

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Química Inorgânica

**Oxidação de Ligninas e Modelos de Lignina
com Oxigênio Molecular em Meio Ácido**

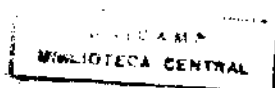
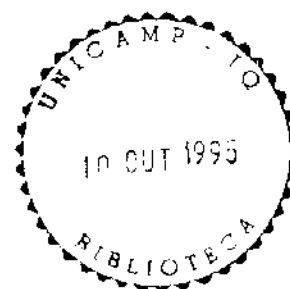
ADILSON ROBERTO GONÇALVES

TESE DE DOUTORADO



ORIENTADOR: PROF. DR. ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT

1995



Cm. 00076752-0

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA	
T.º DE FOLHA	
V.º DE FOLHA	
VALOR	255,32
DATA	14/09/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 41,00
DATA	14/09/95
N.º CPD	

Banca Examinadora

Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt (Orientador)

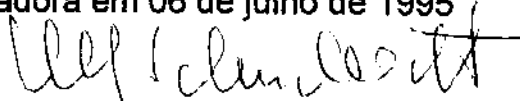
Prof. Dr. Antônio Aprígio da Silva Curvelo (USP-SC)

Prof. Dr. André Ribeiro Cotrim (FAENQUIL)

Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)

Profa. Dra. Isabel Cristina S.F. Jardim (UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado, defendida por Adilson Roberto Gonçalves e aprovada pela comissão julgadora em 06 de julho de 1995



Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt
(Presidente da banca)

Um homem só passa a existir quando consegue registrar e difundir suas idéias

Este trabalho é dedicado aos meus pais Zenaide e João, mesmo sem entender o que vai aqui registrado. É dedicado de forma muito especial à Priscila que me fez existir antes de conseguir registrar minhas idéias.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt pela orientação desta tese e pelo grande apoio e incentivo para desenvolver uma parte deste trabalho no exterior.

Ao Prof. Dr. Oskar Faix pela aceitação do nosso projeto de colaboração e pelas valiosas discussões durante minha estadia em seus laboratórios.

Ao Dr. Dietrich Meier pela colaboração e apoio durante minha estadia na Alemanha.

Ao Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) pela bolsa sandwich concedida.

Ao CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas na realização do trabalho no Brasil.

Ao Sr. Beinhoff pela possibilidade de compartilhar um pouco da sua experiência e pelo fornecimento das valiosas MWL.

Ao Sr. Engel e a Ilka Rudat pela análise elementar.

A todo o pessoal do laboratório Ligninabteilung da BFH em Hamburgo, em especial a Steffen, Jochem, Silke e Christine, pela ajuda e paciência na realização dos experimentos.

Ao Departamento de Biotecnologia da Faculdade de Engenharia Química de Lorena pelas facilidades na redação desta tese.

Ao Instituto de Química da Unicamp pelas facilidades no uso de sua infraestrutura.

À Priscila pela leitura crítica deste texto e pelas numerosas e valiosas sugestões.

Ao Fernando pela redação do Abstract.

Aos amigos.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 LIGNINA: DESCRIÇÃO E ESTRUTURA	1
1.2 ISOLAMENTO E OBTENÇÃO DE LIGNINAS	4
1.3 OXIDAÇÃO	8
1.4 MECANISMOS E OXIDAÇÃO BIOMIMÉTICA	10
2. OBJETIVOS	15
3. PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	17
3.2 ANÁLISES IMEDIATA E ELEMENTAR DAS LIGNINAS E RESÍDUOS DE REAÇÃO	18
3.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR C/H/N	18
3.2.2 TEOR DE LIGNINA KLASON	18
3.2.3 LIGNINA SOLÚVEL	19
3.2.4 TEOR DE CINZAS	20
3.2.5 TEOR DE UMIDADE	20
3.2.6 DETERMINAÇÃO DE COBALTO	20
3.3 ANÁLISES MACROMOLECULARES E DE GRUPOS FUNCIONAIS	20
3.3.1 ACETILAÇÃO	20
3.3.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR	21
3.3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METOXILA	21
3.3.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ACETILA E OH TOTAIS	23
3.3.5 PIRÓLISE ANALÍTICA	24
3.4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS NO INFRAVERMELHO	25
3.5 EXPERIMENTOS DE OXIDAÇÃO	25
3.5.1 OXIDAÇÃO DE LIGNINAS EM AUTOCLAVE DE 1000 mL	25
3.5.1.1 TRATAMENTO DOS PRODUTOS	27
3.5.2 OXIDAÇÃO DE MODELOS E LIGNINAS: AUTOCLAVES DE 25 mL	28
3.5.3 OXIDAÇÃO EM SISTEMA ABERTO DE BANCADA	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS	31
4.2 OXIDAÇÃO DE LIGNINAS EM AUTOCLAVE DE 1000 mL	39

4.2.1 ESCOLHA DO MÉTODO DE TRATAMENTO E ANÁLISE DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO	39
4.2.2 VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	40
4.2.3 BALANÇO MATERIAL DA OXIDAÇÃO	49
4.2.4 AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	50
4.2.5 LIGNINA OXIDADA E RESÍDUOS DE REAÇÃO	51
4.2.6 PIRÓLISE ANALÍTICA	60
4.2.7 OXIDAÇÃO DE OUTRAS LIGNINAS	66
4.3 EXPERIMENTOS COM SUBSTÂNCIAS MODELO DIMÉRICAS	67
4.4 OXIDAÇÃO DAS MWL E DAS LIGNINAS FORMACELL	72
4.5 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO EM SISTEMA ABERTO	73
5. CONCLUSÕES	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

FIGURAS

Fig.1. Estrutura dos álcoois precursores da lignina e do ácido xiquímico	1
Fig.2. Estruturas de ressonância para o íon radical originário de 2	2
Fig.3. Acoplamentos radicalares entre as espécies da figura 2	2
Fig.4. Modelo de lignina de <i>Fagus sylvatica</i>	3
Fig.5 Clivagens de estruturas na lignina durante a polpação kraft	5
Fig.6 Reações de condensação da lignina em meio alcalino da polpação kraft	7
Fig.7 Reações organosolv	8
Fig.8 Orbitais moleculares da molécula de O ₂	9
Fig.9 Reação de sulfonação da lignina na polpação sulfito com consequente obtenção da vanilina	9
Fig.10 Produtos obtidos na oxidação da lignina	10
Fig.11 Catalisadores utilizados no branqueamento de polpas com oxigênio	12
Fig.12 Formação de cátions radicais a partir de estruturas não fenólicas da lignina e posterior clivagem da ligação C α -C β	13
Fig.13. Estruturas dos dímeros HMMF, BMDF e DHDI	17
Fig.14. Determinação do teor de metoxila	22
Fig.15. Esquema do pirolisador	24
Fig.16. Curvas de aquecimento dos experimentos	26
Fig.17. Tratamento e análise dos produtos de oxidação	26
Fig.18. BSTFA 11 e fluoranteno 12	27
Fig.19. Oxidação em sistema aberto de bancada	30
Fig.20. Reações de condensação da lignina em meio ácido	34
Fig.21. Espectros no infravermelho das ligninas técnicas utilizadas	35
Fig.22. Representação de espectros no infravermelho de macromoléculas de baixa e alta reticulação	38
Fig.23 Exemplo de cromatograma do extrato sililado	40
Fig.24 Conversão e rendimento de 5 e 9 em função da pressão inicial de oxigênio com NaBr como promotor	42
Fig.25 Conversão e rendimento de 5 e 9 em função da pressão inicial de oxigênio com NH ₄ Br como promotor	43
Fig.26 Conversão e rendimento de 5 e 9 em função do tempo de reação	46
Fig.27 Gráfico de ln[5 + 9] em função do tempo	47
Fig.28 Gráfico de ln(conv) em função do tempo	48
Fig.29. Oxidação do 2,6-dimetoxi-4-metilfenol	49
Fig.30 Balanço de massa para o experimento 16	50
Fig.31 Curva da evolução da pressão em função da temperatura	51

Fig.32	Rendimento em lignina oxidada em função da pressão inicial de O ₂	52
Fig.33	Distribuição de massa molar da lignina Organocell e das ligninas oxidadas	53
Fig.34	Rendimento em lignina oxidada em função do tempo de reação	54
Fig.35	Gráfico de ln[lignina reticulada] em função do tempo	55
Fig.36	Espectros no infravermelho de ligninas oxidadas obtidas nos experimentos 11 e 12 e da lignina Organocell na região de 800 a 2000 cm ⁻¹	55
Fig.37	Absorção relativa no infravermelho de bandas seleccionadas de ligninas oxidadas em função da pressão de reação	56
Fig.38	Conteúdo de oxigênio nos resíduos de reação em função do tempo	58
Fig.39	Esquema de quelação de íons cobalto pela lignina oxidada	58
Fig.40	Espectros de infravermelho da lignina oxidada obtida no experimento 13 e da lignina Organocell na região de 400 a 600 cm ⁻¹	59
Fig.41	Estrutura do complexo de cobalto-salicilaldeído	59
Fig.42	Pirograma representativo da lignina Organocell oxidada	65
Fig.43	Estruturas dos compostos identificados na pirólise analítica	66
Fig.44	Esquema provável de reações de oxidação dos dímeros utilizados	68
Fig.45	Espectro FTIR da lignina Organocell oxidada obtida no experimento em bancada	75

TABELAS

Tab.1 Análise imediata e elementar das ligninas técnicas utilizadas	32
Tab.2 Teor de grupos metoxila, hidroxila total e acetila, fórmula C ₉ , \bar{M}_w e polidispersidade das ligninas técnicas utilizadas	33
Tab.3 Atribuição das bandas principais no espectro de infravermelho de ligninas de madeira moída (MWL) de abeto (<i>Picea abies</i>), eucalipto (<i>Eucalyptus grandis</i>) e bambu (<i>Bambusa vulgaris</i>)	36
Tab.4 Comparação das eficiências dos diferentes métodos de tratamento dos produtos de oxidação	39
Tab.5 Condições experimentais e resultados dos experimentos de oxidação em autoclave de 1000 mL	41
Tab.6 Estimativa do desvio em alguns dos experimentos da tabela 5	42
Tab.7 Quantidade molar de 5 e 9 nos experimentos com variação de tempo	48
Tab.8 Efeito da temperatura de reação e das quantidades de catalisador e de promotor na oxidação da lignina Organocell	49
Tab.9 Incremento na absorvância em função da pressão de O ₂	57
Tab.10 Identificação e quantificação dos principais picos dos pirogramas das ligninas Organocell oxidadas	61
Tab.11 Identificação e quantificação dos principais picos dos pirogramas dos resíduos de reação da lignina Organocell	62
Tab.12 Identificação e quantificação dos principais picos dos pirogramas das ligninas Eu-Hid e Acet-Eu oxidadas e resíduos de reação e da lignina Organocell original	63
Tab.13 Quantidade de unidades Gox em relação ao total de unidades G como função dos parâmetros de reação	64
Tab.14 Rendimento de 5 e 9 nas reações de oxidação de diferentes ligninas	67
Tab.15 Oxidação do HMMF com oxigênio molecular em ácido acético	69
Tab.16 Oxidação do BMDF com oxigênio molecular em ácido acético	70
Tab.17 Oxidação do DHDI com oxigênio molecular em ácido acético	71
Tab.18 Dados cinéticos calculados para a oxidação dos dímeros HMMF, BMDF e DHDI	72
Tab.19 Produtos de oxidação (5 e 9) de MWL	73
Tab.20 Comparação da quantidade molar dos produtos de oxidação entre os experimentos em sistema aberto e sob pressão	74

LISTA DE ABREVIACÕES E DEFINIÇÕES

- ΔV - volume de reação
 $\Delta V^\#$ - volume de ativação
absorbância relativa à banda 1510 cm^{-1} - absorbância no infravermelho a determinado número de onda dividida pela absorbância no mesmo espectro a 1510 cm^{-1}
Acet-Bag - lignina Acetosolv de bagaço-de-cana
Acet-Eu - lignina Acetosolv de eucalipto
ca. - cerca de
condensação - reticulação
conv. - conversão da reação
Dedini - lignina organosolv de bagaço-de-cana
dím. - dímero
 E_a' - energia de ativação aparente
Eu-Hid - lignina hidrolítica de eucalipto
Form-Bag - lignina Formacell de bagaço-de-cana
Form-Eu - lignina Formacell de eucalipto
FTIR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
G - unidades guaiacílicas
G_{ac} - unidades G acetiladas
G_{fen} - unidades G não oxidadas
G_{ox} - unidades G oxidadas
H - unidades *p*-hidroxipropilbenzílicas
 k_1 - constante de velocidade de oxidação da lignina para vanilina
 k_2 - constante de velocidade de oxidação de vanilina para ácido vanílico
 k_{ret} - constante de velocidade de reticulação da lignina
lignina oxidada - lignina obtida após a reação de oxidação, solúvel em ácido acético e insolúvel em éter etílico
massa seca e livre de cinzas - massa de material descontando-se a massa correspondente a umidade e cinzas
mecanismo biomimético - mecanismo que simula a ação de enzimas
 \overline{M}_n - massa molar média em número
 \overline{M}_w - massa molar média em massa
MWL - Milled Wood Lignin - lignina de madeira moída
OAc - grupo acetato CH_3COO
Organocell - lignina organosolv de pinho
phen - 1,10-fenantrolina $\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$
pirograma - cromatograma dos produtos de pirólise
polidispersidade - razão $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, que mede a dispersão da distribuição de massa molar em torno da massa molar média
polpação - método de remoção de lignina de materiais vegetais para isolamento da celulose

promotor - substância presente no sistema catalítico que favorece a formação de radicais

res. - massa de resíduo de reação

reticulação - aumento de ligações C-C na lignina

S - unidades siringílicas

T - temperatura

TMCS - cloro-trimetilsilano - catalisador para sililação

Oxidação de Ligninas e Modelos de Lignina com Oxigênio Molecular em Meio Ácido

Autor: Adilson Roberto Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas-SP

Resumo

Lignina obtida na polpação de *Picea abies* com metanol/base/água (processo Organocell) foi submetida à oxidação com O₂ em ácido acético. Os experimentos foram conduzidos em uma autoclave de aço inox, com 20 g de lignina, 1 mmol de Co(OAc)₂, 5 mmol de NaBr ou NH₄Br, 200 mL de ácido acético glacial a 210°C por 15 min. Variando-se a pressão inicial de O₂ entre 0,1 e 1,5 MPa, obteve-se um máximo nos rendimentos de vanilina **5** e ácido vanílico **9** (1,9% e 3,0%, respectivamente) a 0,9 MPa e na presença de NH₄Br. O íon brometo atuou como promotor da reação de oxidação e sua quantidade não influenciou significativamente os resultados, mas o uso de NH₄Br foi mais efetivo que o NaBr para a oxidação seletiva da lignina. A oxidação em diferentes tempos de reação mostrou que a formação de **5** ocorre primeiramente, sendo então oxidado a **9**. Após 30 min de reação os rendimentos de **5** e **9** foram 1,6% e 2,7%, respectivamente. A oxidação produziu uma quantidade grande de lignina oxidada (30-40%). A determinação da distribuição de massa molecular por cromatografia de permeação em gel mostrou que com o aumento da pressão inicial de O₂, as frações de massa molecular mais alta da lignina foram degradadas, aumentando-se as frações de massa molecular mais baixa. Esse efeito foi mais acentuado com o uso de NH₄Br, confirmando sua melhor eficiência para despolimerizar a lignina. Através da análise dos espectros de infravermelho, observou-se que o aumento de grupos carbonílicos e carboxílicos nas ligninas oxidadas foi proporcional ao aumento da pressão inicial de O₂. Ficou também evidenciado que as ligninas oxidadas apresentaram um teor elevado de íons cobalto, que foram incorporados à lignina através de quelação. A remoção de íons cobalto(II) dificultou a oxidação catalítica, explicando a queda no rendimento de **5** e **9** em pressões acima de 0,9 MPa. Esta quelação foi também confirmada pelos espectros no infravermelho, devido ao aparecimento de bandas na região de 600 cm⁻¹, características de ligações metal-oxigênio. A pirólise analítica das ligninas oxidadas mostrou, mais uma vez, o aumento de fragmentos oxidados em função do aumento da pressão e do tempo de reação. Por outro lado, a oxidação de ligninas obtidas através de outros métodos de polpação em meio ácido foi menos eficiente para a produção de compostos monoméricos, devido à maior reticulação dessas ligninas obtidas em meio ácido. A cinética da oxidação foi melhor estudada com modelos diméricos representativos de ligações β-O-4 da lignina: 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-(metoxifenoxi)etan-1-ol (HMMF), 1-(4-benziloxi-3-metoxifenil)-2-(2,6-dimetoxifenoxi)etanona (BMDF) e deidrodiisoeugenol (DHDI). As reações de oxidação foram realizadas em 3 temperaturas diferentes (170°C, 210°C e 240°C) e vários tempos de reação, quantificando-se os produtos de oxidação obtidos (**5**, **9** e seus derivados acetilados). Utilizou-se dois sistemas catalíticos: NH₄Br/Co(OAc)₂ (sistema **A**) e HBr/Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂ (sistema **B**). A 240°C ocorreu descarboxilação de **9** em grande extensão, mostrando que esta temperatura é inadequada para a oxidação seletiva. No entanto, com o sistema **B** a descarboxilação foi diminuída. Foram calculados dados cinéticos para estes dois sistemas catalíticos. De forma geral, as velocidades de oxidação para o sistema **A** ficaram na faixa de 4×10⁻³ a 6×10⁻² min⁻¹, enquanto que para o sistema **B** ficaram na faixa de 1×10⁻² a 2×10⁻¹ min⁻¹, mostrando que **B** é um sistema catalítico mais eficiente. As energias de ativação aparente (E_a') para a oxidação do HMMF nos sistemas **A** e **B** foram 136 e 62 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Para o dímero BMDF os valores de E_a' foram 110 e 46 kJ.mol⁻¹ nos sistemas **A** e **B**, respectivamente. Estes valores evidenciaram que o sistema **B** tem o dobro da eficiência do sistema **A**. Com o dímero DHDI não houve grande variação nos valores de E_a' (68 e 57 kJ.mol⁻¹, para os sistemas **A** e **B**, respectivamente), mostrando que 50 kJ.mol⁻¹ é aproximadamente a barreira energética mínima para ocorrer a oxidação. A maior parte dos dímeros residuais foi obtida na forma acetilada, mostrando que a primeira etapa é a acetilação dos grupos OH, o que favorece a formação de radicais na cadeia alifática.

Oxidation of Lignins and Lignin Models with Dioxygen in Acidic Medium

Author: Adilson Roberto Gonçalves

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas,

Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas-SP.

Abstract

Lignin obtained from pulping *Picea abies* with methanol/base/water (Organocell process) was oxidized with O₂ in acetic acid. The experiments were carried out in a stainless steel autoclave using 20 g of lignin, 1 mmol Co(OAc)₂, 5 mmol NaBr/NH₄Br, and 200 mL glacial acetic acid for 15 min at 210°C. The initial O₂ pressure was varied between 0.1 and 1.5 MPa. The highest yields of vanillin **5** and vanillic acid **9** (1.9% and 3.0%, respectively) were obtained at 0.9 MPa when NH₄Br was used. The use of NH₄Br proved to be more effective than NaBr for the selective oxidation of lignin. Oxidation reactions carried out for different periods of time revealed that **5** is formed first and then oxidized to **9**. After 30 min of reaction the yields of **5** and **9** were 1.6 and 2.7%, respectively. The oxidation produced a large quantity of oxidized lignin (30-40 %). Molecular mass distribution, determined by gel permeation chromatography, showed that increasing the initial O₂ pressure caused degradation of lignin fractions of higher molecular mass, increasing the amount of lower molecular mass fractions. This effect increased when NH₄Br is used, which confirms its higher efficiency to depolymerize lignin. Infrared spectroscopy showed that the increase in the number of carbonylic and carboxylic groups is proportional to the increase of the initial O₂ pressure. It was also observed that the oxidized lignins contain large amount of chelated cobalt(II) ions. The capture of these ions hinders the catalytic oxidation, causing a decrease of the yields of **5** and **9** when pressures above 0.9 MPa are used. The chelation of cobalt ions was confirmed by the appearance of infrared bands around 600 cm⁻¹ in the infrared spectra, typical for metal-oxygen bonds. Analytical pyrolysis of the oxidized lignins also showed an increase in the number of oxidized fragments with increasing pressure and reaction time. On the other hand, the oxidation of lignins obtained by pulping methods in acidic medium was found to be less efficient for the production of monomeric compounds due to higher crosslinking of these lignins. Reaction kinetics were examined using dimer model compounds representing the β-O-4 bonds of lignin: 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(methoxyphenoxy)ethan-1-ol (HMMF), 1-(4-benzyloxy-3-methoxyphenyl)-2-(2,6-dimethoxyphenoxy)ethanone (BMDF) and dehydrodiisoeugenol (DHDI). The oxidation reactions were carried out under three different temperatures (170°C, 210°C, and 240°C) and for several periods of time, in order to measure the quantity of oxidation products (**5**, **9**, and their acetylated derivatives). Two catalytic systems were used: NH₄Br/Co(OAc)₂ (system A) and HBr/Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂ (system B). At 240°C decarboxylation of **9** takes place extensively, an indication that this temperature is not appropriate for selective oxidation. However, system B showed a lower level of decarboxylation. Kinetic data were calculated for both catalytic systems. Oxidation rates for system A ranged from 4x10⁻³ to 6x10⁻²; for system B, from 1x10⁻² to 2x10⁻¹ min⁻¹. Clearly, system B is catalytically more efficient. The apparent activation energies (E_a') for HMMF oxidation for systems A and B are 136 and 62 kJ.mol⁻¹, respectively. For the BMDF dimer, E_a' values are 110 kJ.mol⁻¹ for system A, and 46 kJ.mol⁻¹ for system B. These values show that system B is twice as efficient as system A. The small variation found with the DHDI dimer (68 and 57 kJ.mol⁻¹ for systems A and B, respectively) indicates that the minimum energy barrier for the oxidation is approximately 50 kJ.mol⁻¹. Most of the residual dimers were obtained in the acetylated form, indicating that the first step of the reaction is the acetylation of the OH groups, which favors the formation of radicals in the aliphatic chain.

1. INTRODUÇÃO

1.1 LIGNINA: DESCRIÇÃO E ESTRUTURA

A lignina é uma macromolécula natural formada por unidades *p*-hidroxipropilbenzênicas, presente nos vegetais superiores (gimnospermas e angiospermas), numa proporção de 20 a 40% da massa total. Como função principal, a lignina é responsável pela rigidez da estrutura do vegetal, possibilitando a sustentação através do tronco e galhos. Além disso, a lignina tem a função de proteger a planta contra ataques de fungos e participa do transporte de líquidos [1].

A biossíntese da lignina é descrita como uma polimerização desidrogenativa de três álcoois, *trans-p*-cumarílico 1, *trans*-coniferílico 2 e *trans*-sinapílico 3, biossintetizados a partir do ácido xiquímico 4 (figura 1). Na primeira etapa formam-se radicais fenóxi pela abstração enzimática de um elétron e um próton. A figura 2 mostra estruturas de ressonância para o radical fenóxi formado a partir de 2. O acoplamento posterior entre os radicais se dá de forma aleatória (randômica) e é um processo espontâneo sem controle enzimático. Formam-se primeiramente dímeros que se acoplam com os radicais monoméricos da figura 2 num processo em etapas ("endwise"), formando consecutivamente trimeros, tetrâmeros até se chegar numa estrutura de 20 ou mais unidades. Como o acoplamento pode se dar em diversos pontos da molécula, há a formação de vários tipos de ligações entre estas estruturas, conforme ilustrado na figura 3 para dímeros [1]. Há também, em alguns casos, remoção da cadeia alifática e de átomos de hidrogênio. Isso confere uma estrutura aleatória e bastante reticulada para a macromolécula de lignina, como pode ser visto na figura 4, que mostra a estrutura proposta por Nimz para lignina de faia (*Fagus sylvatica*) [2].

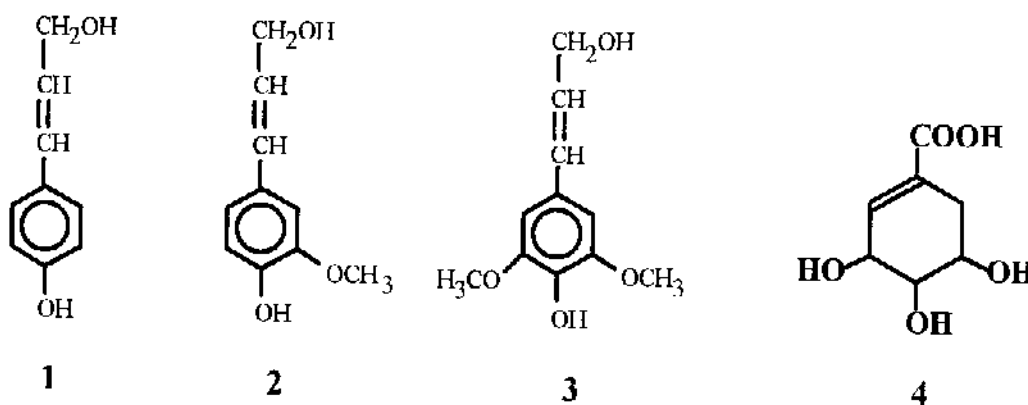


Figura 1. Estrutura dos álcoois precursores da lignina: *trans-p*-cumarílico 1, *trans*-coniferílico 2, *trans*-sinapílico 3 e do ácido xiquímico 4.

