmente degradadas (oxidadas). Faz-se, então, necessário, o estudo das estruturas não fenólicas, já que elas também fazem parte da lignina residual da polpa, e devem ser também removidas ou modificadas.

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o estudo de um processo alternativo de branqueamento de polpas Kraft comerciais, que substitua o emprego de compostos clorados, Cl_2 e ClO_2 , por polioxometalatos e peróxido de hidrogênio. São utilizadas polpas Kraft de folhosas e coníferas, pré-branqueadas (com O_2) ou não. São utilizados polioxometalatos com estrutura de Keggin do tipo $[\text{XM}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]^{(n+3)-}$ onde $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$ ou W^{VI} , $\text{X} = \text{P}$ e $n = 0, 3, 4$ ou 6 . Pretende-se ainda estudar a possibilidade de reciclagem das soluções de polioxometalatos utilizadas (licor de branqueamento) através da sua reoxidação e reutilização em outras seqüências de branqueamento.

São estudadas, ainda, algumas reações de oxidação de compostos modelo de lignina não fenólicos utilizando-se $\text{Li}_5\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$. A intenção desse estudo é obter maiores informações sobre a cinética e o mecanismo atuante no sistema de oxidação da lignina por POM.

Parte Experimental

Branqueamento

Materiais

As polpas Kraft não branqueadas e pré-branqueadas com O₂ foram fornecidas por indústrias de papel nacionais (Aracruz Celulose S/A, Companhia Suzano de Papel e Celulose, Ripasa S/A Celulose e Papel, Indústrias Klabin de Papel e Celulose S/A e Companhia de Celulose do Sul - Riocel). Para os experimentos de branqueamento foram utilizados os POMs H₃PW₁₂O₄₀ (PW₁₂), H₃PMo₁₂O₄₀ (PMo₁₂), H₆PMo₉V₃O₄₀ (PMo₉V₃), H₇PMo₈V₄O₄₀ (PMo₈V₄), e H₉PMo₆V₆O₄₀ (PMo₆V₆), sintetizados e caracterizados pelo grupo. Bis-etilenodiamina cúprica [bis(etilenodiamina)-di-hidroxi-cobre(II)], peróxido de hidrogênio 30% e os sais e ácidos inorgânicos: H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, KMnO₄, Na₂S₂O₃, Na₂C₂O₄, KI, K₂CrO₇, V₂O₄, Na₂HPO₄.7H₂O, Na₂MoO₄.2H₂O além de outros reagentes, (todos de grau analítico) foram utilizados sem purificação prévia.

Síntese do PMo₁₂^[132,133]

O PMo₁₂ foi preparado a partir de fosfato monoácido de sódio (25 mmol) e molibdato de sódio (300 mmol), que foram dissolvidos em separado, de modo que a quantidade total de água utilizada fosse de 300 mL para a formação de 25 mmol de POM. Em seguida juntou-se as soluções e acidificou-se a pH 2 com cerca de 11 mL (0,18 mol) de H₂SO₄ 98%. Refluxou-se a solução acidificada por 1 h, esfriou-se e extraiu-se o POM em funil de separação com 250 mL de éter e 30 a 60 mL de H₂SO₄ 98%. Ao extrato etéreo foi adicionada água e o éter foi evaporado. O POM obtido foi cristalizado a partir de água, seco em estufa a 100°C por 3 h e estocado em dessecador.

RMN de ^{31}P do PMo_{12}

Uma amostra de aproximadamente 20 mg de PMo_{12} foi dissolvida em 1 mL de água destilada. O espectro de RMN de ^{31}P foi obtido em um aparelho Bruker AC/300P, utilizando-se H_3PO_4 85% como referência.

Análises

Para determinação do número kappa ^[28] e viscosidade ^[29] utilizou-se o procedimento Tappi padrão. Para a determinação de H_2O_2 consumido durante a reação utilizou-se o método iodométrico. ^[134]

Determinação do número kappa

Neste trabalho utilizou-se duas variações do método para a obtenção do número kappa. Inicialmente, para as polpas comerciais, utilizou-se o procedimento padrão de kappa ^[28] e, para as polpas branqueadas, utilizou-se o procedimento do micro kappa. ^[135]

Kappa Padrão

Pesou-se uma amostra de 2,0 a 3,0 g com precisão de 0,1 mg, massa suficiente para consumo de 30 a 70% da solução de KMnO_4 utilizada. A amostra foi colocada em um homogeneizador juntamente com 500 mL de água para que ficasse livre de feixes de fibras. A suspensão de fibras foi transferida para um béquer de 1000 mL e adicionou-se 300 mL de água. O béquer foi mantido em banho termostático a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e a velocidade de agitação (mecânica) foi mantida constante (500 rpm). Em outro recipiente misturou-se 50,0 mL de H_2SO_4 $2,0 \text{ molL}^{-1}$ e 50,0 mL de solução de KMnO_4 $0,02 \text{ molL}^{-1}$ padronizada. ^[134] Adicionou-se a mistura imediatamente à suspensão de fibras, acionando o cronômetro no momento exato da adição. Ao final de 10 min, a reação foi interrompida pela adição de 10 mL de solução de KI 1 molL^{-1} . Em seguida titulou-se o iodo livre com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,2 \text{ molL}^{-1}$, previamente padronizada, ^[134] adicionando 2 mL de solução de amido como indicador, próximo ao ponto final da titulação. A determinação do branco foi realizada seguindo o mesmo procedimento, porém, na ausência de polpa.

Micro Kappa

O procedimento do micro kappa é igual, porém as quantidades de polpa e reagentes são menores. Pesou-se 1,5 g de polpa seca, os feixes de fibras foram separados utilizando-se 200 mL de água. As quantidades de reagentes utilizadas foram: 25 mL de solução de KMnO_4 $0,02 \text{ molL}^{-1}$, 25 mL de solução de H_2SO_4 2 molL^{-1} e 5 mL de solução de KI $1,0 \text{ molL}^{-1}$. A mistura resultante foi titulada com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

O número kappa foi calculado pelas equações 5, 6 e 7.

$$k = \frac{p \cdot f}{W} \quad (\text{eq. 5}) \quad p = \frac{(b-a) \cdot N_1}{N_2} \quad (\text{eq. 6})$$

$$f = 0,0084p + 0,895 \quad (\text{eq. 7})$$

Sendo:

N_1 = normalidade ou molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

N_2 = normalidade (molaridade x 5) da solução de KMnO_4 .

k = número kappa

p = volume de solução de KMnO_4 consumida pela amostra (mL)

f = fator de correção para um consumo de 50% da solução de KMnO_4 , depende do valor de p .

w = massa de polpa livre de umidade (g).

b = volume de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumida na determinação do branco (mL).

a = volume de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumida pela amostra (mL).

Todas as determinações foram feitas em duplicata ou triplicata.

Determinação da viscosidade ^[29]

Pesou-se uma amostra de cerca de 0,125 g com precisão de 0,1 mg de polpa seca e colocou-se em um tubo de dissolução com 12,5 mL de água. Agitou-se a suspensão até a desagregação dos feixes de fibras. Adicionou-se 12,5 mL de solução de bis-etilenodiamina cúprica ($1,0 \text{ molL}^{-1}$), para dissolução da polpa. A mistura foi purgada com N_2 por 1 min e posteriormente dissolvida pelo método do bastão de cobre (Figura 17).

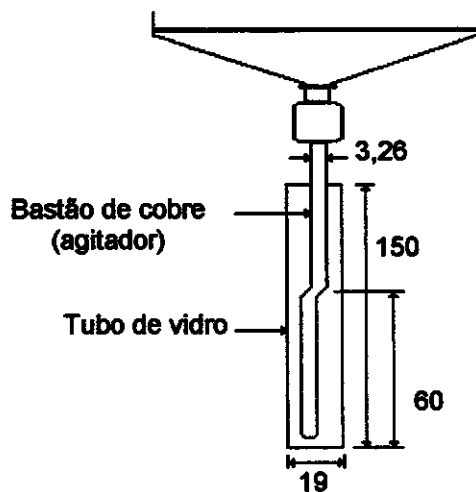


Figura 17: Esquema do tubo de dissolução (medidas em mm).

Determinou-se o tempo de escoamento da solução em um viscosímetro Cannon-Fenske (com um capilar de 1,1 mm de diâmetro), mantido em banho termostático à $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. A viscosidade foi determinada pela equação 8.

$$V = C t d \quad (\text{eq. 8})$$

Sendo:

V = viscosidade da solução de polpa em etilenodiamina cúprica a $25,0^\circ\text{C}$
($\text{mPa}\cdot\text{s} = \text{cP}$)

C = constante do viscosímetro ($\text{mPa}\cdot\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)

t = tempo médio de escoamento (s)

d = densidade da solução de polpa a 25°C ($\approx 1,077\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

A constante do viscosímetro foi determinada utilizando-se H_2SO_4 concentrado como padrão, de acordo com a equação 8, sendo:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = viscosidade do H_2SO_4 concentrado a $25,0^\circ\text{C} = 19,25 \text{ cP}$ ^[136]

$d_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = densidade do H_2SO_4 concentrado a $25,0^\circ\text{C} = 1,84 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

$t_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = tempo de escoamento do H_2SO_4 concentrado = 87 s

Todas as determinações foram feitas em duplicata ou triplicata.

Determinação de H_2O_2 consumido ^[134]

Pipetou-se 25 mL do licor de reação, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada. Retirou-se duas alíquotas de 25 mL da solução resultante e colocou-se em um erlemmeyer de 250 mL. Adicionou-se 10 mL de H_2SO_4 $2,0 \text{ molL}^{-1}$ e 1,5 a 2 g de KI. Titulou-se utilizando-se uma solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e uma solução de amido como indicador.

Determinação da Alvura

Todas as medidas de alvura (indica o grau de branqueabilidade da polpa) foram feitas em duplicata ou triplicata. Foram feitas folhas de papel de 200 g/m^2 . As medidas foram feitas em um espectrofotômetro UV-vis de reflectância difusa - Macbeth.

Espectroscopia UV-vis das polpas

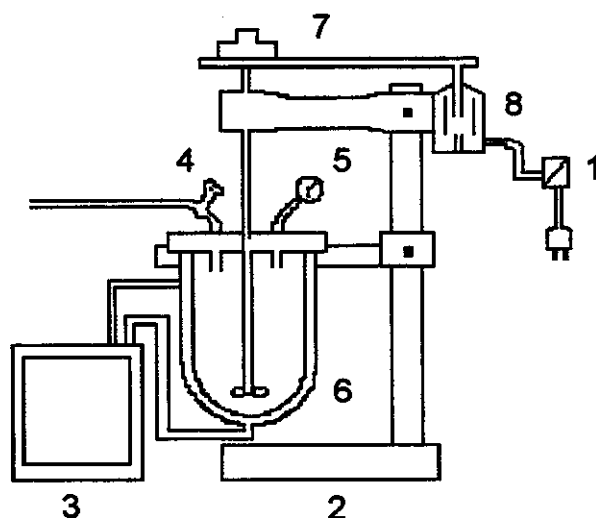
Os espectros de UV-vis de algumas polpas foram obtidos. Para cada espectro, aproximadamente 10 mg de polpa seca foram dissolvidas em 10 mL de H_3PO_4 85%. Os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8452A com arranjo de diodos, numa faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm.

Quelação

A um recipiente de polietileno foram adicionados polpa seca ao ar, EDTA (0,5% m EDTA/m polpa seca) e água destilada a 70°C para ajustar a consistência da massa em 10% (m/m). O pH foi ajustado para 5. O recipiente de polietileno foi colocado em banho termostatizado a 70°C por 60 min. Após o cozimento a polpa foi filtrada e lavada com água destilada a 70°C .

Reação de branqueamento

Foram realizados experimentos utilizando-se polpas de folhosas e de coníferas obtidas a partir do processo Kraft de polpação. As reações de branqueamento foram efetuadas em sistema fechado, utilizando-se um reator de vidro de 1000 mL Büchglass Üster (Figura 18).



- | | |
|--|----------------------------------|
| 1- controlador de velocidade de agitação | 5- manômetro |
| 2- suporte | 6- reator de vidro |
| 3- banho termostático | 7- conjunto de correias e polias |
| 4- válvula agulha | 8- motor |

Figura 18: Esquema do reator Büchglass Üster utilizado nas reações de branqueamento.

Ao reator foi adicionada a polpa (15 g de polpa seca), POM (0, 0,05, 0,5 ou 5,0 mmolL⁻¹) H₂O₂ (0 a 1% m/m de solução), em alguns casos foram adicionados 0,1% (m/m de polpa seca) de MgSO₄ e água destilada para uma massa total de 500 g. A consistência (csc) da pasta para o branqueamento foi de 3% em todos os experimentos. As reações foram efetuadas a 60, 70, 80 e 100°C por um período 2, 3 e 4 h. Reações na ausência de POM e na ausência de H₂O₂ também foram feitas. Ao final da reação as polpas foram filtradas e o filtrado foi recolhido para reutilização. A polpa foi lavada com água destilada a 70°C. Após lavagem, algumas polpas passaram por um processo de extração alcalina. Após a secagem foram feitas as análises da polpa.

Algumas reações de branqueamento foram feitas em duplicata para verificar a reprodutibilidade dos resultados.

Extração alcalina

A um recipiente de polietileno foram adicionados polpa branqueada e NaOH aquoso 1,5% (consistência final da massa igual a 10%). O recipiente foi colocado em um banho termostatizado a 70°C por 60 min. Após a reação a polpa foi filtrada e lavada com porções de água destilada a 70°C.

Aproveitamento do licor de reação

Foram realizadas três reações de branqueamento utilizando-se a polpa B quelada, 0,5 mmolL⁻¹ de P_{Mo}₁₂, 0,1% de H₂O₂ (m/m de solução), 0,1% MgSO₄ (m/m de polpa seca), 70°C, pH 3, 4 h, seguindo-se o mesmo procedimento citado no item *Reações de branqueamento*. Posteriormente juntou-se os licores das três reações e este foi novamente dividido em três. Com a primeira parte realizou-se novas seqüências de branqueamento, com adição de nova carga de polpa e peróxido para cada seqüência. Com a segunda parte foi realizada uma reação de branqueamento, porém, sem adição de peróxido. A terceira parte foi previamente tratada com pressão de O₂ (*Tratamento do licor de reação*) antes de ser reutilizada em outra seqüência de branqueamento.

Foram realizadas análise de kappa e viscosidade das polpas obtidas e análise de consumo de H₂O₂ dos licores resultantes.

Tratamento do licor de reação

Após a reação de branqueamento parte do licor obtido foi colocado em autoclave de 1,0 L munida de um copo de vidro. A autoclave foi pressurizada com aproximadamente 6x10⁵ Pa (6 bar) de O₂. Esta foi mantida à temperatura de 130°C por 3 h. Após o tratamento o licor foi novamente utilizado em outras seqüências de branqueamento.

Espectro de UV-vis do licor de reação

Os espectros de UV-vis de alguns licores foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8452A com arranjo de diodos, numa faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm.

RMN de ^{31}P do licor de reação

O licor de algumas reações foram concentrados em rotoevaporador e os espectros de RMN de ^{31}P foram obtidos. H_3PO_4 85% foi utilizado como referência e a análise foi realizada em um aparelho Bruker AC/300P.

Reações de SiV_{ox} com Modelo de Lignina não Fenólico

Materiais

Os POMs utilizados nas reações com modelos de lignina ($\text{Li}_5\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$ - SiV_{ox} e $\text{Li}_6\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$ - SiV_{red}) foram fornecidos pelo grupo do Prof. C. L. Hill (Emory University - Atlanta) e foram sintetizados e caracterizados de acordo com métodos padrão. ^[137,138] Os modelos de lignina utilizados foram 1,2-di-(4-metoxifenil)-etanona (**1**) e o 2-hidroxi-1,2-di-(4-metoxifenil)-etanona (**6**), mostrados na Figura 42 (os números em negrito serão utilizados para identificar cada composto no decorrer do texto). Trifenilmetano (TFM) foi utilizado como padrão interno nas análises quantitativas. Utilizou-se 1,2-di-(4-metoxifenil)-etanodiona (**2**), 2-acetil-1,2-di-(4-metoxifenil)-etanona (**3**), 4-metoxibenzaldeído (**4**), ácido 4-metoxibenzóico (**5**) e 2-acetil-1,2-difenil-etanona (**7**) como padrões nas análises qualitativas e quantitativas. Todos os reagentes utilizados, incluindo os solventes, clorofórmio e acetonitrila (MeCN), foram fornecidos pela Aldrich Chemical Company e utilizados sem prévia purificação.

Instrumentos

Na identificação dos produtos de reação foi utilizado um cromatógrafo a gás (5890) acoplado a um espectrômetro de massas (5971A) Hewlett-Packard. Na quantificação dos produtos de reação foi utilizado um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard 5890, equipado com um detetor de ionização em chama. No estudo cinético foi utilizado um espectrofotômetro de UV-vis Hewlett-Packard 8451A, equipado com um detetor de arranjo de diodos.

Reações de oxidação substrato/ SiV_{ox}

A oxidação do substrato pelo SiV_{ox} foi avaliada monitorando-se a absorbância ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$, $\epsilon = 619 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) do SiV_{red} por espectrofotometria de UV-vis.

Numa reação típica, 3 mL de uma solução 20 mmolL^{-1} de substrato (1, 2 ou 6) em 7:1 (v/v) MeCN:tampão acetato $0,3 \text{ molL}^{-1}$ (pH = 4,78), foram adicionados ao frasco de reação (Figura 19).

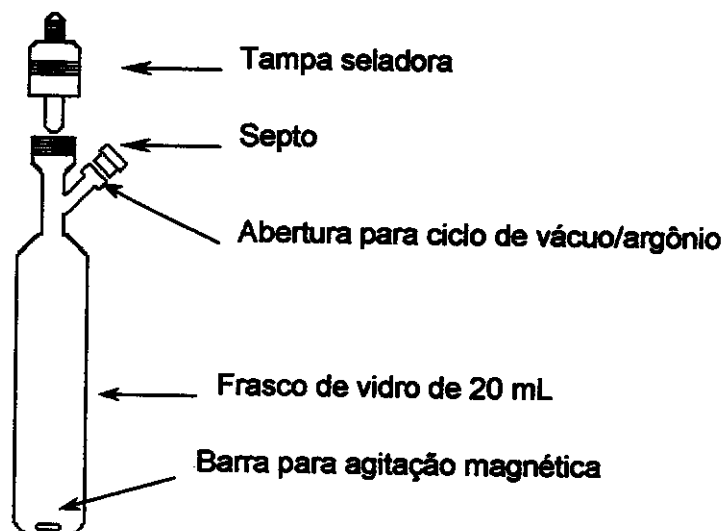


Figura 19: Frasco utilizado nas reações de oxidação.

Foram feitos vários ciclos de vácuo/argônio (algumas reações foram realizadas na presença de oxigênio). A solução foi aquecida em banho de óleo até a temperatura desejada. Com a ajuda de uma seringa, $30 \mu\text{L}$ de uma solução estoque de SiV_{ox} ($0,1 \text{ molL}^{-1}$ em tampão acetato $0,3 \text{ molL}^{-1}$, pH = 4,78) foram adicionados ao frasco de reação. Decorrido o tempo necessário (agitação magnética constante em 300 rpm) o frasco reacional foi resfriado até a temperatura ambiente.

Análise qualitativa dos produtos de reação

Após a reação, o conteúdo do frasco foi extraído com 2 porções de 2 mL cada de clorofórmio. O extrato foi lavado com 2 porções de 2 mL cada de água destilada. O clorofórmio foi evaporado e os produtos de reação foram dissolvidos em 1 mL de MeCN. A solução foi analisada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas. Utilizou-se uma coluna HP-5 (5% difenil-95%

dimetilssiloxano; crosslinked; 25 m x 0,20 mm x 0,33 μ m). Os parâmetros utilizados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros utilizados na separação e identificação dos produtos de reação por CG-EM.

Parâmetros	Valores Utilizados
Temp. Injetor:	280°C
Temp. Interface	300°C
Solvente Delay	2,5 min
Temp. Inicial	200°C
Temp. Final	300°C
Aquecimento	3°C /min
Energia de Ionização	70 eV
Vol. Injeção	1,00 μ l

Análise quantitativa dos produtos de reação

Para a quantificação dos produtos utilizou-se o método do padrão interno. O tratamento da amostra foi o mesmo citado no item *Análise qualitativa*, porém, no extrato final foi adicionado 1 mmol de TFM como padrão interno. Para a construção das curvas de calibração foram utilizados padrões dos produtos de reação (2, 4 e 5) e TFM como padrão interno. Para a quantificação de 3 utilizou-se a mesma curva utilizada para 2. Para as análises utilizou-se um cromatógrafo à gás e detetor FID (Detetor de Ionização em Chama). Utilizou-se uma coluna HP 5 (crosslinked 5% difenil e 95% dimetil siloxano; 25 m x 0,20 mm x 0,33 μ m). Os parâmetros pertinentes à cromatografia a gás, foram os mesmos já descritos anteriormente na Tabela 4.

Estudo cinético

Foram determinadas as velocidades iniciais de consumo de SiV_{ox} quando 1 ou 6 são utilizados como substrato. A ordem da reação em relação a 1, SiV_{ox} e SiV_{red} também foram determinadas. Foram utilizadas várias soluções de POM (SiV_{ox} ou SiV_{red}) em tampão acetato de lítio/ácido acético (0,3 molL⁻¹, pH 4,78) e soluções (várias concentrações) do substrato em MeCN/tampão 7:3 v/v. As reações foram realizadas utilizando-se uma cubeta de quartzo do tipo Schlenk (Figura 20), em atmosfera inerte (sob argônio) a 60°C.

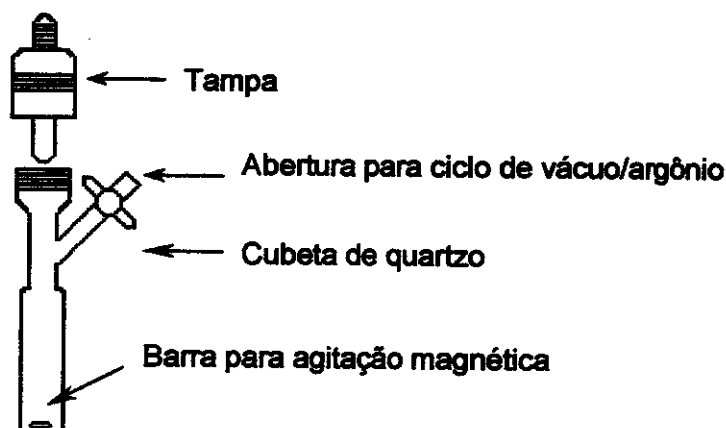


Figura 20: Cubeta utilizada nas reações de oxidação.

Ordem de reação para 1

Na determinação da ordem da reação para 1 foi utilizado o método da velocidade inicial. Foram utilizadas diferentes concentrações de 1 (5, 7, 10, 20, 30 e 50 mmolL⁻¹) e o procedimento foi o mesmo citado anteriormente para *Reações de oxidação substrato/SiV_{ox}*. Foram feitas medidas de absorvância durante um período de 1,5 h a intervalos de tempo determinados.

Ordem em SiV_{ox}

O procedimento utilizado foi o mesmo descrito anteriormente para *Reações de oxidação substrato/SiV_{ox}*. As reações foram realizadas utilizando-se 50 mmolL⁻¹ de substrato e 1 mmolL⁻¹ de SiV_{ox}. A reação foi monitorada durante um período de 24 h a intervalos de tempo determinados.

Ordem em SiV_{red}

Na determinação da ordem de reação em relação ao SiV_{red} 3 mL de uma solução 20 mmolL⁻¹ de 1 foram adicionadas ao frasco reacional (Figura 20) e o sistema foi degaseificado. Após o equilíbrio térmico do sistema (60°C) a reação foi iniciada com a adição de 30 μL de uma solução (degaseificada) 0,1 molL⁻¹ de SiV_{ox} e 3, 15 ou 30 μL de uma solução (degaseificada) 0,1 molL⁻¹ de SiV_{red}. Foram feitas medidas de absorvância durante 30 min a intervalos de tempo determinados.

Resultados e Discussão

Síntese do PMo_{12} .

Após a síntese do PMo_{12} registrou-se o espectro de RMN de ^{31}P (Figura 21) e comparou-se os sinais obtidos com dados da literatura. [85,90,139-142] O sinal em 0,24 ppm foi atribuído ao íon fosfato livre. O sinal principal em -3,0 ppm corresponde ao ânion do PMo_{12} totalmente desprotonado $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Os sinais em -0,86 e -2,36 ppm foram atribuídos à estrutura Keggin lacunário como o $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ ou ainda ao isômero β .

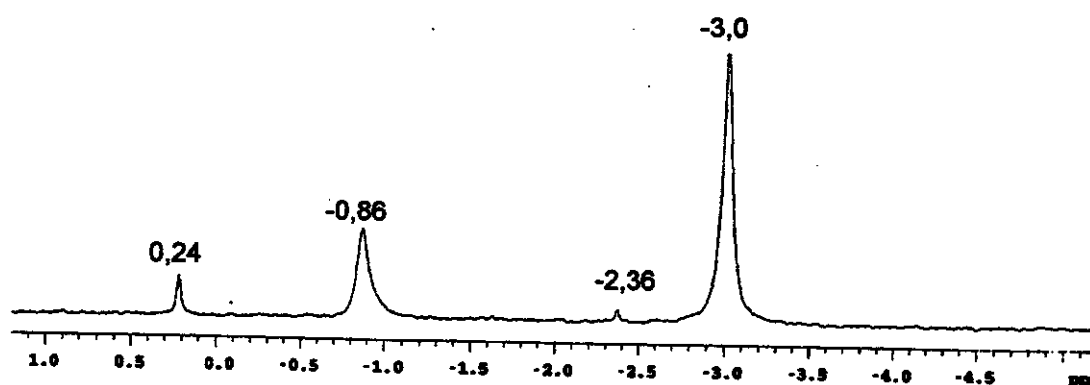


Figura 21: Espectro de RMN de ^{31}P do PMo_{12} , obtido em solução aquosa $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ (δ em ppm).

Análise das Polpas Kraft Industriais.

As polpas industriais escolhidas para serem utilizadas neste trabalho incluem polpas de coníferas e de folhosas, pré-branqueadas com O_2 ou não. Essas diferentes polpas possuem características bastante distintas que permitem avaliar o comportamento do sistema de branqueamento $\text{POM}/\text{H}_2\text{O}_2$ frente as diferentes polpas. Inicialmente fez-se as análises de viscosidade (indica o grau de

degradação da fração celulósica) e número kappa (indica a quantidade de lignina residual) destas polpas (Tabela 5).