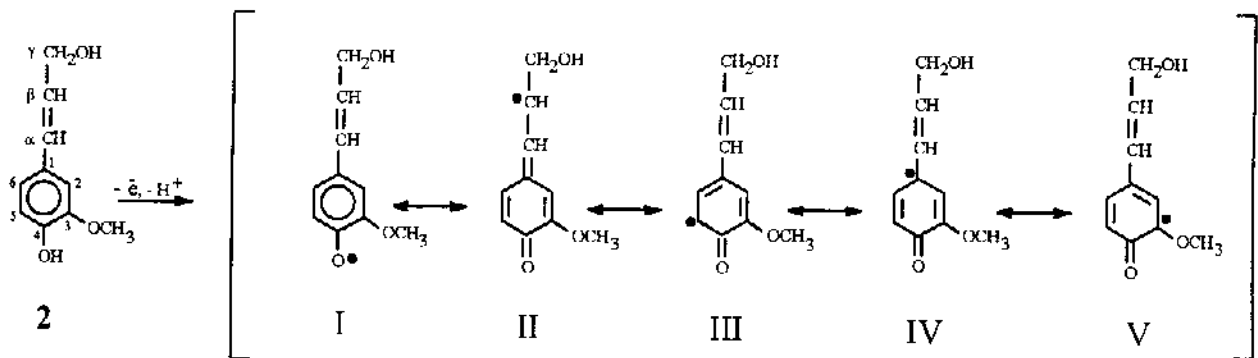


Figura 2. Estruturas de ressonância para o ion radical originário de 2 [1].

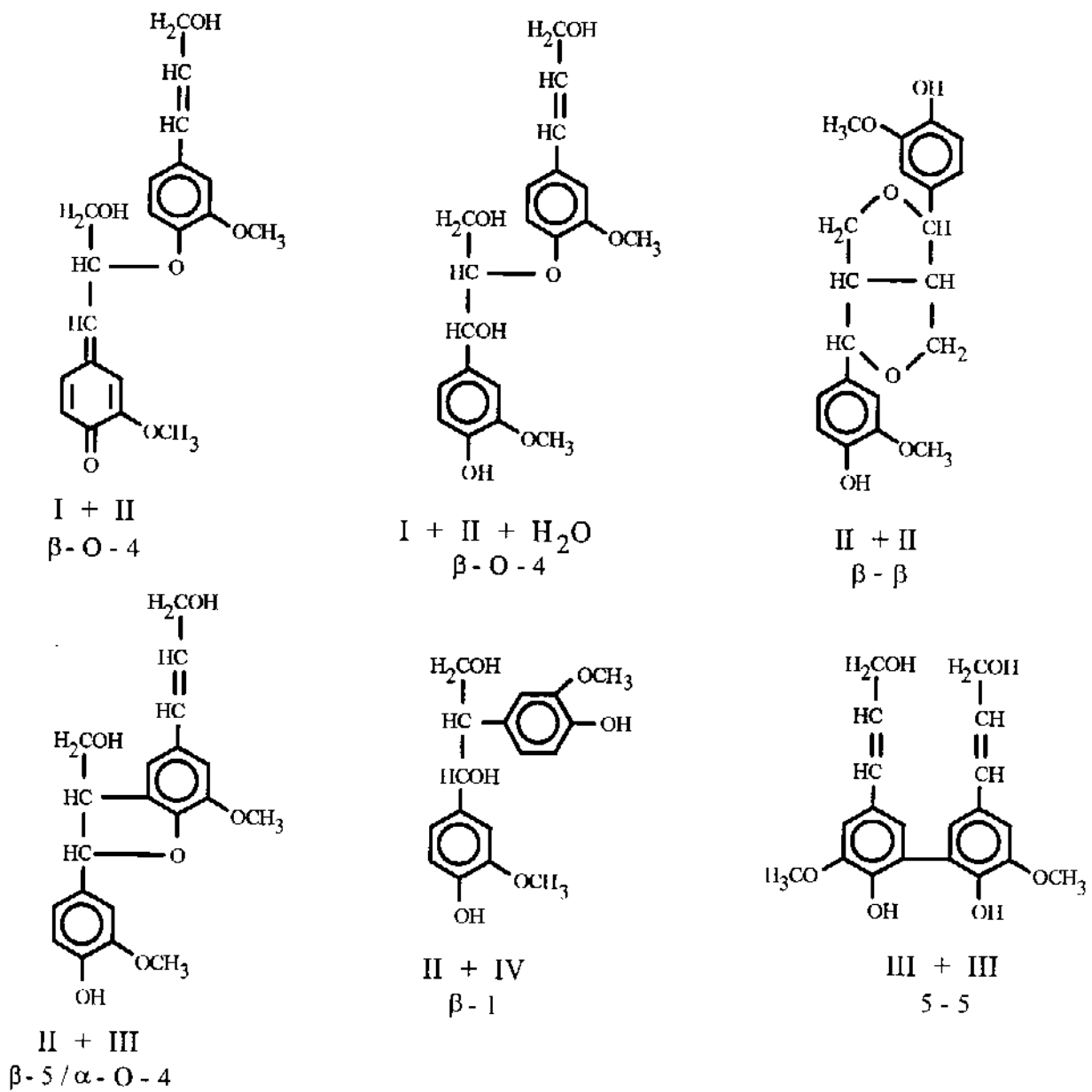


Figura 3. Acoplamentos radicalares entre as espécies da figura 2 [1].

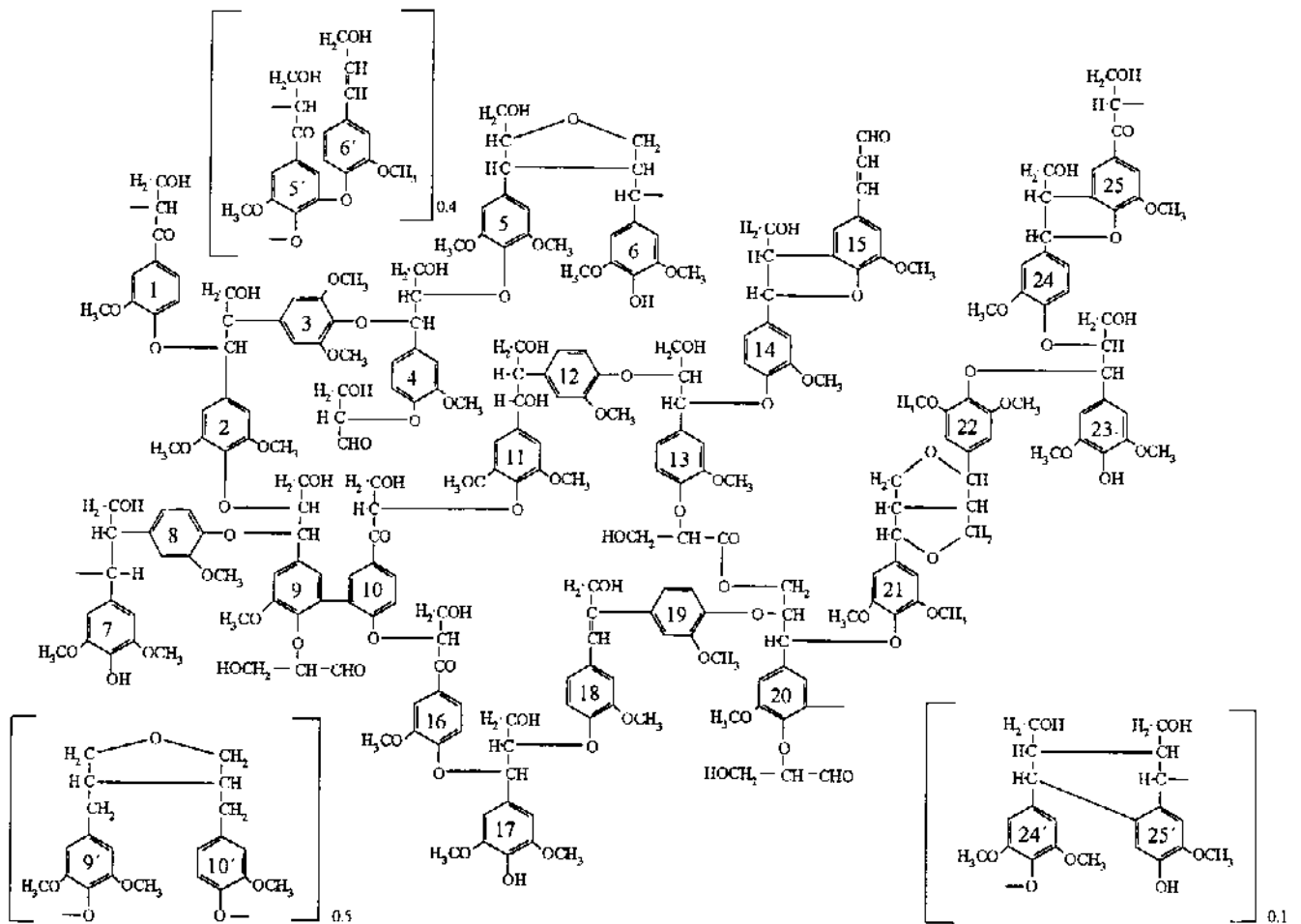


Figura 4. Modelo de lignina de *Fagus sylvatica* [2].

A heterogeneidade das ligninas de diferentes espécies é muito grande. Mesmo em um único indivíduo são encontradas estruturas diferentes de lignina. De forma geral, ligninas de folhosas (também chamadas madeiras duras) apresentam em proporções equitativas fragmentos originários de 2 e 3, chamados unidades guaiacilicas (**G**) e siringilicas (**S**), respectivamente, com poucos fragmentos de 1 (unidades *p*-hidroxipropilbenzílicas - **H**). As ligninas de coníferas ou madeiras moles contêm quase exclusivamente unidades **G**, tendo um valor de unidades **H** por volta de 10% e as unidades **S** são praticamente ausentes. Ligninas de gramíneas, que incluem cana de açúcar e bambu, formam um grupo à parte, contendo um teor bem maior de unidades **H** (por volta de 20%). Desta forma, a lignina não pode ser definida como um polímero, e sim, mais corretamente, como uma macromolécula, pois não é formada por unidades iguais.

1.2 ISOLAMENTO E OBTENÇÃO DE LIGNINAS

Há várias formas de isolamento da lignina. Todas, em menor ou maior grau, acarretam mudanças na estrutura macromolecular da lignina devido às reações necessárias para separar a lignina dos demais constituintes do vegetal. A lignina obtida de madeira através de moagem em moinho vibratório e subsequente extração com dioxano (em inglês Milled Wood Lignin - MWL) é a que melhor representa a lignina *in natura*, pois é separada por moagem de forma lenta, onde as reações são reduzidas a um mínimo. No entanto, esse é um processo trabalhoso e somente utilizado com propósitos analíticos e para estudo da estrutura [1]. Industrialmente e de forma comercial a lignina é obtida principalmente como subproduto da indústria de polpa. Nesse processo, o objetivo é a remoção da lignina, mantendo-se os outros constituintes vegetais (fibras de celulose e polioses), usados na fabricação de papel. A lignina é normalmente queimada na própria indústria, aproveitando-se seu alto conteúdo energético.

Os processos de polpação geram ou têm potencial para gerar uma quantidade muito grande de lignina, sendo portanto o método mais fácil de isolamento da lignina, mas também o que mais acarreta modificações em sua estrutura. O processo mais utilizado é a polpação sulfato ou kraft, que envolve íons HS^- e OH^- e a polpa obtida é de excelente qualidade. Em relação à lignina, há ruptura principalmente de ligações etéreas, e incorporação de grupos funcionais fenóxi, alcóxi, sulfeto, liberação de formaldeído, além de clivagens de grupos metoxil, como mostrado esquematicamente na figura 5 [3]. Há uma recondensação muito grande entre as espécies formadas, como ilustrado na figura 6, o que modifica sensivelmente as propriedades da lignina. Parte da lignina modificada obtida poderia ser isolada e utilizada como aditivos de borrachas, ou como surfactante e dispersante.

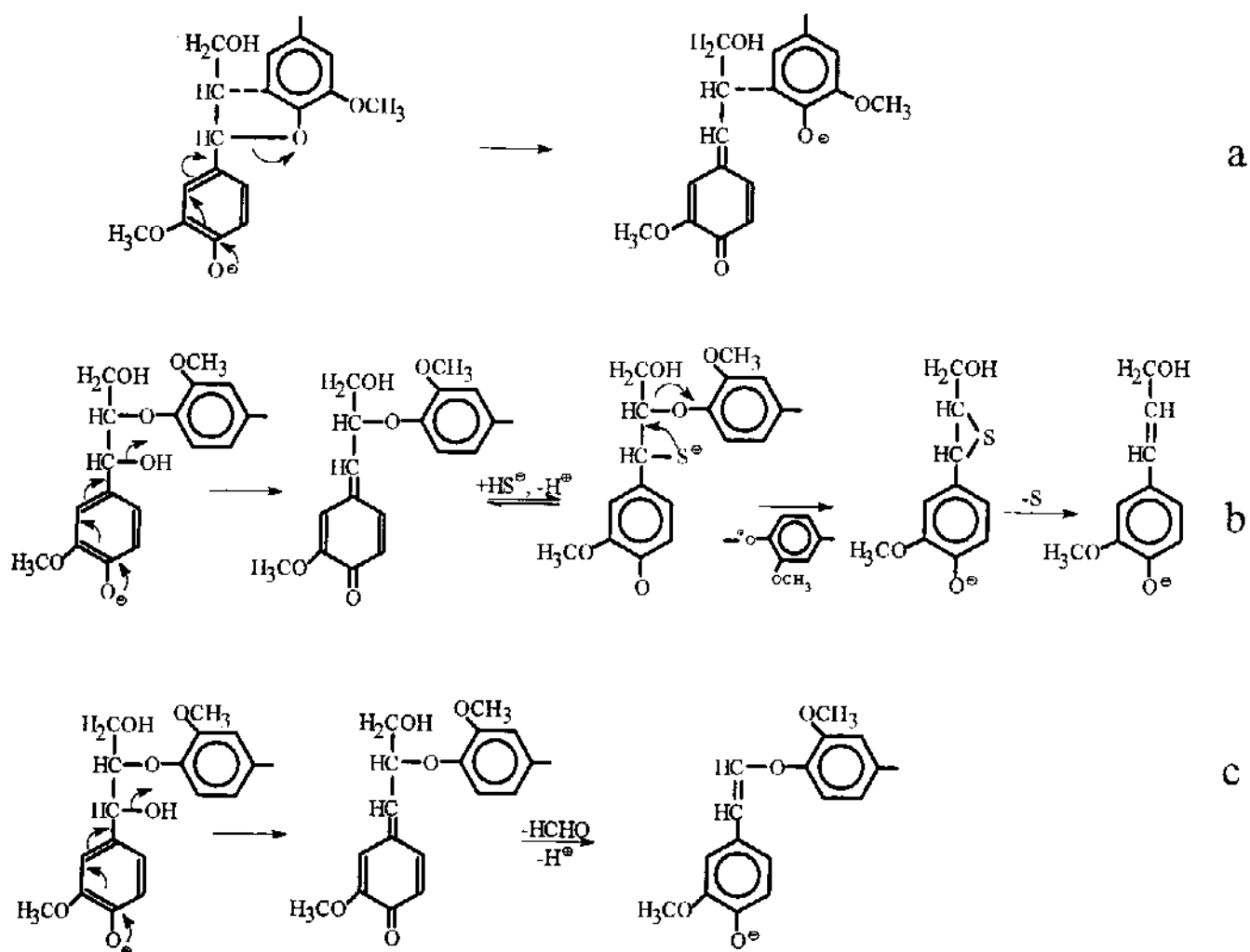


Figura 5. Clivagens de estruturas na lignina durante a polpação kraft. a) formação de estruturas do tipo metileno-quinona b) clivagem sulfidolítica de ligações β -O-4 c) formação de unidades β -aróxi-estireno [3].

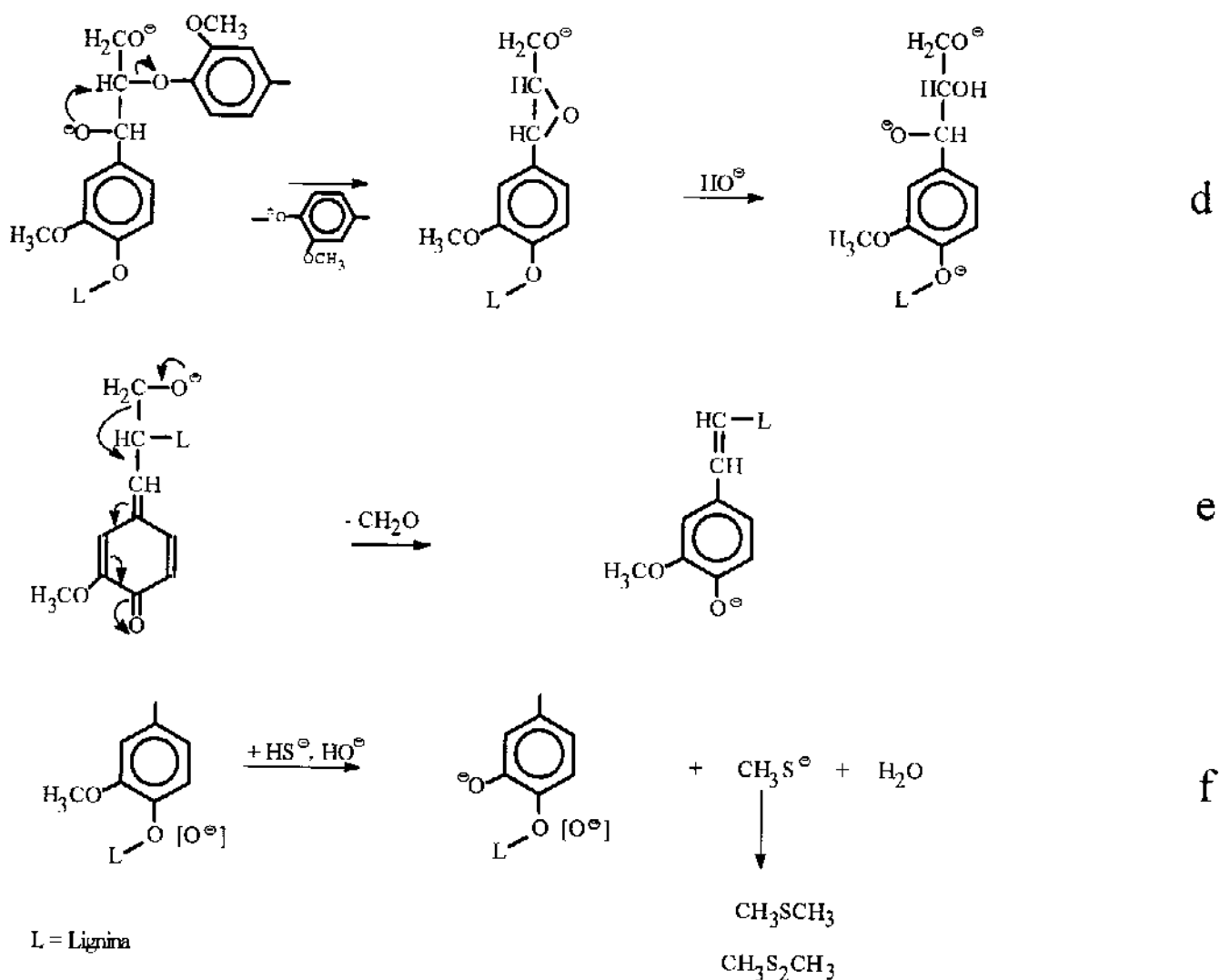


Figura 5. (cont.) d) clivagem de ligação β -O-4 em unidades não fenólicas e) liberação de formaldeído f) clivagem alcalina de grupos metoxil [3].

O consumo de reagentes para propiciar a solubilização da lignina é muito alto. Além disso, como subprodutos do processo formam-se sulfetos (figura 5f), que são reaproveitados (como solventes em sínteses orgânicas), mas parte é queimada ou emitida como efluente aquoso, gerando um problema ambiental grave. Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias alternativas tem sido estudado há um longo tempo [6], com alguns avanços na área. Dos processos de polpação recentemente desenvolvidos, os mais promissores são aqueles que utilizam uma mistura de solvente orgânico/água sob catálise ácida ou básica [7,8]. Esses processos são denominados, de forma geral, organosolv, destacando-se o Acetosolv (com ácido acético) [9,10] e o Organocell (com metanol) [11]. As polpas obtidas possuem propriedades compatíveis com as obtidas de processos convencionais, o que facilita a viabilização econômica desses processos alternativos. A figura 7 mostra as reações da lignina sob condições organosolv

destacando-se as clivagens das ligações éter e condensação de núcleos aromáticos [8]. A lignina é normalmente obtida por precipitação dos licores de polpação na forma de um material altamente pulverizado, de baixa massa molecular e livre de enxofre. Ligninas organosolv apresentam geralmente menor massa molar (2000-3000 dalton) e são mais reativas que ligninas kraft (3000-5000 dalton [1]).

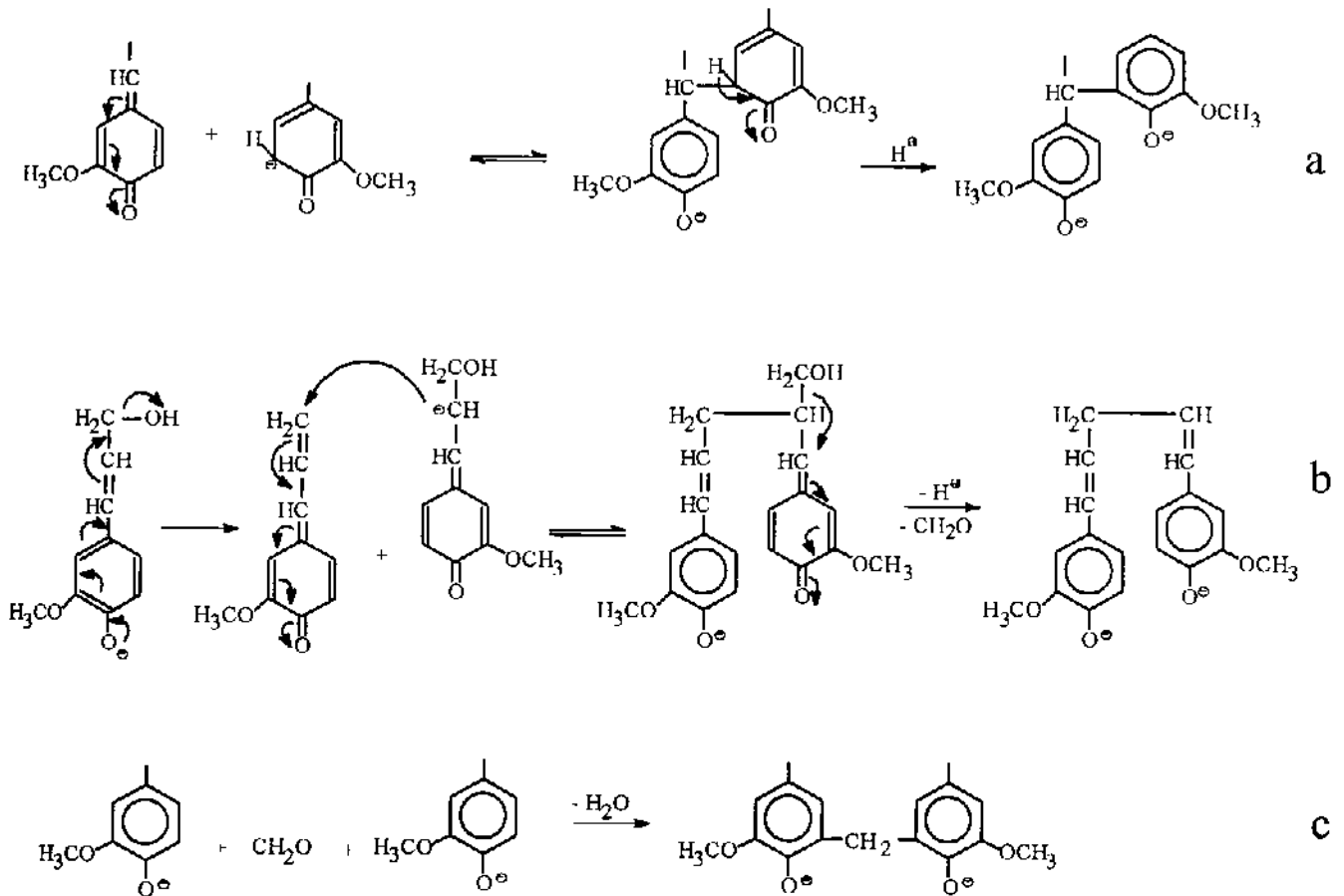


Figura 6. Reações de condensação da lignina em meio alcalino da polpação kraft: a) condensação primária b) condensação secundária c) condensação com formaldeído [4,5].

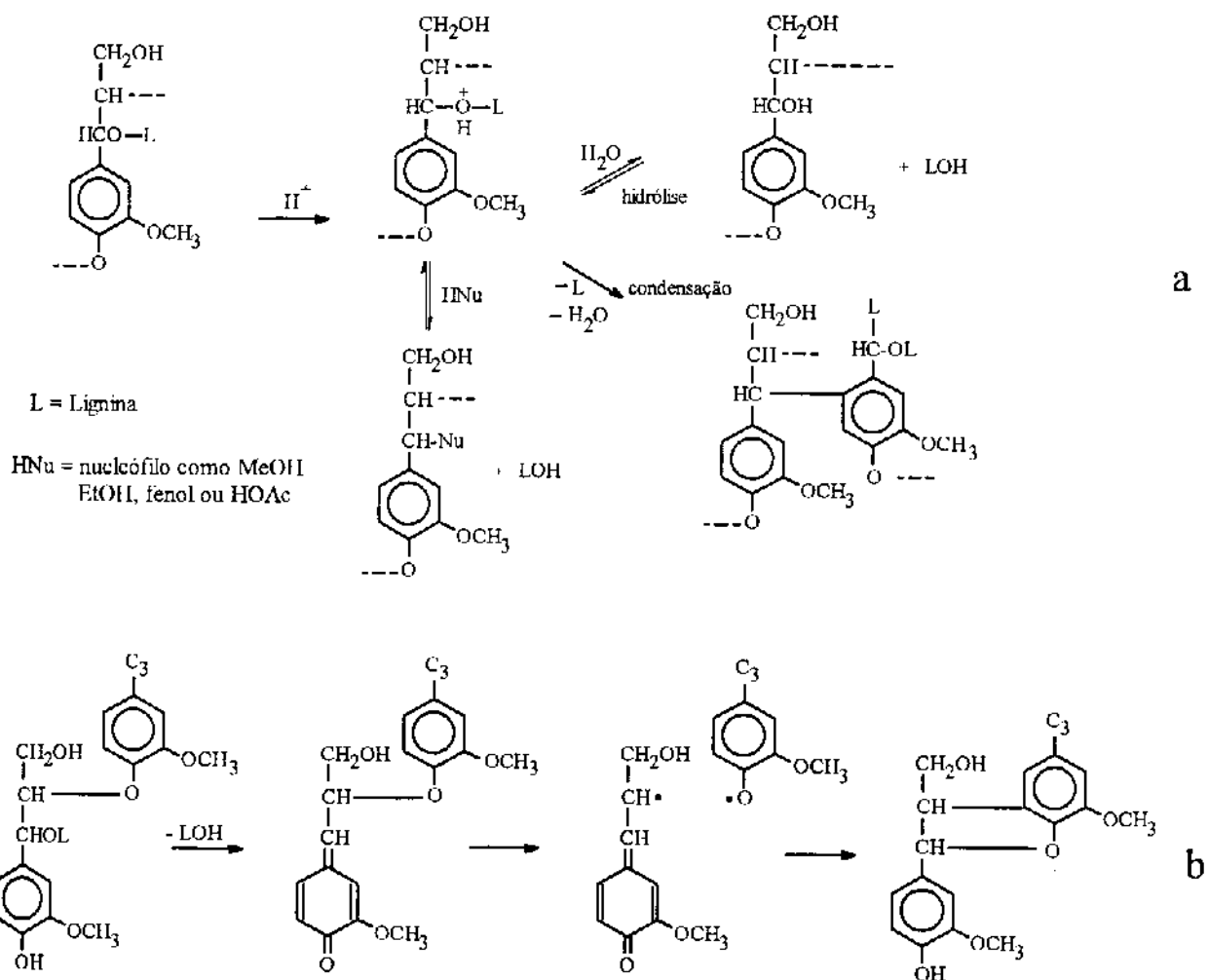


Figura 7. Reações organosolv. a) hidrólise de ligações etéreas, condensação e ataque por nucleófilos b) clivagem e recondensação radicalar dos fragmentos [8].

1.3 OXIDAÇÃO

Muitas reações de oxidação em fase líquida, conhecidas como auto-oxidação, se processam em condições relativamente suaves de temperatura e pressão de O_2 , seguindo um mecanismo radicalar [12]. A molécula de oxigênio é um dirradical, como pode ser visto no esquema de orbitais moleculares (figura 8), o que justifica a fácil reação do O_2 com espécies radicalares [13].

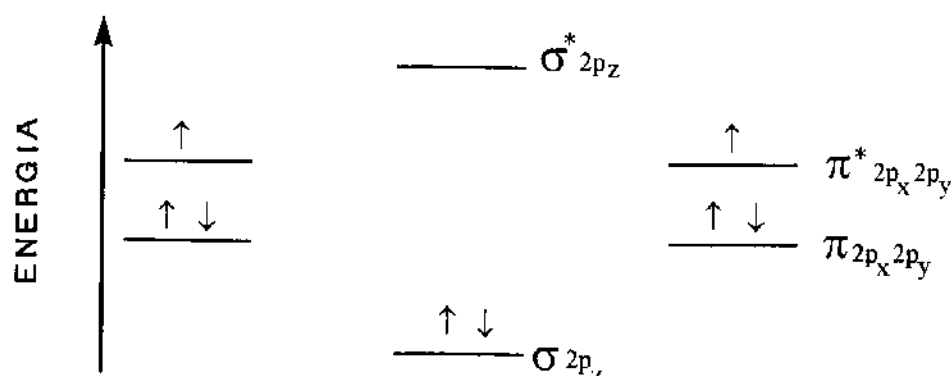


Figura 8. Orbitais moleculares da molécula de O₂.

A formação de radicais na lignina é facilitada devido à estabilização por ressonância da estrutura fenólica. A lignina pode ser oxidada de forma seletiva e sob condições suaves para produtos aromáticos oxigenados [14]. Assim, aproveitando-se o caráter aromático (grupos fenólicos) da lignina, introduz-se grupos funcionais oxigenados mais polares, principalmente grupos carbonílicos e carboxílicos. Os produtos funcionalizados obtidos podem ser utilizados em sínteses e polimerizações.

A oxidação da lignina em meio básico já está consolidada, apesar de industrialmente se limitar à produção de vanilina **5** a partir de lignossulfonatos obtidos no processo de polpação com sulfito [15], conforme mostrado na figura 9.

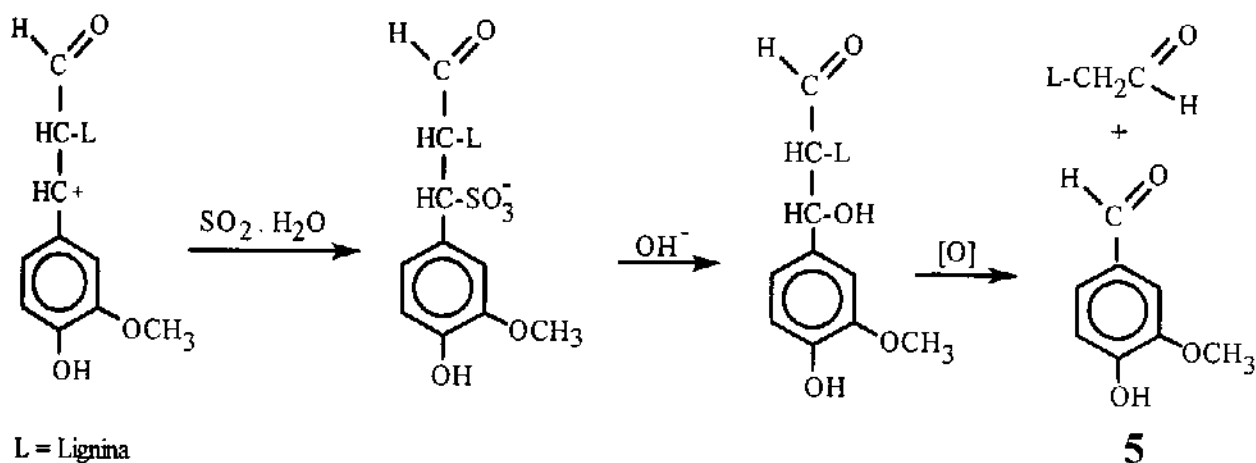


Figura 9. Reação de sulfonação da lignina na polpação sulfito com consequente obtenção da vanilina [15].

Com o desenvolvimento de métodos alternativos de polpação em meio ácido (Acetosolv, Formacell e outros) [16], torna-se interessante estudar também a oxidação de ligninas em meio ácido, principalmente em ácido acético, que não é oxidado durante o processo e pode ser recuperado e reutilizado.

O desenvolvimento de métodos alternativos e seletivos de degradação pode

viabilizar o aproveitamento racional de ligninas e de lignossulfonatos. A obtenção de compostos de elevado valor agregado é uma alternativa ao uso da lignina como combustível. Obviamente tem que ser levado em consideração o próprio custo destes novos processos, que na sua maioria são realizados em condições drásticas: altas temperaturas e pressões [17]. Em relação à oxidação industrial, pode-se utilizar oxigênio molecular na forma de ar comprimido. Outros oxidantes são mais efetivos, como permanganato de potássio, ou mais seletivos, como hipoclorito de sódio e nitrobenzeno, mas inviáveis economicamente. Devido à alta seletividade, estes últimos oxidantes são empregados na determinação e elucidação de estrutura de ligninas [14]. A figura 10 mostra os produtos que podem ser obtidos a partir da oxidação da lignina.

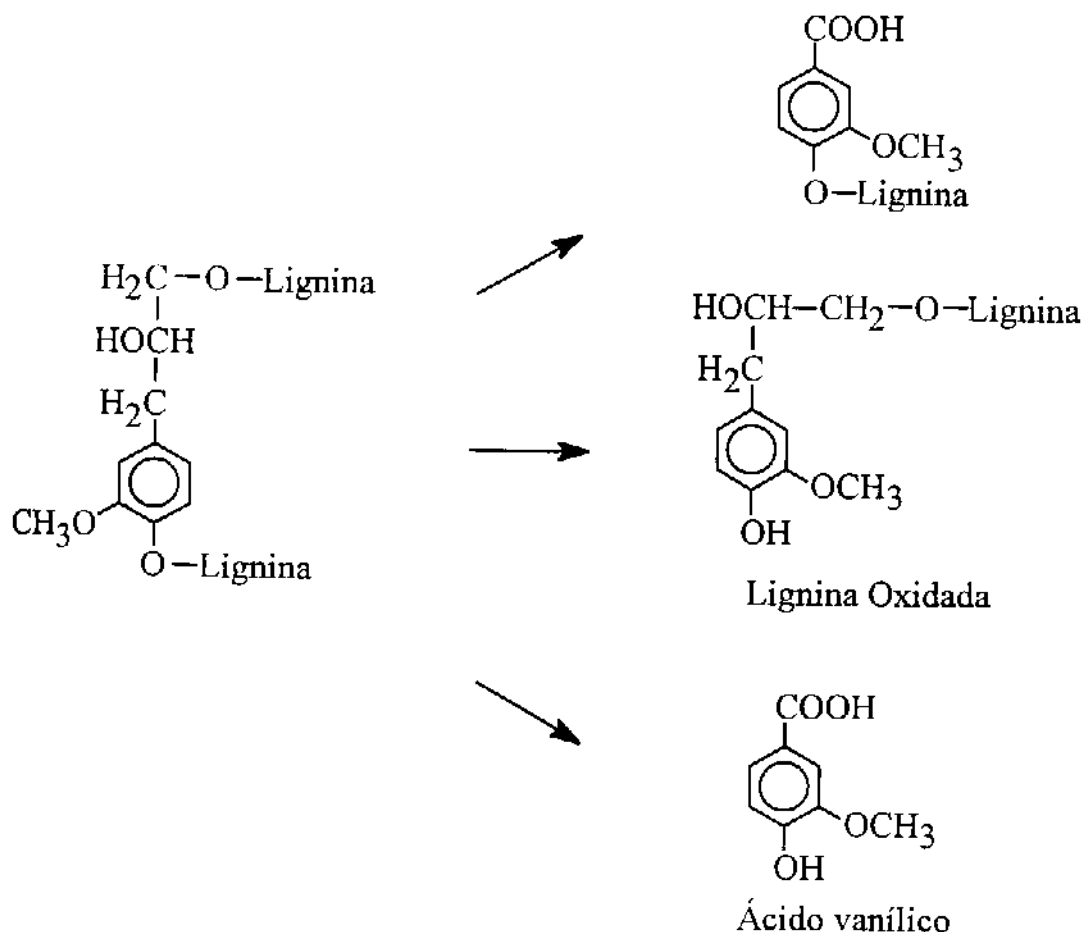


Figura 10. Produtos obtidos na oxidação da lignina, a partir de uma estrutura genérica.

1.4 MECANISMOS E OXIDAÇÃO BIOMIMÉTICA

O estudo de mecanismos é fundamental para o aprimoramento e entendimento de um sistema seletivo de oxidação. Desta forma, o estudo com monômeros e dímeros representativos da estrutura da lignina pode dar uma indicação de sítios moleculares e

condições de reação mais favoráveis à degradação da lignina e à obtenção de compostos oxigenados de interesse industrial [18].

Além do aproveitamento mais seletivo da lignina, a oxidação catalítica com O_2 em condições ácidas pode ser utilizada como método alternativo, economicamente viável e de proteção ambiental, para o branqueamento de polpas celulósicas [19].

O branqueamento químico se dá pela remoção da lignina ou pela destruição de cromóforos oriundos da lignina e é normalmente empregado para a manufatura de papéis brancos. Há, no entanto, um descarte muito grande de efluentes de plantas de branqueamento, o que representa um problema ambiental sério.

Devido a sua seletividade em relação à lignina e baixo preço em comparação a outros reagentes, o cloro molecular tem se mostrado um reagente útil para complementar a deslignificação que ocorre durante a polpação. Atualmente o uso de cloro está diminuindo lentamente, sendo substituído por dióxido de cloro. O custo ambiental do branqueamento químico de polpa kraft é alto, gerando entre 45 e 60 kg de cloro organicamente ligado por tonelada de polpa [20]. A toxicidade desses efluentes para os peixes e toda a fauna aquática é alta e já conhecida há algum tempo [21]. Estão em implementação regulamentações para limitar a concentração de aromáticos policlorados em efluentes, fato que tornará atraente a busca de substitutos para o Cl_2 e ClO_2 . Assim, a sociedade internacional exige a eliminação total do cloro nas etapas de branqueamento da polpa, sendo que a alternativa principal é o uso de peróxido de hidrogênio, incluindo o uso de sistemas catalíticos biomiméticos [22] e também outros oxidantes, como ozônio, perácidos [23] e o oxigênio molecular [24].

A remoção completa da lignina residual de polpas kraft pelo oxigênio é dificultada pela baixa seletividade do oxigênio para lignina em polpas com cerca de 1,5% de lignina residual. Embora íons de metais de transição possam influenciar na velocidade e seletividade da deslignificação por oxigênio, este fenômeno ainda não foi usado com vantagens práticas.

Estudos preliminares [25] mostraram a possibilidade de adaptar o processo Amoco [26] de oxidação de tolueno e *p*-xileno com O_2 , utilizando sais de cobalto como catalisador, para a oxidação da lignina hidrolítica de eucalipto. Os rendimentos em produtos solúveis em ácido acético e clorofórmio são altos (67%), mas a seletividade para compostos individuais é normalmente baixa (menor que 1%).

Complexos de cobalto foram também estudados como catalisador na polpação com oxigênio, sendo que o uso de [bis(salicilideno)etilenodiamina]cobalto(II) 6 (figura 11) propicia o aumento da deslignificação de polpas de folhosas a pH 8-10, 120°C e pressão de oxigênio de 0,7 MPa [27,28].

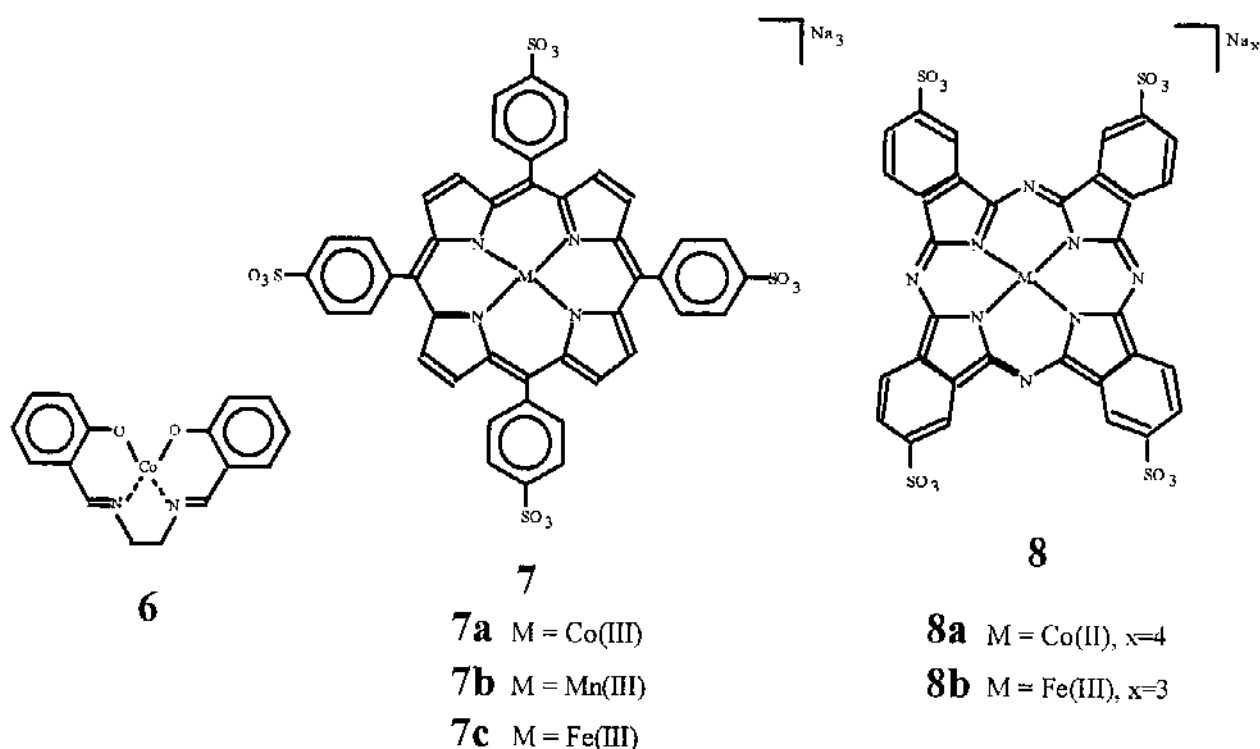


Figura 11. Catalisadores utilizados no branqueamento de polpas com oxigênio [24,27,28].

Porfirinas de metais de transição e complexos ftalocianinas, tais como os da figura 11, foram estudados pela sua capacidade de ativar o O_2 , permitindo a oxidação seletiva de compostos orgânicos. Recentemente, os efeitos catalíticos dos complexos tetra-meso(sulfonatofenil)porfirina **7** e tetrassulfonatoftalocianina **8** de Co, Fe e Mn (figura 11) foram testados para a reação de O_2 com vários compostos modelo de lignina dissolvidos em KOH 1 M com 10% de acetonitrila como co-solvente a 90°C e pressão de oxigênio de 0,8 MPa. Todos estes complexos, em especial o **7b** seguido de **8b** e **7c** catalisaram eficientemente a degradação dos compostos modelo de lignina por O_2 nas condições descritas a uma velocidade de degradação 10 vezes maior que a velocidade na ausência de catalisador.

Além disso, o uso do complexo **7b** evitou a degradação da celulose no branqueamento com oxigênio, devido à formação de um complexo entre o catalisador e a celulose. Houve também supressão de radicais hidroxila, que não são seletivos na oxidação [24].

Outros sistemas catalíticos biomiméticos se baseiam no mecanismo de ação da enzima ligninase, que foi isolada do fungo de degradação branca *Phanerochaete chrysosporium* e se mostrou capaz de degradar a lignina [18]. A enzima excretada extracelularmente utiliza peróxido de hidrogênio para gerar um complexo oxo-heme capaz de oxidar grupos aril da lignina ou de compostos modelo de lignina, através da

transferência de um elétron. Os cátions radicais aromáticos resultantes (relativamente estáveis) se decompõem via clivagem da ligação C α -C β , conforme esquematizado na figura 12 para um estrutura não fenólica representativa da lignina.

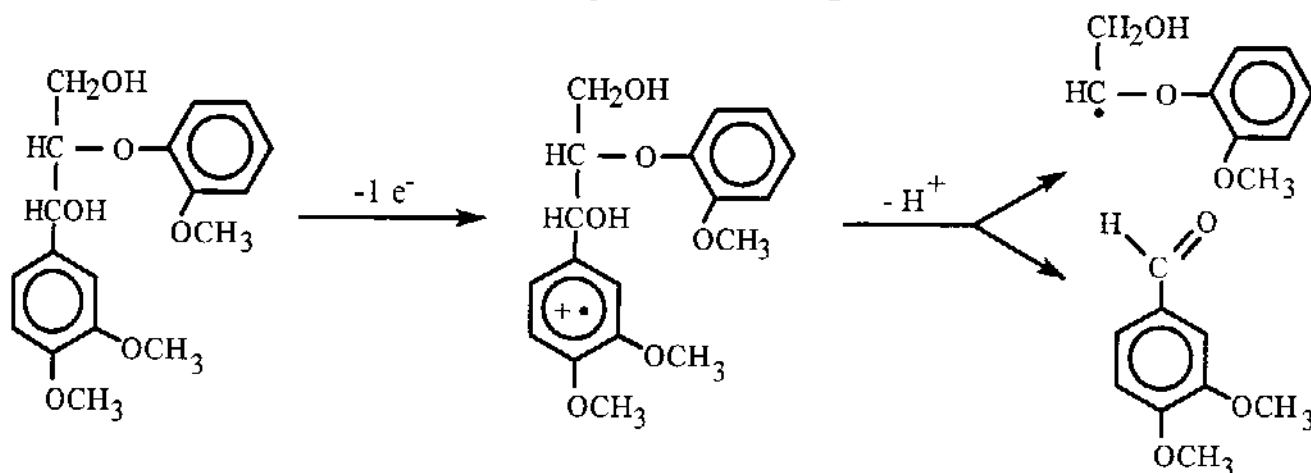


Figura 12. Formação de cátions radicais a partir de estruturas não fenólicas da lignina e posterior clivagem da ligação C α -C β [20].

Essa mesma clivagem C α -C β de compostos modelo de lignina foi demonstrada usando-se cloreto de tetra(fenilporfirinato)ferro(III) na presença de t-butil-hidroperóxido ou iodosobenzeno como fonte ativa de oxigênio [29] e também com hemina (uma porfirina natural do grupo prostético heme) na presença de H_2O_2 [30].

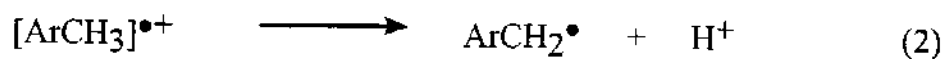
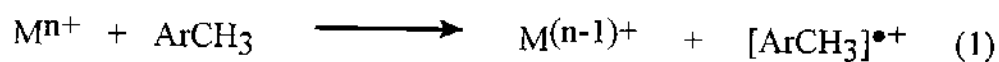
Além de oxo-metaloporfirinas foram empregados outros oxidantes para a degradação de compostos modelo de lignina através da transferência de 1 elétron. A oxidação estequiométrica com sais de fenantrolina [$\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$], nitrato de amônio cérico [$\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$], e peroxidissulfato de cobre (CuS_2O_8) têm sido descritos [31,32], indicando que não apenas catalisadores do tipo heme e oxo-ferri possuem atividade oxidativa.

A degradação da lignina por oxigênio em meio básico, catalisada por hidróxido de cobalto(III) foi relatada na literatura [33], obtendo-se um pequeno aumento no rendimento de produtos fenólicos tais como vanilina **5**, ácido vanílico **9** e acetoguaiacona **10**.

A oxidação de uma série de 1,2-diariletanos, 1,2-diariletanóis e arilalcanóis por CuS_2O_8 foi demonstrada se proceder via formação de um cátion aril radical, o qual leva à clivagem da ligação C α -C β [34].

A foto-oxidação por transferência de um elétron destes mesmos compostos orgânicos ocorre por mecanismo similar. A auto-oxidação de alquilbenzenos para aldeídos e ácidos carboxílicos, catalisada por vários metais de transição, também se processa via transferência inicial de 1 elétron para o catalisador metálico e concomitante formação de um substrato cátion radical, como mostrado nas equações 1

e 2 [35].



A facilidade da transferência de elétron na oxidação de hidrocarbonetos aromáticos em produzir cátions radicais está diretamente relacionada ao potencial de ionização destes compostos, sendo que substituintes doadores de elétrons tais como metoxil (quase todos os grupos aril da lignina tem um ou dois substituintes metoxil) abaixam o potencial de oxidação. Os potenciais de oxidação de várias moléculas aromáticas substituídas mostram que oxidantes tais como Mn^{3+} e Co^{3+} devem ser bastante eficientes em catalisar a auto-oxidação de lignina e compostos modelo de lignina, via um mecanismo biomimético, que se assemelha à oxidação da lignina pela ligninase [20].

2. OBJETIVOS

O estudo do aproveitamento de materiais vegetais (biomassa) mostra que apenas o uso integral dos componentes principais da biomassa (celulose, polioses e lignina) tornaria esse aproveitamento economicamente viável. O presente trabalho objetiva principalmente contribuir para o estudo do aproveitamento da lignina, um dos componentes da biomassa.

Temos que a principal fonte de lignina ainda é a polpação, destacando-se a polpação kraft. No entanto, movido por uma pressão da sociedade internacional no sentido de reduzir emissões e tornar os processos industriais mais otimizados, há uma forte tendência de modificações nesses processos e até mesmo o desenvolvimento de tecnologias alternativas. Busca-se assim o desenvolvimento de novos processos de polpação, que tenham um impacto ambiental aceitável.

Dentre os vários processos de polpação recentemente desenvolvidos, os mais promissores são os processos organosolv, que utilizam uma mistura de solvente orgânico e água para efetuar a solubilização e remoção da lignina dos materiais vegetais (principalmente madeira). Destacam-se o processo Acetosolv (com ácido acético), Formacell (com uma mistura dos ácidos acético e fórmico) e Organocell (com metanol/água), desenvolvidos na Alemanha.

Tendo em vista que boa parte dessas novas ligninas é obtida em condições ácidas, torna-se interessante fazer a despolimerização com finalidades de aproveitamento também em condições ácidas. Especialmente a lignina do processo Acetosolv é obtida dissolvida em ácido acético e pode ser submetida a reações subseqüentes em uma etapa imediatamente posterior à polpação.

Este trabalho tem como objetivo a despolimerização de ligninas obtidas de processos alternativos de polpação, através da oxidação direta com oxigênio molecular em ácido acético. Aproveitando-se a experiência acumulada no nosso grupo de pesquisa, são utilizados sistemas catalíticos eficientes na oxidação de outros compostos aromáticos. Tais sistemas se constituem de sais de cobalto como catalisador e íons brometo como promotor da formação de radicais.

São estudadas variáveis, tais como tempo e temperatura de reação, concentração de catalisador e promotor e pressão inicial de oxigênio, a fim de se otimizar a obtenção de compostos de baixa massa molecular, principalmente ácidos e aldeídos aromáticos. Os resíduos sólidos são analisados por distribuição de massa molar, teor de oxigênio e espectroscopia no infravermelho, a fim de se analisar o efeito da oxidação na macromolécula de lignina. As diferenças de reatividade entre as ligninas também são comparadas. A oxidação de substâncias diméricas representativas das ligações existentes na macromolécula de lignina é estudada nas mesmas condições

utilizadas para as ligninas. Também é utilizado um outro sistema catalítico, contendo sais de manganês, com o intuito de minimizar a decomposição dos ácidos e aldeídos formados. Um outro objetivo deste estudo é a obtenção de informações preliminares acerca do mecanismo e das etapas da oxidação.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Reagentes de grau analítico ou espectroscópico das marcas Baker, Fluka, Merck e Riedel de Haën foram utilizados. Os gases foram fornecidos pela Messer Griesheim (Alemanha). Etanol, acetona, diclorometano e anidrido acético foram destilados no próprio laboratório. Éter etílico foi tratado com uma solução aquosa 10% de FeSO_4 e 1% H_2SO_4 para remoção de peróxidos, e seco sob CaCl_2 anidro. Os dímeros 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-(2-metoxifenoxi)etan-1-ol (**HMMF**), 1-(4-benziloxi-3-metoxifenil)-2-(2,6-dimetoxifenoxi)etanona (**BMDF**) e deidrodiisoeugenol (**DHDI**) (figura 13), usados como modelos de lignina, já estavam disponíveis no laboratório e haviam sido preparados e purificados por métodos descritos na literatura [36-38]. As demais substâncias modelo eram de grau analítico da Merck.