Tabela 5: Número kappa e viscosidade das polpas Kraft utilizadas no branqueamento com POM/H₂O₂.

Polpa	Kappa ± s	Visc. ± s (cP)
A (folhosa)	16,38±0,16	37,87±0,24
B (folhosa pré-branqueada)	11,90±0,12	26,05±0,19
C (folhosa pré-branqueada)	8,96±0,08	20,84±0,20
D (folhosa pré-branqueada)	9,41±0,16	26,82±0,23
M ¹ (27% folhosa e 73% conífera, pré-branqueada)	19,36±0,04	24,51±0,18

1. No decorrer do texto referida apenas como polpa de coníferas. s = estimativa de desvio padrão.

As polpas de folhosas pré-branqueadas com O₂ (B, C e D) possuem números kappa menores que a polpa A, porém, as viscosidades dessas polpas também são menores, indicando que o pré-branqueamento causa a degradação da fração celulósica. O oxigênio utilizado no pré-branqueamento da polpa reage, principalmente, com os grupos fenólicos da lignina residual, que correspondem aos mais reativos da macromolécula. Sabe-se que estruturas fenólicas bifenílicas não são reativas frente ao tratamento com oxigênio molecular. Por exemplo, bicresol mostra baixa reatividade frente ao O₂ quando comparado ao cresol. Entretanto Kubelka ^[58] verificou que bicresol é oxidado por peróxido de hidrogênio catalisado por sais de Mo em meio ácido. Isso sugere que um pré-branqueamento com oxigênio seguido de tratamento com POM/H₂O₂ seria uma boa estratégia para uma eficiente remoção da lignina residual da polpa.

Branqueamento com POMs

A primeira etapa deste trabalho foi investigar a influência do POM utilizado na seletividade do sistema. Aqui foram utilizados 3 diferentes POMs: PMo₁₂, PW₁₂ e PMo₈V₄. Além desses catalisadores utilizou-se também uma mistura dos sais precursores do Na₃PMo₁₂O₄₀ (Na₂HPO₄.7H₂O + Na₂MoO₄.2H₂O citado no decorrer do texto como PO₄/MoO₄) em quantidades estequiométricas para a obtenção de uma solução de concentração desejada. Este procedimento foi adotado pois, como já foi citado anteriormente, o POM é facilmente sintetizado a partir de

soluções contendo os sais precursores em quantidades estequiométricas. A utilização dos sais precursores ao invés do POM é um procedimento mais prático, já que se elimina a etapa de síntese.

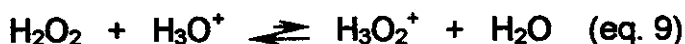
Também foram realizados experimentos de controle utilizando as mesmas condições de reação, porém, na ausência de POM (indicadas por RC). Os resultados do branqueamento com POM/H₂O₂ foram comparados com os obtidos para a polpa branqueada industrialmente (Tabela 6).

Tabela 6: Resultados do branqueamento da polpa A utilizando-se diferentes POMs.

Exp.	POM	pH	Kappa ± s	Visc. ± s (cP)	Rend. ± 1% (%) ³	Sel. (%) ⁴
A	0	—	16,38±0,16	37,87±0,24	—	—
RC1	0	7	12,52±0,06	21,02±0,22	91,7	23
RC2 ¹	0	1	9,04±0,13	13,51±0,17	87,1	35
Cl ₂ /ClO ₂ ²	0	—	0,78±0,09	12,69±0,19	≈ 95,0	62
1	PMo ₁₂	1	3,17±0,12	17,10±0,14	90,2	63
2	PW ₁₂	1	3,18±0,07	10,12±0,21	89,4	47
3	PMo ₈ V ₄	1	2,83±0,04	5,61±0,19	85,6	42
4	PO ₄ /MoO ₄	8	7,53±0,19	17,14±0,17	87,8	43

Condições de reação: 15 g de polpa seca, 5,0 mmolL⁻¹ de POM, 1% H₂O₂ (m/m de solução), 60°C, 4 h, 3% de consistência (csc). 1. Reação de controle, adição de H₂SO₄ até pH = 1, 2. Polpa branqueada industrialmente, 3. Rend. = massa de polpa seca após o branqueamento / massa de polpa seca inicial x 100, 4. Seletividade = (Δkappa/Δviscosidade)x100.

Os resultados obtidos para as reações de controle (RC1 e RC2) mostram que ocorreu diminuição da viscosidade e número kappa, mesmo na ausência de POM (comparando-se com a polpa A não branqueada). Em pH 1 (RC2) a deslignificação foi um pouco maior que em RC1 (pH 7), porém, o kappa obtido ainda é bastante alto. Observou-se também uma queda mais acentuada na viscosidade em pH 1. A baixa viscosidade da polpa neste pH é devido à hidrólise ácida dos polissacarídeos que promove a degradação tanto da celulose quanto das polioses. Verifica-se em RC2 que, somente o peróxido de hidrogênio em meio ácido, não é efetivo na deslignificação da polpa. Deve-se levar em conta que, no pH da reação (pH 1) a eficiência do peróxido deve ser baixa, devido ao baixo grau de protonação nesse pH. Por ser um base fraca, a protonação do H₂O₂ é difícil e o equilíbrio da reação (equação 9) tende a se deslocar para a esquerda.



Para a reação catalisada (exp. 1) observou-se uma diminuição acentuada no número kappa de 16,4 para 3,2 (indicando uma deslignificação mais efetiva). Ocorreu também queda na viscosidade (de 37,9 cP para 17,1 cP), entretanto, o valor obtido está acima do encontrado para a polpa branqueada industrialmente com Cl_2/ClO_2 (12,7 cP). É interessante notar também que, no exp. 1, foram obtidos viscosidade e rendimento maiores e kappa menor que em RC2 (reação realizada na ausência de POM). Isso demonstra que o uso do POM deixa o sistema mais seletivo (para a oxidação da lignina), efetivando a deslignificação e protegendo a fibra celulósica. Os POMs, na presença de H_2O_2 , formam os peroxo-complexo, que são as espécies ativas do sistema, e oxidam seletivamente a lignina. Com a utilização do PMo_{12} não deve ocorrer a formação de radicais livres de alta energia, o que aumenta a seletividade do processo.

O branqueamento realizado com PW_{12} produziu polpa com mesmo kappa e viscosidade um pouco menor que PMo_{12} . Sabe-se que W e Mo formam POMs de mesma estrutura (por exemplo PMo_{12} e PW_{12}) que possuem reatividade química similar e desempenham funções semelhantes. Entretanto, existem algumas diferenças entre os POMs de Mo e W. Os POMs de Mo são oxidantes mais fortes, ácidos (Brönsted) mais fracos e formam sistemas mais lábeis que os POMs de W. De algum modo, uma ou todas essas diferenças influenciam na seletividade do sistema de branqueamento.

PMo_8V_4 produziu polpa com viscosidade muito baixa, possivelmente devido à presença de vanádio na estrutura do POM, que, com H_2O_2 , formam, além dos peroxo-complexos, radicais de alta energia como HO^\bullet e/ou HOO^\bullet (Figura 22) promovendo, assim, uma maior degradação das fibras celulósicas. Thompson e col. ^[122,123], utilizando capturadores de radicais, demonstraram que não existe o envolvimento destas espécies (radicalares) durante as reações de oxidação com H_2O_2 e sais de Mo ou W em pH baixos (mesmas condições adotadas aqui). No presente estudo, as primeiras reações foram realizadas utilizando-se uma quantidade considerável de POM e observou-se que, somente nas reações com POM que contém V^{V} , a viscosidade da polpa obtida é muito baixa. Isso demonstra

que realmente não deve haver a formação de radicais de alta energia quando emprega-se POM de W ou Mo (na ausência de vanádio).

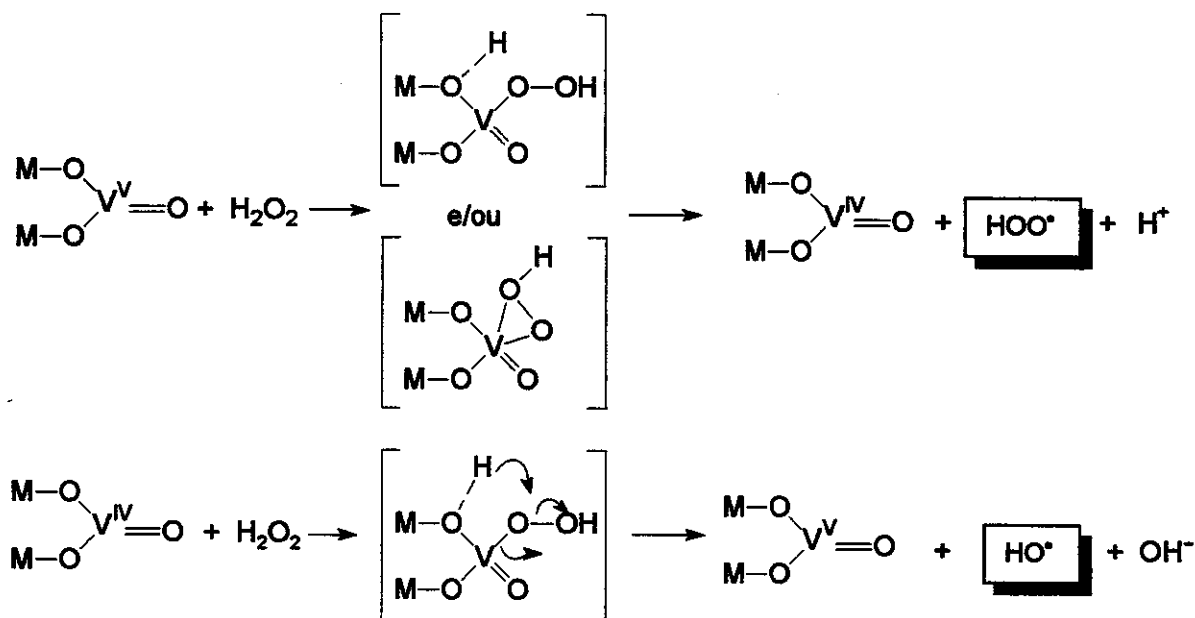


Figura 22: Mecanismo de formação dos radicais HOO• e HO• por POMs que contêm vanádio.^[101]

Experimentos utilizando a mistura de sais (exp. 4) mostraram que esses não são eficientes como catalisadores na remoção da lignina. O pH para estas reações não foi ajustado para 1 (pH das demais reações). O POM formado neste caso é o Na₃PMo₁₂O₄₀, que possui propriedades químicas diferentes do heteropoliácido H₃PMo₁₂O₄₀.

Dentre os POMs utilizados nesta etapa, os melhores resultados foram obtidos com o uso de PMo₁₂. Para este catalisador observou-se viscosidades maiores que as obtidas no processo de branqueamento industrial (Cl₂/ClO₂), entretanto os rendimentos obtidos foram menores. O uso de POMs levou a uma maior deslignificação da polpa em todos os casos, sendo que, com o uso de PMo₁₂, obteve-se uma maior seletividade. O aspecto mais interessante do uso do POM nesta primeira etapa foi o aumento da seletividade em relação às reações de controle.

Influência do Tipo de Polpa

A próxima etapa foi investigar a influência dos vários tipos de polpas frente ao branqueamento com o sistema POM/H₂O₂. Aqui foram utilizados 4 diferentes POMs: PMo₁₂ (Tabela 7), PW₁₂ (Tabela 8), PMo₈V₄ (Tabela 9) e a mistura dos sais precursores PO₄/MoO₄ (Tabela 10).

Tabela 7: Efeito da polpa não branqueada (A, B, C, D e M) nas reações de branqueamento utilizando-se PMo₁₂ como catalisador.

Exp.	Kappa ± s	Visc. ± s (cP)	Rend. (%) ± 1%	Sel.(%) ²
A	16,38±0,16	37,87±0,24	—	—
RC2 ¹	9,04±0,13	13,51±0,17	87,1	35
1	3,17±0,12	17,10±0,14	90,2	63
B	11,90±0,12	26,05±0,19	—	—
RC3 ¹	4,92±0,05	6,83±0,27	91,0	36
5	2,16±0,10	11,48±0,22	90,5	67
C	8,96±0,08	20,84±0,20	—	—
6	1,74±0,11	10,90±0,24	91,3	74
D	9,41±0,16	26,82±0,23	—	—
RC4 ¹	3,07±0,04	7,44±0,29	90,4	32
7	1,31±0,07	11,93±0,20	89,8	54
M	19,36±0,04	24,51±0,18	—	—
RC5 ¹	7,23±0,09	3,12±0,25	96,2	58
8	14,11±0,12	3,60±0,19	95,1	25

Condições de reação: 15 g de polpa seca, 5,0 mmolL⁻¹ de PMo₁₂ (as reações de controle são realizadas na ausência de POM), 1% H₂O₂ (m/m de solução), 60°C, 4 h, 3% csc.1. Reação de controle (mesmas condições de reação porém na ausência de PMo₁₂), adição de H₂SO₄ até pH 1, 2. Seletividade = (Δkappa/Δviscosidade)x100.

Para as polpas A, B e D observou-se uma menor degradação das fibras no processo de branqueamento com PMo₁₂, quando comparado às RCs. A polpa de coníferas (M) apresentou um comportamento bastante distinto frente ao branqueamento com PMo₁₂/H₂O₂. Para M observou-se que o sistema de branqueamento não funciona e que ocorre uma forte diminuição na viscosidade, mostrando que há degradação das fibras. A polpa M mostrou-se bastante susceptível à degradação visto que, mesmo em RC5, a viscosidade observada é bastante baixa. Para M observou-se que a deslignificação é bem menos eficiente na presença de PMo₁₂ (exp. 8) que na reação de controle (RC5). Apesar de quase não ocorrer deslignificação e a viscosidade ser extremamente baixa, os

rendimentos observados nas reações com a polpa M são mais alto que os demais. Sabe-se que polpas de coníferas são mais difíceis de serem branqueadas e isso é atribuído às diferenças na constituição e quantidade de lignina e polissacarídeos, além das várias ligações possíveis entre esses constituintes.

Para as polpas de folhosas branqueadas observa-se que nos exp. 5, 6 e 7, obteve-se valores de viscosidade um pouco menores que no exp. 1. Comportamento semelhante ao observado antes do branqueamento comparando-se as polpas não branqueadas A, B, C e D. É interessante notar, ainda, que as amostras de polpas branqueadas 5, 6 e 7 (provenientes do branqueamento de B, C e D, respectivamente) possuem valores de viscosidade muito semelhantes (em média $\approx 11,4$ cP), apesar da amostra C possuir, inicialmente, uma viscosidade menor que as outras duas.

Quando PW_{12} é utilizado como catalisador (Tabela 8) observou-se que os valores de kappa e rendimento são muito parecidos com os obtidos na Tabela 7.

Tabela 8: Efeito da polpa não branqueada (A, B, C, D e M) nas reações de branqueamento utilizando-se PW_{12} como catalisador.

Exp.	Kappa $\pm s$	Visc. $\pm s$ (cP)	Rend. (%) $\pm 1\%$	Sel.(%) ²
A	16,38 \pm 0,16	37,87 \pm 0,24	—	—
RC2 ¹	9,04 \pm 0,13	13,51 \pm 0,17	87,1	35
2	3,18 \pm 0,07	10,12 \pm 0,21	89,4	47
B	11,90 \pm 0,12	26,05 \pm 0,19	—	—
RC3 ¹	4,92 \pm 0,05	6,83 \pm 0,27	91,0	36
9	2,07 \pm 0,17	10,23 \pm 0,20	90,0	62
C	8,96 \pm 0,08	20,84 \pm 0,20	—	—
10	1,06 \pm 0,08	10,32 \pm 0,23	87,2	75
D	9,41 \pm 0,16	26,82 \pm 0,23	—	—
RC4 ¹	3,07 \pm 0,04	7,44 \pm 0,29	90,4	32
11	0,94 \pm 0,07	11,33 \pm 0,17	90,7	55
M	19,36 \pm 0,04	24,51 \pm 0,18	—	—
RC5 ¹	7,23 \pm 0,09	3,12 \pm 0,25	96,2	58
12	14,42 \pm 0,08	3,01 \pm 0,26	95,8	23

Condições de reação: 15 g de polpa seca, 5,0 mmolL⁻¹ de PW_{12} , 1% H₂O₂ (m/m de solução), 60°C, 4 h, 3% csc.1. Reação de controle (mesmas condições de reação, porém na ausência de PW_{12}), adição de H₂SO₄ até pH 1, 2. Seletividade = $(\Delta\text{kappa}/\Delta\text{viscosidade})\times 100$.

Entretanto, não há diferenças significativas nos valores de viscosidade das polpas de folhosas, sejam pré-branqueadas ou não. As viscosidades de B, C e D são um pouco menores que as obtidas com PMo_{12} . Também, verificou-se que o sistema não é adequado para polpa de coníferas, já que ocorreu forte degradação das fibras, indicado pelos baixos valores de viscosidade obtidos.

Os rendimentos para as polpas de folhosas são muito semelhantes, ficando em torno de 90% enquanto que para M é de aproximadamente 96%.

Na Tabela 9 são mostrados os resultados obtidos com a utilização de PMo_8V_4 como catalisador no branqueamento das polpa A, D e M.

Tabela 9: Efeito da polpa não branqueada (A, D e M) nas reações de branqueamento utilizando-se PMo_8V_4 como catalisador.

Exp.	Kappa \pm s	Visc. \pm s (cP)	Rend. (%) \pm 1%	Sel.(%) ²
A	16,38 \pm 0,16	37,87 \pm 0,24	—	—
RC2 ¹	9,04 \pm 0,13	13,51 \pm 0,17	87,1	35
3	2,83 \pm 0,04	5,61 \pm 0,19	85,6	42
D	9,41 \pm 0,16	26,82 \pm 0,23	—	—
RC4 ¹	3,07 \pm 0,04	7,44 \pm 0,29	90,4	32
13	3,04 \pm 0,17	4,17 \pm 0,34	87,1	28
M	19,36 \pm 0,04	24,51 \pm 0,18	—	—
RC5 ¹	7,23 \pm 0,09	3,12 \pm 0,25	96,2	58
14	10,46 \pm 0,15	3,10 \pm 0,33	98,4	42

Condições de reação: 15 g de polpa seca, 5,0 mmolL⁻¹ de PMo_8V_4 , 1% H_2O_2 (m/m de solução), 60°C, 4 h, 3% csc. 1. Reação de controle (mesmas condições de reação, porém na ausência de PMo_8V_4), adição de H_2SO_4 até pH 1, 2. Seletividade = $(\Delta\text{kappa}/\Delta\text{viscosidade})\times 100$.

O PMo_8V_4 não se mostrou eficiente no branqueamento das polpas. Apesar de promover uma boa deslignificação, esse catalisador produz polpas com viscosidades extremamente baixas. O vanádio, presente na estrutura do POM, induz a formação de radicais, que atacam fortemente a celulose, independente da polpa utilizada. Aqui também verificou-se que a deslignificação da polpa M não é efetiva. Isso mostra que, mesmo um catalisador que produz radicais livres, não leva à oxidação da lignina e sim ao ataque dos polissacarídeos.

Quando os sais precursores (PO_4/MoO_4) são utilizados (Tabela 10), verificou-se um comportamento semelhante ao observado com o PMo_{12} (Tabela 7). Aqui as polpas branqueadas que sofreram um pré-branqueamento (exp. 15, 16 e 17)

apresentam números kappa menores que no exp. 4 (polpa não pré-branqueada). Porém esses valores de kappa são maiores que os obtidos com PMo_{12} (Tabela 7), indicando, assim, um sistema menos eficiente. Notou-se que, para a polpa M (RC9 e 18), ocorreu um aumento significativo na seletividade da reação, se comparada aos resultados dos experimentos anteriores (Tabelas 7, 8 e 9).

Tabela 10: Efeito da polpa não branqueada (A, B, C, D e M) nas reações de branqueamento utilizando-se PO_4/MoO_4 como catalisador.

Exp.	Kappa $\pm s$	Visc. $\pm s$ (cP)	Rend. (%) $\pm 1\%$	Sel.(%) ²
A	16,38 \pm 0,16	37,87 \pm 0,27	---	---
RC1 ¹	12,52 \pm 0,06	21,02 \pm 0,22	91,7	23
4	7,53 \pm 0,19	17,14 \pm 0,17	87,8	43
B	11,90 \pm 0,12	26,05 \pm 0,19	---	---
RC6 ¹	8,75 \pm 0,06	21,31 \pm 0,24	91,0	66
15	4,61 \pm 0,07	11,54 \pm 0,28	88,2	50
C	8,96 \pm 0,08	20,84 \pm 0,20	---	---
RC7 ¹	7,66 \pm 0,20	12,24 \pm 0,16	90,2	15
16	4,64 \pm 0,11	9,38 \pm 0,24	90,6	39
D	9,41 \pm 0,16	26,82 \pm 0,23	---	---
RC8 ¹	7,42 \pm 0,16	14,19 \pm 0,17	90,4	16
17	3,83 \pm 0,08	11,30 \pm 0,20	91,4	36
M	19,36 \pm 0,04	24,51 \pm 0,18	---	---
RC9 ¹	13,38 \pm 0,12	19,23 \pm 0,21	95,2	113
18	8,51 \pm 0,09	8,24 \pm 0,23	96,6	67

Condições de reação: 15 g de polpa seca, 5,0 mmolL⁻¹ de PO_4/MoO_4 (mistura dos sais precursores), 1% H_2O_2 (m/m de solução), 60°C, 4 h, 3% csc. 1. Reações de controle (mesmas condições de reação, porém na ausência de PO_4/MoO_4 . Aqui o pH das reações de controle é igual a 7. 2. Seletividade = $(\Delta\text{kappa}/\Delta\text{viscosidade})\times 100$.

O pH das reações, onde foram utilizados com catalisador os sais precursores (PO_4/MoO_4), não foi ajustado para 1 (pH das outras reações com PMo_{12} , PW_{12} e PMo_8V_4). O POM formado nesse caso é o $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e não o ácido. Observando as Tabelas 7, 8, 9 e 10 notou-se que os melhores resultados obtidos para a polpa M foram aqueles onde o pH do meio é mais alto (RC9 e exp. 18). Isso indica que o pH do meio tem uma influência muito maior no branqueamento da polpa de coníferas M que no branqueamento das polpas de folhosas A, B, C e D. Porém, mesmo com a utilização de PO_4/MoO_4 , observou-se que há uma forte diminuição da viscosidade para a polpa M (exp. 18), mostrando que o sistema

catalítico não é adequado para esse tipo de polpa. Sabe-se que sais de Mo também formam peroxo-complexos quando na presença de peróxido de hidrogênio. O tipo de complexo formado dependerá do pH, da concentração do sal e da concentração de peróxido. Experimento realizado com a polpa **M** e somente o sal $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na presença de H_2O_2 em pH 8 (kappa 11,4 e viscosidade 9,1 cP), apresentou uma seletividade menor que a obtida com a mistura PO_4/MoO_4 . Isso indica que os agentes ativos na oxidação são diferentes nos dois casos.

Otimização do Sistema

Foram realizados estudos de otimização das condições reacionais variando-se a temperatura e o tempo de reação utilizando-se PW_{12} ou PMo_{12} como catalisador. Nas Figuras 23 e 24 e Tabelas 11 e 12, são mostrados os resultados obtidos.

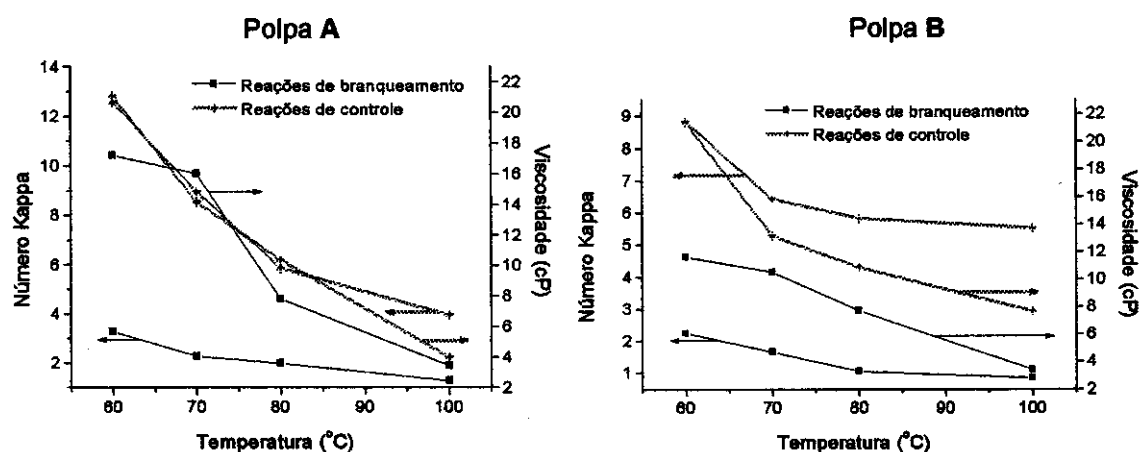


Figura 23: Influência da temperatura de reação nos valores de kappa e viscosidade das polpas nas reações de branqueamento e de controle. Polpas A e B, $5,0 \text{ mmolL}^{-1}$ de PMo_{12} , 1% H_2O_2 (m/m de solução), 4 h, 3% csc.

Nos experimentos de branqueamento com POM observou-se que, embora o comportamento das polpas **A** e **B**, frente ao aumento da temperatura, seja semelhante, a seletividade para a polpa pré-branqueada (**B**) foi, na maioria das vezes, um pouco maior que para a polpa **A** (Tabela 11). Observou-se uma queda mais acentuada na seletividade em temperaturas acima de 70°C devido à queda significativa na viscosidade das polpas. Abaixo de 70°C a deslignificação foi

menos efetiva. Para as reações de controle (RCs) o comportamento das duas polpas foi bastante distinto. Para a polpa A a seletividade aumenta com o aumento da temperatura até 80°C e, para a polpa B, ocorre o contrário. Após 80°C a seletividade permanece praticamente constante nos dois casos.

Tabela 11: Influência da temperatura nas características da polpa branqueada.