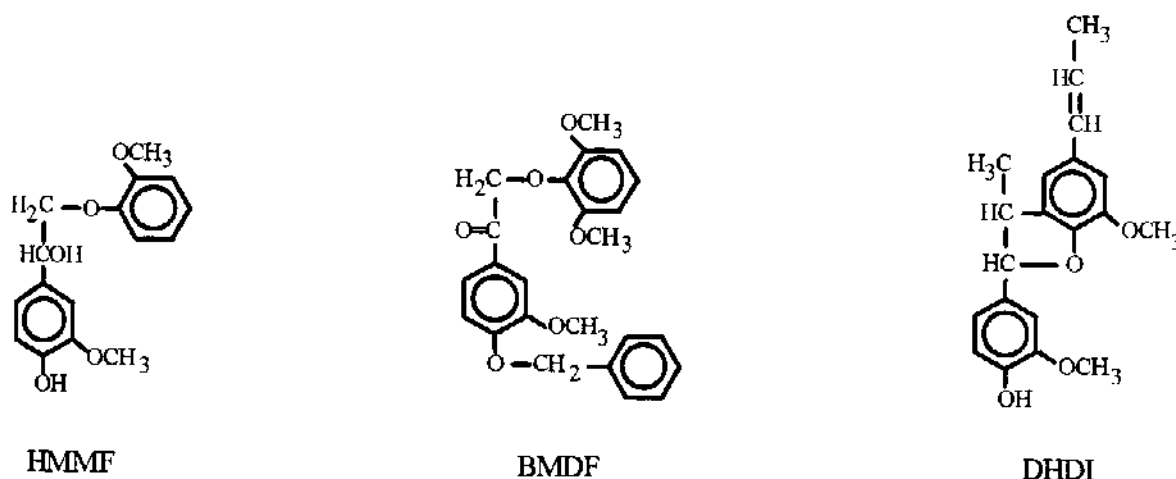


Figura 13. Estruturas dos dímeros HMMF, BMDF e DHDI

Foram utilizadas as seguintes ligninas técnicas:

1. Lignina organosolv de abeto (**Organocell**); obtida da polpação de *Picea abies* com metanol/água/base, e precipitada a pH 4, fornecida pela Organocell GmbH de Munique -Alemanha.
2. Lignina organosolv de bagaço de cana (**Dedini**); obtida da polpação de bagaço de cana (*Saccharum officinarum*) com acetona/água/ FeCl_3 , fornecida pela Dedini SA de Piracicaba-SP.
3. Lignina Acetosolv de eucalipto (**Acet-Eu**); obtida da polpação de *Eucalyptus grandis* (fornecido pela RIPASA) com ácido acético 93% sob refluxo, utilizando HCl 0,3% como catalisador [9,39]. A lignina foi obtida por evaporação de ca. de

- 80% do ácido acético do licor de cozimento e precipitação da solução restante em água a 70-80°C.
4. Lignina Acetosolv de bagaço de cana (**Acet-Bag**); obtida da polpação de bagaço de cana (*Saccharum officinarum*, desmedulado, fornecido pela RIPASA), conforme descrito acima para a **Acet-Eu**.
 5. Lignina hidrolítica de eucalipto (**Eu-Hid**); obtida por hidrólise ácida da madeira de *Eucalyptus grandis* com H₂SO₄ 3% a 170°C, com cozimento de 3 h em um reator semi-industrial do Departamento de Biotecnologia da Faculdade de Engenharia Química de Lorena - SP.
 6. Lignina Formacell de bagaço de cana (**Form-Bag**), obtida da polpação de bagaço de cana (*Saccharum officinarum*, desmedulado, fornecido pela RIPASA) com uma mistura ácido acético/ácido fórmico [40]. A lignina foi obtida por evaporação de 70 a 80% da mistura de ácidos acético e fórmico do licor de cozimento e precipitação da solução restante em água a 70-80°C.
 7. Lignina Formacell de eucalipto (**Form-Eu**), obtida da polpação de *Eucalyptus grandis* (fornecido pela RIPASA), conforme descrito acima para a **Form-Bag** [40].

As ligninas foram lavadas exaustivamente com água a 70°C para remoção da maior parte das polioses e possíveis ácidos presentes, secas em estufa a (110±5)°C por 24 h e peneiradas, coletando-se a fração de partículas menores que 0,3 mm.

Além das ligninas técnicas foram utilizadas ligninas de madeira moída (MWL-Milled Wood Lignin) de *Eucalyptus grandis* e de *Picea abies*, fornecidas pela BFH - Alemanha.

3.2 ANÁLISES IMEDIATA E ELEMENTAR DAS LIGNINAS E RESÍDUOS DE REAÇÃO

3.2.1 ANÁLISES C/H/N

As análises elementares C/H/N das ligninas técnicas e dos resíduos sólidos obtidos nas reações foram feitas em um analisador Heraeus. O teor de oxigênio foi determinado por diferença. Em algumas amostras (ligninas **Eu-Hid** e os correspondentes resíduos de reação) foi também determinado o teor de enxofre.

3.2.2 TEOR DE LIGNINA KLASON

A lignina insolúvel em ácido sulfúrico 72% (lignina Klason) foi determinada da seguinte forma [41]: uma amostra de 0,1 g de lignina foi colocada em um tubo de

ensaio de 40 mL provido de tampa. Adicionou-se 1 mL de H₂SO₄ 72% e o tubo foi mantido em um banho de água a (30±1)°C por 1 h, com agitação vigorosa manual em intervalos de cerca de 3 min. À mistura foram adicionados 28 mL de água destilada. O tubo foi fechado e mantido em estufa a 120°C por 1 h. Após esse tempo, o tubo foi resfriado à temperatura ambiente e o conteúdo filtrado em vidro sinterizado de porosidade média, previamente tarado. A fração de lignina insolúvel foi lavada com 50 mL de água a 60°C e seca em estufa a (105±3)°C até peso constante. O filtrado foi coletado para a determinação da lignina solúvel.

3.2.3 LIGNINA SOLÚVEL

Lignina solúvel em ácido sulfúrico 72% foi determinada utilizando-se o filtrado obtido no item anterior. Uma alíquota de 2,0 mL do filtrado foi diluída para 25,0 mL com água destilada em um balão volumétrico. O espectro de absorção dessa solução, na região do ultravioleta, foi registrado entre 200 e 300 nm. Como referência foi utilizada uma solução de H₂SO₄ 0,024 mol.L⁻¹. A concentração de lignina em g.L⁻¹ na solução foi calculada utilizando-se a equação 3 [42].

$$C_{\text{lig}} = \frac{4,53 \times A_{215} - A_{280}}{299,1} \quad (3)$$

onde :

C_{lig} = concentração da lignina em g.L⁻¹ na solução diluída

A_{215} = valor da absorbância a 215 nm

A_{280} = valor da absorbância a 280 nm

A equação 3 foi obtida da resolução simultânea das equações 4 e 5.

$$A_{280} = 0,68 C_d + 18 C_{\text{lig}} \quad (4)$$

$$A_{215} = 0,15 C_d + 70 C_{\text{lig}} \quad (5)$$

onde

0,68 e 0,15 são as absorvidades dos produtos de degradação dos carboidratos a 280 e 215 nm, respectivamente.

18 e 70 são as absorvidades da lignina a 280 e 215 nm, respectivamente.

C_d é a concentração em g.L⁻¹ dos produtos de degradação dos carboidratos.

C_{lig} é a concentração em g.L⁻¹ da lignina.

3.2.4 TEOR DE CINZAS [43]

Uma amostra de 2 g de lignina ou 1 g do resíduo sólido de reação foi transferida para um cadinho de porcelana tarado e queimada em bico de Bunsen. O cadinho foi deixado em mufla a $(620 \pm 10)^\circ\text{C}$ por 3 h. Após este tempo, foram adicionados alguns cristais de NH_4NO_3 (fundente para facilitar a queima de partículas de carvão) e o cadinho foi mantido por mais 3 h nas mesmas condições. Após resfriamento em dessecador sob pentóxido de fósforo, o cadinho foi pesado para determinação do conteúdo de cinzas. O cadinho fora tarado após ter sido submetido ao mesmo procedimento aqui descrito para as amostras.

3.2.5 TEOR DE UMIDADE

Uma amostra de 1 g de lignina foi transferida para uma pesa-filtro e deixada em estufa a $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ até peso constante.

3.2.6 DETERMINAÇÃO DE COBALTO

Em alguns resíduos de reação foi determinada a concentração de íons cobalto por absorção atômica. 100 mg da amostra foram queimadas em bico de Bunsen. As cinzas foram digeridas com 2 mL de HNO_3 concentrado por 1 h e a mistura transferida para uma balão volumétrico de 25 mL que foi completado com água. A solução foi analisada em um aparelho de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo 5000.

3.3 ANÁLISES MACROMOLECULARES E DE GRUPOS FUNCIONAIS

3.3.1 ACETILAÇÃO

Inicialmente foi realizada a acetilação das ligninas e dos produtos sólidos de reação a fim de aumentar sua solubilidade. Uma amostra de 1 g de lignina e 10 mL de uma mistura piridina/anidrido acético (1:1 v/v) foram transferidos para um tubo de vidro provido de tampa, que foi hermeticamente fechado e deixado em estufa a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ por 24 h. Após este tempo, o tubo foi resfriado por 1 h a -10°C . Após abertura do tubo, o conteúdo foi transferido gota-a-gota para um béquer contendo 100 mL de água destilada sob agitação. O tubo foi lavado com 1 mL de acetona destilada e o conteúdo transferido para o mesmo béquer. A suspensão formada foi filtrada a vácuo em um fimil de placa porosa. O sólido obtido (lignina acetilada) foi exaustivamente lavado

com água até remoção completa da piridina e deixado secar a vácuo em dessecador sob P_2O_5 por 24 h.

3.3.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR

A determinação da distribuição de massa molar foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão por tamanho, utilizando-se uma série de 5 colunas Microgel-Chrompack (25 cm de comprimento com diâmetro interno de 0,5 cm), com poros de diferentes tamanhos (10^5 \AA , 10^4 \AA , 10^3 \AA , 10^2 \AA e 50 \AA) mantidas em banho de água a 40°C e detector espectrofotométrico de UV de comprimento de onda variável, fixado a 254 nm. As colunas foram calibradas com padrões de poli(estireno) de diferentes massas molares [44]. A análise foi conduzida utilizando-se 20 μL de uma solução de 1-2 mg da amostra acetilada em 1 mL de tetraidrofurano (também utilizado como eluente). As curvas de distribuição de massa molar obtidas foram integradas para determinação da massa molar média em massa (\bar{M}_w), da massa molar média em número (\bar{M}_n) e das porcentagens em cada fração de massa molar.

3.3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METOXILA [45]

Uma amostra de 25-30 mg de lignina (com incerteza de 0,01 mg) foi adicionada a um balão contendo uma mistura previamente preparada de fósforo vermelho (ca. 0,5 g), fenol (alguns cristais), anidrido acético (1 mL) e ácido iodídrico (10 mL). Ao balão contendo a mistura reacional foi conectado um fluxo contínuo de N_2 (10 mL/min) e um condensador de refluxo, cuja extremidade superior foi ligada a um frasco de lavagem contendo 10 mL de uma solução 15% de bromo e 10% de acetato de sódio em ácido acético (figura 14). O balão foi aquecido a 150°C com um banho de óleo e a reação (equação 6) se processou durante 45 min, liberando iodeto de metila que reagiu com a mistura do frasco de lavagem (equações 7 e 8). Ao final da reação, o frasco de lavagem foi retirado do sistema e seu conteúdo transferido quantitativamente para um erlenmeyer, ao qual se adicionou 20-30 mL de água, 1 g de acetato de sódio, ca. de 2 mL de ácido fórmico (até descoloração da solução) e 1 g de iodeto de potássio (equação 9). O erlenmeyer foi mantido em ambiente escuro por 5 min. Após esse tempo, a mistura foi titulada com uma solução de tiosulfato de sódio 0,5 M previamente padronizada, usando-se amido como indicador (equação 10). O frasco borbulhador contém uma solução de amido em água a 1% para evidenciar uma possível contaminação com I_2 , proveniente da decomposição do iodeto de metila.



onde L representa a molécula de lignina.

O teor de metoxila foi determinado pela equação 11, deduzida a partir das relações estequiométricas envolvidas, mostradas nas equações 6 a 10.

$$\text{Teor de metoxila (\%)} = \frac{\text{Volume Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (mL)} \times 258,67 \times \text{fator de padronização}}{\text{massa de amostra (mg)}} \quad (11)$$

Obtém-se inicialmente a equação 12

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2 \times n(\text{I}_2) = 6 \times n(\text{CH}_3\text{I}) = 6 \times n(\text{OCH}_3) \quad (12)$$

Utilizando-se os dados da titulação e substituindo-se $n(\text{OCH}_3)$ pela massa e massa molar do grupo metoxila, chega-se à equação 13.

$$\text{Volume Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0,5 \times \text{fator de padronização} = 6 \times \text{massa de OCH}_3/31,04 \quad (13)$$

onde 0,5 representa a molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 31,04 representa a massa molar do grupo metoxila. Dividindo-se a massa de metoxila pela massa inicial de amostra e explicitando-se a porcentagem de metoxila, chega-se à equação 11.

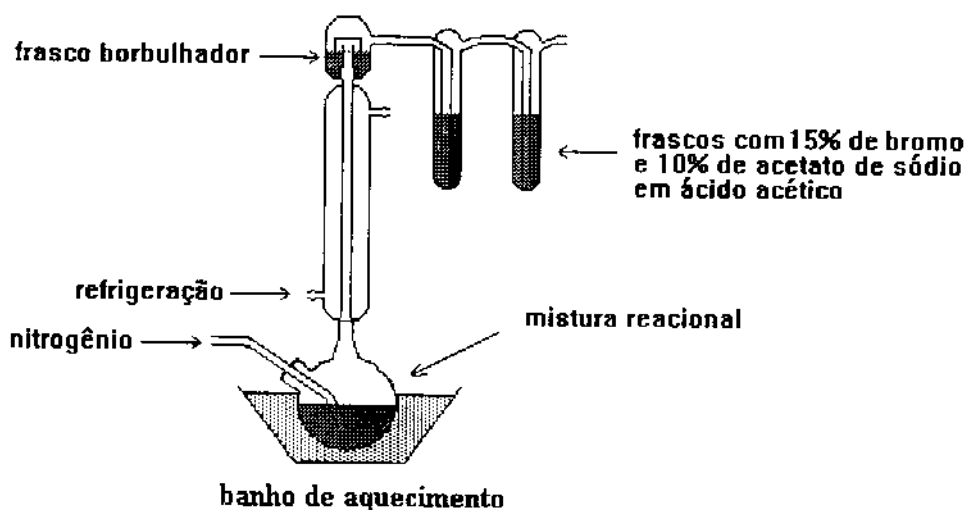
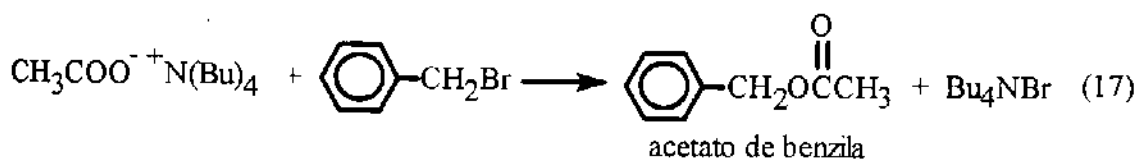
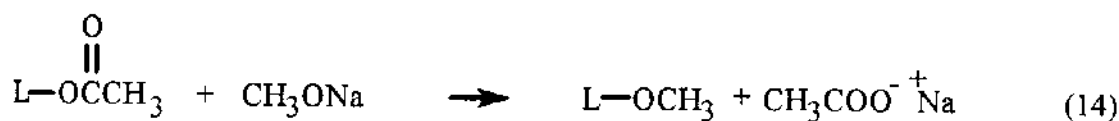


Figura 14. Aparelhagem utilizada na determinação do teor de metoxila [45].

3.3.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ACETIL E HIDROXILAS TOTAIS [46]

Uma amostra de 10 mg de lignina (acetilada e não acetilada) foi dissolvida em 0,5 mL de dioxano. Adicionou-se 0,5 mL de uma solução 1 N de metóxido de sódio em metanol e deixou-se a mistura por 5 min em banho de ultra-som (equação 14). Após este tempo, a mistura foi deixada em repouso por 5 h e em seguida, adicionaram-se 2 mL de água e 600 μL de uma solução aquosa 0,01 mol.L⁻¹ de ácido butírico (padrão interno, previamente padronizado). A mistura foi deixada por mais 5 min em banho de ultra-som e após este tempo, foi deixada em repouso por 12 h. Adicionou-se, sob agitação, 1,5 g de uma resina de troca iônica (Dowex 50, WX2 de 50-100 mesh, lavada com dioxano/metanol/água 1:1:4) e deixou-se em repouso por 1 h, havendo a liberação do acetato na forma de ácido acético (equação 15). A mistura foi filtrada e a resina lavada com 20 mL de metanol. O filtrado foi basificado a pH maior que 8 com uma solução 0,03 mol.L⁻¹ de hidróxido de tetrabutilamônio em metanol (equação 16). O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o resíduo redissolvido em 5 mL de acetona. Adicionaram-se 40 μL de brometo de benzila e deixou-se em repouso por 2 h. Formou-se um precipitado (equação 17) que foi deixado decantar e o sobrenadante (acetato de benzila) analisado por cromatografia gasosa em um cromatógrafo CHROMPACK CP9000 equipado com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária ligada DB-5 - 5% de poli(fenilsiloxano) e 95% de poli(dimetilsiloxano) (dimensões 30 m x 0,25 mm; espessura do filme de 0,25 μm) e detector por ionização em chama. Foi utilizado hélio como gás de arraste a um fluxo de 30 mL.min⁻¹. O volume de injeção foi de 0,1 μL . O aquecimento foi isotérmico a 130°C. O injetor do tipo sem divisão na coluna foi mantido a 260°C e o detector a 280°C.



O padrão interno foi submetido às mesmas reações, obtendo-se o butirato de benzila. A quantificação foi feita pela integração dos picos correspondentes no cromatograma e o teor de acetila foi determinado pela equação 18.

$$\text{Teor de acetila(\%)} = \frac{\text{área acetato de benzila} \times 35,43 \times \text{fator de padronização}}{\text{área butirato de benzila} \times \text{massa lignina (mg)}} \quad (18)$$

3.3.5 PIRÓLISE ANALÍTICA

Uma amostra de 70 a 200 μg de lignina ou do resíduo sólido de reação foi acondicionada em uma barquinha de quartzo envolvida por uma resistência elétrica helicoidal de platina e pirolisada a 450°C por 10 s (figura 15) [47]. Os produtos foram imediatamente arrastados por um fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hélio e analisados diretamente em um cromatógrafo gasoso CHROMPACK 438A equipado com coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária ligada DB 1701 - 50% de poli(fenilsiloxano) e 50% de poli(dimetilsiloxano) (dimensões $60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$, espessura do filme de $0,25 \mu\text{m}$) e detector por ionização em chama. A temperatura foi mantida a 45°C por 4 min e então elevada a 280°C com velocidade de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantida neste valor por 15 min. Temperatura do injetor 250°C e detector 280°C .

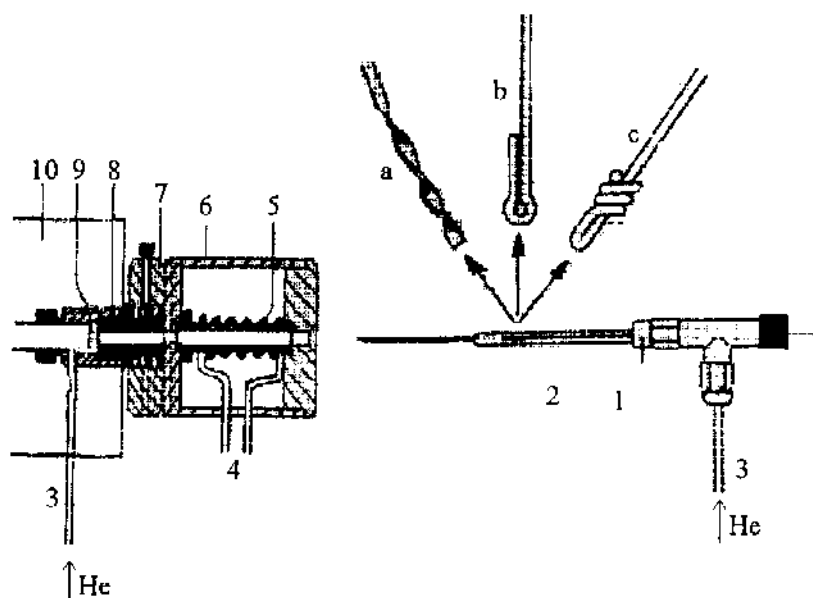


Figura 15. Esquema do pirolisador. 1) injetor de vidro. 2) resistência ferromagnética para amostras sólidas, com variações a, b e c. 3) entrada do gás de arraste. 4) alimentação elétrica. 5) bobina de indução. 6) caixa de alumínio. 7) adaptador para o injetor do cromatógrafo a gás - CG. 8) entrada do CG. 9) septo. 10) forno do CG. (Reproduzido da referência 47).

3.4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS NO INFRAVERMELHO

Espectros na região do infravermelho das ligninas e dos produtos sólidos de reação foram obtidos em um espectrômetro BIO-RAD FTS 40 com transformada de Fourier, utilizando-se pastilhas de KBr contendo 1,5-2,0 mg de amostra e 350 mg de KBr de grau espectroscópico. Os espectros foram normalizados pelo valor da absorção na região entre 1505 e 1515 cm^{-1} , correspondente às vibrações de anéis aromáticos, tomada como absorbância = 1.

3.5 EXPERIMENTOS DE OXIDAÇÃO

Foram utilizados três sistemas:

- 3.5.1 Oxidação de ligninas em autoclave de 1000 mL
- 3.5.2 Oxidação de modelos e ligninas em autoclave de 25 mL
- 3.5.3 Oxidação em sistema aberto de bancada

3.5.1 OXIDAÇÃO DE LIGNINAS EM AUTOCLAVE DE 1000 mL

Num experimento típico, 20 g de lignina, 1 mmol de acetato de cobalto(II), 5 mmol de NaBr ou NH_4Br e 200 mL de ácido acético glacial foram transferidos para uma autoclave de aço-inox de 1000 mL de capacidade, provida de agitação mecânica. A autoclave foi fechada, purgada três vezes com oxigênio, pressurizada definitivamente entre 0,1 e 1,5 MPa e aquecida a 210°C por 0 a 30 min, sob agitação. O sistema levou 20 min para atingir a temperatura desejada, como mostrado na curva de aquecimento (figura 16). Após o tempo de reação, a autoclave foi aberta (alívio de pressão), os gases ventilados para o ambiente e a análise dos produtos foi conduzida segundo o esquema mostrado na figura 17. Em alguns experimentos, a autoclave foi deixada esfriar à temperatura ambiente antes de ser aberta (figura 16).

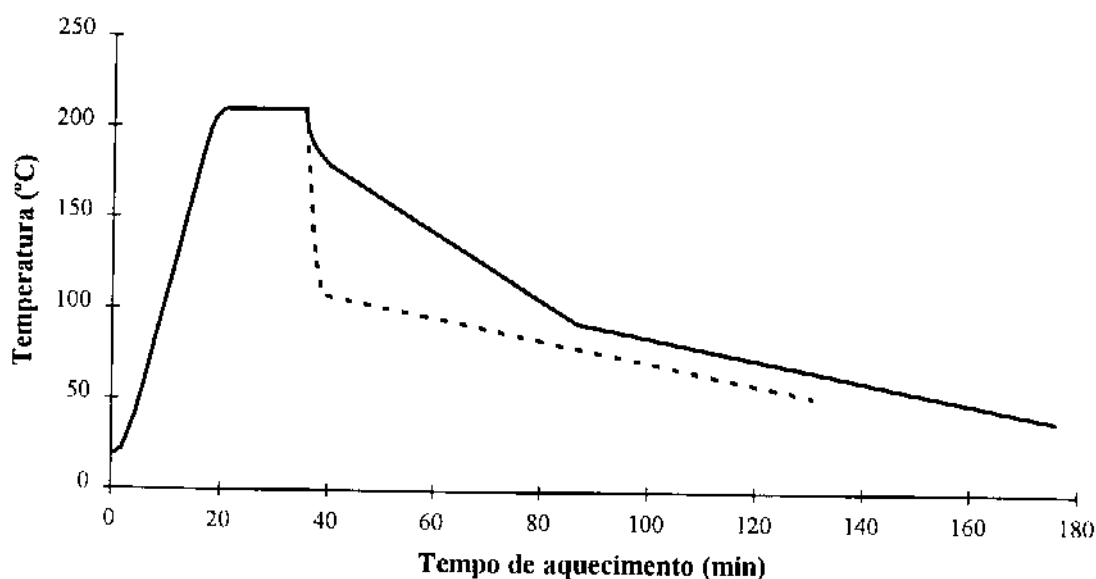


Figura 16. Curvas de aquecimento para experimentos com alívio de pressão (- - -) e com resfriamento à temperatura ambiente, antes de abrir a autoclave (—)

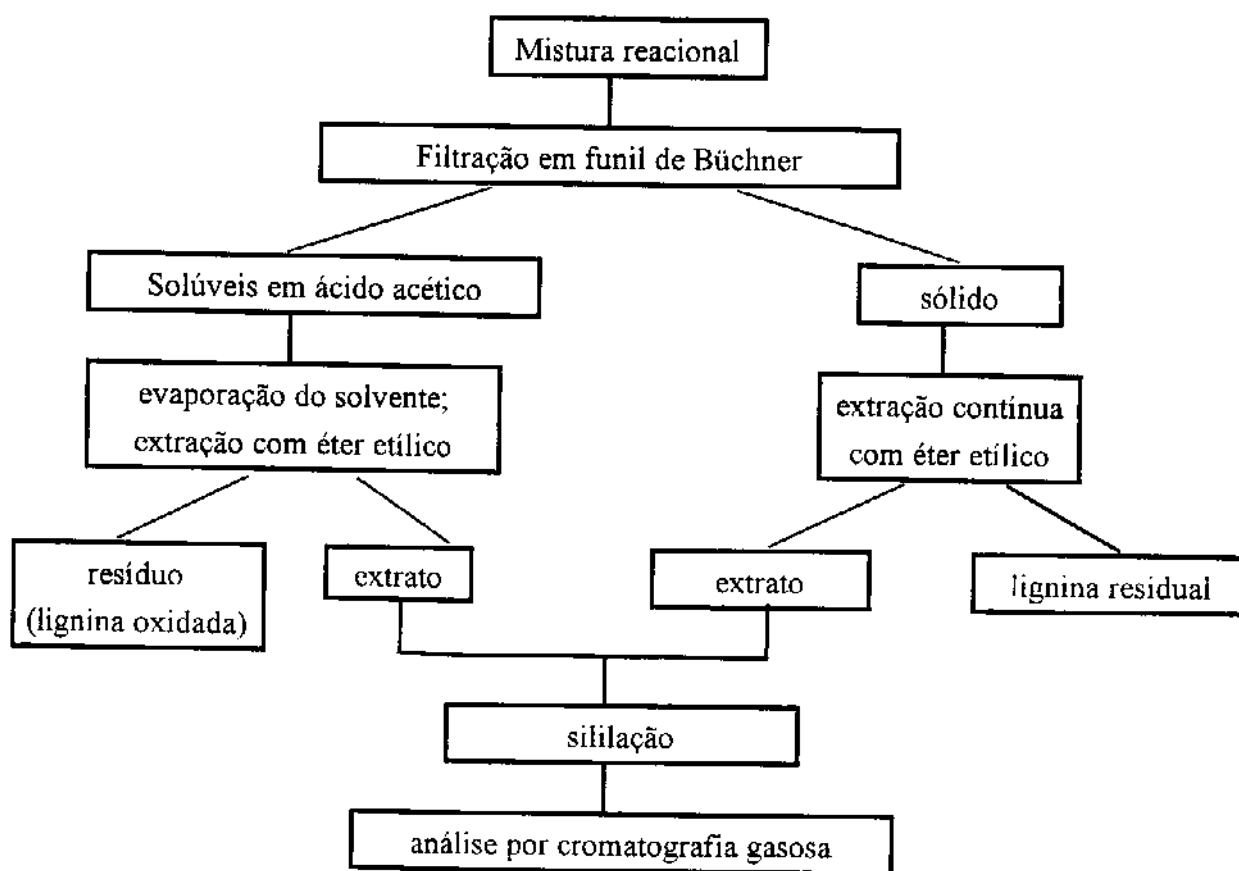


Figura 17. Tratamento e análise dos produtos de oxidação.

A conversão das oxidações foi calculada pela equação 19 utilizando-se as respectivas massas secas e livre de cinzas.

$$\text{Conversão} = \frac{\text{massa de lignina original} - \text{massa de lignina residual}}{\text{massa de lignina original}} \times 100\% \quad (19)$$

Os extratos etéreos (figura 17) foram agrupados e o éter etílico evaporado, obtendo-se um licor que foi submetido a análise cromatográfica: uma alíquota de 10 mg deste licor foi transferida para um frasco de 1,5 mL e adicionaram-se 300 μL do reagente de sililação N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) 11, contendo 1% de TMCS como catalisador, e 1,00 mL de uma solução padrão de fluoranteno 12 em acetona ($4,070 \text{ g.L}^{-1}$) (figura 18). O frasco foi fechado com tampa provida de um septo revestido de teflon e agitado horizontalmente por 1 h a 10 Hz. O material sililado foi diretamente analisado em um cromatógrafo a gás CHROMPACK CP9000 equipado com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária ligada DB-5 - 5% de poli(fenilsiloxano) e 95% de poli(dimetilsiloxano) (dimensões 30 m x 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 μm) e detector por ionização em chama. Foi utilizado hélio como gás de arraste a uma vazão de 30 mL.min^{-1} . O volume de injeção foi de 0,1 μL . A temperatura do forno foi mantida a 45°C por 4 min, levada a 280°C com velocidade de 4°C.min⁻¹ e mantida nesse valor por 30 min. Injetor do tipo sem divisão na entrada da coluna foi mantido a 250°C e o detector a 280°C.

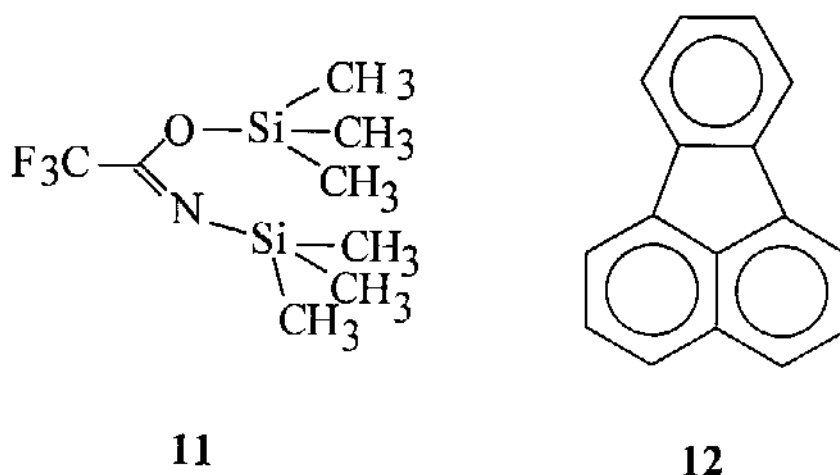


Figura 18. BSTFA 11 e fluoranteno 12.

3.5.1.1 TRATAMENTO DOS PRODUTOS

Além do tratamento descrito acima, foram testados 3 outros métodos, com o objetivo de escolher o que propiciasse menores perdas devido às etapas de transferência e extração. Em um experimento teste, os solúveis em ácido acético

(licor) foram divididos em 4 frações de 50 mL e cada uma submetida a um diferente tratamento:

1. Tratamento escolhido, descrito acima.
2. Ao licor foram adicionados 70 mL de água, formando-se uma suspensão. A essa suspensão foram adicionados 70 mL de éter etílico. A mistura foi agitada, deixada em repouso, filtrada e coletada a fase superior etérea.
3. Tratamento semelhante ao da fração 2, invertendo-se a ordem de adição: Ao licor foram adicionados 70 mL de éter etílico formando-se uma suspensão. A essa suspensão foram adicionados lentamente 70 mL de água. A mistura foi agitada, deixada em repouso, filtrada e coletada a fase superior etérea.
4. O licor foi levado a pH 7 com uma solução NaOH aquosa 10 N. Formou-se um precipitado fino, que foi removido por filtração. O solvente da solução restante foi parcialmente evaporado, obtendo-se uma suspensão que foi extraída 3 vezes com 100 mL de éter etílico.

3.5.2 OXIDAÇÃO DE MODELOS E LIGNINAS EM AUTOCLAVE DE 25 mL

Devido à pequena quantidade disponível de dímeros e MWL, utilizou-se uma autoclave de aço inox de 25 mL de capacidade. Os experimentos de oxidação foram conduzidos com compostos mononucleares (vanilina 5, ácido vanílico 9 e 4-metilguaiacol 13), dímeros (HMMF, BMDF e DHDI) e ligninas (Form-Eu, Form-Bag, MWL de *Eucalyptus grandis* e MWL de *Picea abies*) em dois sistemas reacionais distintos:

Sistema A: foram utilizados 100 mg de dímero ou de lignina ou 500 mg de composto mononuclear, que foram transferidos para a autoclave, juntamente com 25 μmol de acetato de cobalto(II), 125 μmol de brometo de amônio e 5 mL de ácido acético glacial.

Sistema B: foram utilizados 100 mg de dímero, composto mononuclear ou lignina que foram transferidos para a autoclave, juntamente com 90 μmol de acetato de cobalto(II), 10 μmol de acetato de manganês(II), 0,1 mL de uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de ácido bromídrico em ácido acético, 0,25 mL de anidrido acético, e 5 mL de ácido acético glacial.

A autoclave foi fechada, purgada duas vezes com oxigênio, pressurizada definitivamente a 0,9 MPa e aquecida por 0 a 60 min à temperatura desejada (170-240°C) em um bloco de alumínio, com controle de temperatura externo. O sistema levou 5 min até atingir a temperatura desejada. Após o tempo de reação, a autoclave foi removida do sistema de aquecimento e imersa em água corrente para resfriamento rápido. A autoclave foi aberta e os gases ventilados para o ambiente. Após a adição de 1,00 mL de solução padrão de fluoranteno 12 (4,07 g.L⁻¹), a mistura reacional foi transferida para um balão de fundo redondo. O ácido acético foi evaporado em um evaporador rotativo sob vácuo e banho de aquecimento a 50°C. Obteve-se um sólido escuro que foi extraído duas vezes com 10 mL de éter etílico e filtrado em funil comum. A fase etérea (filtrado) foi seca sob sulfato de magnésio anidro, filtrada e o solvente evaporado sob pressão reduzida. O extrato obtido foi redissolvido em piridina anidra, sililado e analisado por cromatografia, conforme descrito no item 3.5.1, sem a adição extra de fluoranteno.

3.5.3 OXIDAÇÃO EM SISTEMA ABERTO DE BANCADA [48]

Os experimentos de oxidação em sistema aberto foram realizados em balão de três bocas, munido de condensador de refluxo e um borbulhador de oxigênio, sob agitação magnética em banho de óleo termostatzado, conforme esquema da figura 19. Em experimentos com compostos mononucleares e ligninas foram previamente adicionados 50 mL de ácido acético glacial, 4,5 mmol de acetato de cobalto(II), 0,5 mmol de acetato de manganês(II) e 11,3 mL de anidrido acético. Aqueceu-se até a formação de um sólido rosa (cerca de 30 min) e adicionou-se 0,44 mL de solução 5,63 mol.L⁻¹ de ácido bromídrico em ácido acético e 11 mL de paraldeído. Ajustou-se o fluxo de oxigênio em 60 mL.min⁻¹. Após 20 min de reação, adicionaram-se 56 mmol da substância modelo ou 5,5 g de lignina, mantendo-se a temperatura de refluxo a (110±5)°C por 10 h. Nos experimentos com dímeros e ácido vanílico 9 utilizaram-se 2-3 mmol de substrato e 10% dos demais reagentes. O fluxo de oxigênio e o tempo de reação foram os mesmos.

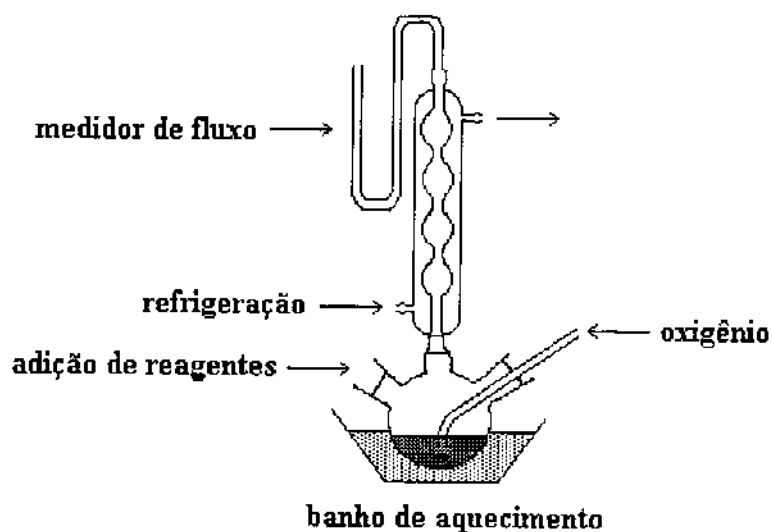


Figura 19. Oxidação em sistema aberto de bancada

Após a reação, o sistema foi deixado resfriar à temperatura ambiente. Adicionaram-se 20 mg de fluoranteno 12 sólido (pesado com incerteza de 0,01 mg) como padrão interno. O conteúdo do frasco de reação foi transferido para um balão de 250 mL e o ácido acético evaporado em um evaporador rotativo sob vácuo e banho de aquecimento a 50°C. Obteve-se um sólido escuro que foi extraído duas vezes com 100 mL de éter etílico e filtrado em funil comum. A fase etérea (filtrado) foi seca sob sulfato de magnésio anidro, filtrada e o solvente evaporado sob pressão reduzida. O extrato obtido foi redissolvido em piridina anidra, sililado e analisado por cromatografia, conforme descrito no item 3.5.1, sem a adição extra de fluoranteno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS

A análise imediata e elementar das ligninas técnicas estudadas foi realizada de acordo com métodos padrão da literatura [41,42,43] e é mostrada na tabela 1. A tabela 2 apresenta os teores de grupos metoxila e hidroxila, o cálculo da fórmula C_9 , as massas molares médias em massa (\bar{M}_w) e a polidispersidade para as ligninas utilizadas. As ligninas Formacell são as mais puras, apresentando maior teor de lignina Klason, seguindo-se as ligninas Acetosolv. Há pouca diferença no conteúdo elementar das ligninas organosolv (tabela 1), mas as fórmulas C_9 são bastante distintas (tabela 2). A lignina **Eu-Hid** é a que apresentou maior teor de oxigênio e baixo teor de carbono, devido à grande quantidade de polioses residuais. As fórmulas C_9 são também corrigidas em função dos teores de polioses residuais (tabela 2), considerando-se todos os carboidratos na forma $(CH_2O)_n$. As ligninas **Acet-Bag** e **Form-Bag** apresentam teor de metoxil típico para ligninas contendo unidades **H**, **G** e **S** (*p*-hidroxipropilbenzílicas, guaiacílicas e siringílicas) com alta incidência de unidades **H**, por volta de 0,6 OCH_3 /unidade C_9 . A lignina **Eu-Hid** possui uma reticulação elevada, pois o número de átomos de hidrogênio por unidade C_9 é pequeno (por volta de 6), representando um maior número de ligações C-C entre as unidades fenilpropano. O mesmo acontece com as ligninas **Acet-Bag**, **Acet-Eu**, **Form-Bag** e **Form-Eu**, que possuem de 6 a 7 átomos de hidrogênio por unidade C_9 , considerando-se o OH total. As reações de condensação que causam a reticulação da lignina são catalisadas por ácidos minerais, conforme esquematizado na figura 20.

Tabela 1. Análise imediata e elemental das ligninas técnicas utilizadas (base seca)

Lignina técnica	Lignina		cinzas (%)	polioses ^a (%)	umidade (%)	C ^b (%)	H ^b (%)	O ^{a,b} (%)	
	Klason (%)	solúvel (%)							
Organocell	88,4	1,9	90,3	3,5	6,2	5,9	67,9	6,4	25,7
Dedini	77,2	2,0	79,2	1,5	19,3	1,0	63,5	5,9	30,6
Acet-Eu	90,9	3,7	94,6	0,6	4,8	1,3	64,9	5,1	30,0
Acet-Bag	91,5	2,0	93,5	0,6	5,9	0,8	65,5	5,2	29,3
Eu-Hide	67,9	2,0	69,9	1,8	28,3	3,4	58,4	5,1	35,5
Form-Eu	95,6	<0,5 ^d	97,6	0,8	1,6	1,3	65,9	5,4	28,7
Form-Bag	94,3	<0,5 ^d	96,3	1,0	2,7	1,3	66,9	5,4	27,7

^a obtido por diferença

^b livre de cinzas

^c a análise elemental apresentou ainda 1,0% de enxofre

^d abaixo da faixa de detecção - não levado em consideração nos cálculos

Tabela 2. Teor de grupos metoxila, hidroxila total e acetila, fórmula C₉, \overline{M}_w e polidispersidade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) das ligninas técnicas utilizadas.

Lignina	OCH ₃ (%) ^a	OH total (%) ^a	OAc (%) ^a	\overline{M}_w^b (x 10 ³ dalton)	\overline{M}_w —	fórmula C ₉	fórmula C ₉ corrigida para polioses
Organocell	15,90	n.d.	<0,1	2,8	2,7	C ₉ H _{8,40} O _{1,92} (OCH ₃) _{0,91}	C ₉ H _{8,00} O _{1,62} (OCH ₃) _{0,93}
Dedini	11,88	n.d.	<0,1	4,0	5,4	C ₉ H _{8,61} O _{2,81} (OCH ₃) _{0,70}	C ₉ H _{7,17} O _{1,82} (OCH ₃) _{0,81}
Acet-Eu	16,87	9,2	9,0	31	29	C ₉ H _{5,24} O _{1,03} (OCH ₃) _{1,16} (OH _{tot}) _{1,17} (OAc) _{0,33}	C ₉ H _{4,34} O _{0,65} (OCH ₃) _{1,10} (OH _{tot}) _{1,11} (OAc) _{0,31}
Acet-Bag	9,66	9,3	7,4	23	25	C ₉ H _{5,97} O _{1,32} (OCH ₃) _{0,57} (OH _{tot}) _{1,01} (OAc) _{0,23}	C ₉ H _{5,47} O _{1,00} (OCH ₃) _{0,60} (OH _{tot}) _{1,06} (OAc) _{0,24}
Eu-Hid	10,53	n.d.	<0,1	2,7	1,1	C ₉ H _{8,08} O _{3,74} (OCH ₃) _{0,67} S _{0,06}	C ₉ H _{6,27} O _{2,78} (OCH ₃) _{0,80} S _{0,07}
Form-Eu	18,25	10	5,4	10	16	C ₉ H _{5,21} O _{0,77} (OCH ₃) _{1,12} (OH _{tot}) _{1,18} (OAc) _{0,18}	C ₉ H _{4,88} O _{0,55} (OCH ₃) _{1,15} (OH _{tot}) _{1,21} (OAc) _{0,18}
Form-Bag	12,02	9,1	5,7	10	14	C ₉ H _{6,14} O _{1,41} (OCH ₃) _{0,70} (OH _{tot}) _{0,98} (OAc) _{0,18}	C ₉ H _{5,75} O _{0,84} (OCH ₃) _{0,72} (OH _{tot}) _{1,01} (OAc) _{0,18}

a livre de cinzas e umidade

b corrigido para acetila

n.d. não determinado

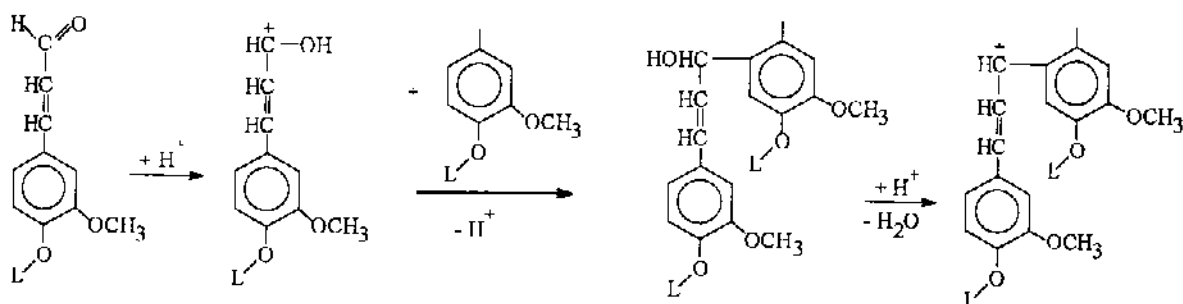


Figura 19. Reações de condensação da lignina em meio ácido. (L = Lignina) [49]

Essa típica reação envolvendo íons carbênio provoca mudanças no sistema delocalizado, mudando conseqüentemente a localização e a intensidade da absorção na região do visível. O resultado final é uma mudança de cor da lignina condensada. Assim, as ligninas classificadas como reticuladas (**Acet-Bag**, **Acet-Eu**, **Eu-Hid**) são mais escuras que as demais (**Dedini** e **Organocell**), sendo que as ligninas **Form-Bag** e **Form-Eu** apresentam coloração intermediária, correspondendo também a uma reticulação intermediária.

De forma geral, as massas molares médias das ligninas Acetosolv são muito altas, o que também é uma indicação de sua alta reticulação. O valor de \bar{M}_w apresentado para a lignina **Eu-Hid** é relativamente baixo porque a análise foi conduzida apenas com a fração solúvel em tetraidrofurano, restando uma fração insolúvel de \bar{M}_w mais elevado. As ligninas **Form-Eu** e **Form-Bag** foram melhor analisadas e caracterizadas por outro pesquisador [50].

A caracterização das ligninas foi também feita por espectroscopia no infravermelho. Os espectros na região de 800 a 2000 cm^{-1} estão agrupados na figura 21. A atribuição das bandas já está bem estabelecida e a tabela 3 mostra um resumo das bandas principais [51] bem como dos valores relativos de absorbância para três MWL representativas de ligninas de folhosas, coníferas e de plantas anuais [52]. De forma geral os espectros das ligninas técnicas utilizadas não apresentam grandes diferenças em relação às atribuições da tabela 3. Os espectros na região de 4000 a 2000 cm^{-1} não foram apresentados na figura 21 pois trata-se de uma região pouco diferenciada para as ligninas, onde aparecem bandas referentes a estiramentos de ligações O-H e C-H.

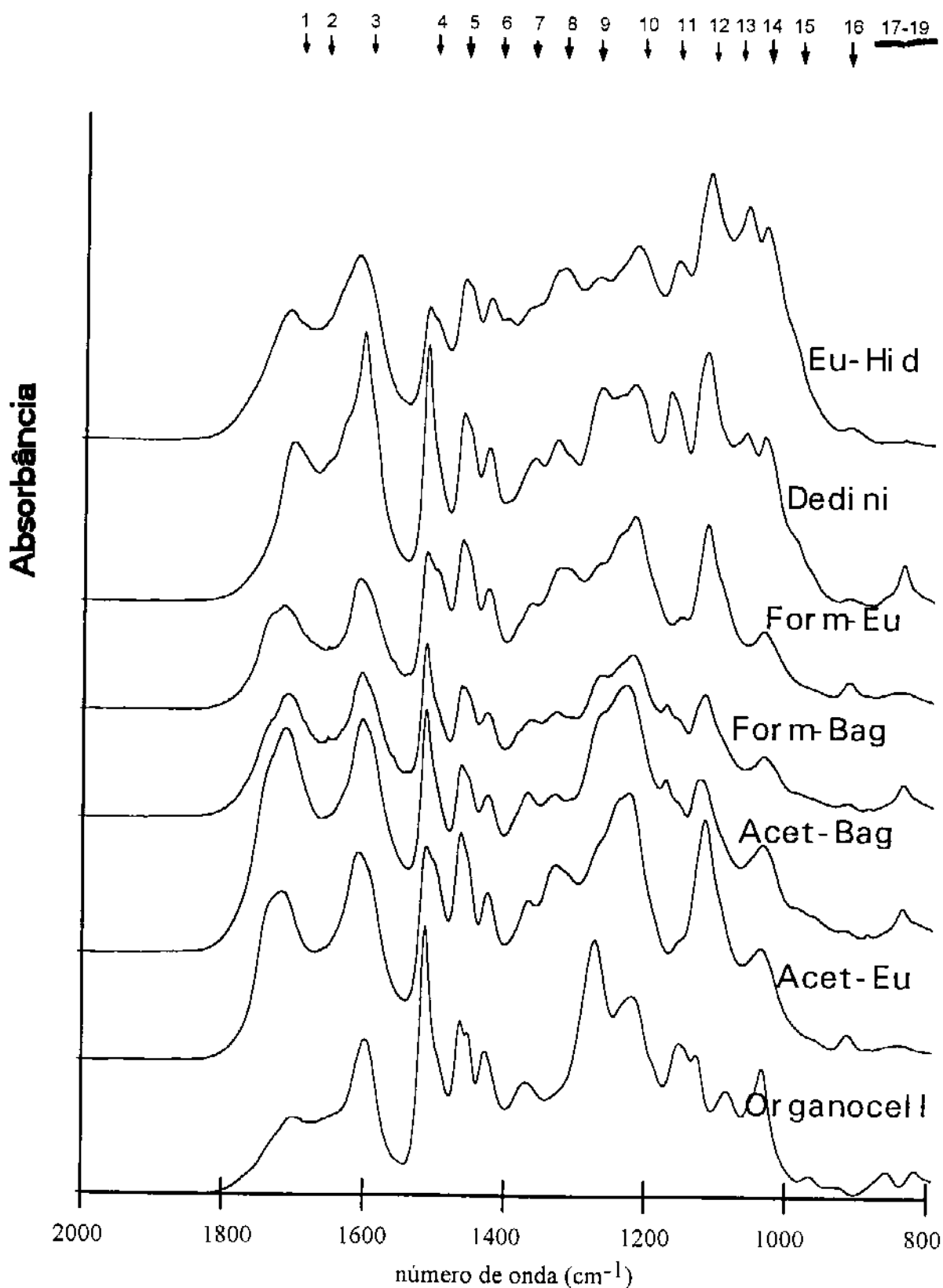


Figura 21. Espectros no infravermelho das ligninas técnicas utilizadas (região de 800 a 2000 cm⁻¹). Os números das bandas e regiões assinaladas se referem à tabela 3.