Exp.	Temp. (°C)	Kappa ± s	Visc. ± s (cP)	Sel.(%) ¹
A	—	16,38±0,16	37,87±0,24	—
1	60	3,17±0,12	17,10±0,14	63
RC1	60	12,52±0,06	21,02±0,22	23
19	70	2,21±0,08	15,94±0,17	65
RC10	70	8,89±0,10	14,09±0,11	32
20	80	1,87±0,07	7,73±0,26	48
RC11	80	5,80±0,07	10,34±0,19	38
21	100	1,16±0,06	3,32±0,23	44
RC12	100	3,93±0,04	3,87±0,20	37
B	—	11,90±0,12	26,05±0,19	—
5	60	2,16±0,10	11,48±0,22	67
RC6	60	8,75±0,06	21,31±0,24	66
22	70	1,64±0,09	10,36±0,18	66
RC13	70	6,42±0,11	13,06±0,17	43
23	80	1,03±0,07	7,56±0,22	59
RC14	80	5,83±0,14	10,84±0,20	40
24	100	0,98±0,11	3,24±0,26	48
RC15	100	5,47±0,04	7,62±0,27	35

Condições de reação: 15 g de polpa A ou B secas, 5,0 mmolL⁻¹ de PMo₁₂, 1% H₂O₂ (m/m de solução), 4h, 3% csc 1. Seletividade = (Δ kappa/ Δ viscosidade)x100.

Observando a Tabela 12 e Figura 24 nota-se que o tempo de reação influencia a seletividade para as duas polpas de modo muito distinto. Para a polpa B ocorreu um aumento da seletividade com o aumento do tempo de reação, tanto para reações catalisadas quanto para as reações de controle (RC). Já para a polpa A observou-se a diminuição da seletividade do sistema tanto nos experimentos de branqueamento com POM como nas reações de controle (RC). Para A a lignina residual (após o branqueamento com POM) fica em torno de três unidades de kappa, que é atingido após 2 h de reação. Decorrido esse período observa-se apenas a degradação das fibras. O efeito sobre a polpa pré-branqueada B é

bastante diferente. Após 2 h ainda não foi atingido o valor mínimo de kappa, que é observado apenas após 4 h. De um modo geral, os melhores resultados foram obtidos utilizando uma temperatura de 70°C para as duas polpas e um tempo de reação de 4 h para B e 2 h para A.

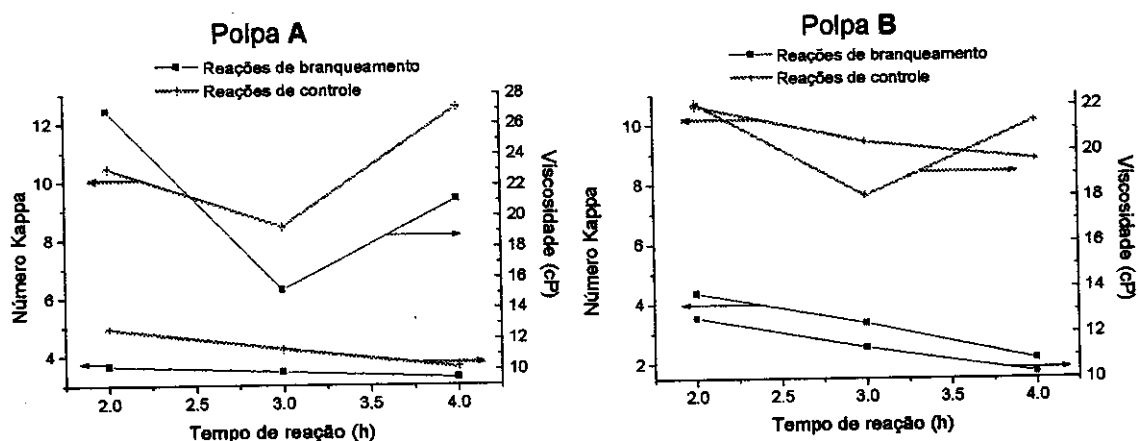


Figura 24: Influência do tempo de reação nos valores de kappa e viscosidade das polpas branqueadas e de controle. Polpas A e B, 5,0 mmolL⁻¹ de PW₁₂, 1% H₂O₂ (m/m de solução), 60°C, 3% csc.

Tabela 12: Influência do tempo de reação nas características da polpa branqueada.

Exp.	Tempo (h)	Kappa ± s	Visc. ± s (cP)	Sel.(%) ¹
A	—	16,38±0,16	37,87±0,24	—
25	2	3,63±0,04	12,64±0,21	51
RC16	2	10,43±0,09	26,75±0,20	54
26	3	3,35±0,12	11,28±0,23	49
RC17	3	8,40±0,11	15,09±0,22	35
2	4	3,18±0,07	10,12±0,21	47
RC1	4	12,52±0,06	21,02±0,22	23
B	—	11,90±0,12	26,05±0,19	—
27	2	4,30±0,11	12,64±0,17	57
RC18	2	10,56±0,07	22,14±0,23	33
28	3	3,32±0,09	11,26±0,20	59
RC19	3	9,43±0,04	18,02±0,21	31
9	4	2,07±0,17	10,23±0,20	62
RC6	4	8,75±0,06	21,31±0,24	66

Condições de reação: 15 g de polp A ou B, 5,0 mmolL⁻¹ de PW₁₂, 1% H₂O₂ (m/m de solução), 60°C, 3% csc. 1. Seletividade = (Δkappa/ Δviscosidade)x100.

Foi feita análise de UV-vis para confirmar a diminuição da quantidade de lignina residual na polpa após o processo de branqueamento com POM/H₂O₂ (Figura 25). Foram utilizadas 3 diferentes amostras de polpas de folhosas (A, B e C), branqueadas sob as mesmas condições de reação. O espectro obtido para as 3 polpas foi subtraído do espectro da celulose. As bandas observadas são atribuídas às estruturas conjugadas associadas à lignina residual. Quanto menor a quantidade de lignina residual na polpa, menor a área sob a curva. Esta afirmação é confirmada pelos valores de kappa para as diferentes polpas.

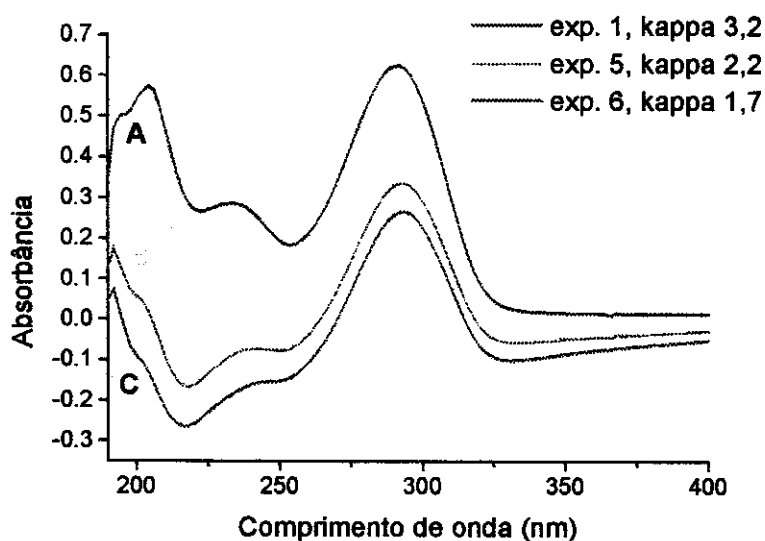


Figura 25: Espectros de UV-vis das polpas A, B e C branqueadas utilizando-se 5,0 mmol.L⁻¹ de PMo₁₂, 1% H₂O₂ (m/m de solução), 60°C, 4 h, 3% csc.

Influência da Quantidade de Catalisador

Utilizando-se a polpa B e o POM mais eficiente (PMo₁₂) nas condições otimizadas (70°C, 4 h de reação), foi feito um estudo do efeito da quantidade de catalisador sobre a seletividade do sistema de branqueamento (Figura 26 e Tabela 13). Verificou-se anteriormente que o pH do meio tem um efeito significativo nas reações de branqueamento. Além disso, sabe-se que, em meio muito ácido ou muito básico, ocorre hidrólise dos polissacarídeos, diminuindo a viscosidade da polpa. Nessa etapa do trabalho o objetivo foi verificar a ação do POM/H₂O₂, em solução, nos processos de branqueamento, sem nenhuma alteração prévia do

meio reacional. Isso porque o ajuste do pH acarretaria um sistema bastante dispendioso de tamponamento do meio reacional e posterior separação e recuperação dos sais e ácidos empregados. Pretendeu-se desta forma verificar a verdadeira influência do sistema sobre as propriedades da polpa branqueada.

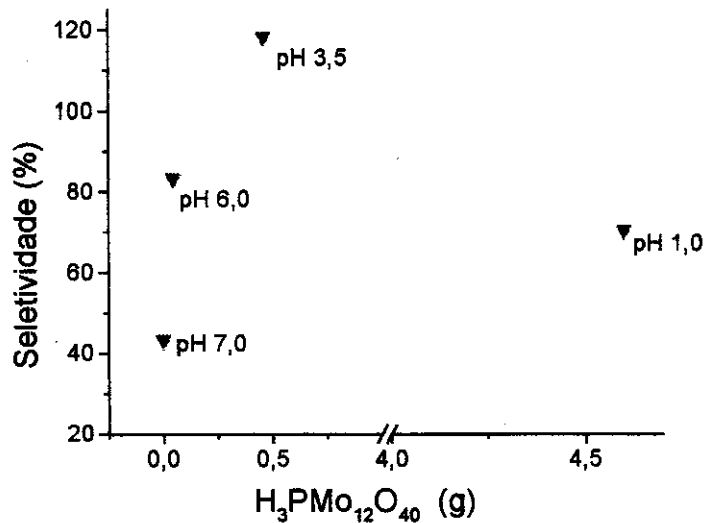


Figura 26: Influência da quantidade de catalisador nos valores de seletividade. Polpa B, PMo₁₂, 1% H₂O₂ (m/m de solução), 70°C, 4 h, 3% csc.

Tabela 13: Influência da quantidade de catalisador (PMo₁₂) nas reações de branqueamento.

Exp.	Cat. (mmolL ⁻¹)	pH	Kappa ± s	Visc. ± s (cP)	Sel. ¹ (%)	H ₂ O ₂ cons. (%/mmol) ²	Rend. (%) ± 1%
B	---	---	11,90±0,12	26,05±0,19	---	---	---
22	5,0	1,0	1,64±0,09	10,36±0,18	66	14/20,6	91,3
29	0,5	3,5	2,03±0,05	17,58±0,21	118	8,3/12,2	96,2
30	0,05	6,0	2,79±0,11	15,02±0,22	83	8,9/13,1	96,2
RC13	0	7,0	6,42±0,11	13,06±0,17	43	10/14,7	96,6

Condições de reação: 15 g de polpa B seca, 1% H₂O₂ (m/m de solução), 70°C, 4 h, 3% csc. 1. Seletividade = (Δkappa/Δviscosidade)×100, 2. % de peróxido de hidrogênio consumido/número de mmoles de peróxido de hidrogênio consumidos.

Nota-se que, inicialmente, com a diminuição da quantidade de catalisador de 5,0 para 0,5 mmolL⁻¹, ocorre um aumento significativo no valor da seletividade, que volta a cair novamente com a subsequente diminuição da quantidade de

catalisador de 0,5 para 0,05 mmolL⁻¹ e, posteriormente, com a ausência do catalisador.

RC13 foi realizado em pH 7 e, mesmo assim, a viscosidade obtida é menor que em 29 e 30 (onde o catalisador é utilizado e o pH do meio é mais baixo). Isso indica que o POM promove a oxidação seletiva da lignina, além de atuar como um protetor das fibras. Um dos fatores que leva à baixa viscosidade observada no experimento 22 é o baixo pH do meio devido à grande quantidade de catalisador utilizada. O pH muito baixo induz a hidrólise da celulose diminuindo, assim, a viscosidade.

Os melhores resultados foram obtidos com a utilização de catalisador na concentrações de 0,5 e 0,05 mmolL⁻¹. Além de promover um ataque seletivo sobre a lignina, o sistema P_{Mo}₁₂/H₂O₂ consome uma quantidade menor de H₂O₂ nessas concentrações.

Influência da Quantidade de Peróxido de Hidrogênio

A próxima etapa foi verificar a influência da quantidade de peróxido de hidrogênio (0, 0,1 ou 1% m/m de solução) nos valores de kappa, viscosidade e rendimento em polpa, utilizando-se 0, 0,05 e 0,5 mmolL⁻¹ de P_{Mo}₁₂ no branqueamento da polpa **B** (Figura 27 e Tabela 14).

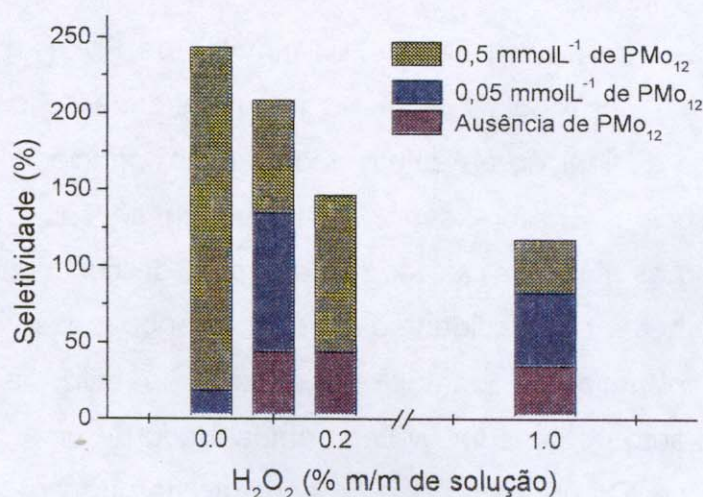


Figura 27: Influência da quantidade de peróxido de hidrogênio e P_{Mo}₁₂ nos valores de seletividade. Polpa **B**, P_{Mo}₁₂, 70°C, 4 h, 3% csc.

Na ausência de PMo_{12} (RC13, RC20 e RC21) o aumento da quantidade de H_2O_2 de 0,1 para 1 % quase não altera a seletividade da reação. O que ocorre é uma maior degradação das fibras pelo H_2O_2 (cujo consumo é maior em RC13) e uma pequena diminuição nos valores de kappa. Em pH 7, no qual ocorrem as reações, o peróxido, sozinho, não é capaz de deslignificar efetivamente a polpa, embora promova a degradação da celulose.

Tabela 14: Influência da quantidade de peróxido de hidrogênio nas reações de branqueamento utilizando-se PMo_{12} como catalisador.

Exp.	Cat. (mmolL ⁻¹)	H ₂ O ₂ (%)	Kappa ± s	Visc. ± s (cP)	Sel. ¹ (%)	H ₂ O ₂ ² cons. (%/mmol)	Rend. (%) ± 1%
B	---	---	11,90±0,12	26,05±0,19	---	---	---
RC20	0	0,1	8,11±0,10	17,36±0,15	44	26/3,8	95,7
RC21	0	0,2	7,87±0,03	16,96±0,18	44	19/5,6	95,7
RC13	0	1	6,42±0,11	13,06±0,17	43	10/14,7	96,6
31	0,05	0	10,83±0,13	22,27±0,20	30	---	97,0
32	0,05	0,1	2,88±0,05	19,42±0,15	135	32/4,7	96,8
30	0,05	1	2,79±0,11	15,02±0,22	83	8,9/13,1	96,2
33	0,5	0	8,04±0,08	24,41±0,18	244	---	95,5
34	0,5	0,1	2,06±0,07	20,55±0,23	181	37/5,4	95,4
35	0,5	0,2	2,32±0,10	18,43±0,16	126	22/6,4	96,4
29	0,5	1	2,03±0,05	17,58±0,21	118	8,3/12,2	96,2

Condições de reação: 15 g de polpa B seca, 70°C, 4 h, 3% csc. 1. Seletividade = $(\Delta\text{kappa}/\Delta\text{viscosidade})\times 100$. 2. Consumo de H_2O_2 : % de peróxido de hidrogênio consumido/número de mmoles de peróxido de hidrogênio consumidos.

Quando utilizamos uma concentração de 0,05 mmolL⁻¹ de PMo_{12} a seletividade é maior na presença de peróxido. O aumento na quantidade de peróxido, nesse caso, promoveu uma diminuição na seletividade devido, principalmente, a queda na viscosidade da polpa. É interessante notar que na ausência de peróxido o PMo_{12} não degradou as fibras, já que com o aumento da concentração de POM verificou-se uma melhora na viscosidade das polpas branqueadas.

Nota-se que, quanto maior a quantidade de peróxido utilizada maior é seu consumo. Esse aumento no consumo vem acompanhado de uma diminuição nos valores de viscosidade. De um modo geral o aumento da quantidade de peróxido de 0,1 (ou 0,2) para 1% não causou uma alteração significativa nos valores de kappa, embora promovesse a queda da viscosidade. O consumo de peróxido na

presença ou ausência de PMo_{12} é bastante semelhante (Figura 28), entretanto as viscosidades são maiores nas reações catalisadas.

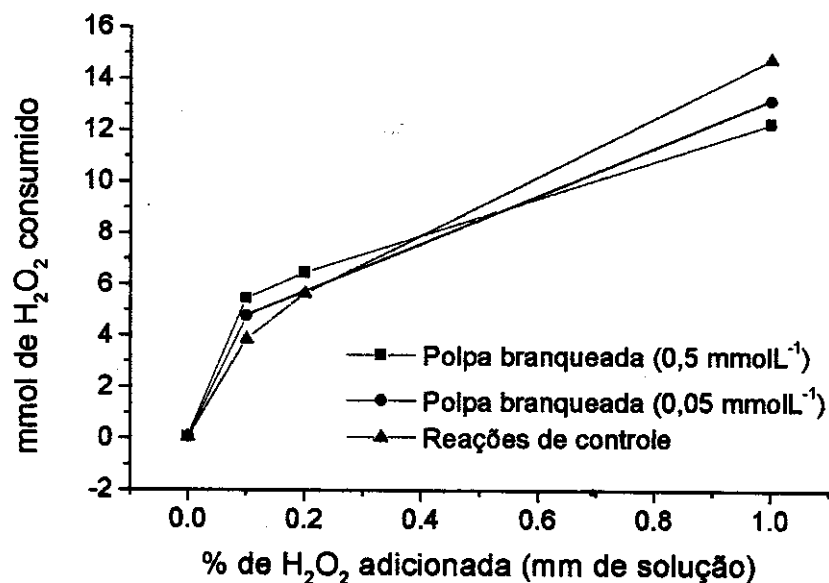


Figura 28: Consumo de H_2O_2 (mmol) em função da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada. Polpa B, 0, 0,05 ou $0,5 \text{ mmolL}^{-1}$ de PMo_{12} , 70°C , 4 h, 3% csc.

O rendimento em polpa é praticamente o mesmo em todas as reações.

Medidas de Alvura

Foram realizados testes de alvuras para algumas polpas (Tabela 15).

Tabela 15: Resultados do branqueamento da polpa B com PMo_{12} .

Reação	Kappa $\pm s$	Visc. $\pm s$ (cP)	Alvura (%) $\pm 1\%$
B	$11,90 \pm 0,12$	$26,05 \pm 0,19$	57
RC20	$8,11 \pm 0,10$	$17,36 \pm 0,15$	61
33 ¹	$8,04 \pm 0,08$	$24,41 \pm 0,18$	69
34	$2,06 \pm 0,07$	$20,55 \pm 0,23$	80

Condições de reação: 15 g de polpa seca, $0,5 \text{ mmolL}^{-1}$ de PMo_{12} , 0,1% H_2O_2 (m/m de solução), 70°C , 4 h, 3% csc. 1. reação na ausência H_2O_2 .

RC20 e 33 possuem praticamente o mesmo número kappa (o que seria uma indicação de que possuem a mesma quantidade de lignina na polpa), entretanto foram obtidos valores de alvura bastante diferentes nos dois casos. Na ausência

de POM a alvura é menor. Na presença de POM o grau de degradação das fibras é menor e a alvura é maior.

Observou-se que, somente com duas etapas (pré-branqueamento com O_2 e reação com POM/ H_2O_2) obtém-se uma alvura de 80%, sendo esse valor apenas 10 pontos percentuais abaixo do valor aceitável para alvura de uma polpa industrial. Esse valor pode ser melhorado com novas etapas de branqueamento como, por exemplo, uma extração alcalina.

Seqüência de Branqueamento Q - POM/ H_2O_2 ($MgSO_4$) - E

Sabe-se que o H_2O_2 é muito sensível a metais de transição, já que certos metais catalisam reações de decomposição do peróxido. Essa decomposição se processa, parcialmente, via geração de radicais HO^\bullet . A formação destas espécies radiculares promove a degradação da celulose. ^[64] Sabe-se que a madeira e consequentemente a polpa celulósica, contém metais de transição em sua composição, decorrentes do próprio processo de formação das plantas. Outra fonte de metais de transição seria a água de lavagem no processo de polpação. Esses metais consomem o peróxido e formam radicais, promovendo a quebra da cadeia polimérica da celulose. Na tentativa de diminuir o grau de degradação da celulose tratou-se a polpa, antes do processo de branqueamento, com uma solução de quelante (EDTA), para que os metais presentes fossem complexados e retirados do meio. Além disso, utilizou-se $MgSO_4$ como aditivo para uma maior proteção dos carboidratos. Nos próximos experimentos, além da quelação e da adição de Mg^{2+} , a polpa passou por um processo de extração alcalina após o branqueamento, para a retirada dos fragmentos de lignina que ainda permaneceram na polpa, mesmo após várias lavagens. A Tabela 16 e a Figura 29 mostram os resultados obtidos para polpas tratadas ou não com $MgSO_4$, EDTA e álcali.

Tabela 16: Influência da quelação, adição de $MgSO_4$ e extração alcalina nas características das polpas branqueadas utilizando-se PMo_{12} como catalisador.

Exp.	Kappa $\pm s$	Visc. $\pm s$ (cP)	Rend. (%) $\pm 1\%$	Sel. (%) ²
B	11,90 \pm 0,12	26,05 \pm 0,19	---	---
RC20	8,11 \pm 0,10	17,36 \pm 0,15	95,7	44
RC22 ¹	8,63 \pm 0,07	18,87 \pm 0,23	95,7	46
32	2,88 \pm 0,05	19,42 \pm 0,15	96,8	135
36 ¹	2,37 \pm 0,07	21,02 \pm 0,20	96,6	190
D	9,41 \pm 0,16	20,82 \pm 0,23	---	---
37	2,10 \pm 0,06	16,08 \pm 0,16	97,4	68
38 ¹	1,92 \pm 0,07	19,46 \pm 0,22	96,9	103
M	19,36 \pm 0,04	24,51 \pm 0,18	---	---
39	7,14 \pm 0,05	12,93 \pm 0,14	98,0	106
40 ¹	5,16 \pm 0,03	19,17 \pm 0,20	97,7	268

Condições de reação: 15 g de polpa seca, 0,05 mmolL⁻¹ de PMo_{12} , 0,1% H_2O_2 (m/m de solução), 70°C, 4 h, 3% csc. 1. Tratamento prévio da polpa bruta com 0,5% (m/m de polpa seca) EDTA, adição de 0,1% (m/m de polpa seca) de $MgSO_4$ no meio reacional e extração alcalina (1,5% NaOH aquoso) após a reação de branqueamento, 2. Seletividade = $(\Delta\text{kappa}/\Delta\text{viscosidade})\times 100$.

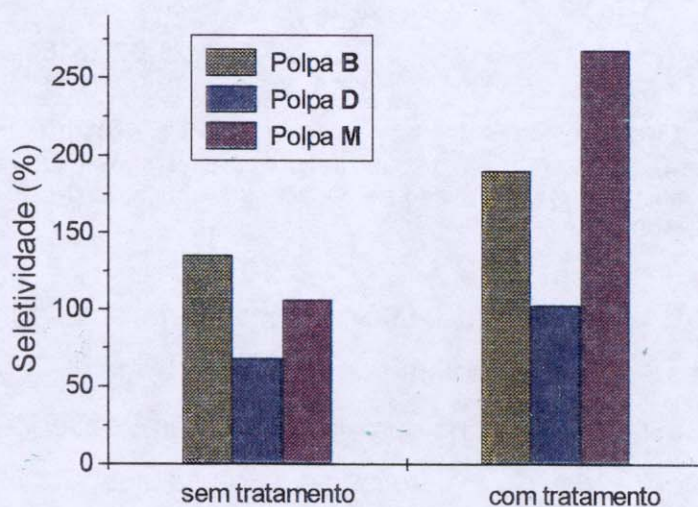


Figura 29: Influência da quelação, adição de $MgSO_4$ e extração alcalina (tratamento) nos valores de seletividade. Polpas B, D e M, 0,05 mmolL⁻¹ de PMo_{12} , 0,1% H_2O_2 (m/m de solução), 70°C, 4 h, 3% csc.

Observou-se, em todos os casos, um aumento na seletividade da reação para polpas tratadas, mostrando que o tratamento é eficiente. É interessante notar que a polpa M sofre uma maior influência do tratamento aplicado, indicada pelo

aumento acentuado na seletividade. Para a polpa de coníferas M, este foi o melhor resultado obtido até o momento.

Influência do pH

Utilizando os sais precursores PO_4/MoO_4 e PMo_{12} , foram realizados novos experimentos variando-se o pH do meio, na tentativa de melhorar o desempenho do sistema catalítico (Tabela 17 e Figura 30).

Tabela 17: Influência do pH do meio nas características das polpas branqueadas utilizando-se PMo_{12} ou PO_4/MoO_4 como catalisador.

Exp.	POM (mmolL^{-1})	pH	Kappa \pm s	Visc. \pm s (cP)	Sel. (%) ³
B	0	---	11,90 \pm 0,12	26,05 \pm 0,19	---
RC22	0	7	8,63 \pm 0,07	18,87 \pm 0,23	46
41	PO_4/MoO_4 (0,05)	8	7,56 \pm 0,04	18,22 \pm 0,24	54
42	PO_4/MoO_4 (0,05)	5 ¹	7,02 \pm 0,08	17,13 \pm 0,22	55
43	PO_4/MoO_4 (0,05)	3 ¹	5,67 \pm 0,11	16,61 \pm 0,22	66
44	PO_4/MoO_4 (0,05)	1 ¹	4,10 \pm 0,03	13,86 \pm 0,19	64
45	PMo_{12} (0,5)	7 ²	4,47 \pm 0,09	21,40 \pm 0,17	160
46	PMo_{12} (0,5)	5 ²	2,62 \pm 0,06	20,64 \pm 0,14	172
47	PMo_{12} (0,5)	3	1,79 \pm 0,05	21,06 \pm 0,18	206
48	PMo_{12} (0,5)	1 ¹	1,32 \pm 0,10	13,82 \pm 0,21	87

Condições de reação: 15 g de polpa B quelada e seca, 0,1% H_2O_2 (m/m de solução), 0,1% MgSO_4 (m/m polpa seca), 70°C, 4 h, 3% csc. Extração alcalina após o branqueamento. 1. Adição de H_2SO_4 para ajuste do pH, 2. Adição de NaOH para ajuste do pH, 3. Seletividade = $(\Delta\text{kappa}/\Delta\text{viscosidade}) \times 100$.