Tabela 3. Atribuição das bandas principais no espectro de infravermelho de ligninas de madeira moída (MWL) de abeto (*Picea abies*), eucalipto (*Eucalyptus grandis*) e bambu (*Bambusa vulgaris*)

faixa de número de onda (cm ⁻¹)	núm. atribuição e comentários	valor máximo com a respectiva absorbância relativa					
		abeto [51]		eucalipto		bambu [51]	
		<i>Picea abies</i> cm ⁻¹	% A ^a	<i>Eucalyptus grandis</i> cm ⁻¹	% A ^a	<i>Bambusa vulgaris</i> cm ⁻¹	% A ^a
3412-3460	estiramento O-H	3412	(58)	3460	(49)	3428	(45)
3000-2842	estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos	3000	(5)	3000	(7)	3002	(6)
		2937	(24)	2940	(22)	2942	(22)
		2879	(15)	2880	(12)	2879	(11)
		2840	(12)	2840	(12)	2840	(11)
1738-1709	1 estiramento C=O em cetonas não-conjugadas e grupos éster (frequentemente originários de açúcares); aldeídos e ácidos carboxílicos conjugados absorvem por volta de 1700 cm ⁻¹	1722	(11)	1735	(18)	1709	(45)
1655-1675	2 estiramento C=O de aril-cetonas em sistemas conjugados p-substituídos; substituintes de eletronegatividade maior abaixam o número de onda de absorção	1663	(29)	1658	(23)	-	-
1593-1605	3 vibrações do esqueleto aromático; influenciada por estiramento C=O; S>G; G condensado > G eterificado	1596	(46)	1593	(54)	1601	(75)
1505-1515	4 vibrações do esqueleto aromático; G>S; utilizado como referência	1510	(95)	1505	(60)	1511	(77)
1460-1470	5 deformações assimétricas C-H em -CH ₃ e -CH ₂ -	1464	(60)	1462	(63)	1462	(68)
1422-1430	6 vibrações do esqueleto aromático combinadas com deformações C-H no plano	1423	(53)	1422	(53)	1423	(56)

^a %A - valores relativos de absorbância. Banda mais intensa = 100%

Tabela 3. (continuação)

faixa de número de onda (cm ⁻¹)	nùm. atribuição e comentários	valor máximo com a respectiva absorbância relativa					
		abeto [51] <i>Picea abies</i> cm ⁻¹	% Aa	eucalipto <i>Eucalyptus grandis</i> cm ⁻¹	% Aa	bambu [51] <i>Bambusa vulgaris</i> cm ⁻¹	% Aa
1365-1370	7	1367	(33)	1367	(27)	-	-
1325-1330	8	1326	(38)	1329	(48)	1329	(57)
1266-1270	9	1269	(100)	1266	(48)	1267	(80)
1221-1230	10	1221	(70)	1237	(67)	1229	(81)
1166	11	-	-	-	-	1166	(71)
1140	12	1140	(78)	-	-	-	-
1128-1125	13	-	-	1126	(100)	1127	(100)
1086	14	1086	(45)	-	-	-	-
1030-1035	15	1032	(76)	1033	(54)	1032	(58)
915-925	16	919	(5)	925	(20)	-	-
853-858	17	858	(11)	-	-	-	-
834-835	18	-	-	835	(10)	834	(26)
817-832	19	-	-	817	(8)	-	-

%A - valores relativos de absorbância. Banda mais intensa = 100%

As ligninas técnicas utilizadas apresentam a maioria das bandas esperadas, mas com modificações nas intensidades. Por exemplo, a banda 11 (a 1166 cm^{-1}), característica de ligninas **HGS** apresenta-se com uma intensidade muito baixa nos espectros das ligninas **Acet-Bag** e **Form-Bag**. As intensidades estão alteradas por se tratar de ligninas que sofreram um processo de separação bem mais drástico que a obtenção de MWL. Através dos espectros de infravermelho, pode-se obter também informações aproximadas sobre a reticulação. Várias bandas sofrem interferência de vibrações e estiramentos de ligações C-C e C-H, como visto na tabela 3. Como a reticulação significa, de forma geral, um aumento de ligações C-C e diminuição de ligações C-H na estrutura da lignina, é de se esperar um certo alargamento das bandas. Isso é exemplificado na figura 22 com dois espectros hipotéticos no infravermelho de macromoléculas com diferentes graus de reticulação. Essas constatações foram feitas a partir dos espectros obtidos na figura 21, que mostra mais uma vez a alta reticulação da lignina **Eu-Hid**, seguida das ligninas **Acetosolv** e **Formacell**, em relação à lignina **Organocell**.

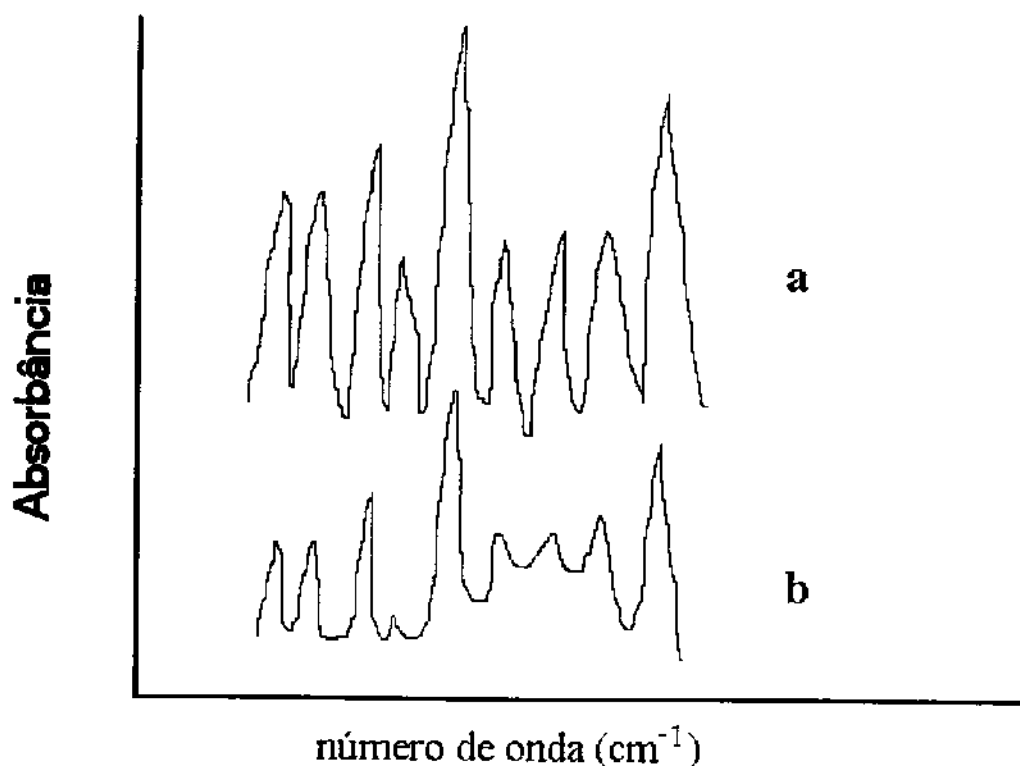


Figura 22. Representação hipotética de espectros no infravermelho de macromoléculas com baixa (a) e alta (b) reticulação.

4.2 OXIDAÇÃO DE LIGNINAS EM AUTOCLAVE DE 1000 mL

4.2.1 ESCOLHA DO MÉTODO DE TRATAMENTO E ANÁLISE DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO

Os principais produtos monoméricos da oxidação de ligninas são a vanilina 5 e o ácido vanílico 9. A tabela 4 mostra os rendimentos somados de 5, 9 e seus derivados acetilados, determinados cromatograficamente, referentes aos diferentes métodos de tratamento descritos na parte experimental. O método por evaporação do ácido acético (fração 1) foi o que produziu a maior recuperação de 5 e 9 e foi esse o tratamento adotado nos experimentos. Não foi possível anular as perdas, mas essas foram reduzidas com o método por evaporação. A extração com éter etílico (frações 2 e 3) evita a etapa de evaporação do ácido acético que, devido a sua baixa pressão de vapor, necessita ser mais drástica. O objetivo de adição da água é solubilizar o ácido acético. Formam-se duas fases, permanecendo os produtos orgânicos na fase etérea. No entanto, estes dois métodos não foram eficientes, provocando muitas perdas dos produtos de interesse, devido à alta solubilidade dos ácidos carboxílicos em água. A neutralização do ácido acético (fração 4) formou uma borra de acetato de sódio, que adsorve os produtos de interesse, diminuindo a recuperação.

Tabela 4. Comparação das eficiências dos diferentes métodos de tratamento dos produtos de oxidação.

fração	método de tratamento	soma das massas de 5, 9 e seus derivados acetilados (mg)	recuperação relativa (%)
1	evaporação do ácido acético	178	100
2	água + éter etílico	148	83
3	éter etílico + água	81	46
4	neutralização	67	38

A análise dos extratos por cromatografia gasosa se mostrou adequada, com boa separação dos compostos de interesse. O cromatograma é bastante limpo (figura 23), com a presença quase exclusiva de 5 e 9, sendo que os derivados acetilados foram identificados em vários extratos. A identificação dos compostos foi feita por comparação com os tempos de retenção de substâncias puras e também pela injeção simultânea de padrões. Até 10 min eluem o solvente e os resíduos dos reagentes de sililação. Para efeitos de simplificação, serão mencionados apenas os produtos 5 e 9, subentendendo-se tratar também de seus derivados acetilados.

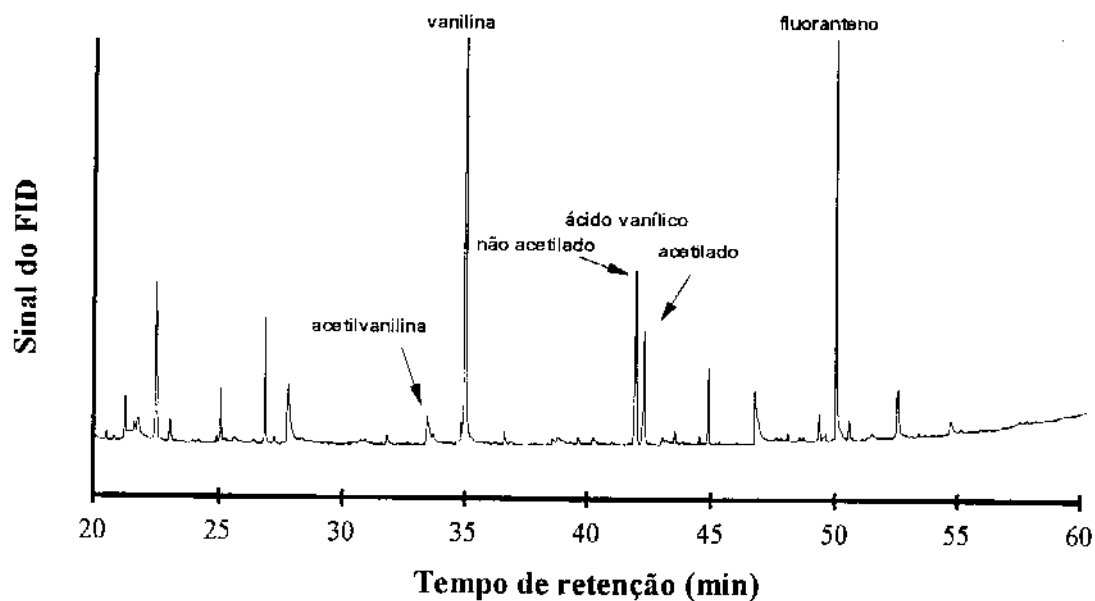


Figura 23. Exemplo de cromatograma do extrato sililado (coluna DB-5, 30 m x 0,25 mm, espessura do filme 0,25 μm , programa de temperatura: 4 min a 45 $^{\circ}\text{C}$; 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$; 30 min a 280 $^{\circ}\text{C}$; injetor a 250 $^{\circ}\text{C}$; detector a 280 $^{\circ}\text{C}$)

4.2.2 VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Foram realizados 33 experimentos de oxidação na autoclave de 1000 mL. A tabela 5 sumariza as condições experimentais e os resultados obtidos em todos os experimentos. Esses valores foram utilizados nos gráficos e na discussão que se segue.

Os pares de experimentos 3 e 13; 17 e 27 foram conduzidos nas mesmas condições para se avaliar a estimativa do desvio padrão dos resultados obtidos, que são mostrados na tabela 6.

Tabela 5. Condições experimentais e resultados dos experimentos de oxidação em autoclave de 1000 mL

Exp no.	Lignina		cat. (mmol)	promotor tipo	tr ^b min	T (°C)	Pressão (MPa)		res. (g)	conv. (%)	lig. oxidada ^c		5 (mg)	9 (mg)	5+9 (%)	bal mas ^d (%)			
	tipo	(g) ^a					inicial	reação final			(g)	(%)							
1	Organocell	20,26	1,0	NaBr	5,0	15	210	0,51	0,94	11,09	39,4	5,96	32,6	202	1,1	159	0,9	2,0	96
2	Organocell	20,18	18,25	1,0	NaBr	5,0	15	210	0,70	10,22	44,0	6,48	35,5	231	1,3	274	1,5	2,8	95
3	Organocell	20,22	18,27	1,0	NaBr	5,1	15	210	0,90	9,93	45,7	6,62	36,2	262	1,4	371	2,0	3,4	95
4	Organocell	20,09	18,16	1,0	NaBr	5,1	15	210	1,09	9,40	48,3	n.d.	---	202	1,1	299	1,6	2,7	---
5	Organocell	20,18	18,24	1,0	NaBr	5,1	15	210	1,31	9,04	50,4	7,61	41,7	179	1,0	317	1,7	2,7	95
6	Organocell	20,20	18,26	1,0	NaBr	5,1	15	210	1,38	8,98	50,8	7,73	42,3	174	1,0	306	1,7	2,7	95
7	Organocell	20,19	18,25	1,0	NaBr	5,1	15	210	0,31	8,75	52,1	9,72	53,2	97	0,5	66	0,4	0,9	102
8	Organocell	20,30	18,35	1,0	NaBr	5,0	15	210	0,10	5,72	68,9	12,37	67,4	73	0,4	34	0,2	0,6	99
9	Organocell	20,09	18,16	1,0	NH4Br	5,0	15	210	0,50	10,73	40,9	5,99	33,0	279	1,5	275	1,5	3,0	96
10	Organocell	20,16	18,22	1,0	NH4Br	5,0	15	210	1,00	9,85	45,9	6,11	33,5	341	1,9	511	2,8	4,7	93
11	Organocell	20,17	18,23	1,0	NH4Br	5,0	15	210	0,10	6,94	61,9	11,14	61,1	139	0,8	60	0,3	1,1	100
12	Organocell	20,15	18,22	1,0	NH4Br	5,0	15	210	1,50	8,99	50,7	6,91	37,9	216	1,2	490	2,7	3,9	92
13	Organocell	20,23	18,29	1,0	NaBr	5,1	15	210	0,89	9,86	46,1	7,11	38,9	262	1,4	371	2,0	3,4	97
14	Organocell	20,15	18,22	1,0	NaBr	5,1	15	210	1,50	8,74	52,0	7,21	39,6	203	1,1	693	3,8	4,9	93
15	Organocell	20,14	18,21	1,0	NH4Br	5,0	15	210	0,90	9,80	46,2	6,55	36,0	354	1,9	537	3,0	4,9	95
16	Organocell	20,17	18,23	1,0	NaBr	5,1	15	210	0,91	9,38	48,5	7,76	42,6	267	1,5	316	1,7	3,2	97
17	Organocell	20,52	18,55	1,0	NH4Br	5,0	15	210	0,91	9,22	50,3	7,69	41,5	255	1,4	333	1,8	3,2	95
18	Organocell	20,13	18,20	1,0	NH4Br	5,0	0	210	0,91	6,50	64,3	11,10	61,0	208	1,1	139	0,8	1,9	99
19	Organocell	20,14	18,21	1,0	NH4Br	5,1	5	210	1,40	9,19	49,5	11,44	62,8	180	1,0	156	0,9	1,9	113
20	Organocell	20,13	18,20	1,0	NH4Br	5,0	10	210	1,32	9,05	50,3	9,18	50,4	242	1,3	245	1,3	2,6	97
21	Organocell	20,09	18,16	1,0	NH4Br	5,0	20	210	1,33	10,29	43,3	6,14	33,8	271	1,5	385	2,1	3,6	95
22	Organocell	20,08	18,15	1,0	NH4Br	5,0	30	210	1,30	10,18	43,9	5,97	32,9	296	1,6	501	2,8	4,4	94
23	Organocell	20,06	18,13	1,0	NH4Br	5,0	15	200	1,27	8,98	50,5	8,01	44,2	294	1,6	347	1,9	3,5	97
24	Organocell	20,13	18,20	1,0	NH4Br	5,0	15	220	1,38	10,85	40,4	5,14	28,2	298	1,6	424	2,3	3,9	93
25	Organocell	20,11	18,18	4,0	NH4Br	20,0	15	210	1,36	12,66	30,3	4,19	23,0	254	1,4	565	3,1	4,5	97
26	Organocell	20,13	18,20	4,0	NH4Br	4,0	15	210	1,35	10,70	41,2	6,52	35,8	204	1,1	498	2,7	3,8	99
27	Organocell	20,17	18,23	1,0	NH4Br	5,0	15	210	1,37	9,77	46,4	6,98	38,3	207	1,1	375	2,1	3,2	95
28	Organocell	20,00	18,08	1,0	NH4Br	4,7	15	180	1,35	3,96	78,1	12,92	71,5	138	0,8	151	0,8	1,6	95
29	Organocell	20,00	18,08	1,0	NH4Br	4,7	15	240	1,69	11,55	36,1	n.d.	---	173	1,0	305	1,7	2,7	---
30	Acet-Bag	20,00	19,72	1,0	NH4Br	4,7	15	210	1,38	14,08	28,6	n.d.	---	18	0,1	28	0,1	0,2	---
31	Dedini	20,00	19,50	1,0	NH4Br	4,7	15	210	1,47	11,94	38,8	n.d.	---	30	0,2	57	0,3	0,5	---
32	Eu-Hid	20,12	19,07	1,0	NaBr	4,8	15	210	1,30	12,00	37,1	n.d.	---	40	0,2	56	0,3	0,5	---
33	Acet-Eu	20,09	19,70	1,0	NH4Br	4,6	15	210	1,37	13,53	31,3	n.d.	---	96	0,5	111	0,6	1,1	---

^a massa de lignina livre de cinzas e umidade

^b tempo de reação

^c massa de lignina oxidada

^d balanço de massa

e alívio de pressão ao término da reação

Tabela 6. Estimativa do desvio em alguns dos experimentos da tabela 5.

Exp	Conv (%)	Conv média (%)	desvio (%)	lignina oxidada (%)	média(%)	desvio 5+9 (%)	média
3	45,7	45,9±0,3	1	36,2	38±2	4	3,5
13	46,1			38,9			3,5
17	50,3	48±3	4	41,5	40±2	4	3,2
27	46,4			38,3			3,2

Não foi possível realizar todos os experimentos em duplicata devido ao excessivo consumo de tempo necessário para o tratamento dos produtos. Assim, foi considerado que uma diferença relativa de 4% nos valores obtidos de conversão ou de rendimento não é significativa.

A variação das condições experimentais foi realizada com a lignina **Organocell** por se tratar de uma lignina organosolv de grande disponibilidade, pois até 1993 era obtida em escala industrial com produção média de 20.000 ton/ano. As figuras 24 e 25 mostram os rendimentos de 5 e 9 e a conversão da lignina **Organocell** em função da pressão inicial de O₂, na presença de NaBr e NH₄Br, respectivamente, correspondendo aos experimentos 1 a 15 da tabela 5.

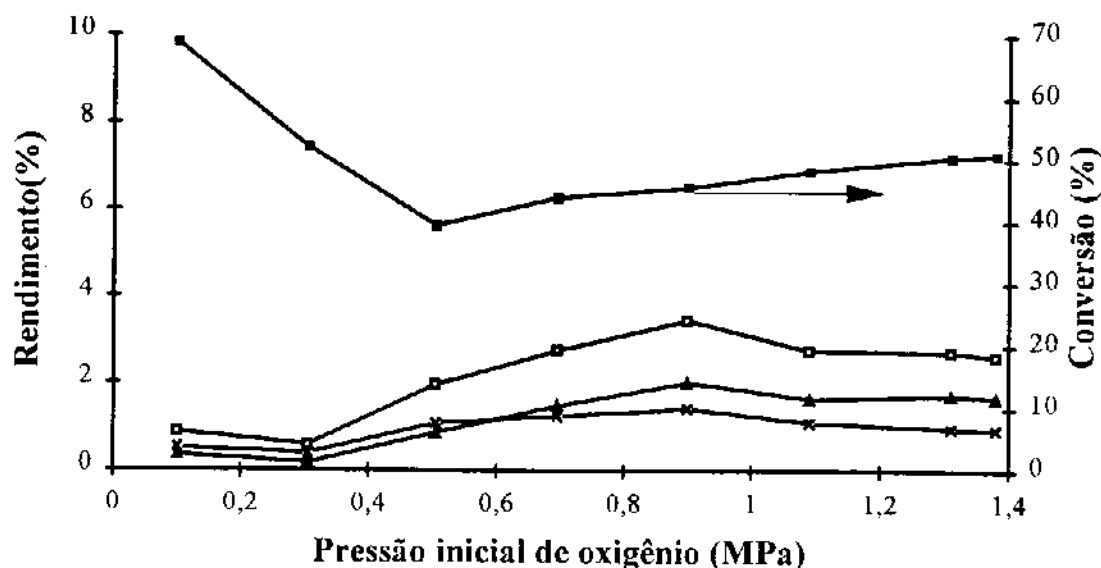


Figura 24. Conversão e rendimento de vanilina e ácido vanílico em função da pressão inicial de oxigênio com NaBr como promotor (15 min de reação a 210°C). X = vanilina; ▲ = ácido vanílico; □ = rendimento total; ■ = conversão

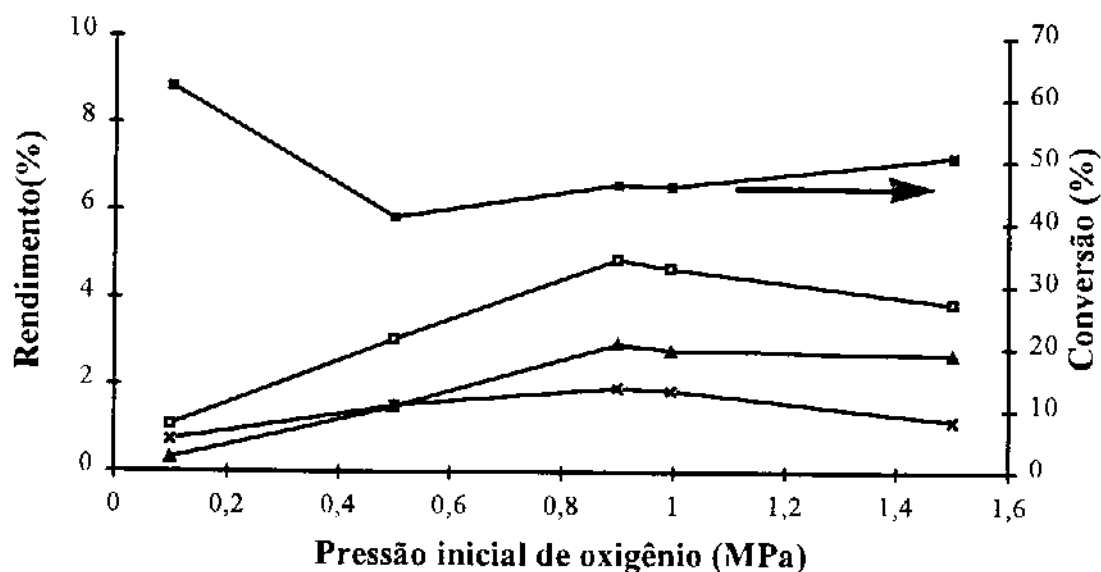
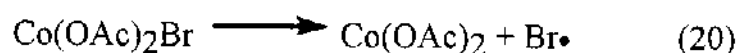
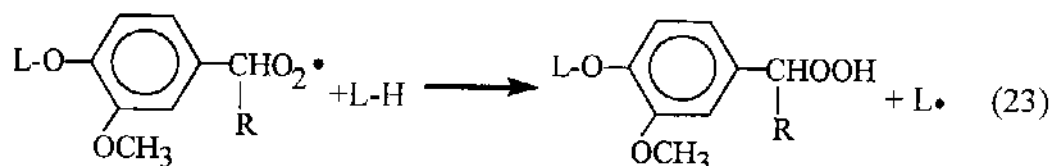
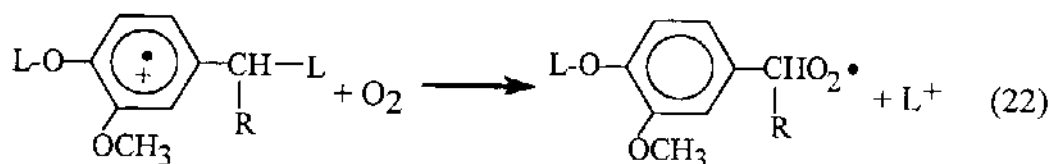
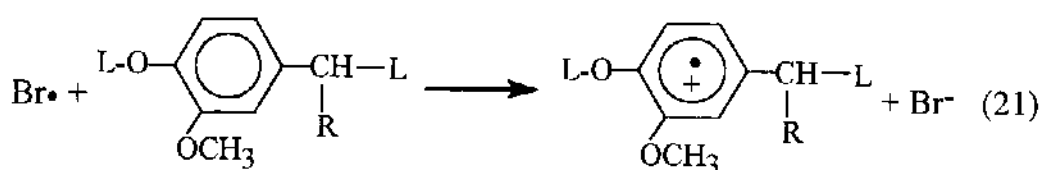


Figura 24. Conversão e rendimento de vanilina e ácido vanílico em função da pressão inicial de oxigênio com NH_4Br como promotor (15 min de reação a 210°C). X = vanilina; \blacktriangle = ácido vanílico; \square = rendimento total; \blacksquare = conversão

A 0,1 MPa, a conversão em ambos os casos é alta (da ordem de 70%), devido à solubilidade inicial da lignina na mistura reacional. Por outro lado, os rendimentos de 5 e 9 são menores que 1%. A oxidação térmica é um processo radicalar, como já mostrado na figura 12 para uma estrutura modelo da lignina. Os derivados oxidados podem ser obtidos diretamente da clivagem $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$, sem participação de outros reagentes. No entanto, como mostrado no item 4.2.4, há consumo de oxigênio molecular nos experimentos realizados. Há, portanto, outros mecanismos envolvidos, como mostrado nas equações 20 a 32. As reações de fragmentação e oxidação dos fragmentos são favorecidas pelo uso de catalisador. Inicialmente, a interação entre as espécies acetato de cobalto(II) e o brometo, na presença de O_2 , gera o bromoacetato de cobalto(III). Esse composto sofre uma clivagem homolítica, iniciando o processo radicalar (equação 20).

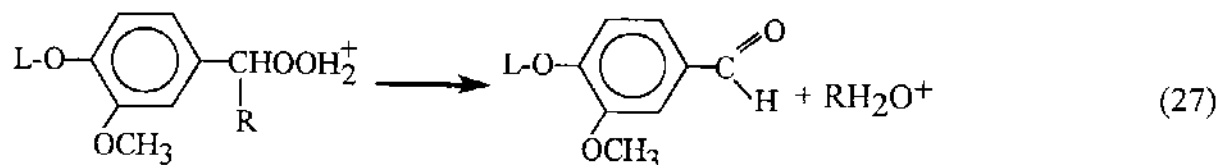
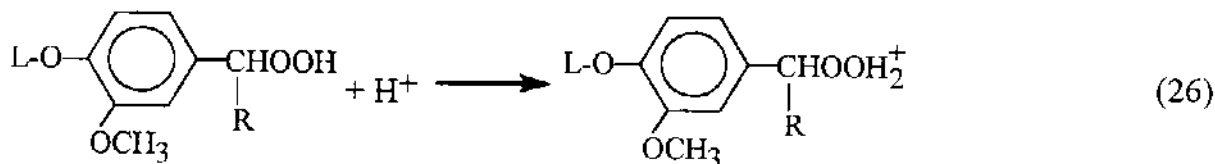
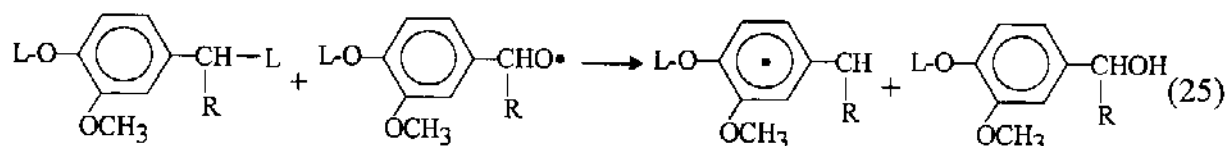
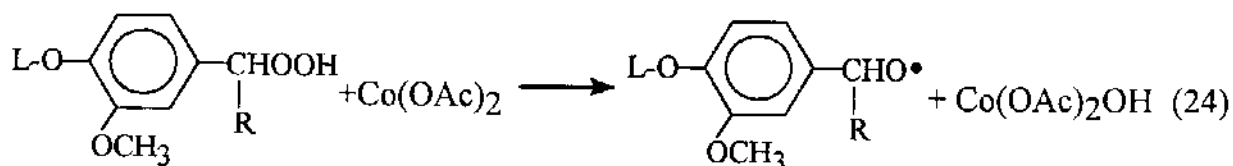


O radical bromo formado ataca a lignina, gerando uma espécie cátion radical (equação 21), que reage com oxigênio molecular obtendo-se o radical hidropéroxido (equação 22). A espécie radical hidropéroxido é pouco reativa, reagindo com hidrogênio em posição α a anéis aromáticos para formação do hidropéroxido (equação 23).

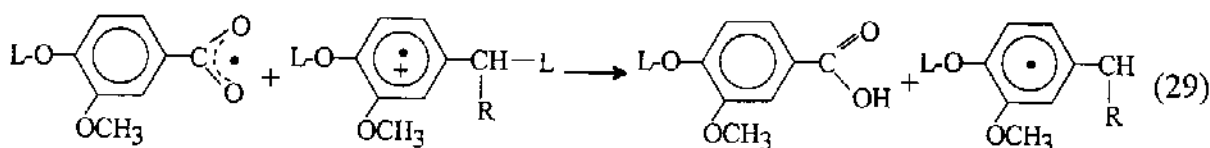
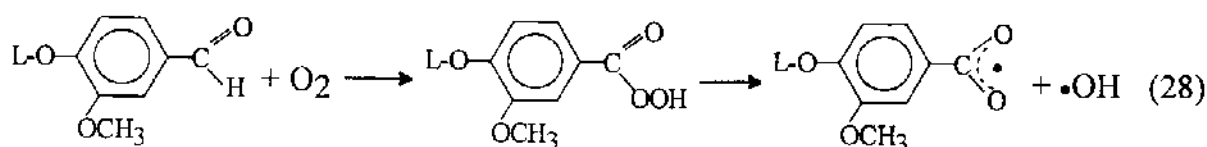


onde L = Lignina, R = H, alquil, aril ou alcóxi. O hidrogênio de L-H é tipicamente um H ligado a C α da cadeia alifática da lignina.

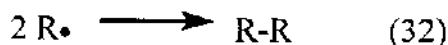
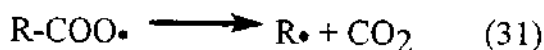
A decomposição do hidroperóxido pode ser um processo radicalar, gerando o álcool correspondente (equações 24 e 25), ou através de um mecanismo iônico, produzindo o aldeído correspondente (equações 26 e 27).



O grupo aldeído formado é diretamente oxidado ao ácido carboxílico correspondente. As equações 28 e 29 mostram esse processo de forma geral para um derivado da lignina.



As espécies HO• (genericamente RO•) formadas são pouco seletivas e muito reativas, causando facilmente reticulação ou mesmo descarboxilação de ácidos carboxílicos (equações 30-32).



Com o aumento da pressão para 0,5 MPa, a conversão diminui, mas os rendimentos individuais de 5 e 9 aumentam, pois as reações de fragmentação e reticulação são igualmente favorecidas. Acima de 0,5 MPa as reações de reticulação foram reduzidas em relação à fragmentação e, conseqüentemente, a conversão aumenta. Maiores rendimentos de 5 e 9 (1,5% e 2,0%, respectivamente) são obtidos pelo aumento da pressão a 0,9 MPa, utilizando-se NaBr como promotor. Acima de 0,9 MPa pode estar ocorrendo descarboxilação com diminuição dos rendimentos de 5 e 9. Há, no entanto, outros efeitos que serão discutidos adiante. Os rendimentos de 5 e 9 são maiores na presença de NH₄Br como promotor (figura 25). Os maiores rendimentos (1,9% de 5 e 3,0% de 9) são obtidos a 0,9 MPa, mas a conversão não aumenta em comparação ao NaBr. Isso mostra que o NH₄Br promove a fragmentação da lignina de forma mais seletiva, pois, sob aquecimento, gera HBr, conforme equação 33. A geração de radicais Br• através da clivagem homolítica da ligação H-Br é mais fácil que a partir de íons brometo.



A influência do tempo de reação na presença de NH₄Br é mostrada na figura 26. Esses experimentos foram conduzidos com alívio da pressão ao término da reação para diminuir o tempo de resfriamento (figura 16), diminuindo perdas devido a possíveis reações paralelas.

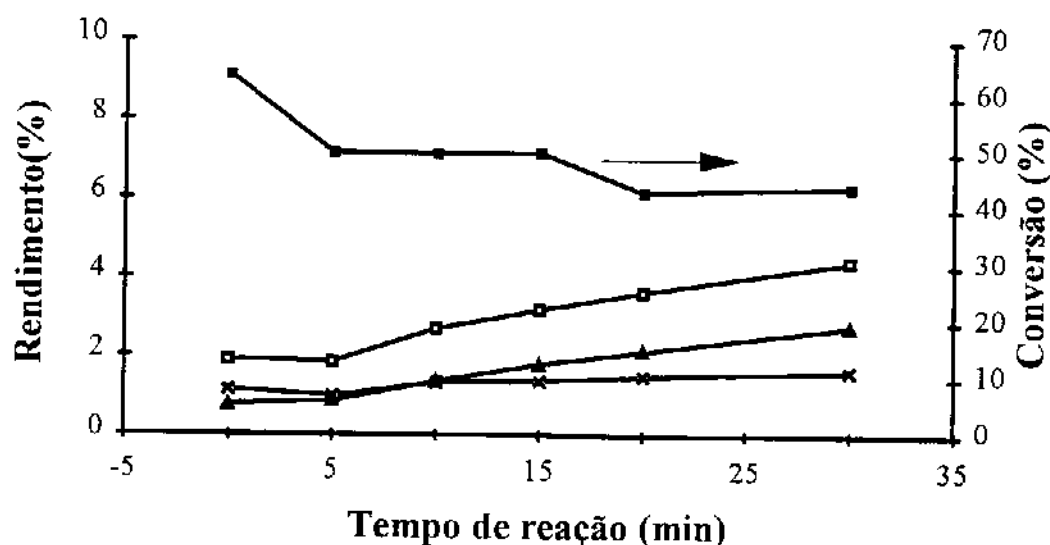
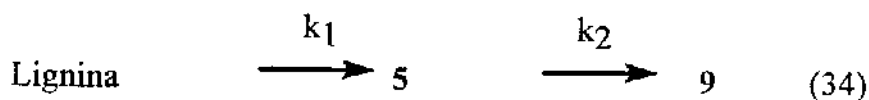


Figura 26. Conversão e rendimento de vanilina e ácido vanílico em função do tempo de reação (210°C, 0,9 MPa de pressão inicial de oxigênio, alívio de pressão). X = vanilina; ▲ = ácido vanílico; □ = rendimento total; ■ = conversão

Inicialmente, a quantidade de 9 é menor que a de 5, mas no curso da reação a produção de 9 aumenta. A formação de vanilina 5 ocorre primeiramente, a qual é então oxidada a ácido vanílico 9. Após 30 min os rendimentos de 5 e 9 são 1,6% e 2,7%, respectivamente. Simultaneamente à fragmentação, aumenta a reação de reticulação, diminuindo a conversão para 44%.

As formações de 5 e 9 pode ser expressa como um processo em duas etapas, de acordo com a equação 34.



onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de oxidação da lignina para 5 e de 5 para 9, respectivamente.

Considerando-se uma cinética de primeira ordem para as duas etapas da oxidação da lignina nas condições estudadas, pôde-se calcular k_1 e k_2 através das equações 35 a 39.

$$k_1[\text{Lignina}] = - \frac{d[\text{Lignina}]_0}{dt} \quad (35)$$

$$\frac{d[5]}{dt} = k_1 [\text{lignina}] - k_2 [5] \quad (36)$$

$$\frac{d[9]}{dt} = k_2 [5] \quad (37)$$

onde $[Lignina]_0$ = concentração de lignina inicial ($t = 0$)

$[Lignina]$, $[5]$ e $[9]$ = concentração das respectivas substâncias no tempo t

Inicialmente foi considerado que a formação total de 5 e 9 depende apenas de k_1 . Assim,

$$\frac{d[5 + 9]}{dt} = k_1[5 + 9] \quad (38)$$

Integrando-se a equação 38 obtém-se a equação 39.

$$\ln[5 + 9] = k_1t + \text{constante} \quad (39)$$

Utilizando-se os valores em mmol da tabela 7 e plotando-se $\ln[5 + 9]$ em função do tempo, obtém-se o gráfico da figura 27. A inclinação da reta é o valor de k_1 correspondente a $3,16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, com coeficiente de correlação (r^2) = 0,927.

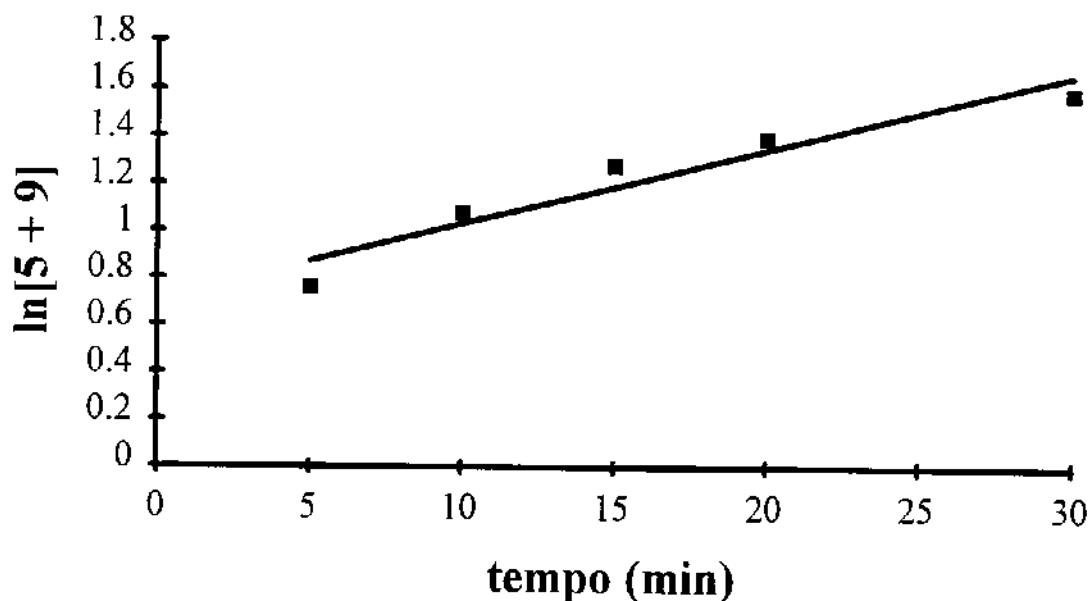


Figura 27. Gráfico de $\ln[5 + 9]$ em função do tempo.

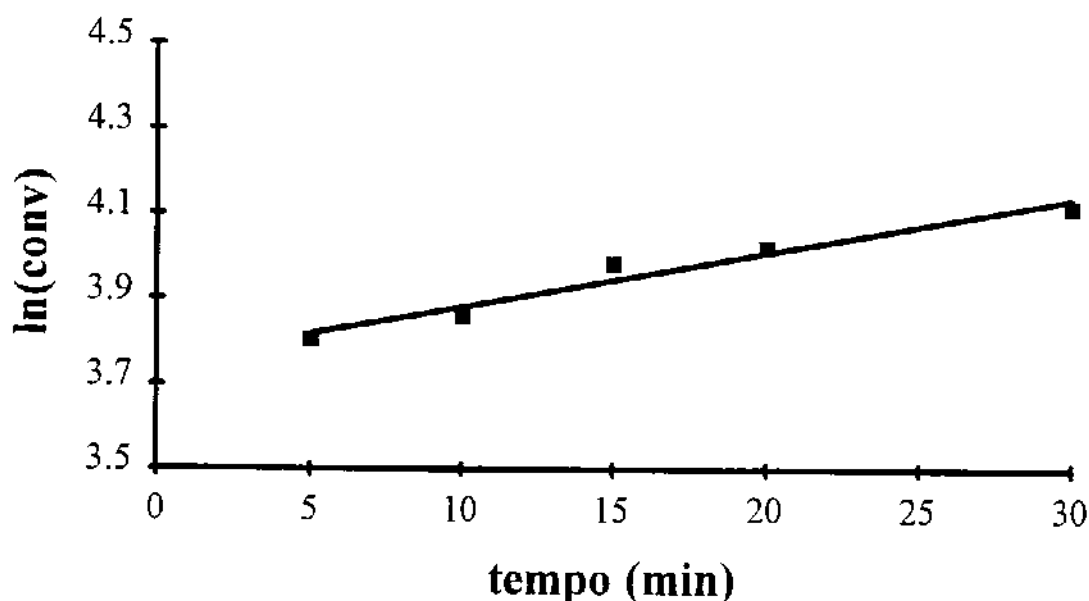
Tabela 7. Quantidade molar de 5 e de 9 nos experimentos com variação de tempo.

Exp no.	tempo (min)	5 (mmol)	9 (mmol)	total (mmol)	ln(total)	% conv (9 / total)	ln(conv)
19	5	1,18	0,96	2,14	0,761	44,86	3,804
20	10	1,54	1,39	2,93	1,075	47,44	3,859
17	15	1,66	1,93	3,59	1,278	53,76	3,985
21	20	1,78	2,25	4,03	1,394	55,83	4,022
22	30	1,89	3,00	4,89	1,587	61,35	4,117

Considerando-se agora a etapa de formação de 9 a partir de 5, pode-se utilizar a equação 40 para se calcular k_2 :

$$\ln(\text{conv}) = k_2 t + \text{constante} \quad (40)$$

Com os valores da tabela 7, plotando-se $\ln(\text{conv})$ em função do tempo, obtém-se o gráfico da figura 28, onde k_2 corresponde a $1,28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ com $(r^2) = 0,956$. Os coeficientes de correlação são adequados para uma cinética de primeira ordem.

Figura 28. Gráfico de $\ln(\text{conv})$ em função do tempo

Os valores obtidos estão na faixa esperada. Para efeito de comparação, na oxidação de 2,6-dimetoxi-4-metilfenol para siringaldeído (figura 29), obtive-se k_1 na faixa de $5,25 \times 10^{-3}$ a $3,50 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, utilizando-se O_2 e sais de cério como catalisadores [52].

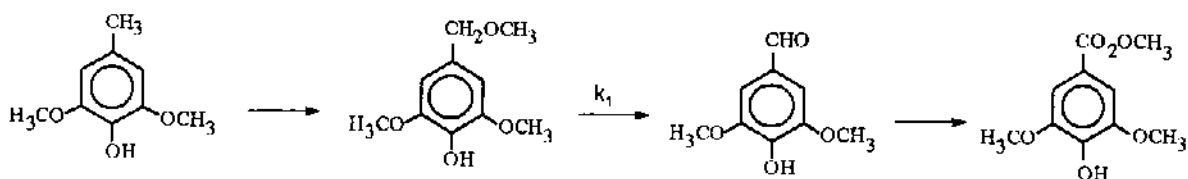


Figura 29. Oxidação do 2,6-dimetoxi-4-metilfenol.

Os resultados obtidos com a variação da temperatura de reação e das quantidades de catalisador e promotor são mostrados na tabela 8. O brometo atua como promotor da reação e sua quantidade não influencia significativamente os resultados (experimentos 25 e 26). No entanto, quadruplicando-se simultaneamente as quantidades de catalisador e de promotor (experimentos 17 e 25), há um aumento de 41% no rendimento total de 5 e 9. Por outro lado, essa quantidade maior de catalisador não é indicada para aplicações industriais, pois o custo é muito elevado.

Em relação à variação da temperatura de reação entre 180°C e 240°C, há um máximo no rendimento dos produtos de oxidação entre 200°C e 220°C. A 180°C a velocidade de oxidação é menor, o que exige um tempo maior de reação para se atingir uma conversão comparável aos resultados de 200°C a 220°C. A 240°C a quantidade de vanilina 5 se mantém constante, mas a quantidade de ácido vanílico 9 diminui. Há decomposição do ácido vanílico formado devido provavelmente à descarboxilação. Esse efeito será melhor discutido no estudo com substâncias modelo (item 4.3)

Tabela 8. Efeito da temperatura de reação e das quantidades de catalisador e de promotor na oxidação da lignina **Organocell**
(15 min de reação, 0,9 MPa de pressão inicial de O₂)

Exp no.	Temp. (°C)	Co(OAc) ₂ (mmol)	NH ₄ Br (mmol)	5 (%)	9 (%)	5 + 9 (%)
17	210	1	5	1,4	1,8	3,2
25	210	4	20	1,4	3,1	4,5
26	210	4	4	1,1	2,7	3,8
28	180	1	5	0,8	0,8	1,6
23	200	1	5	1,6	1,9	3,5
24	220	1	5	1,6	2,3	3,9
29	240	1	5	1,0	1,7	2,7

4.2.3 BALANÇO MATERIAL DA OXIDAÇÃO

A fim de se visualizar o destino da lignina nos experimentos de oxidação, apresenta-se a seguir o balanço de massa do experimento 16, baseado na massa original de lignina, descontadas a umidade e as cinzas, e nas massas dos produtos e

resíduos intermediários obtidos (figura 30). A tabela 5 mostra o balanço de massa para todos os experimentos. Há um fechamento médio de 97%, sendo que a diferença é devida a compostos separados, mas não identificados por cromatografia gasosa, e gases formados (principalmente CO_2 oriundo da descarboxilação de ácidos).

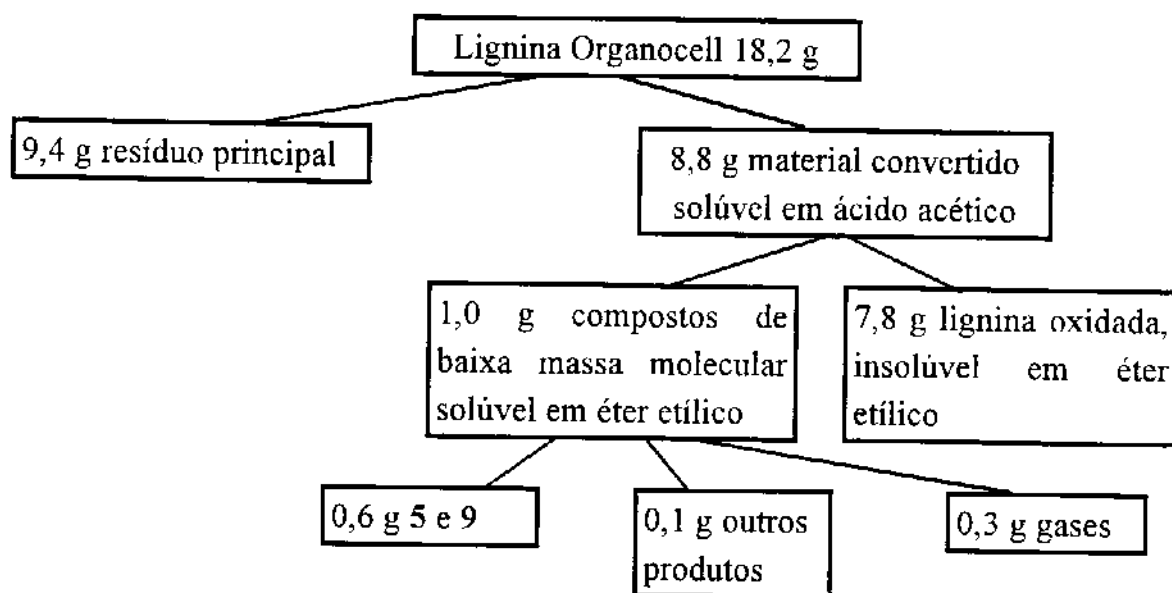


Figura 30. Balanço de massa para o experimento 16.

4.2.4 AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

O consumo de O_2 foi calculado através de valores da variação de pressão nos experimentos e da equação de van der Waals para gases ideais. O consumo de O_2 nas reações tende a 30% da quantidade inicial. Na faixa de pressão inicial de O_2 de 0,5 a 1,5 MPa (que correspondem a 160 e 480 mmol de O_2 , respectivamente) o consumo se mantém entre 70 e 140 mmol, sendo praticamente idêntico para as duas séries de promotores.

A figura 31 mostra a evolução da pressão em função do aumento da temperatura em um experimento típico de oxidação a 0,9 MPa de pressão inicial e em uma simulação sem lignina (aquecimento de ácido acético sob pressão de oxigênio). O objetivo desta comparação é determinar a temperatura na qual se inicia o consumo de O_2 pelo sistema de oxidação, dado pela diferença entre as duas curvas. Assume-se que a pressão lida é um somatório das pressões parciais de O_2 e ácido acético, desprezando-se a pressão de vapor dos produtos. Assim, a partir de aproximadamente 140°C a oxidação é iniciada devido ao consumo de O_2 (diminuição da pressão). Após cerca de 5 min atingiu-se a temperatura de reação (210°C) quando aproximadamente

140 mmol de O_2 foram consumidos, que correspondem a 30% da pressão prevista, caso não houvesse reação.

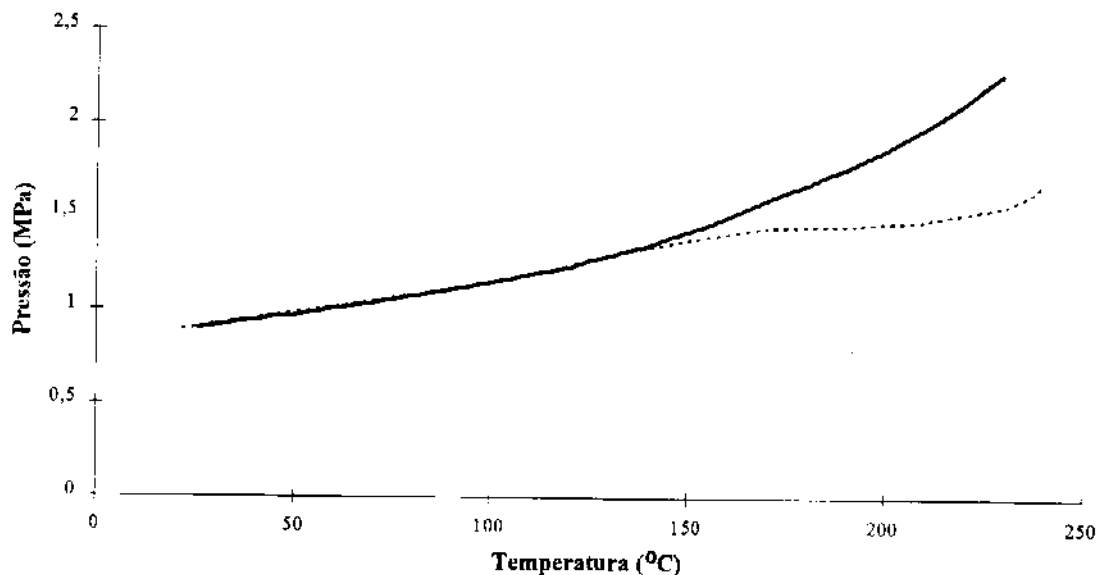


Figura 31. Curva da evolução da pressão em função da temperatura (pressão inicial de $O_2 = 0,9$ MPa). - - - - experimento de oxidação (lignina + meio reacional); — aquecimento de ácido acético com oxigênio

A pressão de reação varia de 1,27 a 1,40 MPa para a lignina Organocell na faixa de temperatura de 180°C a 220°C (tabela 5). A 240°C por outro lado a pressão sobe para 1,69 MPa, como ilustrado na figura 31. É uma diferença acentuada em função de uma diferença de 20°C, mostrando a formação de outros gases, provavelmente CO_2 , originário da descarboxilação.