Observa-se que o pH do meio tem influência nos valores de número kappa e viscosidade da polpa, conseqüentemente, na seletividade do sistema. A diminuição do pH causa queda no número kappa, porém, observa-se também a diminuição da viscosidade, devido à hidrólise ácida da celulose.

Os valores de rendimento ficaram em torno de 95%. Observou-se que os dois sistemas (PMo_{12} ou PO_4/MoO_4 na presença de H_2O_2) se comportam de maneira semelhante, mesmo com o uso de diferentes concentrações de catalisador. O melhor resultado foi obtido utilizando-se pH 3 tanto para o PMo_{12} quanto para a mistura de sais.

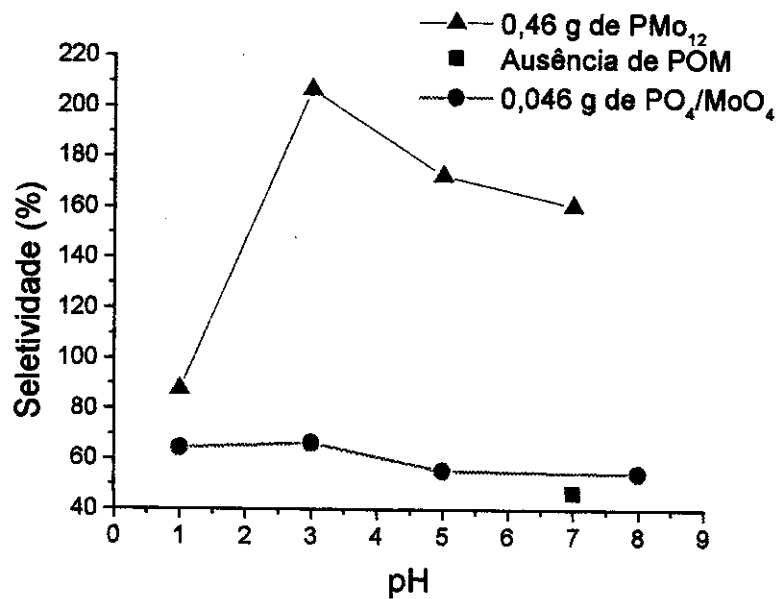


Figura 30: Influência do pH do meio nos valores de seletividade. Polpa B, 0,1 % H_2O_2 (m/m de solução), 0,1% $MgSO_4$ (m/m de polpa seca), 70°C, 4 h, 3% csc. Extração alcalina após o branqueamento.

Utilizando PO_4/MoO_4 como Catalisador em pH 3

Verificou-se que em pH 3, a utilização dos sais precursores (PO_4/MoO_4) como catalisador, foi mais eficiente. Utilizando-se as polpas D e M foram realizados alguns experimentos na presença e ausência de peróxido. Os resultados são mostrados na Tabela 18. Para a polpa D o uso do sistema $PO_4/MoO_4/H_2O_2$ promoveu alguma deslignificação, embora menor que as obtidas anteriormente, quando $P Mo_{12}$ ou $P W_{12}$ foram utilizados. Apesar da deslignificação não Ter sido efetiva a viscosidade obtida foi boa. É interessante notar que, na ausência de peróxido (exp. 49 e 51), não ocorre deslignificação e a viscosidade quase não se altera, porém, na ausência de POM (RC23 e RC24) verificou-se alguma deslignificação seguida por uma queda significativa na viscosidade.

Tabela 18: Resultados do branqueamento da polpa D e M utilizando-se PO_4/MoO_4 como catalisador.

Exp.	H_2O_2 (%)	Kappa $\pm s$	Visc. $\pm s$ (cP)	Rend. (%) $\pm 1\%$
D	---	9,41 \pm 0,16	26,82 \pm 0,23	---
RC23	0,1	8,25 \pm 0,11	7,82 \pm 0,28	96,4
49	0	9,42 \pm 0,03	22,26 \pm 0,18	96,9
50	0,1	5,93 \pm 0,08	16,83 \pm 0,16	96,9
M	---	19,36 \pm 0,04	24,51 \pm 0,18	---
RC24	0,1	9,45 \pm 0,10	7,14 \pm 0,16	96,2
51	0	19,22 \pm 0,11	24,27 \pm 0,17	98,3
52	0,1	13,37 \pm 0,07	20,61 \pm 0,20	98,0

Condições de reação: 15 g de polpa quelada e seca (D ou M), 0,05 mmolL⁻¹ de PO_4/MoO_4 , 0,1% MgSO_4 (m/m polpa seca), 70°C, 4 h, pH 3, 3% de csc. Extração alcalina após o branqueamento.

Na ausência de peróxido ou de POM, a polpa M tem o mesmo comportamento observado para a polpa D. Quando o catalisador foi utilizado na presença de peróxido, observou-se queda tanto no kappa como na viscosidade para ambas as polpas.

Influência do Número de Vanádios na Estrutura do POM

Estudou-se a influência do número de vanádios presentes nas estruturas de diferentes catalisadores nas reações de branqueamento da polpa D (Tabela 19 e Figura 31).

Tabela 19: Influência do número de átomos de vanádio no catalisador (POM) no branqueamento da polpa D.

Exp.	Catalisador	Kappa $\pm s$	Visc. $\pm s$ (cP)	Sel. (%) ¹
D	---	9,41 \pm 0,16	26,82 \pm 0,23	---
RC23	0	8,25 \pm 0,11	7,82 \pm 0,28	5,7
53	V_2O_5	2,83 \pm 0,06	11,35 \pm 0,26	43
38	PMo_{12}	1,92 \pm 0,07	19,46 \pm 0,22	103
54	PMo_9V_3	2,77 \pm 0,09	19,21 \pm 0,25	87
55	PMo_8V_4	3,02 \pm 0,10	19,43 \pm 0,20	86
56	PMo_6V_6	1,76 \pm 0,12	17,64 \pm 0,21	83

Condições de reação: 15 g de polpa seca, 0,05 mmolL⁻¹ de POM, 0,1% de H_2O_2 (m/m de solução), 0,1 % MgSO_4 (m/m polpa seca), 70°C, 4 h, pH 3, 3% csc. Extração alcalina após o branqueamento. 1. Seletividade = $(\Delta\text{kappa}/\Delta\text{viscosidade})\times 100$.

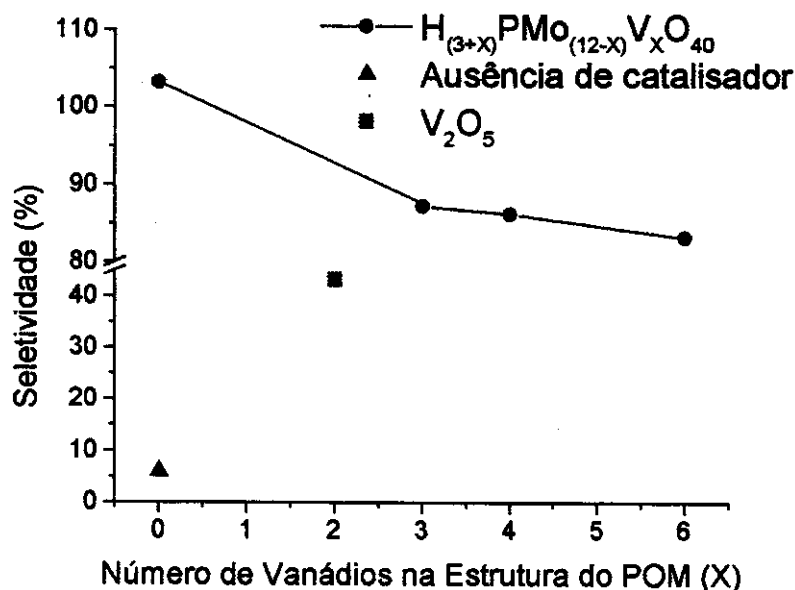


Figura 31: Influência do número de vanádios na estrutura do POM nos valores de seletividade. Polpa D, $0,05 \text{ mmolL}^{-1}$ de POM, 0,1% de H_2O_2 (m/m de solução), 0,1% $MgSO_4$ (m/m de polpa seca), 70°C , 4 h, pH 3, 3% csc. Extração alcalina após o branqueamento

O V_2O_5 mostrou menor eficiência que os POMs no branqueamento da polpa. Aumentando-se o número de átomos de vanádio de 0 para 3 átomos/POM observou-se uma queda na seletividade. Posteriormente, com o aumento do número de vanádios de 3 para 6 átomos/POM verificou-se apenas pequenas mudanças nos valores de kappa, viscosidade e, conseqüentemente, seletividade. A maior seletividade foi observada para o PMo_{12} , que não contém vanádio na sua estrutura.

O uso de uma menor quantidade de POM e peróxido de hidrogênio, o tratamento feito antes e após o branqueamento (quelação, adição de $MgSO_4$, extração alcalina) e um pH de reação um pouco maior que no caso anterior, contribuíram no aumento da eficiência dos catalisadores que contêm vanádio.

A Tabela 20 mostra a influência do catalisador no branqueamento da polpa de coníferas M.

Tabela 20: Resultados do branqueamento da polpa M com diferentes catalisadores.

Exp.	Catalisador	Kappa \pm s	Visc. \pm s (cP)	H ₂ O ₂ ¹ cons. (%/mmol)	Sel. (%) ²
M	---	19,36 \pm 0,04	24,51 \pm 0,18	---	---
RC25	0	9,53 \pm 0,03	7,12 \pm 0,23	16/4,7	57
57	PMo ₁₂	10,21 \pm 0,08	13,09 \pm 0,20	46/13,5	81
58	PMo ₈ V ₄	10,47 \pm 0,14	4,63 \pm 0,24	89/26,0	45

Condições de reação: 15 g de polpa seca, 0,5 mmolL⁻¹ de catalisador, 0,2% de H₂O₂ (m/m de solução), 70°C, 4 h, pH 3, 3% csc. 1. Consumo de H₂O₂: % de peróxido de hidrogênio consumido/número de mmoles de H₂O₂ consumidos, 2. Seletividade = (Δ kappa/ Δ viscosidade)x100.

Comparando-se as reações 57 e 58 não observou-se mudança significativa no kappa, porém, a viscosidade da polpa branqueada na presença de V⁵⁺ foi extremamente baixa e o consumo de peróxido neste caso foi quase o dobro do observado em 57. A presença de V⁵⁺ promoveu a decomposição do peróxido, formando radicais, que atacaram as fibras, diminuindo, assim, os valores de viscosidade.

Aproveitamento do Licor de Reação

Foram realizados alguns experimentos reutilizando-se o licor de reação em várias seqüências de branqueamento (Tabela 21). Tomou-se o licor da primeira reação (experimento 47, licor 1) e determinou-se a quantidade de H₂O₂ consumido. A esse licor 1 adicionaram-se a polpa não branqueada e H₂O₂ até completar 0,1% m/m de solução e realizou-se outra reação (experimento 59) obtendo-se o licor 2. O próximo experimento foi realizado com o licor 2 resultante desta segunda reação e assim por diante. Para a polpa B notou-se que a seletividade do sistema cai e o consumo de peróxido aumenta após a primeira reação. Entretanto, nas reações seguintes a seletividade e o consumo de peróxido oscilaram ligeiramente, ficando em torno de 170 e 72%, respectivamente (Figura 32).

Tabela 21: Resultados do branqueamento fazendo-se a reutilização do licor de reação.

Exp.	Licor	Kappa \pm s	Visc. \pm s (cP)	H ₂ O ₂ cons. (%/mmol) ²	Sel. (%) ³
B	---	11,90 \pm 0,12	26,05 \pm 0,19	---	---
RC26	---	8,31 \pm 0,05	8,17 \pm 0,24	26/3,8	20
47	1 (solução mãe)	1,79 \pm 0,05	21,06 \pm 0,18	38/5,6	206
59	1 + H ₂ O ₂ = 2	1,43 \pm 0,07	19,83 \pm 0,20	74/10,9	169
60	2 + H ₂ O ₂ = 3	1,68 \pm 0,09	20,04 \pm 0,17	77/11,3	170
61	3 + H ₂ O ₂ = 4	1,30 \pm 0,06	19,76 \pm 0,21	69/10,1	171
62	4 + H ₂ O ₂ = 5	1,72 \pm 0,08	19,58 \pm 0,23	73/10,7	159
63	5 + H ₂ O ₂ = 6	1,36 \pm 0,08	19,89 \pm 0,19	66/9,7	175
64	1 (sem adição de H ₂ O ₂)	2,21 \pm 0,11	21,10 \pm 0,23	100/14,7	197
65	1 rec. + H ₂ O ₂ = 7	2,63 \pm 0,13	19,41 \pm 0,22	100/14,7	141
66	7 rec. + H ₂ O ₂ = 8	2,66 \pm 0,05	18,86 \pm 0,20	100/14,7	129
67	8 rec. + H ₂ O ₂ = 9	4,90 \pm 0,06	19,55 \pm 0,17	100/14,7	127
D	---	9,41 \pm 0,16	26,82 \pm 0,23	---	---
RC23	---	8,25 \pm 0,11	7,82 \pm 0,28	25/3,7	5,7
68	1 (solução mãe)	1,33 \pm 0,07	19,76 \pm 0,14	36/5,2	116
69	1 + H ₂ O ₂ = 2	1,10 \pm 0,09	18,70 \pm 0,20	43/6,3	102
70	2 + H ₂ O ₂ = 3	1,75 \pm 0,08	19,28 \pm 0,21	43/6,3	101
71	3 + H ₂ O ₂ = 4	1,68 \pm 0,12	18,92 \pm 0,23	44/6,5	97
72	1 rec. + H ₂ O ₂ + ... ⁴	2,53 \pm 0,09	11,57 \pm 0,22	100/14,7	45

Condições de reação: 15 g de polpa (B ou D) quelada e seca, 0,5 mmolL⁻¹ de PMo₁₂, 0,1% MgSO₄ (m/m polpa seca), 0,1% H₂O₂ (m/m de solução), 70°C, 4 h, pH 3, 3% de csc. Extração alcalina após o branqueamento., 1. Rec. = recuperado, 2. % de H₂O₂ consumido/número de mmoles de H₂O₂ consumidos, 3. Seletividade = (Δ kappa/ Δ viscosidade) x100, 4. Adição de peróxido a cada 30 min de reação (total de 0,8% de H₂O₂ adicionado).

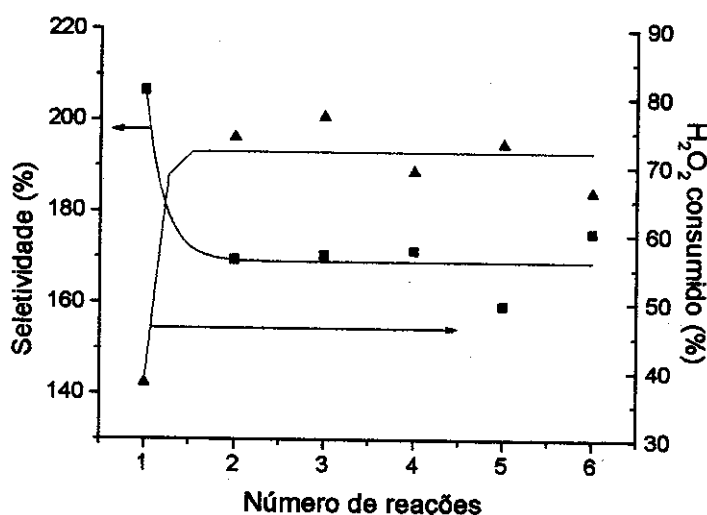


Figura 32: Seletividade e % de H₂O₂ consumido em cada reação de branqueamento fazendo-se a reutilização do licor de reação (sem tratamento prévio). Experimentos 47 e 59 a 63 respectivamente (Tabela 21).

Para a polpa D, apesar da seletividade ser um pouco menor que a obtida para B, observou-se comportamento semelhante. A seletividade caiu e o consumo de peróxido aumentou após a primeira reação e ambos ficam praticamente estáveis nas reações seguintes (Figura 33).

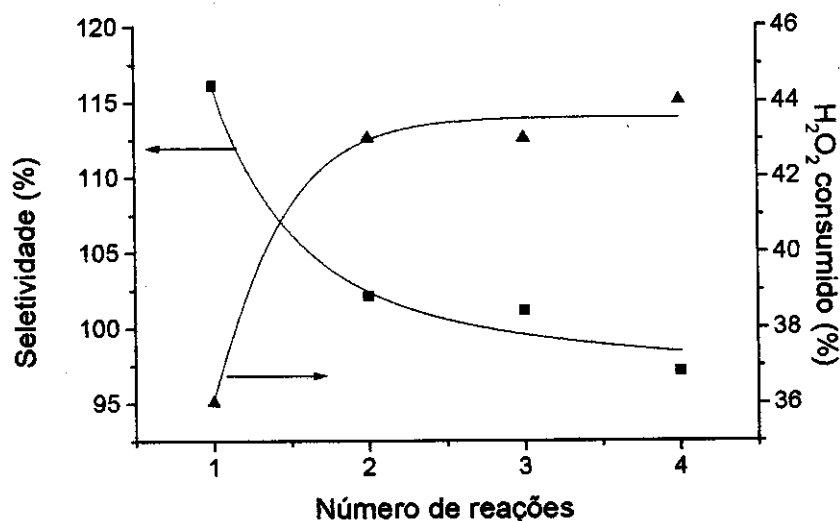


Figura 33: Seletividade e % de H₂O₂ consumido em cada reação de branqueamento fazendo-se a reutilização do licor de reação (sem tratamento prévio). Polpa D, 0,1% H₂O₂ (m/m de solução), 0,1% MgSO₄ (m/m de polpa seca) pH 3, 4 h, 70°C, 3% csc. Primeira reação: 0,5 mmolL⁻¹ de PMo₁₂. Extração alcalina após o branqueamento

Quando o licor de reação foi tratado com O₂ (6 bar, 3 h, 130°C), antes da realização da reação seguinte, observou-se que a seletividade do sistema foi menor (apesar de ainda ser uma boa seletividade) e o peróxido foi totalmente consumido em todas as reações seguintes (Figura 34). Observando a Tabela 21 notou-se que a diminuição da seletividade se dá devido ao aumento do número kappa, ou seja, uma designificação menos eficiente. Isso indica que esse tratamento não é adequado para a recuperação do licor.

Para a polpa D a seletividade da reação realizada com o licor recuperado (tratamento com pressão de O₂) também foi mais baixa que as demais. Neste caso, adicionou-se peróxido várias vezes ao longo da reação. Mesmo assim, todo o H₂O₂ adicionado foi consumido ao final da reação e não ocorreu melhora na

seletividade. A polpa obtida possui valor de kappa alto e viscosidade baixa, se comparados aos resultados das outras reações.

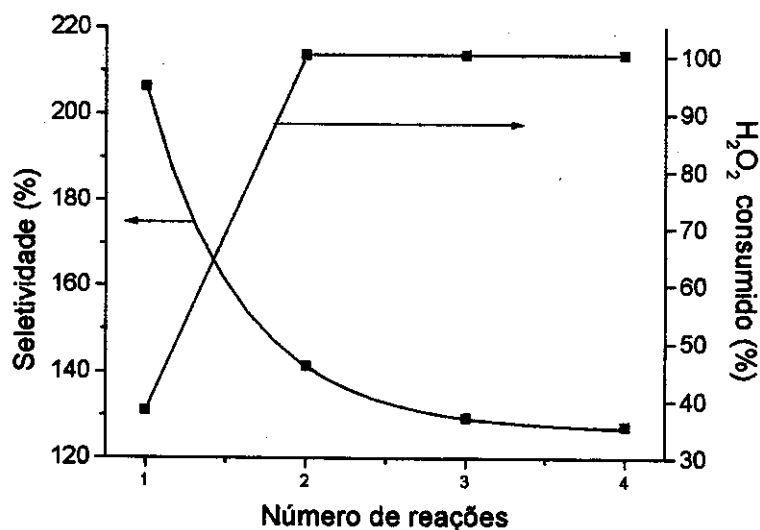


Figura 34: Seletividade e % de H₂O₂ consumido em cada reação de branqueamento utilizando-se o mesmo licor de reação (tratamento do licor com pressão de O₂). Polpa B quelada e seca, 0,1% H₂O₂ (m/m de solução), 0,1% MgSO₄ (m/m de polpa seca), pH 3, 4 h, 70°C, 3% csc. Extração alcalina após o branqueamento. Primeira reação: 0,5 mmolL⁻¹ de PMo₁₂.

Análise do Licor de Reação

As bandas de absorção de UV-vis para a maioria dos POMs (hetero ou isopoliânions de Mo ou W) têm sido atribuídas à transferência de carga do oxigênio para o metal. A absorção do POM é forte na região entre 180-270 nm. Mudanças na estrutura podem resultar em um ombro nas regiões próximas a 300 nm, porém isso nem sempre ocorre. Em particular, absorções entre 250 e 350 nm são devido aos cromóforos M-O-M. Assim, observando esse intervalo de comprimento de onda podemos encontrar algumas informações referentes ao que ocorre com o POM durante as reações de branqueamento da polpa. Primeiramente, foram obtidos espectros de UV-vis do PMo₁₂ em solução utilizando-se H₂O ou solução de H₂O₂ como solvente.

Na presença de H_2O_2 (Figura 35) observa-se uma banda em aproximadamente 312 nm, possivelmente referente ao peroxo-complexo. Na ausência de peróxido (observando os espectros em destaque) verifica-se uma pequena banda em aproximadamente 960 nm.

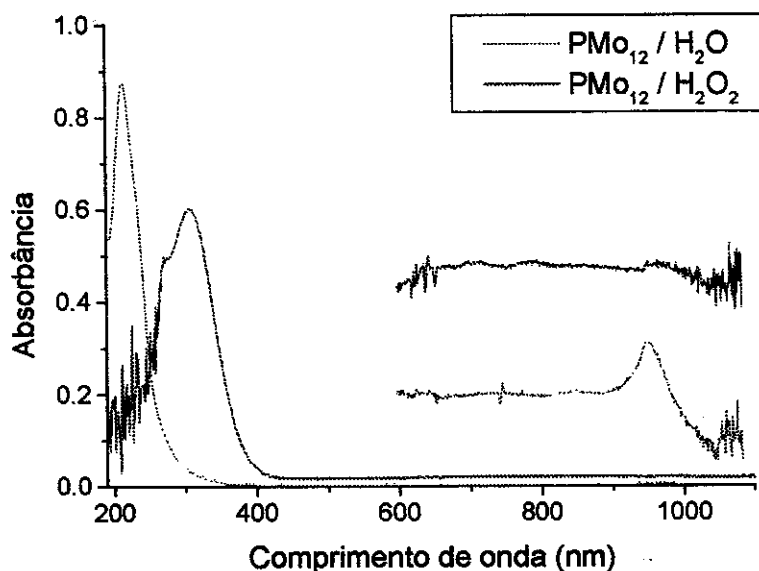


Figura 35: Espectros de UV-vis de soluções 0,4-0,7 mmolL^{-1} de PMo_{12} em H_2O ou solução de H_2O_2 . Os espectros em destaque foram aumentados em 10 vezes.

A Figura 36 mostra os espectros do licor durante e após a reação. Durante a reação observa-se uma banda em aproximadamente 312 nm, mesma região onde foi observado a banda do PMo_{12} na presença de peróxido (Figura 35). Após a reação observa-se somente um pequeno ombro na região de 312 nm. Os espectros em destaques mostram que o licor obtido após a reação é bastante semelhante ao espectro de uma solução de PMo_{12} em H_2O mostrado na Figura 35, indicando a regeneração do catalisador ao final do branqueamento.

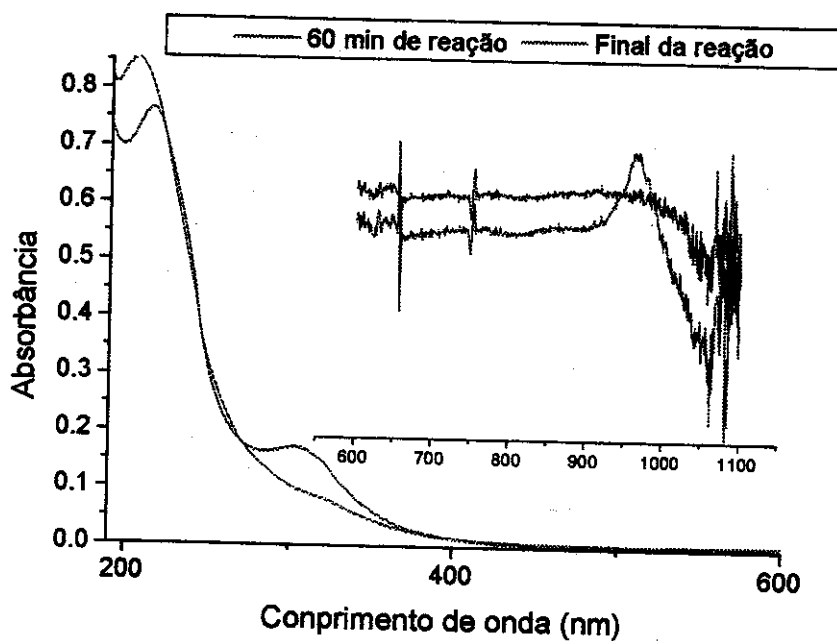


Figura 36: Espectros de UV-vis do licor do experimento 47, após 60 min de reação e ao final da reação. Os espectros em destaques foram aumentados em 10 vezes.

A Figura 37 mostra os espectros obtidos após cada reação de branqueamento onde foi utilizado o mesmo licor de reação (sem tratamento). Em todos os casos observa-se a banda em 312 nm e outra próxima a 900 nm. Aparentemente não ocorre a decomposição do PMo_{12} .

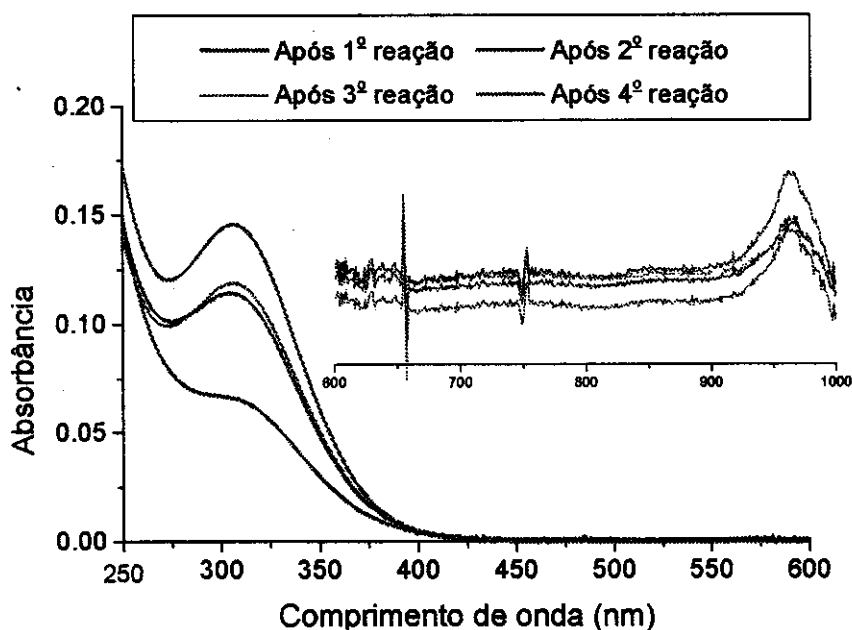


Figura 37: Espectros de UV-vis dos licores de reação após cada seqüência de branqueamento. As reações se referem aos experimentos 68 a 71 respectivamente. Os espectros em destaque foram aumentados em 10 vezes.

A Figura 38 mostra os espectros dos licores que sofreram tratamento com O_2 . Observa-se um ombro largo em aproximadamente 700 nm, além da banda em 960 nm. As bandas em 312 nm diminuem significativamente. Pode-se sugerir que esteja ocorrendo a decomposição parcial do PMo_{12} em outras espécies. O tratamento dado ao licor após a reação não é adequado pois a espécie catalítica não é regenerada.

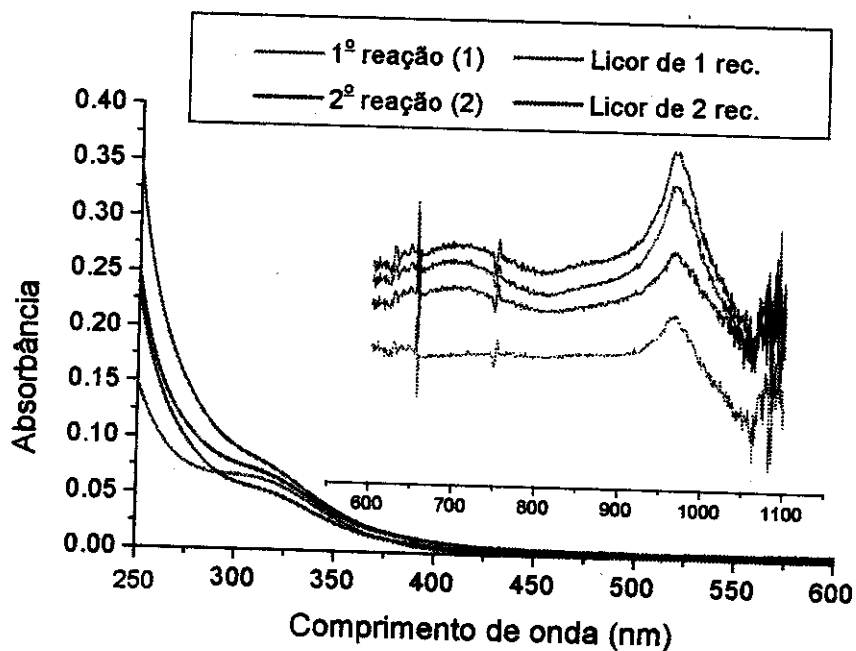


Figura 38: Espectros de UV-vis dos licores de reação dos experimentos 47 e 65 a 67 respectivamente. Os licores sofreram tratamento com O_2 pressurizado. Os espectros em destaque foram aumentados em 10 vezes.

Espectros de RMN de ^{31}P foram obtidos para os licores de algumas reações. Estes foram comparados com espectros do PMo_{12} em solução na presença e ausência de H_2O_2 . A Figura 21 (pag. 46) mostra alguns sinais referentes ao PMo_{12} , cujo sinal principal fica em -3,00 ppm. A Figura 39 mostra o espectro de uma solução aquosa de PMo_{12} em excesso de H_2O_2 e a Figura 40 o espectro do licor da reação 47.

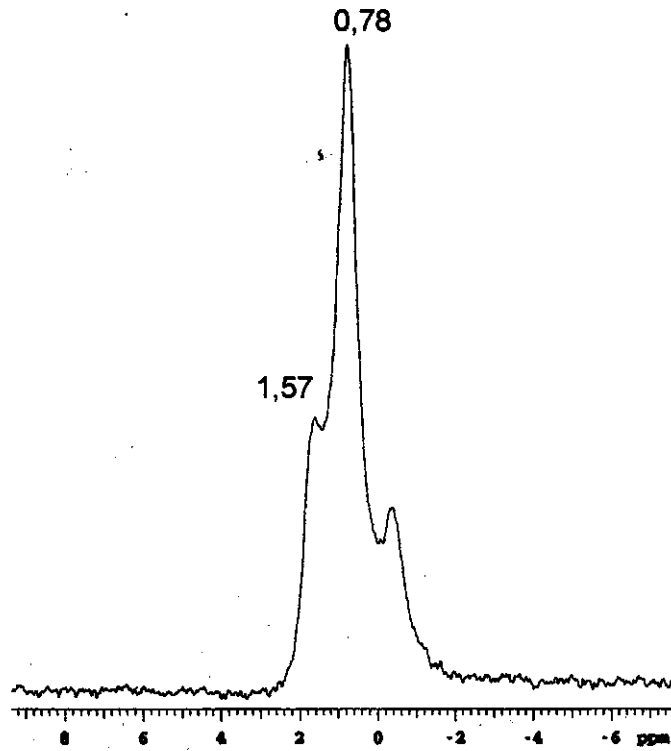


Figura 39 : Espectro de RMN de ^{31}P do PMo_{12} em solução de H_2O_2 (δ em ppm).

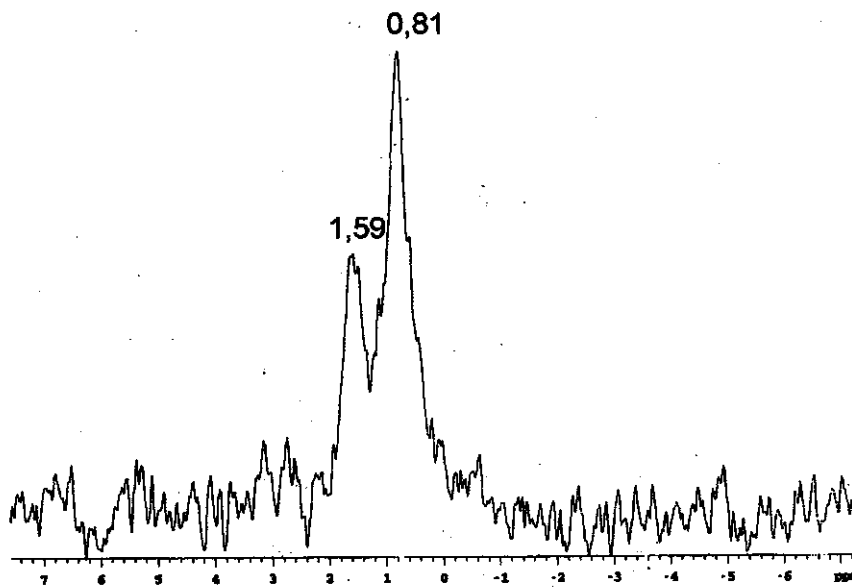


Figura 40: Espectro de RMN de ^{31}P do licor concentrado da reação 47 (δ em ppm).

Nos dois casos observa-se um sinal mais intenso em 0,8 ppm e outro em 1,6 ppm. Isso mostra que temos a mesma espécie nos dois casos. O espectro do licor tratado sob pressão de O₂ é mostrado na Figura 41.

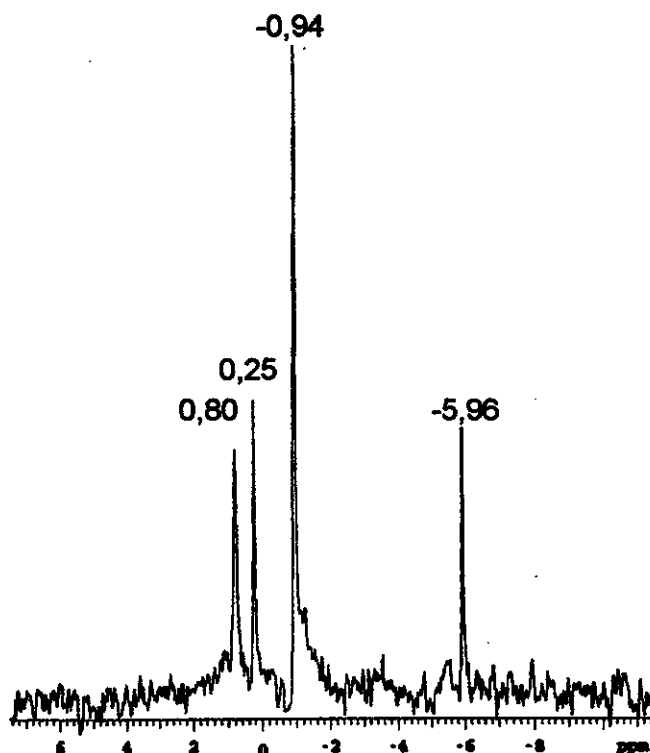


Figura 41: Espectro de RMN de ³¹P do licor 7, concentrado da reação 65, após o tratamento com O₂ pressurizado (δ em ppm).

Aqui o sinal em 1,6 ppm não aparece mais. Além do sinal em 0,80 ppm, observado também nas Figuras 39 e 40, outras espécies estão presentes, indicando que ocorreu a decomposição do PMo₁₂ em espécies menos ativas na oxidação da lignina (já que ocorreu diminuição da seletividade do sistema quando o licor foi tratado com pressão de O₂).

Reações de Oxidação com Modelos de Lignina

Inicialmente foram feitos vários testes utilizando-se diferentes modelos de lignina não fenólicos. Foram realizadas reações variando-se o POM, a concentração do POM, a temperatura, tempo de reação e o solvente. Foram utilizados a 1,2-di-(4-metoxifenil)-etanona (1) e a 2-hidroxi-1,2-di-(4-metoxifenil)-etanona (6) como substratos, MeCN:tampão acetato/ácido acético como solvente, $\text{Li}_5\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$ (SiV_{ox}) como oxidante, temperatura de 60°C e atmosfera inerte (argônio).

Várias razões MeCN:tampão foram utilizadas e verificou-se que a razão 7:3 v/v (MeCN:tampão acetato/ácido acético 0,3 molL⁻¹, pH 4,78) foi a mais favorável pois, ao final da reação, uma solução límpida foi obtida. Isso é necessário pois o acompanhamento da reação é feito através de medidas de absorbância. O uso de uma quantidade menor de MeCN leva a separação de fases. A concentração do tampão foi fixada em 0,3 molL⁻¹ para que a força iônica do meio não sofresse mudança significativa durante a reação, já que ocorre a redução de $[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ para $[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{6-}$. A Figura 42 mostra a estrutura e nome dos compostos utilizados.

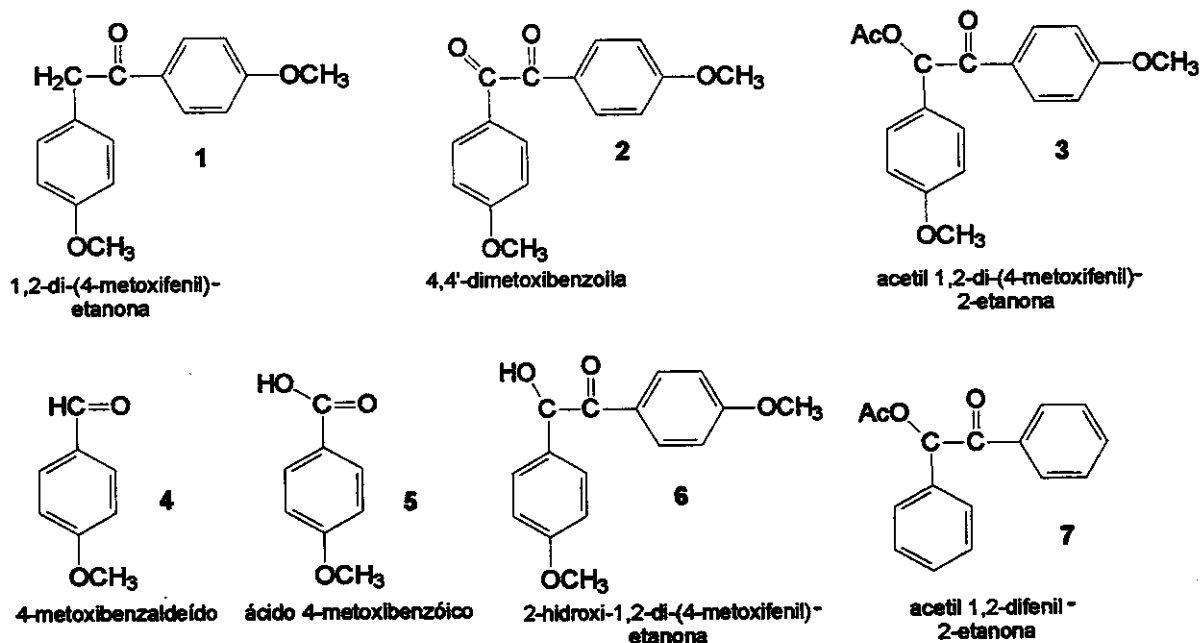


Figura 42: Estruturas, nomes e números dos compostos utilizados neste trabalho e mencionados no decorrer do texto.

A Tabela 22 e Figuras 43 e 44 mostram os resultados obtidos a partir das reações de oxidação do substrato com SiV_{ox} ou V^{5+} na presença ou ausência de oxigênio.

Tabela 22: Resultados da reação de oxidação de 1, 2 ou 6 com SiV_{ox} ou V^{5+} .

Exp.	Oxidante	Cons. SiV_{ox}^1 (%/mmol)	2				
			Seletividade (mmol de produto formado $\times 10^4$)				
1	0	—	0	0	0	0	0
2	SiV_{ox}^2	72,0 (21,6)	53 (7,2)	47 (6,3)	traços	0	0
3	SiV_{ox}^3	25,0 (7,5)	traços	100 (2,7)	0	0	0
4	O_2	—	100 (5,7)	0	traços	0	0
5	$\text{SiV}_{\text{ox}} + \text{O}_2$	5,0 (1,5)	100 (24,6)	0	traços	0	0
6	V^{5+}	—	56 (9,8)	0	44 (7,6)	0	0
7	V^{5+} 3	—	67 (9,7)	0	33 (4,8)	0	0
8	SiV_{ox}^3	2,4 (0,72)	traços	0	traços	0	0
9	SiV_{ox}^4	54,0 (16,3)	57 (21,3)	43 (16,5)	traços	traços	traços
10	SiV_{ox}^5	43,0 (12,9)	69 (38,5)	0	31 (14,6)	traços	traços
11	SiV_{ox}^6	1,3 (0,39)	0	0	0	0	0

Condições de reação: 20 mmolL^{-1} de substrato, 1 mmolL^{-1} de SiV_{ox} , 7:3 v/v MeCN:tampão acetato/ácido acético (0,3 molL^{-1} , pH 4,78) como solvente, 60°C, 12 h de reação, ausência de O_2 . 1. Conversão de SiV_{ox} para SiV_{red} obtido a partir das medidas de absorvância no decorrer da reação (% de SiV_{ox} consumido/número de mmol consumido $\times 10^4$), 2. 1 mmolL^{-1} substrato. 3. Solvente = MeCN/ H_2O 7:3 v/v, 4. Solvente = MeCN/HOAc 93% 7:3 v/v, 5. Foi utilizado 6 como substrato, 6. Foi utilizado 2 como substrato.

Observou-se que, na oxidação de 1 por SiV_{ox} (na presença ou ausência de O_2), obteve-se principalmente produtos da clivagem da ligação C-H e somente traços de produtos de clivagem da ligação C-C. Quando utilizou-se V^{5+} como oxidante observou-se tanto quebra da ligação C-H quanto C-C. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Kozhevnikov ^[143] e col. e Baciocchi ^[144]. Utilizando como oxidante V^{5+} e POMs tais como $[\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{6-}$, $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ e $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$, Kozhevnikov e col. verificaram que a razão de quebra das ligações C-H/C-C do substrato orgânico era baixa para V^{5+} (onde a quebra da ligação C-C é predominante) e aumentava com a diminuição da quantidade de vanádios na estrutura do POM. Em meio aquoso, os POMs utilizados são lábeis com respeito ao V^{5+} . Com isso Kozhevnikov sugeriu que a quebra de ligação C-C seja devido ao íon V^{5+} livre enquanto que a quebra da ligação C-H seria promovida pelo POM. No exp.2 observou-se apenas traços de produtos de oxidação onde ocorreu a quebra de ligação C-C. O POM utilizado aqui foi o $[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5+}$, que tem

características diferentes do utilizado por Kozhevnikov e col. $[PVMo_{11}O_{40}]^{5+}$. Como já foi dito anteriormente os POMs que contêm P são mais lábeis que os que contêm Si, assim como Mo gera POM mais lábeis que os de W. Portanto, nesse caso, o POM utilizado é menos lábil e, por isso observa-se uma menor quantidade de produtos de clivagem da ligação C-C. Além disso é esperado que o grupo 4-metoxi, presente no anel, desfavoreça a quebra da ligação C-C.

Verificou-se que, na ausência de O_2 , ocorreu, principalmente a formação de 2 e 3 (exp. 2) e, na presença de O_2 , obteve-se somente 2 como produto de reação (exp. 4 e 5). Quando utilizou-se SiV_{ox} na presença de O_2 (exp. 5) a quantidade de produto obtida foi quase quatro vezes maior e o consumo de SiV_{ox} foi quinze vezes mais baixo. Isso indica que ocorreu a reoxidação do SiV_{red} para o SiV_{ox} durante a reação. Além disso a seletividade para dicetona 2 neste caso foi de 100%. Com excesso de substrato (exp. 2) as seletividades para 2 e 3 foram semelhantes. Quando a reação foi conduzida com razão $SiV_{ox}:1$ de 1:1 observou-se 100% de seletividade para 3. A influência da concentração do substrato na formação de 3 foi muito menor que na formação de 2, indicando, assim, que esses produtos são formados por mecanismos distintos.

Os resultados das reações 2, 8 e 9 mostram a influência do AcO^- sobre a quantidade de produtos obtidos. Notou-se que, na ausência de AcO^- a reação praticamente não ocorreu (exp. 8). Quando utilizou-se MeCN/HOAc/KOAc como solvente (exp. 2) observou-se a formação de produtos. Com a utilização de MeCN/HOAc 93% como solvente (exp. 9) a quantidade de produtos formada foi maior. Mesmo obtendo-se uma maior quantidade de produtos no exp. 9 verifica-se que as seletividades para 2 e 3 são muito semelhantes às observadas no exp. 2. Neumann e col. ^[101] também observaram que, na oxidação de etilbenzeno por $H_5PV_2Mo_{12}O_{40}$, a conversão do substrato à cetona e acetato correspondentes era maior quando HOAc foi utilizado como solvente. Já em reações com V^{5+} (exp. 6 e 7) a presença ou ausência de AcO^- não tem influência significativa sobre a seletividade e quantidade de produtos formados. A presença de AcO^- favorece a clivagem da ligação C-C, indicada pela maior quantidade de aldeído formado.

Não foram observados produtos de reação quando 2 foi utilizado como substrato (exp. 11), indicando que este é inerte nas condições de reação e não forma outros produtos. Já quando utiliza-se 6 (exp. 10, Figura 44) observou-se a formação de 2, 4 e traços de 5, porém, 3 não foi produzido. Isso mostra que a formação de 3 não é decorrente da esterificação de 6 por ácido acético. Não observou-se a formação de 6 como produto em nenhum dos casos. Com isso podemos dizer que, se 6 é um intermediário na reação de 1 com SiV_{ox} , ele reage rapidamente para formar os outros produtos de reação.

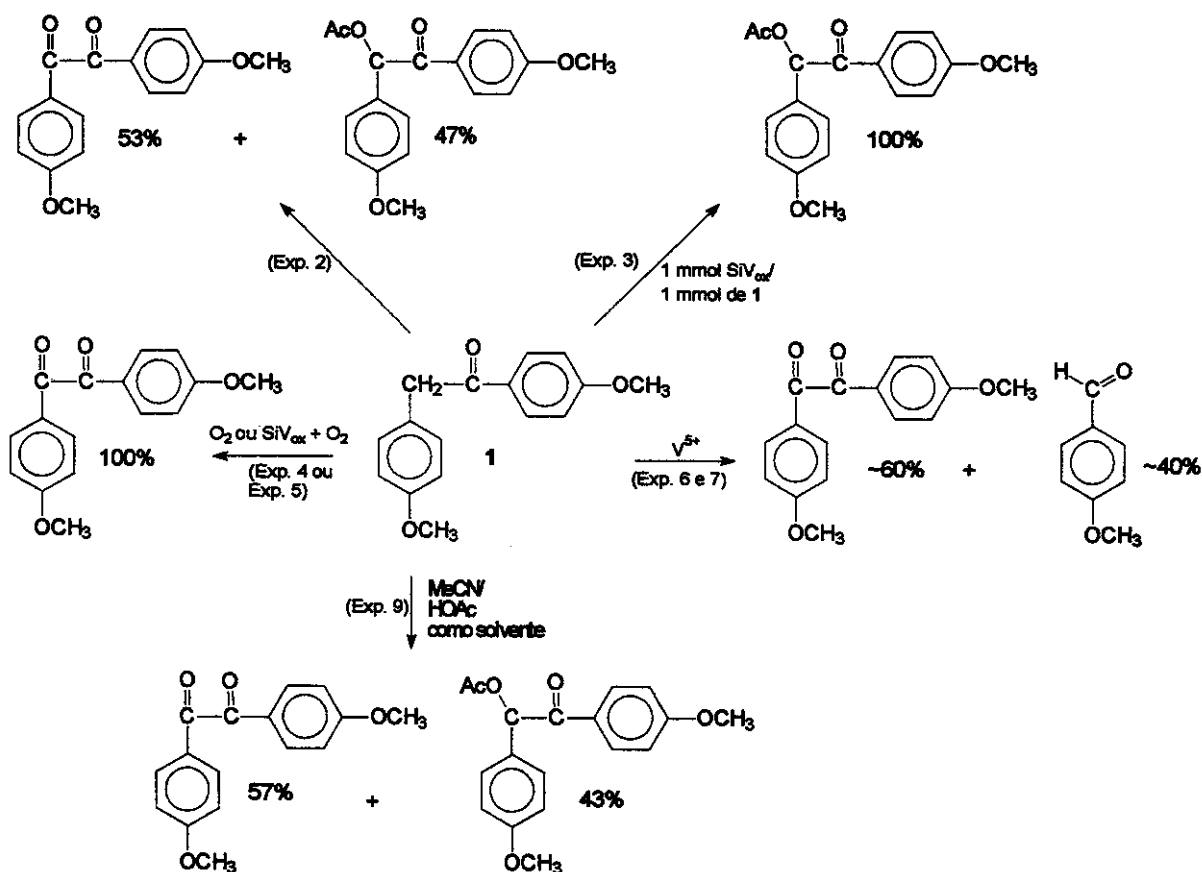


Figura 43: Reações de oxidação de 1 com SiV_{ox} (1 mmol L^{-1}). Experimentos mencionados na Tabela 22.

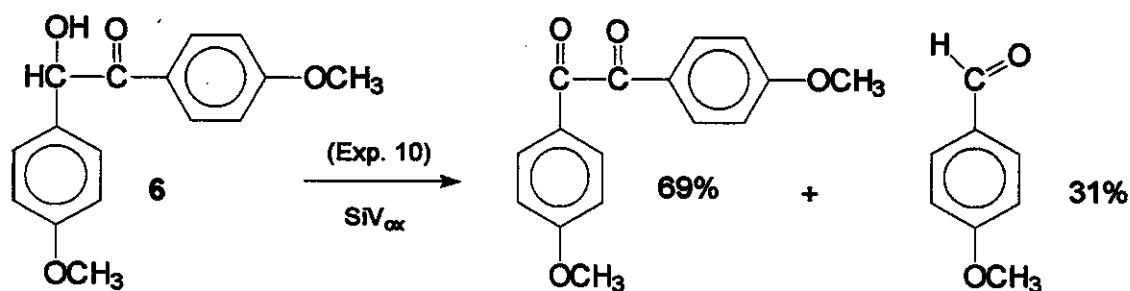


Figura 44: Oxidação de 6 por SiV_{ox} .

As Figura 45 e Figura 46 mostram os espectros de massas dos produtos de reação obtidos na oxidação de 6 por SiV_{ox} . Os espectros de massa dos compostos obtidos foram comparados com os espectros de massa dos padrões, obtendo-se índices de similaridade acima de 95%. Para 2, a comparação dos espectros de massas foi feita por injeção de padrão.

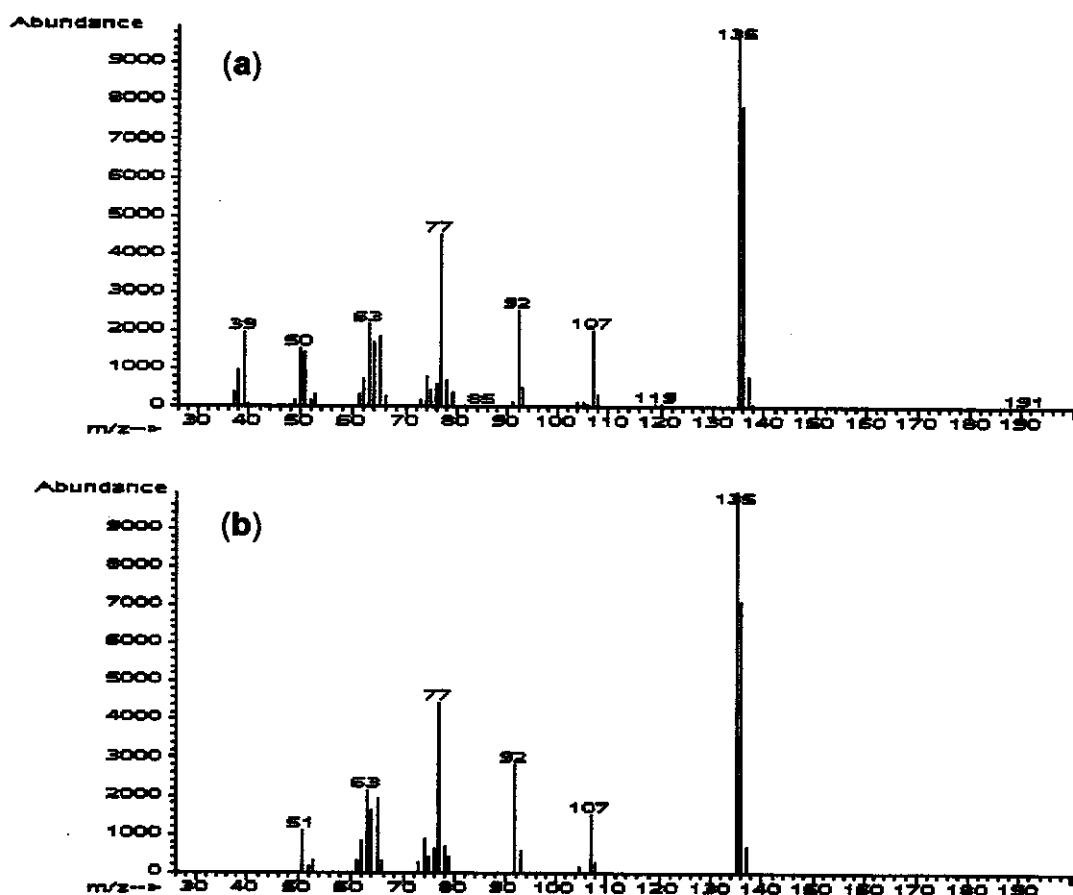


Figura 45: Espectro de massas de 4 (a) e do padrão (b).

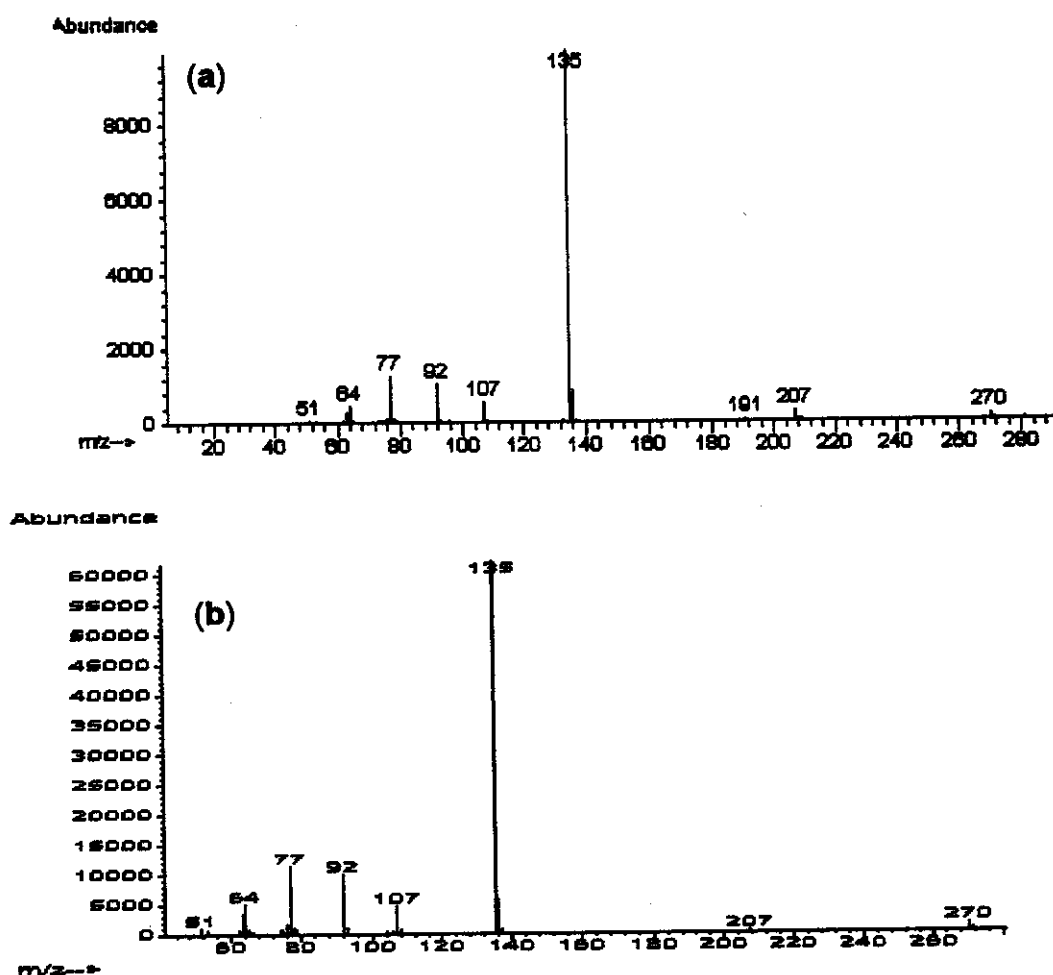


Figura 46: Espectro de massas de 2 (a) e do padrão (b).

A identificação de 3 foi feita por comparação com um composto análogo. O espectro de 3, Figura 47, mostra um íon de massa/z em 314, referente ao íon molecular do composto.

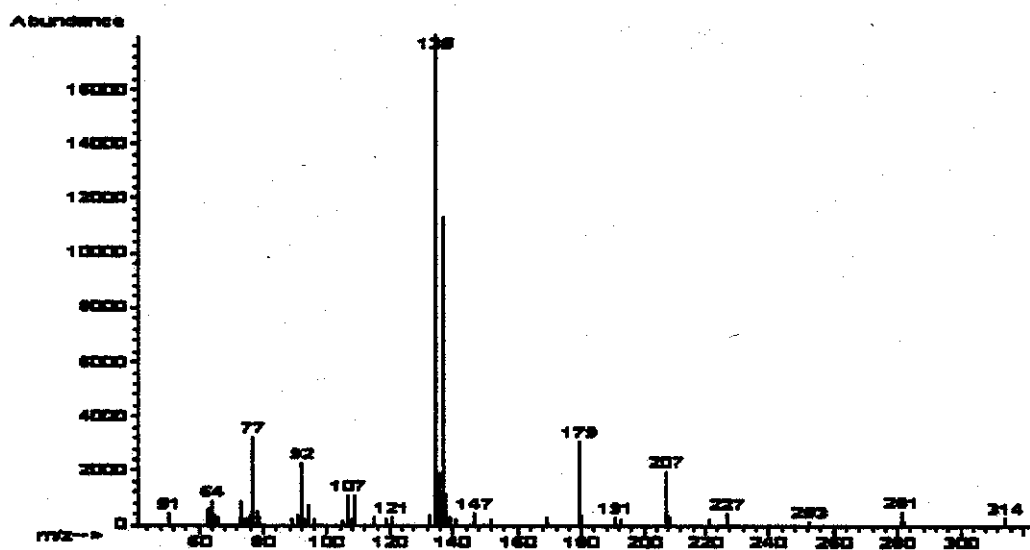


Figura 47: Espectro de massas de 3.

A Figura 48 mostra um possível mecanismo de fragmentação do composto 3.

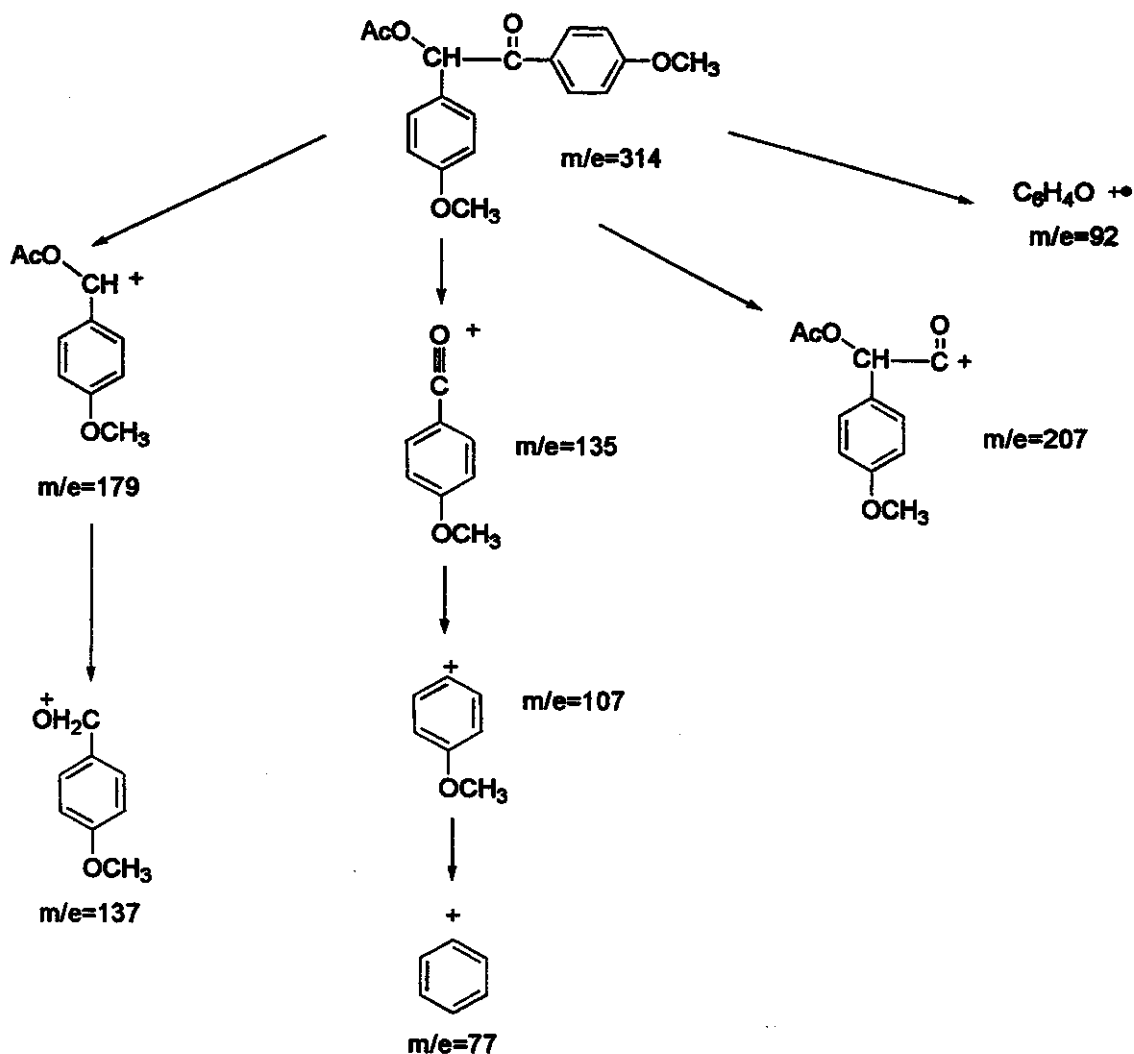


Figura 48: Possível mecanismo de fragmentação para 3.

Comparação do espectro de massas de 3 com espectro de massas do acetato de 1,2-difenil-2-etanona (7) ^[145,146] mostrou que os dois compostos têm o mesmo perfil de fragmentação.

Após a identificação dos produtos de reação foi feita a quantificação, utilizando-se a técnica do padrão interno (trifenilmetano foi utilizado como padrão). As Figuras 49 e 50 mostram alguns cromatogramas obtidos.

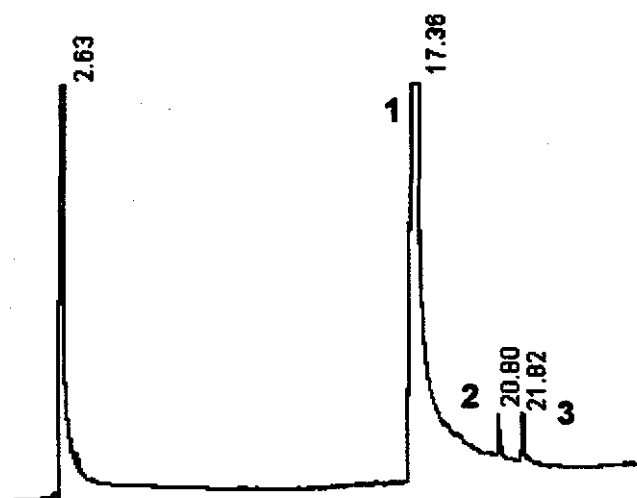


Figura 49: Cromatograma típico da reação de oxidação de 1 (20 mmolL^{-1}) por SiV_{ox} (1 mmolL^{-1}), MeCN:tampão acetato ($0,3 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH}=4,78$) 7:3 v/v como solvente, 60°C , 12 h, ausência de O_2 .

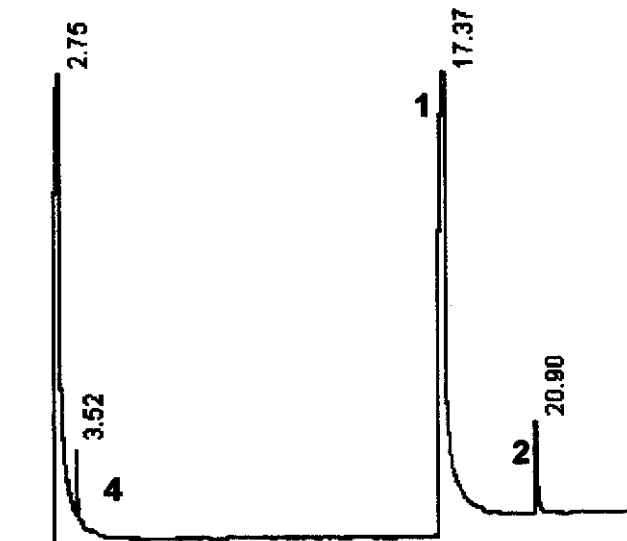


Figura 50: Cromatograma típico da reação de oxidação de 1 (20 mmolL^{-1}) por V^{5+} (1 mmolL^{-1}), MeCN: tampão acetato ($0,3 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH}=4,78$) 7:3 v/v como solvente, 60°C , 12 h, ausência de O_2 .

Cinética

A reação de oxidação de **1** com SiV_{ox} , sob condições de excesso de substrato, apesar de fornecer uma boa conversão do SiV_{ox} para SiV_{red} , mais de um produto de oxidação é observado. Nesse caso o estudo de cinética torna-se mais complicado. Foram testados diferentes substratos e diferentes condições de reação, porém não foi possível encontrar um substrato que fornecesse apenas um produto de reação.

No estudo cinético, as reações foram conduzidas a 60°C monitorando-se a absorbância de SiV_{red} a 520 nm na presença de excesso de substrato (20 mmolL^{-1} de substrato: 1 mmolL^{-1} de SiV_{ox}). A Figura 51 mostra uma curva típica obtida para a reação de **1** com SiV_{ox} . A curva mostra o aumento da absorbância (a 520 nm) com o tempo de reação.

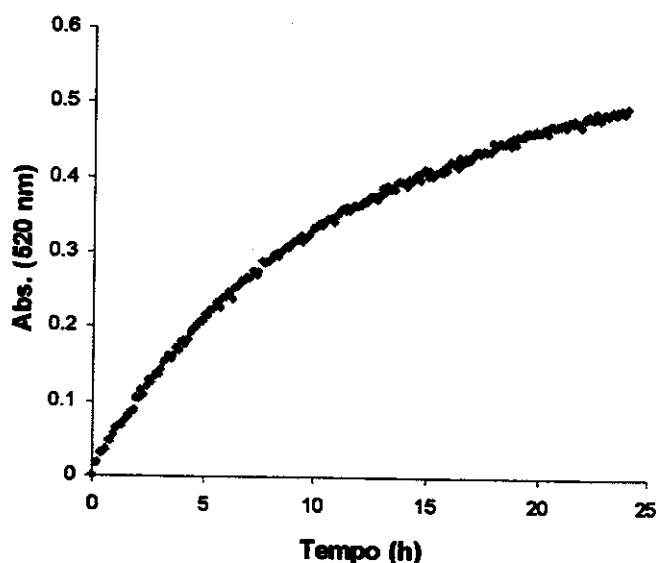


Figura 51: Absorbância a 520 nm (λ_{max} $\text{Li}_6\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$) em função do tempo de reação para a oxidação de **1** (20 mmolL^{-1}) com SiV_{ox} (1 mmolL^{-1}), 24 h a 60°C .

As velocidades iniciais da reação de oxidação de **1** e **6** (20 mmolL^{-1} de substrato e 1 mmolL^{-1} de SiV_{ox}) foram determinadas obtendo-se $3,2 \times 10^{-8}$ e $3,9 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

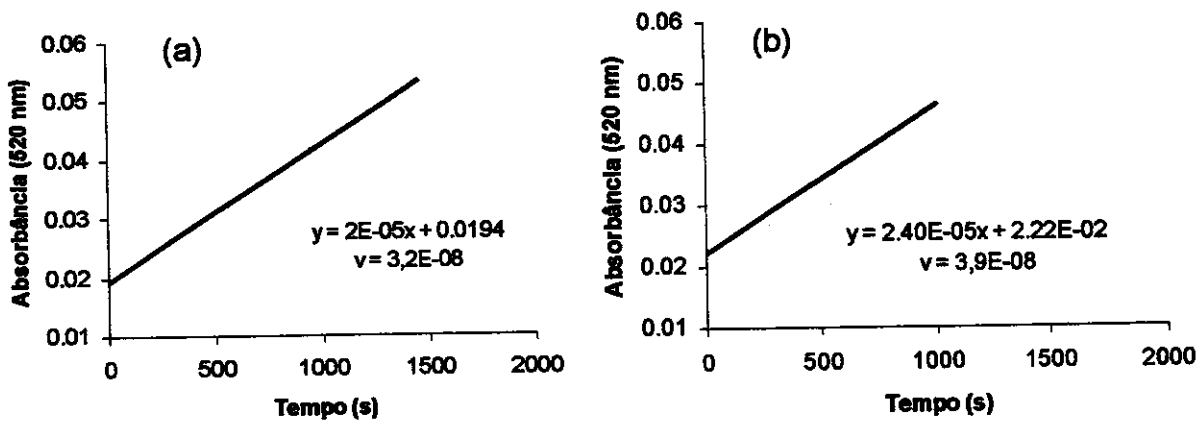


Figura 52: Absorbância a 520 nm (λ_{\max} $\text{Li}_6\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}$) em função do tempo de reação para a oxidação de 1 (a) ou 6 (b). 20 mmolL^{-1} de substrato e 1 mmolL^{-1} de SiV_{ox} , 24 h, 60°C .

As velocidades de reação de 1 e 6 com SiV_{ox} (velocidade de consumo de SiV_{ox}) são praticamente iguais. Somente com esse dado não podemos afirmar se 6 é ou não um intermediário na oxidação de 1. No exp. 10 ocorre a formação de 2 e 4 e o rendimento dessa reação é maior que o observado no exp. 2, mostrando que a velocidade de consumo de 6 tem uma influência maior da concentração deste quando comparado com a velocidade de consumo de 1 em função da concentração de 1.

A próxima etapa foi a determinação da ordem da reação em relação a 1 (Figura 53). Foi utilizado o método da velocidade inicial da reação. Várias reações utilizando-se diferentes concentrações de substrato foram feitas. Em cada uma das reações foram determinadas as concentrações do SiV_{red} (através das medidas das absorbâncias) em função do tempo. O gráfico de concentração de SiV_{red} em função do tempo nos fornece a velocidade inicial da reação. A equação de velocidade para $t = 0$ é dada pela equação 10.^[147,148]

$$\log v_0 = a \log c_A^0 + \log k \quad (\text{eq. 10})$$

onde: v_0 = velocidade inicial da reação

c_A^0 = concentração inicial do substrato

k = constante de velocidade

A inclinação da reta obtida a partir do gráfico $\log c_A^0$ em função de $\log v_0$, nos fornece a ordem da reação (α). A inclinação da reta mostra que a reação é de primeira ordem em relação ao substrato. A constante de velocidade é igual a $1,48 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

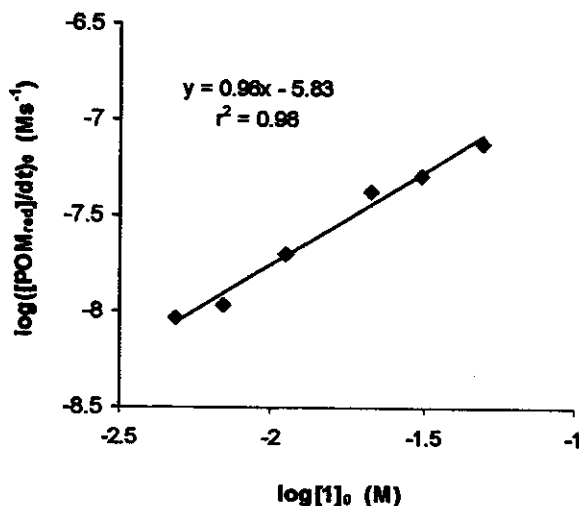


Figura 53: Ordem de reação em relação a 1. Curva ilustrando logaritmo da velocidade inicial de redução do SiV_{ox} em função do logaritmo da concentração inicial do substrato.

Através do método de pseudo primeira ordem foi determinada a ordem da reação em relação ao SiV_{ox}. Neste método a concentração do substrato está em excesso em relação à concentração do POM. Considera-se que, durante o andamento da reação, a concentração do substrato permaneça constante. Para uma reação de primeira ordem pode-se escrever a seguinte equação da velocidade:^[147,148]

$$\ln\left(\frac{a-x}{a}\right) = -kt \quad (\text{eq. 11})$$

onde $a \approx c_A^0$ (concentração inicial de POM_{ox}) e x = diminuição da concentração do POM_{ox}. Construindo-se o gráfico de $\ln\left(\frac{a-x}{a}\right)$ em função de t (Figura 54), a obtenção de uma reta indica que a reação é de primeira ordem em relação ao

$\text{Li}_5\text{SiV}_{11}\text{O}_{40}$. O módulo da inclinação da reta nos fornece a constante de velocidade da reação que é igual a $1,30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

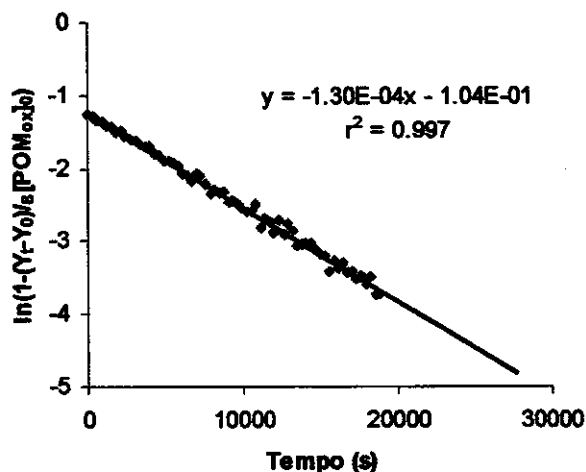


Figura 54: Ordem de reação em relação ao SiV_{ox} onde Y_0 e Y_t são as absorbâncias iniciais e no tempo t respectivamente.

A ordem da reação em relação ao SiV_{red} foi determinada pelo método da velocidade inicial da reação (Figura 55).

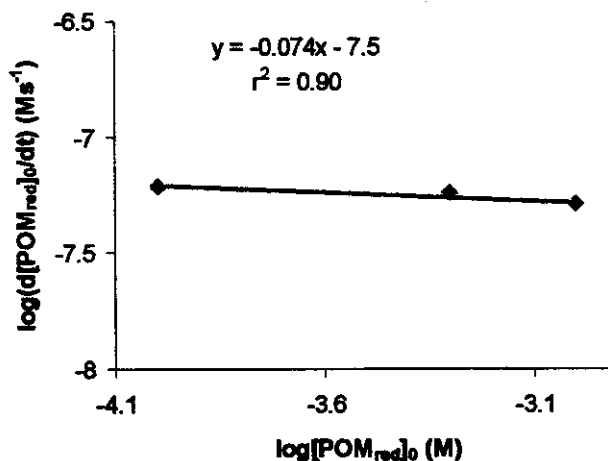


Figura 55: Ordem de reação em relação a SiV_{red} . Curva ilustrando o logaritmo da velocidade inicial da reação em função do logaritmo da concentração inicial do substrato.

Calculou-se a velocidade inicial de cada reação (variando-se a concentração de SiV_{red} no meio) medindo-se a concentração do SiV_{red} com o tempo, por espectrofotometria de UV-vis. Foram obtidas as velocidades iniciais para cada reação e o gráfico do logaritmo da velocidade inicial em função do logaritmo da concentração inicial de SiV_{red} foi traçado. A ordem da reação em relação ao SiV_{red} foi determinada, utilizando-se somente os dados obtidos no início da reação, quando a conversão do POM é baixa. A Figura 55 mostra que a ordem de reação em relação ao SiV_{red} é zero na faixa estudada (inclinação da reta $\cong 0$). Isso mostra que a concentração deste não afeta a velocidade da reação (no intervalo de concentração estudado).

Mecanismo

Estudos mostram que a oxidação de aril e diaril propanóis com $\text{K}_5\text{Co(III)W}_{12}\text{O}_{40}$ na presença de ácido acético ocorre *via* a formação de um cátion radicalar, gerado a partir da retirada de um elétron do anel.^[144] Posteriormente ocorre a fragmentação da molécula envolvendo quebra de ligações C-H e, principalmente, de ligações C-C. Neste caso o Co^{III} não se coordena diretamente ao substrato e a transferência do elétron ocorre *via* oxigênio.^[144] Algumas metaloenzimas, como por exemplo a ligninase, utilizadas na oxidação da lignina, também agem *via* retirada de um elétron, formando o cátion radicalar e posterior quebra das ligações C-H e C-C.^[149-152] Neste caso foi observado, principalmente, a quebra da ligação C-H e somente traços de produto formado a partir da quebra da ligação C-C. Segundo Roček^[153], oxidações por $[\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$ envolvem a coordenação do substrato ao V^{V} do POM. Portanto, a transferência de elétrons se dá do substrato para o V^{V} diretamente e não através do oxigênio. Com isso a utilização de $[\text{PVMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ envolve apenas um elétron por poliânion (já que temos um V^{V} por poliânion). Porém sabe-se que mesmo o $[\text{PVMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ pode envolver a retirada de mais de um elétron do substrato (por poliânion).^[154] Com isso sugere-se que ocorra a redução do V^{V} para V^{III} e/ou a redução de um V^{V} para V^{IV} e de um Mo^{VI} para Mo^{V} (Figura 56).

Com base nos resultados obtidos a partir das reações de oxidação de 1, 2 e 6 por SiV_{ox} , dos obtidos através do estudo cinético e alguns trabalhos referentes ao uso de POMs ou metaloenzimas na oxidação de compostos modelo de lignina [152-157], pode-se sugerir um mecanismo de oxidação para esta reação.

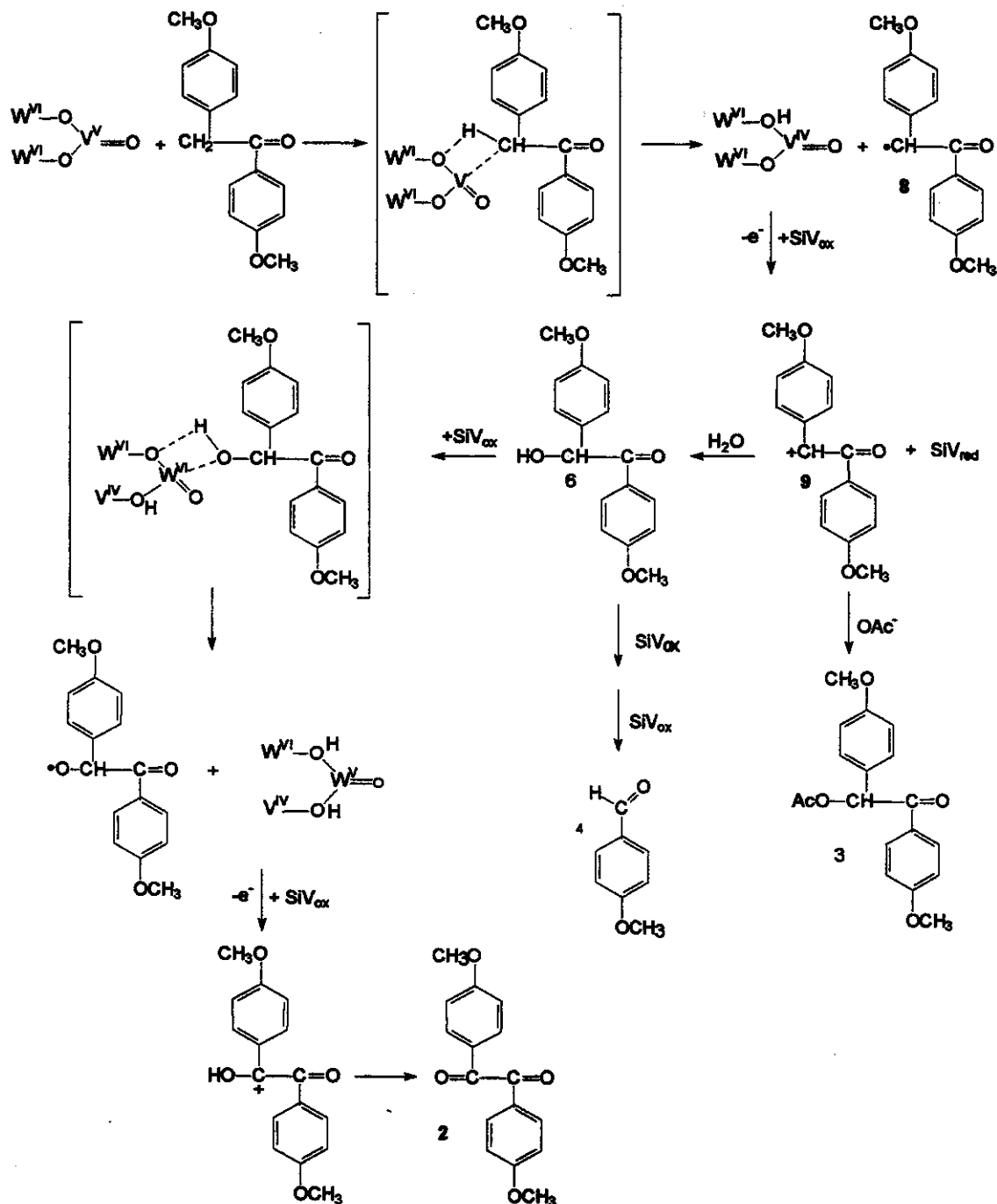


Figura 56: Possível mecanismo para a oxidação de 1 por SiV_{ox} na ausência de oxigênio.

Para a reação de **1** com SiV_{ox} inicialmente ocorreria a retirada de um elétron da molécula de substrato e perda de um próton, com formação de SiV_{red} e um radical **8** (Figura 56). Segundo Ebersson ^[158] e col. nessa etapa ocorre a transferência de hidrogênio; a reação é concertada com transferência de 1 hidrogênio e 1 elétron do substrato para o oxidante. A perda de mais um elétron produz um cátion **9**. Ocorreria então o ataque nucleofílico de AcO^- , presente no meio, formando **3**. Como não observamos **6** como produto de reação em nenhum dos casos podemos dizer que este sofre reações consecutivas para formar **2** (que é inerte, já que não fornece produtos de reação quando é utilizado como substrato), **4** e traços de **5**. Quando **6** é utilizado como substrato observa-se a formação de **4** e traços de **5**, que não são formados durante a reação de **1** com SiV_{ox} . Isso pode ser explicado levando-se em consideração que quando se utiliza **6** como substrato esse está presente em concentração mais alta, o que não ocorre quando **1** é utilizado, onde **6** é formado no decorrer da reação.

Conclusões

O H_2O_2 é considerado um dos agentes oxidantes mais promissores no branqueamento de polpas celulósicas. Atualmente, nas indústrias papeleiras, ele já é utilizado em um ou mais estágios do processo de branqueamento. Entretanto, apenas esse reagente não é suficiente para promover uma boa deslignificação da polpa. Neste trabalho verificou-se que o uso de H_2O_2 , juntamente com polioxometalato (POM), faz aumentar a eficiência e seletividade deste oxidante, gerando novas possibilidades de seu uso.

Em reações de branqueamento catalisadas por POM foram obtidos viscosidades e rendimentos maiores (o que indica um menor grau de degradação das fibras) e números kappa menores (o que indica uma deslignificação mais efetiva) que nas reações onde o POM não foi utilizado (reações de controle). Isso demonstra que o uso do POM deixa o sistema mais seletivo para a oxidação da lignina, efetivando a deslignificação e protegendo a fibra celulósica.

Os melhores resultados obtidos para o sistema de branqueamento estudado (POM/ H_2O_2) produziu polpas com kappa entre 1,5 e 3,0, viscosidades entre 11 e 21 cP e alvura em torno de 80% (4 h, 70°C, 0,1% H_2O_2 , 3% csc, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisador). O POM mais eficiente na deslignificação foi o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, produzindo polpas com kappa baixo e viscosidades mais altas que as obtidas industrialmente com Cl_2/ClO_2 .

O processo é mais eficiente para polpas de folhosas (kappa 1,3, viscosidade 20 cP), sendo que resultados razoáveis foram obtidos para polpa de coníferas (kappa 5,2, viscosidade 19,2 cP). Portanto são necessários mais alguns estudos para avaliar a possibilidade do uso desse sistema no branqueamento de polpas de coníferas.

O uso de polpas queladas (0,5% EDTA, 60°C, 60 min) melhora os resultados obtidos, principalmente com relação à viscosidade. A utilização de $MgSO_4$ (0,1% m/m de polpa seca) como aditivo também contribui para evitar a queda da viscosidade (degradação da celulose), que geralmente ocorre durante as reações de branqueamento. Com apenas uma etapa de extração alcalina (1,5% NaOH, 60°C, 60 min), após o branqueamento da polpa com POM/ H_2O_2 , conseguiu-se uma diminuição de aproximadamente 20% no número kappa. Isso mostra que os resultados obtidos no branqueamento de polpas celulósicas com POM/ H_2O_2 podem ser melhorados utilizando alguns recursos que já são utilizados pelas indústrias papeleiras.

Outra vantagem do sistema POM/ H_2O_2 é a possibilidade de reutilização do licor de reação, que pode ser utilizado em várias seqüências de branqueamento, sem perda significativa da eficiência.

Todas essas vantagens indicam que esse sistema pode vir a ser viável industrialmente, podendo ser utilizado como um sistema TEF (Total Effluent Free). Entretanto faz-se necessário ainda estudos que levem à eliminação da lignina dissolvida no licor e reutilização deste licor.

A oxidação do modelo de lignina não fenólico **1** por $Li_5SiW_{11}O_{40}$, ocorre, preferencialmente, na parte alifática da molécula. Na ausência de O_2 observa-se principalmente a quebra da ligação C-H mas também pode haver clivagem da ligação C-C (traços), formando moléculas menores. Na presença de O_2 , o rendimento da reação é maior, o consumo de catalisador é menor e obteve-se seletividade de 100% para a dicetona **2**.

Bibliografia

- ¹ C. A. Zini e R. Escobar, *O Papel*, agosto, 54 (1998).
- ² E. Wilson, *Chem. Eng. News*, 18, 33 (1995).
- ³ L. L. Silva e C. R. Miranda, *O Papel*, março, 28 (1995).
- ⁴ J. Sundquist, *Pap. Ja Puu and Timber*, 76, 22 (1994).
- ⁵ M. L. Bianchi, "Polpação de Palha de Milho Utilizando-se Diferentes Processos Organosolv", Dissertação de Mestrado, UNICAMP - Campinas-SP, 1995.
- ⁶ M. E. T. Koga em "Celulose e Papel", P. Philipp e M. L. O. D'Almeida (eds), IPT/SENAI, Vol. 1, 2ª ed., São Paulo, 1988, a) pp. 15-36, b) 46-68, c) 68-76, d) 193-199.
- ⁷ A. V. Someshwar, J. E. Pinkerton e A. L. Caron, *Tappi J.*, 74, 133 (1991).
- ⁸ "Encyclopedia of Chemical Technology", 3ª ed., Wiley Interscience, New York, 1981, Vol. 19, pp. 379-395.
- ⁹ A. H. Mounteer, J. L. Colodette, J. L. Gornide e A. S. Campos, *O Papel*, abril, 25 (1992).
- ¹⁰ H. H. Nimz, "Non - Waste Pulping and Bleaching by the Formacell Procedure", Anais do Third Braz. Sym. on the Chem. of Lignin and other Wood Comp., Belo Horizonte-MG, 1993, pp. 63-72.
- ¹¹ Y. Ni e T. Ooi, *Tappi J.*, 79, 167 (1996).
- ¹² A. P. Johnson, D. W. Herschmiller, R. E. Trept, C. Augusto, S. A. Santos, M. J. Palmiere e D. Purdie, *Tappi J.*, 79, 61 (1996).
- ¹³ C. Hemmert, M. Renz e B. Meunier, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 137, 205 (1999).
- ¹⁴ G. Vidal, M. Soto, J. Field, R. Méndez-Pampin e J. M. Lema, *Wat. Res.*, 31, 2487 (1997).
- ¹⁵ P. S. Pagoria e G. Kerffot, *Wat. Sci. Tech.*, 35, 109 (1997).
- ¹⁶ T. J. McDonough, *Tappi J.*, 78, 55 (1995).
- ¹⁷ K. Idner e N. Kjellberg, *O Papel*, setembro, 25 (1991).
- ¹⁸ C. Rappe, *Pure & Appl. Chem.*, 68, 1781 (1996).
- ¹⁹ T. J. Smith, R. H. Weame e A. F. A. Wallis, *Holzforchung*, 49, 279 (1995).

-
- ²⁰ I. A. Weinstock e C. L. Hill, Pat. WO 94/05849, março (1994).
- ²¹ E. Sjöström, "Wood Chemistry, Fundamentals and Applications", Academic Press, New York, 1981, pp. 1-20.
- ²² R. L. Whistler e C. L. Smart, "Polysaccharide Chemistry", Academic Press, New York, 1953, Cap. III.
- ²³ D. S. Argyropoulos e S. B. Menachem, Miscellaneous Report - MR 350, Pulp and Paper Research Institute of Canada, fevereiro, 1997.
- ²⁴ D. Fengel e G. Wegener, "Wood Chemistry, Ultrastructure, Reaction", Walter de Gruyter, Berlin, 1989, pp. 106-127.
- ²⁵ "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. 18, 5ª ed., B. Elvers e S. Hawkins (eds), Gail Schulz, New York, 1991, pp. 545-691.
- ²⁶ "Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard", R. E. Mark (ed), Marcel Dekker, New York, 1983, Vol. 1, p. 459.
- ²⁷ K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig, "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and reactions", John Wiley & Sons, New York, 1971, pp. 43-89.
- ²⁸ Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Standard Methods, T236, cm-85.
- ²⁹ Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Standard Methods, T230, om-82.
- ³⁰ M. E. T. Koga em "Celulose e Papel", P. Philipp e M. L. O. D'Almeida (eds), IPT/SENAI, Vol. 2, 2ª ed., São Paulo, 1988, pp. 797-842.
- ³¹ J. Gierer, *Holzforschung*, **36**, 43 (1982).
- ³² A. P. Garg, A. J. McCarthy e J. C. Roberts, *Enzyme Microb. Technol.*, **18**, 261 (1996).
- ³³ T. J. Smith, R. H. Weame e A. F. A. Wallis, *Holzforschung*, **49**, 279 (1995).
- ³⁴ J. Gierer, *Holzforschung*, **36**, 55 (1982).
- ³⁵ K. R. Solomon, *Pure & Appl. Chem.*, **68**, 1721 (1996).
- ³⁶ A. Hanberg, *Pure & Appl. Chem.*, **68**, 1791 (1996).
- ³⁷ J. Rutkowski, *Cellulose Chem. Technol.*, **31**, 485 (1997).
- ³⁸ P. Axegard, E. Bergnor, M. Ek e U. Ekholm, *Tappi J.* **79**, 113 (1996).
- ³⁹ D. C. Pryke e D. W. Reeve, *Tappi J.*, **80**, 153 (1997).
- ⁴⁰ G. Gellerstedt, E. L. Lindfors, M. Pettersson e D. Robert, *Res. Chem. Intermed.* **21**, 441 (1995).
- ⁴¹ N. Dúran, E. Esposito e J. S. Araujo, *O Papel*, dezembro, **68** (1995).

- ⁴² V. R. Parthasarathy, *Tappi J.*, **80**, 159 (1997).
- ⁴³ K. Erik, L. Eriksson e R. B. Adolphson, *Tappi J.*, **80**, 80 (1997).
- ⁴⁴ D. N. Carter, D. G. McKenzie, A. P. Johnson e K. Idner, *Tappi J.*, **80**, 111 (1997).
- ⁴⁵ J. Iribarne e L. R. Schroeder, *Tappi J.*, **80**, 241 (1997).
- ⁴⁶ M. R. Bonaldo e E. Trabuco, *O Papel*, julho, 48 (1998).
- ⁴⁷ G. C. Hobbs e J. Abbot, *J. Pulp Pap. Sci.*, **20**, J50 (1994).
- ⁴⁸ J. Prasakis, M. Sain e C. Daneault, *Tappi J.*, **79**, 161 (1996).
- ⁴⁹ H. Wang, Y. Shi, L. Le, S. Wang, J. Wei e S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3656 (1997).
- ⁵⁰ M. V. Byrd, J. S. Gratzl e R. P. Singh, *O Papel*, fevereiro, 40 (1993).
- ⁵¹ N. M. Erismann, A. M. Fernandez, J. Baeza, J. Freer, H. Mansila e N. Durán, *Biotechnol. Letters*, **12**, 305 (1990).
- ⁵² Y. M. Goh e W. Nam, *Inorg. Chem.*, **38**, 914 (1999).
- ⁵³ J. H. B. Araújo, F. F. Moraes G. M. Zanin, "Application of Commercial Xylanase on Totally Chlorine Free (TCF) Bleaching Sequences of Softwood Kraft Pulp", *Anais do Fifth Braz. Sym. on the Chem. of Lignin and other Wood Comp.*, Curitiba - PR, 1997, pp. 357-366.
- ⁵⁴ N. Durán, A. R. Toledo, A. M. F. Milagres, E. Esposito, E. Curotto e R. Angelo, "Cooperative Effect of β -Xylanase and α -Glucuronidase on *Eucalyptus grandis* Kraft Pulp Bleaching", *Anais do Fifth Braz. Sym. on the Chem. of Lignin and other Wood Comp.*, Curitiba - PR, 1997, p. 430-437.
- ⁵⁵ F. Perestelo, A. Rodríguez, R. Pérez, A. Camicero, G. de la Fuente e M. A. Falcón, *World J. Microbiol.*, **12**, 111 (1996).
- ⁵⁶ J. Gierer e F. Imsgard, *Svensk Papperstidn.*, **16**, 510 (1977).
- ⁵⁷ M. Hocking e J. P. Crow, *Can. J. Chem.* **72**, 1137 (1994).
- ⁵⁸ V. Kubelka, R. C. Francis e C. W. Dence, *J. Pulp Pap. Sci.*, **18**, J108 (1992).
- ⁵⁹ E. A. Nascimento, A. E. H. Machado, S. A. L. Morais, L. B. Brasileiro e D. P. Veloso, *J. Braz. Chem. Soc.*, **6**, 365 (1995).
- ⁶⁰ A. W. Kempf, US Pat., 4,410,397, outubro (1983).
- ⁶¹ A. Paren, J. Patola, Pat., WO 95/35407, dezembro (1995).
- ⁶² R. C. Eckert, US Pat., 4,427,490, janeiro (1994).
- ⁶³ G. C. Hobbs e J. Abbot, *J. Wood Chem. Technol.*, **14**, 195 (1994).

-
- ⁶⁴ J. L. Colodette, R. C. Oliveira, J. L. Gomide, A. K. Ghosh, R. P. Singh, "Novos Processos para Branqueamento de Polpa Kraft de *Eucaliptus*", Anais do Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo - SP, 1993, pp. 71-90.
- ⁶⁵ W. G. Bart, J. H. Baxendale, P. George e K. R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 463 (1951).
- ⁶⁶ W. G. Bart, J. H. Baxendale, P. George e K. R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 591 (1951).
- ⁶⁷ J. L. Colodette, J. L. Gomide e J. C. Batista, *O Papel*, maio, 25 (1990).
- ⁶⁸ J. L. Colodette, U. P. Singh, A. K. Ghosh e R. P. Singh, *Pulp & Paper*, junho, 139 (1993).
- ⁶⁹ I. A. Weinstock, R. H. Atalla, R. S. Reiner, C. J. Houtman e C. L. Hill, "Highly Selective Oxidative Delignification of Kraft Pulp by Water Soluble Polyoxometalate Salts and Oxygen", Anais do Third European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Estocolmo, Suécia, 1994, pp. 93-96.
- ⁷⁰ N. Katagiri, Y. Tsutsumi e T. Nishida, *Appl. and Environ. Microbiol.* **61**, 617 (1995).
- ⁷¹ M. Aumont, A. Vegega, D. D. Elm e P. P. Choma, *Pulp Paper Can.*, **97**, 72 (1996).
- ⁷² I. A. Weinstock, R. H. Atalla, R. S. Reiner, M. A. Moen, K. E. Hammel, C. J. Houtman e C. L. Hill, *New J. Chem.*, **20**, 269 (1996).
- ⁷³ I. A. Weinstock, R. H. Atalla, R. S. Reiner, M. A. Moen, K. E. Hammel, C. J. Houtman, C. L. Hill e M. K. Harrup, *J. Mol. Cat.*, **116**, 59 (1997).
- ⁷⁴ D. V. Evtuguin e C. Pascoal Neto, Pt Patent 101857 (1997).
- ⁷⁵ I. A. Weinstock, R. H. Atalla, R. S. Reiner, R. S. Houtman e C. L. Hill, *Holzforchung*, **52**, 304 (1998).
- ⁷⁶ I. A. Weinstock, K. E. Hammel, M. A. Moen, L. L. Landucci, S. Ralph, C. E. Sullivan e R. S. Rainer, *Holzforchung*, **52**, 311 (1998).
- ⁷⁷ M. L. Bianchi, R. Crisol e U. Schuchardt, *Biores. Technol.*, **68**, 17 (1999).
- ⁷⁸ M. L. Bianchi, R. Crisol e U. Schuchardt, "Hydrogen Peroxide Bleaching of Commercial Pulps in the Presence of Heteropolyacids", Anais do Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Aveiro, Portugal, 1998, pp. 191-194.
- ⁷⁹ R. J. J. Jansen, H. M. van Veldhuizen, M. A. Schwegler e H. van Beckum, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas*, **113**, 115 (1994).
- ⁸⁰ I. V. Kozhevnikov, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **37**, 311 (1995).
- ⁸¹ Y. Ono, *Perspect. Catal.*, 431 (1992).

-
- ⁸² N. Mizuno e M. Misono, *J. Mol. Catal*, **86**, 319 (1994).
- ⁸³ M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, New York, 1983.
- ⁸⁴ I. V. Kozhevnikov e K. I. Matveev, *Russ. Chem. Rev.*, **51**, 1075 (1982).
- ⁸⁵ I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **98**, 171 (1998).
- ⁸⁶ M. Fournier, R. Thouvenot e C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 349 (1991).
- ⁸⁷ R. A. Sheldon, "Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Oxidations with Peroxide Reagents", *Topics in Current Chemistry*, Vol. 164, 21 (1993).
- ⁸⁸ H. Mimoun, *J. Mol. Cat.*, **7**, 1 (1980).
- ⁸⁹ J. A. Gamelas, F. A. S. Couto, M. C. N. Trovão, A. M. V. Cavaleiro, J. A. S. Cavaleiro e J. D. P. Jesus, *Thermochim. Acta*, **326**, 165 (1999).
- ⁹⁰ V. M. Bondareva, T. V. Andrushkevich, R. I. Maksimovskaya, L. M. Plyasova, A. V. Ziborov, G. S. Litvak e L. G. Detusheva, *Kin. Cat.*, **35**, 114 (1994).
- ⁹¹ V. M. Bondareva, T. V. Andrushkevich, R. I. Maksimovskaya, L. M. Plyasova, G. S. Litvak e E. B. Burgina, *Kin. Cat.*, **38**, 106 (1997).
- ⁹² E. G. Zhizhina, L. I. Kuznetsova, S. N. Pavlova e K. I. Matveev, *J. Mol. Cat.*, **38**, 345 (1986).
- ⁹³ C. L. Hill e C. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **143**, 407 (1995).
- ⁹⁴ J. H. Grate, *J. Mol. Cat.: A Chem.*, **114**, 93 (1996).
- ⁹⁵ D. C. Duncan e C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 243 (1997).
- ⁹⁶ C. L. Hill, D. C. Duncan e M. Harrup, *Comments Inorg. Chem.*, **14**, 367 (1993).
- ⁹⁷ M. A. Schwegler, "Heteropolyacids as Catalysis in Organic Reactions", Tese de Doutorado, Technische Universiteit Delft, Delft, Holanda, 1991.
- ⁹⁸ M. Lissel, H. J. Wal e R. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1795 (1992).
- ⁹⁹ K. Nomiya, M. Miwa e Y. Sugaya, *Polyhedron*, **3**, 607 (1984).
- ¹⁰⁰ R. J. J. Jansen, H. M. Veldhuizen e H. van Bekkun, *J. Mol. Cat.: A Chem.*, **107**, 241 (1996).
- ¹⁰¹ R. Neumann e M. la Vega, *J. Mol. Cat.*, **84**, 93 (1993).
- ¹⁰² M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, Y. Watanabe e K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1835 (1990).
- ¹⁰³ K. Nomiya, H. Yanagibayashi, C. Nozaki, K. Kondoh, E. Hiramatsu e Y. Shimazu, *J. Mol. Cat.: A Chem.*, **114**, 181 (1996).
- ¹⁰⁴ A. J. Bailey, W. P. Griffith e B. C. Parkin, *J. Chem. Dalton Trans.*, 1833 (1995).

- ¹⁰⁵ O. A. Kholdeeva, A. V. Golovin, R. I. Maksimovskaya e I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal.*, **75**, 235 (1992).
- ¹⁰⁶ Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Yoshida, T. Ura e M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **52**, 1868 (1987).
- ¹⁰⁷ Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida e M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **53**, 3587 (1988).
- ¹⁰⁸ C. Venturello e M. Ricci, *J. Org. Chem.*, **51**, 1599 (1986).
- ¹⁰⁹ C. Venturello, E. Aleri e M. Ricci, *J. Org. Chem.*, **48**, 3831 (1983).
- ¹¹⁰ C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart e M. Ricci, *J. Mol. Catal.*, **32**, 107 (1985).
- ¹¹¹ C. Aubry, G. Chottard, N. Platzler, J. M. Brègeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet e H. Ledon, *Inorg. Chem.*, **30**, 4409 (1991).
- ¹¹² D. C. Duncan, R. Carlisle, E. Hecht e C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 681 (1995).
- ¹¹³ D. Attanasio, D. Orzu e L. Suber, *J. Mol. Catal.*, **57**, L1 (1989).
- ¹¹⁴ M. Shimizu, H. Orita, T. Takashi e K. Takehita, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 471 (1989).
- ¹¹⁵ M. Shimizu, H. Orita, K. K. Suzuki, T. Hayakawa, S. Hamakawa e K. Takehira, *J. Mol. Catal.: A: Chem.*, **114**, 217 (1996).
- ¹¹⁶ M. Bösing, A. Nöh, I. Loose e B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7252 (1998).
- ¹¹⁷ N. M. Gresley, W. P. Griffith, A. C. Laemmel, H. I. S. Nogueira e B. C. Parkin, *J. Mol. Catal.: A Chem.*, **117**, 185 (1997).
- ¹¹⁸ C. L. Hill, D. C. Duncan, E. A. Hecht e I. A. Weinstock, "The Activation of Dioxigen and Homogeneous Catalytic Oxidation", Ed. D.H.R. Barton *et al.*, Plenum Press, New York, 1993, pp. 71-83.
- ¹¹⁹ A. C. Dengel, W. P. Griffith e B. C. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2683 (1993).
- ¹²⁰ N. J. Campbell, A. C. Dengel, C. J. Edwards e W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1203 (1989).
- ¹²¹ M. H. Dickman e M. T. Pope, *Chem. Rev.*, **94**, 569 (1994).
- ¹²² K. M. Thompson, W. P. Griffith e M. Spiro, *J. Chem. Farady Trans.*, **90**, 1105 (1994).
- ¹²³ K. M. Thompson, M. Spiro e W. P. Griffith, *J. Chem. Farady Trans.*, **92**, 2535 (1996).
- ¹²⁴ O. A. Kholdeeva, A. V. Golovin, R. I. Maksimovskaya e I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal.*, **75**, 235 (1992).
- ¹²⁵ R. Neumann e M. Levin, *J. Org. Chem.*, **56**, 5707 (1991).
- ¹²⁶ D. M. Sonnen, R. S. Reiner, R. H. Atalla e I. A. Weinstock, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4135 (1997).

- ¹²⁷ I. A. Weinstock, E. L. Springer, J. L. Minor e R. H. Atalla, "Alternative Pathways in Non-Chlorine Bleaching", Anais do Non-Chloride Bleaching Conference, Hilton, EUA, março, 1993.
- ¹²⁸ I. A. Weinstock, R. H. Atalla, C. L. Hill, R. S. Reiner e C. J. Houtman, "Highly Selective Oxidative Delignification of Kraft Pulp by Water Soluble Polyoxometalates", Anais do 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finlandia, junho, 1995, pp. 369-376.
- ¹²⁹ R. H. Atalla, I. A. Weinstock, R. S. Reiner, C. J. Houtman, C. Sullivan, C. G. Hill, C. L. Hill, M. Wemple, J. Cowan e E. Barbuzzi, "The Second Generation of Polyoxometalates Delignification Agents for Effluent-Free Bleaching", Anais do Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Aveiro, Portugal, 1998, pp. 593-597.
- ¹³⁰ D. V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, J. Rocha, J. D. Pedrosa de Jesus, *Appl. Cat. A: Gen.*, **167**, 123 (1998).
- ¹³¹ D. V. Evtuguin e C. Pascoal Neto, "Heteropolyanions Catalysis for Ecologically Friendly Bleaching Technologies: Principles and Applications", Anais do Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Aveiro, Portugal, 1998, pp. 589-592.
- ¹³² N. A. Polotebnova, N. V. Cheu e V. V. Kalnibolotskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **18**, 216 (1973).
- ¹³³ L. C. Passoni, "Oxidação catalítica direta de benzeno a fenol utilizando paládio e heteropoliácido", Tese de Doutorado, Instituto de Química-UNICAMP, Campinas-SP, 1998.
- ¹³⁴ N. Baccan, J. C. de Andrade, O. E. S. Godinho e J. S. Barone, "Química Analítica Quantitativa", Edgard Blucher, 2ª ed., São Paulo, 1985, pp. 192-201.
- ¹³⁵ V. Berzins, *Pulp and Paper Magazine of Canada*, **67**, T206 (1966).
- ¹³⁶ R. C. Weast (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 67ª ed., Boca Raton, 1986, p. F-41.
- ¹³⁷ P. Domaille, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7677 (1984).
- ¹³⁸ C. R. Deltcheff, M. Fournier, R. Franck e R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **22**, 207 (1983).
- ¹³⁹ L. Pettersson, I. Anderson e L. Öhman, *Inorg. Chem.*, **25**, 4726 (1986).
- ¹⁴⁰ L. A. Combs-Walker e C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **30**, 4016 (1991).
- ¹⁴¹ R. Neumann e M. Levin, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7278 (1992).
- ¹⁴² R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini e M. Fournier, *Inorg. Chem.*, **16**, 2916 (1977).

-
- ¹⁴³ I. V. Kozhevnikov, V. E. Taraban'ko e K. I. Matveev, *Kinet. Katal.*, **22**, 619 (1981).
- ¹⁴⁴ E. Baciocchi, M. Bietti, L. Lutignani e S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5952 (1996).
- ¹⁴⁵ "Eight Peak Index of Mass Spectra, Essential Data from 66720 Mass Spectra", Mass Spectrometry Data Center (ed), Surrey, 1986, p. 2041.
- ¹⁴⁶ F. W. MacLafferty e D. B. Staffer, "The Wiley/NBS Register of Mass Spectral Data, John Wiley & Sons, Nova York, 1989, p. 2016.
- ¹⁴⁷ K. A. Connors, "Chemical Kinetics, the Study of Reaction Rates in Solution", VCH Publishers, Inc., Nova York, 1990.
- ¹⁴⁸ J. H. Espenson, "Chemical Kinetics and Reactions Mechanisms", McGraw-Hill Inc., Nova York, 1995.
- ¹⁴⁹ R. S. Koduri e M. Tien, *Biochem.*, **33**, 4225 (1994).
- ¹⁵⁰ H. W. H. Schimidt, S. D. Haemmerli, H. E. Schoemaker e M. S. A. Leisola, *Biochem.*, **28**, 1776 (1989).
- ¹⁵¹ D. K. Joshi e M. H. Gold, *Eur. J. Biochem.*, **237**, 45 (1996).
- ¹⁵² R. DiCosimo e H. C. Szabo, *J. Org. Chem.*, **53**, 1673 (1988).
- ¹⁵³ J. Roček e D. A. Aylward, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5452 (1975).
- ¹⁵⁴ I. A. Weinstoch, *Chem. Rev.*, **98**, 113 (1998).
- ¹⁵⁵ E. Baciocchi, S. Belvedere, M. Bietti e O. Lanzalunga, *Eur. J. Org. Chem.*, 299 (1998).
- ¹⁵⁶ E. Baciocchi, M. Bietti e S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4078 (1997).
- ¹⁵⁷ G. Kang, Y. Ni e A. van Heiningen, *Appita J.*, julho, 313 (1997).
- ¹⁵⁸ L. Ebersson e L. G. Wistrand, *Acta Chem. Scan. B*, **34**, 340 (1980).

Bleaching of commercial pulps with H₂O₂ catalyzed by heteropolyacids

Maria L. Bianchi, Rachel Crisol, Ulf Schuchardt*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, PO Box 6154, 13081-970 Campinas-SP, Brazil

Received 5 September 1997; revised 15 December 1997

Abstract

Several studies have taken place in order to find an alternative bleaching process which replaces the chlorinated compounds with environmentally friendly agents as well as recycles the effluents, instead of discharging them. In this study we employed hydrogen peroxide and Keggin-type heteropolyacids for the selective removal of lignin from the pulp. We used heteropolyacids containing W, Mo and Mo/V, in aqueous solution, to bleach different commercial pulps with hydrogen peroxide. Kraft pulp, water, heteropolyacid (5 mmol l⁻¹) and H₂O₂ (1% w/w) were combined to obtain a final pulp consistency of 3%. The mixture was heated in a glass reactor to 60, 80 or 100°C for 2 or 4 h. The best experiment furnished a pulp with a Kappa number of 3.2 and a viscosity of 17.1 cP, using H₃PMo₁₂O₄₀ and 1% H₂O₂ (w/w) at 60°C for 4 h. © 1998 Published by Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Pulp bleaching; Heteropolyacids; Hydrogen peroxide

1. Introduction

Cellulose and paper mills are characterized by producing large amounts of solid residues, toxic effluents and gases, arising from the different steps of the pulping and bleaching processes. The most common pulps are Kraft, which uses sodium sulfide and sodium hydroxide in the cooking process. These pulps are bleached with chlorinated compounds (chlorine and chlorine dioxide) which produce chlorolignins, highly resistant to biodegradation, as well as other polluting compounds (Smith et al., 1995). Although this bleaching method is very selective, simple and cheap, environmental demands require other non-polluting bleaching agents.

The environmental problems and the increase of demand for paper are responsible for the high interest in new bleaching technologies, which could also produce good quality paper. Many studies have been developed in companies and research centers, aiming at productive pulping and bleaching processes that can be adapted to the plants already in use and which are

compatible with the environmental policy in force (Silva and Miranda, 1995).

Nowadays, the main attempts to delignify unbleached pulps use oxygen, peroxides, peracids and ozone. There is also the biobleaching technology that uses enzymes for pulping, pre-bleaching and/or bleaching the pulps. The overall objective has been to shift to a bleaching process which is completely free of chlorinated chemicals, in order to avoid the environmental hazards of chlorinated residues in the bleached paper (Colodette et al., 1993; Paren et al., 1995).

In nature, decomposition of wood is done by some fungi that promote the degradation of lignin. In fact, this degradation is due to the action of metalloenzymes and some substances (mediators) produced by these microorganisms (McDonough, 1995; Call and Mücke, 1995). The metalloenzymes use high-valence transition metal ions (which are stabilized by the large organic matrix) and oxygen or hydrogen peroxide in the selective oxidation of lignin. Using heteropolyacids (HPAs) as a stable inorganic matrix for the metal ion and hydrogen peroxide it is possible to carry out pulp bleaching. HPAs do not undergo oxidative degradation (different from some organic matrices, such as synthetic porphyrins) and avoid cellulose degradation

*Corresponding author. Fax: 00(55)197883023; e-mail: ulf@iqm.unicamp.br

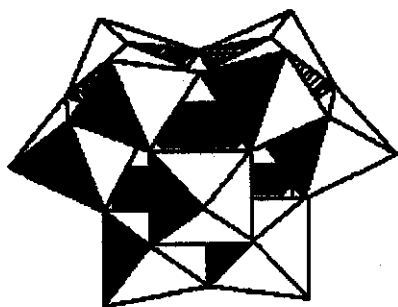


Fig. 1. The Keggin-type structure of $X^m M_{12} O_{40}^{n-m}$.

due to the selective oxidation of the lignin (Weinstock and Hill, 1994).

Heteropolyacids or heteropolyanions (HPAs) are inorganic compounds composed, primarily, of the early transition metal cation M (most commonly W^{VI} , Mo^{VI} , and V^V) and a central heteroatom, X (Si, P, Ge, etc.) (Jansen et al., 1994). HPAs are easy to prepare as they are spontaneously formed when water-soluble metal oxoanions and suitable heteroatoms are combined under acidic conditions (Kozhevnikov, 1995; Kozhevnikov, 1997; Hill and Prosser-McCartha, 1995). Structurally, HPAs, as well as many other heteropolyanions used for catalysis, belong to the well-known and stable Keggin series. Their structure comprises a central XO_4 tetrahedron surrounded by 12 metal oxygen octahedra joined in 4 M_3O_{10} edge sharing groups (Fig. 1) (Kozhevnikov, 1995).

Catalysis with HPAs is a field of growing importance because these compounds have well-defined structures and remarkable acid-base and redox properties. Many HPAs have the attractive property that after reduction in the bleaching process, they can be reoxidized. This means that the HPA can be employed as a reusable agent in repeated cycles of pulp bleaching, followed by regeneration (reactivation) of the used bleaching liquor with oxygen, hydrogen peroxide, ozone or other appropriate oxidant (Weinstock et al., 1994). HPAs have many special properties, such as stabilization of the metal ion in aqueous solution, selective degradation of lignin, resistance to oxidative degradation, possibility of reoxidation and others, making these compounds very promising for industrial use (Kozhevnikov, 1995; Weinstock et al., 1994).

2. Materials and methods

2.1. Analyses

The Kraft pulps were, first of all, analyzed for their Kappa number (TAPPI, 1984; Berzins, 1966) and viscosity (TAPPI, 1982). After the bleaching reactions the pulps were again analyzed for their Kappa number and viscosity. All the analyses were made in duplicate.

2.2. Bleaching

The bleaching reactions were carried out in a 1000 ml thermostatted stirred glass reactor from Büchi-glass Uster, which was hermetically closed. In all experiments 7.5 g of dry Eucalyptus Kraft pulp (approximately 12 g of air-dried pulp), 30% hydrogen peroxide (H_2O_2), heteropolyacid and water were used. Kraft pulp, water, heteropolyacid (5 mmol l^{-1}) and H_2O_2 (1% w/w) were combined to obtain a reactor volume of 250 ml with a pulp consistency of 3%. The mixture was heated in the glass reactor to 60, 80 or 100°C for 2 or 4 h. After bleaching, the pulp was filtered in a Büchner funnel and washed with 500 ml of hot water (approximately $60\text{--}70^\circ\text{C}$) and 500 ml of cold water, approximately 25°C . The filtrate was kept for further analyses and the pulp was dried in open air for 24 h. After this, a humidity test was done and the yield was calculated.

Control reactions were made under the same conditions used in the experiments, but without HPA, to verify the influence of the reaction system on the treated pulp. Some experiments were repeated, to evaluate the reproducibility of the results.

3. Results and discussion

The results presented in this work correspond to a preliminary study on the Kraft pulp bleaching by

HPA/ H_2O_2 -3.1. Analyses of commercial pulps

Three different hardwood Kraft pulps from Brazilian mills were analyzed. The results of the analyses are shown in Table 1. The pulps which underwent pre-bleaching with oxygen (pulps B and C) have a smaller Kappa number than pulp A. However, their viscosity is also smaller, indicating that some cellulose degradation took place with the lignin removal.

3.2. Bleaching

In these preliminary experiments we use a relative high ratio of substrate/catalyst. The resulting liquors of these reactions will be reused, in order to verify the

Table 1
Values of Kappa number and viscosity of the pulps used in the bleaching reactions

Pulp	Kappa number	Viscosity (cP)
A	16.38	37.87
B*	11.87	25.98
C*	8.96	20.81

*Pulp B and C underwent pre-bleaching with oxygen.

possibility of the catalyst recycling. The overall objective of this project is reuse the catalyst, instead of discard it. We are now carrying out experiments using much less catalyst (about 200 times less) and the results will be published later. We are not concerned about using heavy metal as catalyst because the resulting liquors will contain very low amount of catalyst and it will be kept into the bleaching plant.

The results of the analyses of pulp A bleached with HPA and H_2O_2 are shown in Table 2. As can be seen from Table 2 (comparing experiments 1, 6, 9, 12 and unbleached pulp), we observed a decrease of the Kappa number in all experiments, showing that even in the absence of a catalyst some delignification of the pulp occurs. However, a decrease of the viscosity values also occurs, showing some degradation of the cellulosic fibers.

After 4 h at 60°C, delignification of the pulp has occurred, but with some cellulose degradation. Nevertheless, the viscosity of the bleached pulp with $H_3PW_{12}O_{40}$ (experiment 2) is similar to the industrial pulp, bleached with Cl_2/ClO_2 and the viscosity of bleached pulp with $H_3PMo_{12}O_{40}$ (experiment 3) is higher than that found for the industrial bleached pulp.

In experiment 4 the viscosity was very low, probably due to the presence of vanadium, which induces the formation of radicals by contact with oxygen and decomposition of hydrogen peroxide, turning the reaction less selective. The radical intermediates attack the cellulose, reducing its viscosity by 85%, without removing significantly more lignin.

When $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O/Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ was used (experiment 5) there was only small drops of the Kappa number compare to the other reactions. The

viscosity is good, similar to experiment 3. This experiment was carried out at high pH (initial pH = 10, final pH = 7), avoiding acid hydrolysis of the cellulose and maintaining the high viscosity. However, the bleaching was not effective and the Kappa number is too high.

After 4 h at 100°C, the viscosities were too low even in the absence of catalyst. However, when the salts were used, the values of viscosity did not decrease too much and the bleaching was not effective as well.

For 2 h at 60°C, higher pulp viscosities were observed, suggesting that a long reaction time combined with high temperature promote intensive cellulose fiber degradation. Moreover, a low pH also causes degradation of the cellulosic fiber. A decrease of reaction time can cause either an increase or a decrease of the Kappa number and yield, depending on the pH. Comparing experiments 1 and 9, a reduction of the reaction time promotes a reduction in the Kappa number and yield. In this case, the pH is constant during all the reaction (pH = 7) and probably a condensation and reprecipitation of lignin fragments on the fibers occurs, for long reaction times, increasing the Kappa number and consequently the yield. On the other hand, in all the other experiments an increase of the Kappa number and yield occur with reduction of the reaction time. In these cases, the pH was low or became low during the reaction, avoiding the reprecipitation of the lignin.

An increase of the temperature promotes a significant reduction of the pulp viscosity and some decrease in the Kappa number. However, comparing experiments 5 and 8, an increase of temperature causes an increase of the viscosity and yield without a great change in the Kappa number. In this case, the pH also

Table 2

Values of Kappa number and viscosity of pulp A, bleached with HPA (5 mmol l^{-1}) and 1% H_2O_2 (w/w)

Exp.	HPA	Time (h)	Temp. (°C)	pH _i – pH _f	Kappa number	Viscosity (cP)	Yield (%)
A	–	–	–	–	16.38	37.87	–
Cl ^b	–	–	–	–	<1	12.69	–
1	–	4	60	7–7	12.45	21.02	91.7
2	$H_3PW_{12}O_{40}$	4	60	1–1	3.18	10.10	89.4
3	$H_3PMo_{12}O_{40}$	4	60	1–1	3.17	17.10	90.2
4	$H_7PMo_8V_4O_{40}$	4	60	1–1	2.82	5.60	85.6
5	salts ^c	4	60	10–7	7.54	17.12	87.7
6	–	4	100	7–3	3.89	3.86	89.9
7	$H_3PMo_{12}O_{40}$	4	100	1–1	1.24	3.31	90.7
8	salts ^c	4	100	10–7	7.90	19.51	95.1
9	–	2	60	7–7	10.46	26.78	90.5
10	$H_3PW_{12}O_{40}$	2	60	1–1	3.55	12.61	91.1
11	$H_3PMo_{12}O_{40}$	2	60	1–1	3.85	17.23	91.6
12	–	2	100	7–4	4.53	4.22	91.5
13	$H_3PW_{12}O_{40}$	2	100	1–1	<1	3.54	91.8
14	$H_3PMo_{12}O_{40}$	2	100	1–1	1.36	3.67	91.5

^aInitial pH – final pH.

^bPulp industrially bleached with Cl_2/ClO_2 .

^c $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O + Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$.

plays an important role. In experiments 5 and 8 the initial pH is high, around 10, dropping to approximately 7 during the course of the reaction. The higher pH value prevents acid hydrolysis of cellulose fibers.

The average yield of the HPA delignified pulp was 91%; for the control reaction pulps we also found 91% while that of the industrial process (Cl_2/ClO_2) was approximately 95%. The average yields of pulp treated with HPA and the control reaction pulps were identical. This shows that the loss of mass does not occur due to the catalyst.

The results of the analyses of pulp B bleached with HPA and H_2O_2 are shown in Table 3. An increase of the temperature from 60 to 100°C, causes a reduction of the Kappa number and viscosity. However, as observed for experiments 5 and 8, when using $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (experiments 17 and 22), we observed a higher viscosity for the reaction at 100°C, with no effective delignification.

The results of the analyses of pulp C bleached with HPA and H_2O_2 are shown in Table 4. An increase of

Table 3
Values of Kappa number and viscosity of pulp B, bleached with HPA (5 mmol l^{-1}) and 1% H_2O_2 (w/w) for 4 h

Exp.	HPA	Temp. (°C)	pH _i – pH _f ^b	Kappa number	Viscosity (cP)
B	–	–	–	11.87	25.98
15	–	60	7–7	8.80	21.29
16	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	60	1–1	2.12	10.20
17	salts ^a	60	10–7	4.62	11.48
18	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	60	1–1	2.24	11.50
19	–	80	7–7	5.79	12.82
20	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	80	1–1	1.00	7.59
21	–	100	7–4	5.44	7.59
22	salts ^a	100	10–7	5.88	12.23
23	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	100	1–1	<1	3.26

^a $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

^bInitial pH – final pH.

Table 4
Values of Kappa number and viscosity of pulp C, bleached with HPA (5 mmol l^{-1}) and 1% H_2O_2 (w/w) for 4 h

Exp.	HPA	Temp. (°C)	pH _i – pH _f ^b	Kappa number	Viscosity (cP)
C	–	–	–	8.96	20.81
24	–	60	7–7	7.67	12.16
25	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	60	1–1	1.05	10.29
26	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	60	1–1	1.69	10.90
27	salts ^a	60	10–7	4.63	9.44
28	–	100	7–3	2.94	4.07
29	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	100	1–1	<1	3.01
30	salts ^a	100	10–7	4.66	9.53

^a $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

^bInitial pH – final pH.

the reaction temperature diminishes the Kappa number and the viscosity (comparing experiments 24 and 28, 26 and 29). The use of the salts furnishes very similar Kappa numbers and viscosities, independent of the temperature.

In Table 5 the results obtained for the three different hardwood Kraft pulps (A, B and C) are compared. The use of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ as a catalyst reduces, at 60°C, the Kappa number by more than 80% for all experiments but fiber degradation also occurs. Nevertheless when $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ was used the reduction of viscosity was less significant (48–56%) than with $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (51–73%), indicating that $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ is more selective in lignin oxidation.

An increase of the temperature from 60 to 100°C removes more lignin (more than 90% in relation to unbleached pulp). However the viscosity are drastically diminished (86–91%) showing an intense cellulose degradation.

When $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was used the delignifications were not so efficient at both temperatures, reducing the Kappa number, at 60°C, by 54% and, at 100°C, by only 50%. The reduction of the viscosity was 55% at 60°C and approximately 52% at 100°C, similar to that found for $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ at 60°C for 4 h.

In general, variations of %Kappa and %viscosity found for the three commercial pulps (A, B and C) are not very different. Although these three pulps had

Table 5
Comparison of the values of Kappa number and viscosity of unbleached and HPA bleached pulps (5 mmol l^{-1} of HPA, 1% H_2O_2 for 4 h)

Conditions	Pulp (Exp.)	Kappa number	%Kappa ^a	Visc. (cP)	%Visc. ^b
Unbleached pulp	A	16.38	–	37.87	–
	B	11.87	–	25.98	–
	C	8.97	–	20.81	–
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 60°C	A(2)	3.18	80.59	10.10	73.33
	B(16)	2.12	82.14	10.20	60.74
	C(25)	1.05	88.28	10.29	50.55
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 60°C	A(3)	3.17	80.64	17.10	54.85
	B(18)	2.24	81.13	11.50	55.73
	C(26)	1.69	81.16	10.90	47.62
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 100°C	A(7)	1.24	92.43	3.31	91.26
	B(23)	<1	>91.57	3.26	87.45
	C(29)	<1	>88.85	3.01	85.54
salts ^c , 60°C	A(5)	7.54	53.97	17.12	54.79
	B(17)	4.62	61.08	11.48	55.81
	C(27)	4.63	48.38	9.44	54.64
salts ^c , 100°C	A(8)	7.90	51.77	19.51	48.48
	B(22)	5.88	50.46	12.23	52.93
	C(30)	4.66	48.05	9.53	54.20

^aPercentage of Kappa number reduction in relation to unbleached pulp.

^bPercentage of viscosity reduction in relation to unbleached pulp.

^c $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

been produced from hardwood by the Kraft process, the pre-treatment was different for each one. Apparently this difference has no major influence on the bleaching process used.

4. Conclusion

The results presented here demonstrate that HPAs in combination with H_2O_2 efficiently bleach hardwood Kraft pulps, giving low Kappa numbers. However, the experiments that gave the lower Kappa numbers also showed low viscosity values, probably due to the low pH. New experiments varying the pH of the reaction have been done in order to verify its influence on the pulp viscosity. The best selectivity for lignin dissolution is observed for $H_3PMo_{12}O_{40}$. $H_7PMo_8V_4O_{40}$ promotes high fiber degradation, possibly due to radical formation, which attacks the cellulose. The use of $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O/Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ does not promote an effective delignification. The pH plays an important role in fiber degradation, as a higher pH avoids acid hydrolysis of the cellulose. The best results are obtained with $H_3PMo_{12}O_{40}$ at 60°C for 4 h, where a Kappa number of 3.2 and a viscosity of 17.1 cP for the bleached pulp are observed. In the continuation of this work, we will study the reoxidation and reuse of the catalyst.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support and fellowships from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

References

- Berzins, V., 1996. Micro kappa numbers. *Pulp and Paper Mag Can* 67(3), T206.
- Call, H.P., Mücke, I., 1995. The Laccase-Mediator System (LMS) — a new concept. *Proceedings of the Sixth International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: Advances in Applied and Fundamental Research*, Vienna, Austria, 127.
- Colodette, J.L., Singh, U.P., Ghosh, A.K., Singh, R.P., 1993. Ozone bleaching research focuses on reducing high cost, poor selectivity. *Pulp and Paper June*, 139.
- Hill, C.L., Prosser-McCartha, C.M., 1995. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. *Coord Chem Review* 1143, 407.
- Jansen, R.J.J., Veldhuizen, H.M., Schwegler, M.A., van Bekkum, H., 1994. Recent (1987–1993) developments in heteropolyacids catalysts in acid catalyzed reactions and oxidation catalysis. *Recl Trav Chim Pays-Bas* 113, 115.
- Kozhevnikov, I.V., 1995. Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis. *Cat Rev Sci Eng* 37, 311.
- Kozhevnikov, I.V., 1997. $PMo_{12-n}V_nO_{40}^{(3n)}$ heteropolyanion as catalysts for aerobic oxidation. *J Mol Catal A: Chem* 117, 151.
- McDonough TJ. Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology. *Tappi J* 1995;78(3):55.
- Paren, A., Jäkärä, J., Patola, J., 1995. Delignification of chemical pulp with peroxide in the presence of a transition metal. US pat. WO 95/35407.
- Silva, L.L., Miranda, C.R., 1995. Utilização de perácidos no branqueamento de polpas de Eucalyptus. *O Papel March*, 28.
- Smith, T.J., Wearne, R.H., Wallis, A.F.A., 1995. Formation of chlorinated phenols during bleaching of eucalypt Kraft pulp. *Holzfor-schung* 49(3), 279.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Standard Methods. Viscosity of pulp (capillary viscometer method). T 230, om-82, 1982.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Standard Methods. Kappa number of pulp. T 236, cm-85.
- Weinstock, I.R., Hill, C.L., 1994. Oxidative bleaching of wood pulp by vanadium-substituted polyoxometalates. US pat WO 94/05849.
- Weinstock, I.A., Atalla, R.H., Reiner, R.S., Houtman, C.J., Hill, C.L., 1994. Highly selective oxidative delignification of Kraft pulp by water soluble polyoxometalate salts and oxygen. *Proceedings Third European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Stockholm, Sweden, 93.