4.2.5 LIGNINA OXIDADA E RESÍDUOS DE REAÇÃO

Apesar dos produtos monoméricos serem de maior interesse para a química de intermediários, estes representam até 10% dos produtos totais obtidos na oxidação da lignina Organocell nas condições aqui estudadas. Desta forma, a lignina oxidada, ou seja, a fração solúvel em ácido acético e insolúvel em éter etílico (figura 16) é melhor estudada. A figura 32 mostra o rendimento em lignina oxidada em função da pressão inicial de oxigênio para os dois promotores utilizados. Com exceção dos experimentos a 0,1 MPa, o rendimento em lignina oxidada não sofreu grande variação, permanecendo na faixa entre 30 e 40%, o que condiz com a conversão ao redor de 50% (figuras 24 e 25).

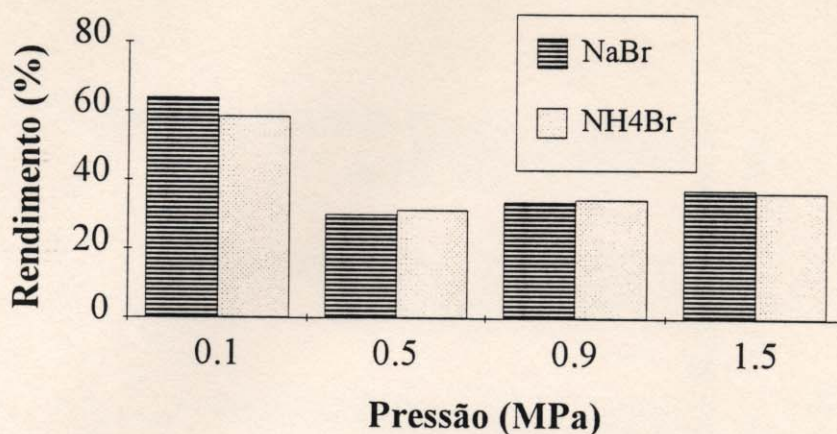


Figura 32. Rendimento em lignina oxidada em função da pressão inicial de oxigênio para os dois promotores (15 min de reação a 210°C)

A composição destes resíduos é avaliada pela distribuição de massa molar (figura 33). Em pressões mais baixas o consumo de O₂ é rápido, favorecendo as reações de reticulação. Por esse motivo, as frações de alta massa molar (>5000) são maiores que as presentes na lignina original. Com maior pressão de O₂, nas duas séries com promotores diferentes, o aumento das frações de baixa massa molar corresponde à remoção ou diminuição das frações de maior massa molar. Este efeito é mais pronunciado com o uso de NaBr, sendo que para o NH₄Br a remoção da fração com massa molar maior que 10000 é menos pronunciada com o aumento da pressão (figura 33). No entanto, os resíduos obtidos a 1,5 MPa são praticamente idênticos para as duas séries, em termos de distribuição de massa molar. As frações de massa molar intermediárias se mantêm praticamente constantes.

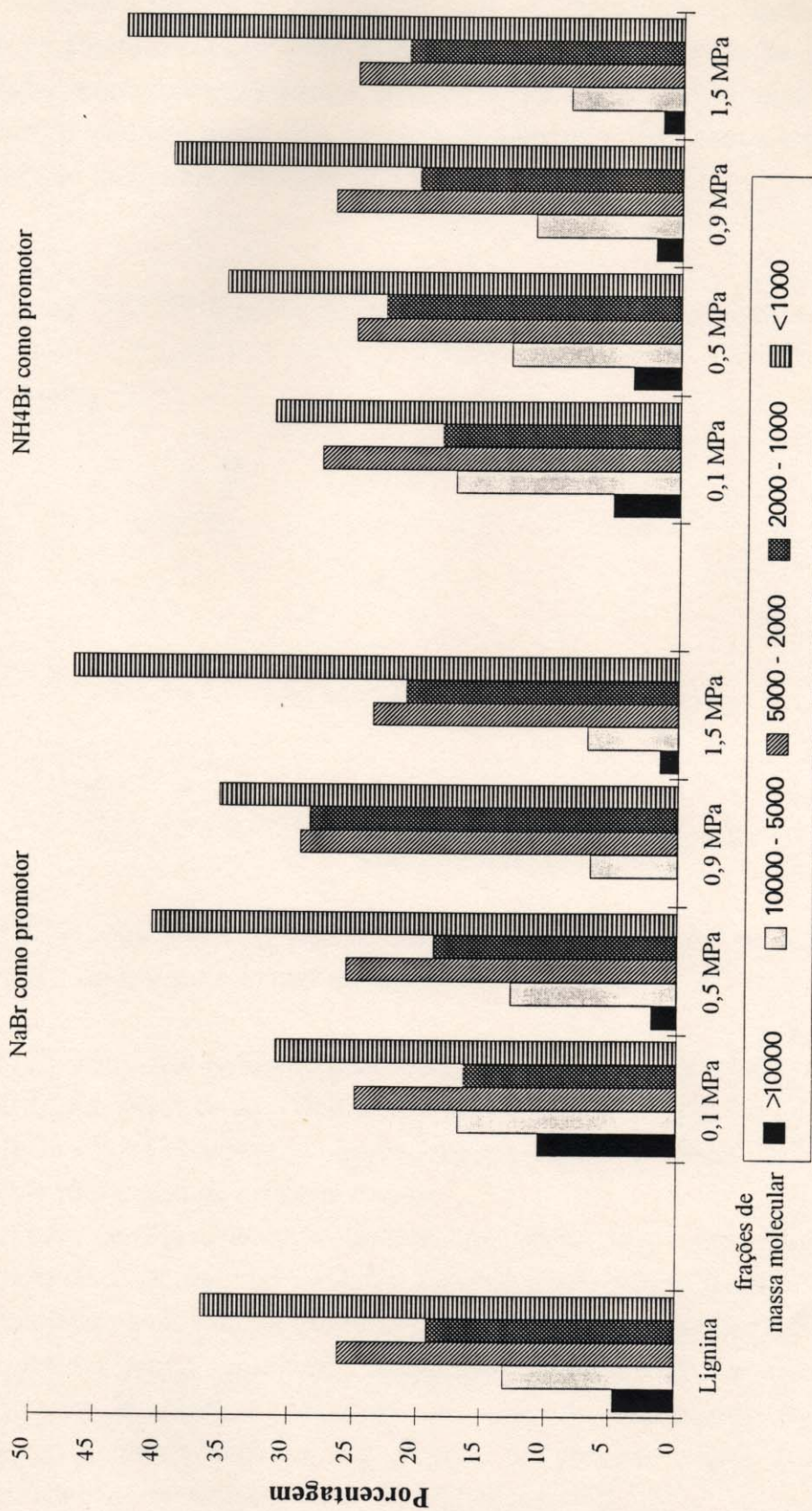


Figura 33. Distribuição de massa molar da lignina Organocell e das ligninas oxidadas.

Com o desenvolvimento da reação (maior tempo), a quantidade de lignina oxidada é reduzida em favor do aumento da quantidade de resíduos, mostrando que está ocorrendo reações de reticulação entre os fragmentos de lignina, como pode ser visto na figura 34. Com tempos maiores que 15 min, menos da metade da lignina oxidada, originalmente presente, permanece na forma solúvel após a oxidação. Aqui também poderia-se traçar uma cinética de primeira ordem para a reticulação acoplada à oxidação da lignina, ilustrada pela equação 41.

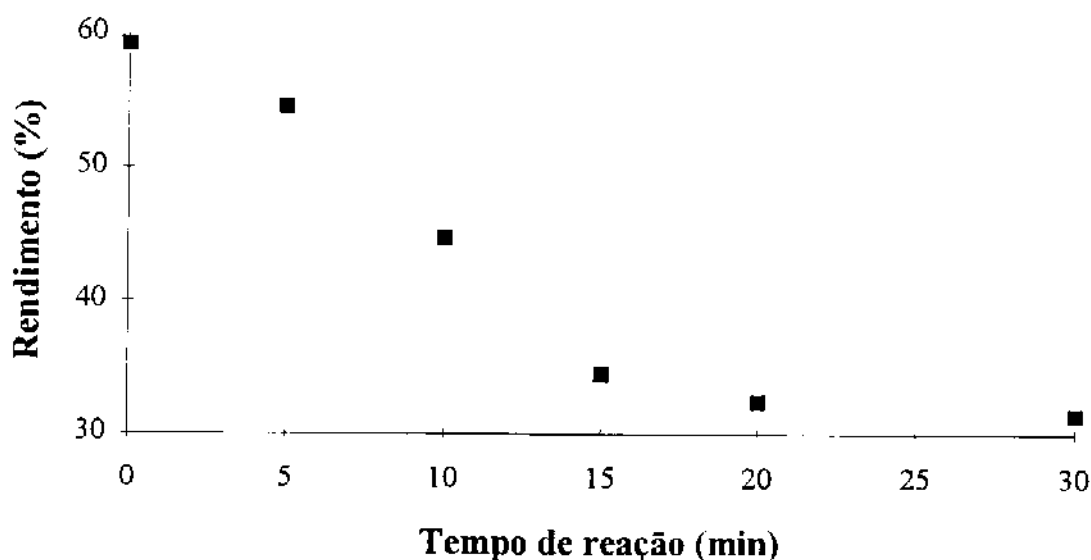
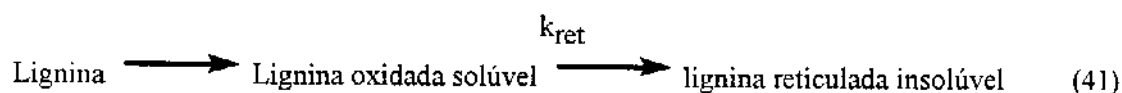


Figura 34. Rendimento em lignina oxidada em função do tempo de reação (0,9 MPa de pressão inicial de O₂).

Utilizando-se o mesmo procedimento descrito no item 4.2.2, equações 35 a 39, obtém-se um valor de $k_{\text{ret}} = 4,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, mas com fator de correlação de 0,750 (figura 35 - linha tracejada). O gráfico mostra (figura 35 - linha cheia), portanto, que o processo não é mais de primeira ordem.

Para verificar melhor a oxidação da lignina, são comparados os espectros no infravermelho das ligninas oxidadas obtidas, como exemplificado na figura 36 para dois experimentos. Não há diferenças quanto à posição das bandas no espectro, mas sim quanto a suas intensidades. Desta forma, para melhor visualizar esse efeito, as intensidades de absorção, relativas à banda de estiramento do anel aromático (1510 cm^{-1}), foram plotadas em função da pressão inicial de reação para os experimentos referentes às figuras 23 e 24 (figura 37).

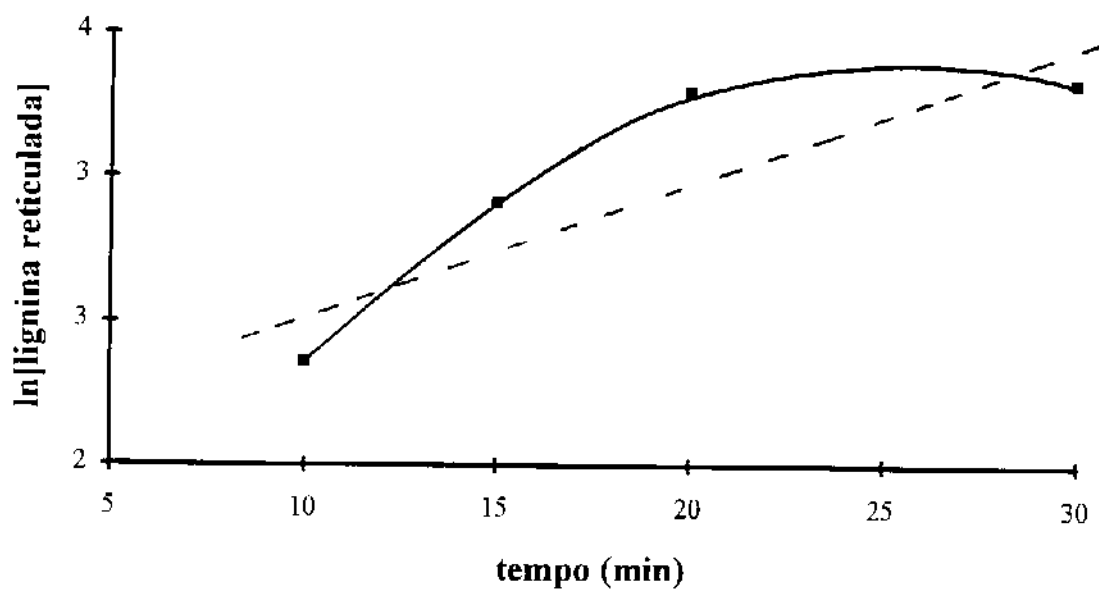


Figura 35. Gráfico de ln[lignina reticulada] em função do tempo.

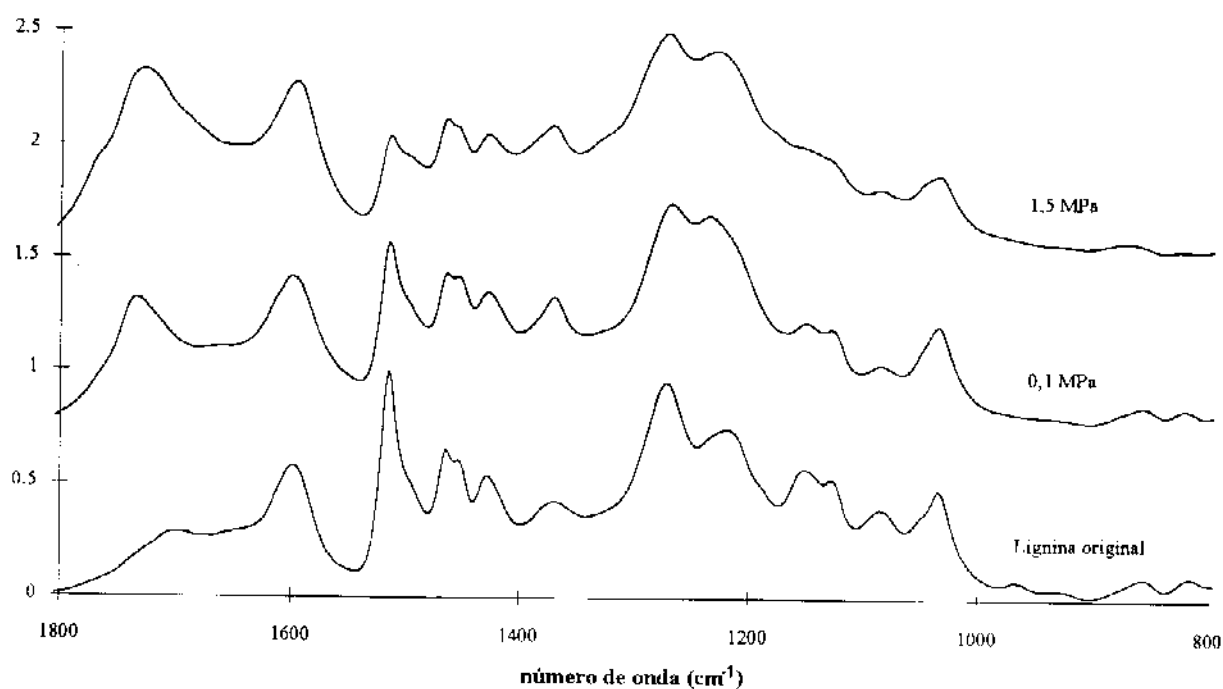


Figura 36. Espectros no infravermelho de duas ligninas oxidadas obtidas nos experimentos 11 e 12 e da lignina Organocell original na região de 800 a 2000 cm^{-1} .

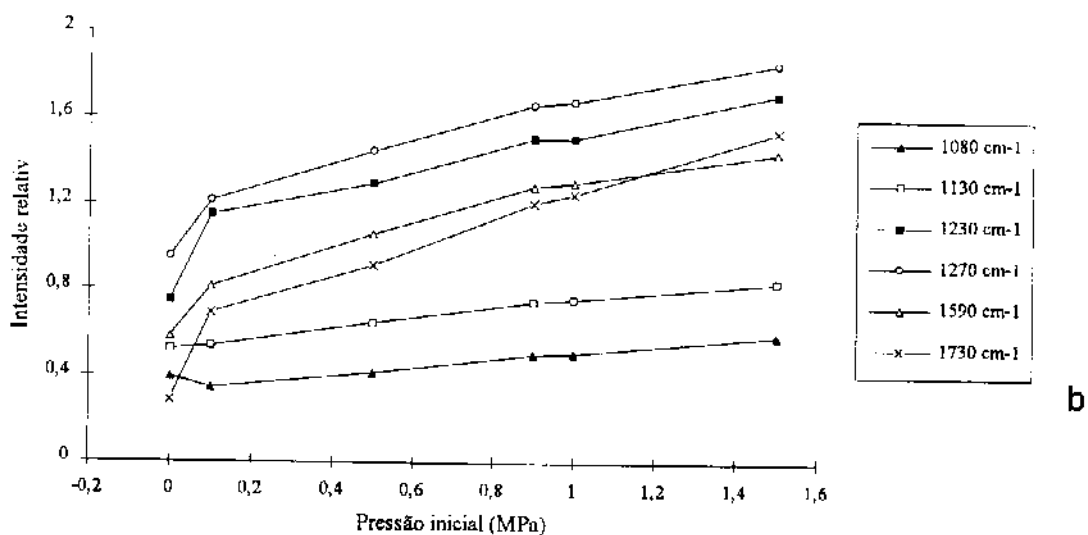
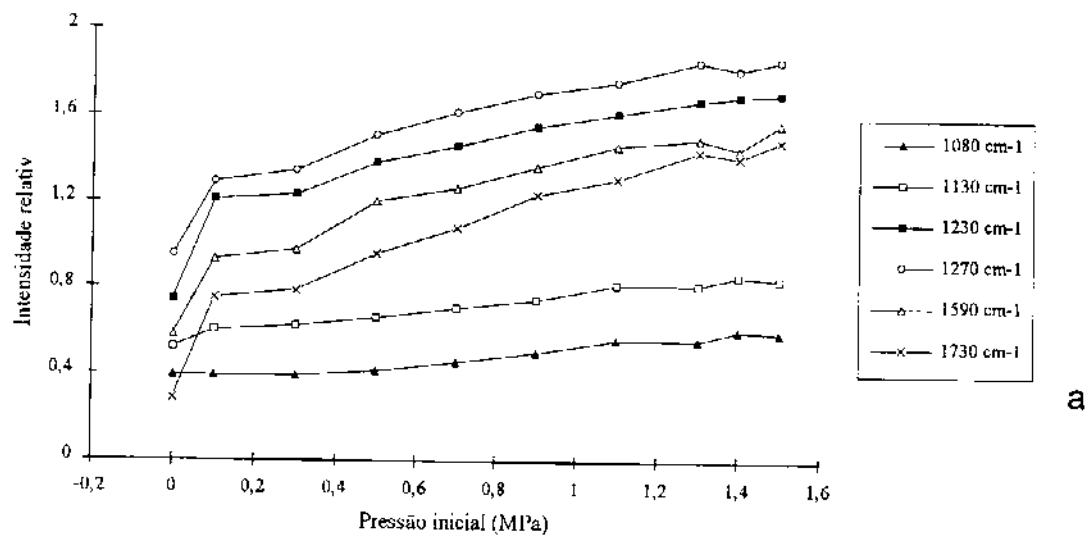


Figura 37. Absorção relativa no infravermelho de bandas selecionadas de ligninas oxidadas em função da pressão de reação. a) NaBr como promotor b) NH₄Br como promotor

É notório o aumento da oxidação nos resíduos, devido ao aumento da intensidade das bandas de grupos oxigenados (tabela 3) com a pressão de oxigênio. A tabela 9 mostra o incremento na absorvância relativa por unidade de pressão. Esses valores correspondem aos coeficientes angulares das retas estimadas para as séries de dados da figura 36, excetuando-se os valores de absorvância da lignina original.

Tabela 9. Incremento na absorvância em função da pressão de O₂, referente à figura 37.

banda (cm ⁻¹)	coeficiente angular		
	NaBr	NH ₄ Br	grupo
1080	0,17	0,18	
1130	0,19	0,22	1
1230	0,38	0,40	
1270	0,42	0,46	2
1590	0,44	0,45	
1730	0,55	0,61	3

As curvas de absorvância das bandas em diversos números de onda foram agrupadas em função de seus coeficientes angulares (tabela 9). A curva das absorvâncias a 1730 cm⁻¹ é a de maior inclinação, significando que a oxidação da lignina se dá principalmente pela incorporação de grupos carbonilas. Isto também ocorreu nas bandas do grupo 2. As inclinações das curvas do grupo 1 tiveram um incremento menos acentuado pois as bandas se referem a ligações C-O de álcoois, que são formadas em menor extensão na oxidação.

Nos resíduos da reação, separados dos produtos solúveis por filtração (figura 17), foi determinado também o teor de oxigênio, mostrado na figura 38. A lignina é efetivamente oxidada pelo sistema reacional, mas os baixos rendimentos em produtos monoméricos mostram que as ligações cruzadas não foram totalmente clivadas, permanecendo a maior parte da lignina na forma macromolecular.

Com o rendimento em 5 e 9 atingindo um máximo a 0,9 MPa e decrescendo a pressões mais altas, pode-se sugerir a ocorrência de oxidação de 5 para 9 e a posterior descarboxilação de 9, formando guaiacol e CO₂. Adicionalmente, pode-se postular que o sistema é desativado a maiores pressões de O₂. O fato do teor de cinzas nas ligninas oxidadas ser superior ao teor de cinzas na lignina (5,0% e 3,5%, respectivamente), leva a crer que a lignina oxidada, mais funcionalizada principalmente por grupos carbonilas, tem a propriedade de quelar íons metálicos presentes no meio reacional. A incorporação de íons Co⁺² do catalisador ocorre através de quelação (figura 39).

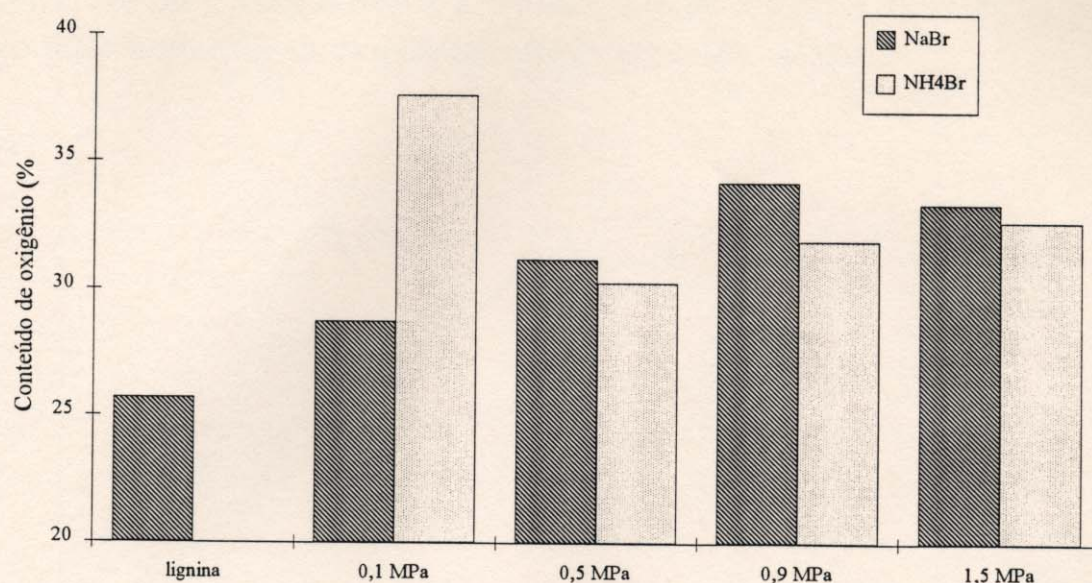


Figura 38. Conteúdo de oxigênio nos resíduos de reação em função da pressão de O₂ (lignina Organocell, 15 min a 210°C)

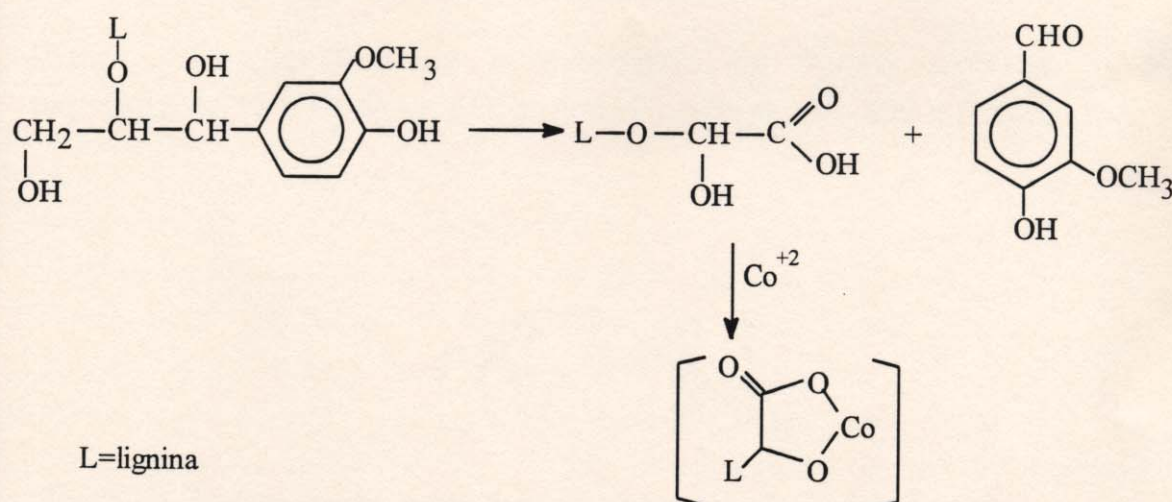


Figura 39. Esquema de quelação de íons cobalto pela lignina oxidada.

Para se confirmar esta hipótese, duas amostras de lignina oxidada, obtidas a 0,9 e 1,5 MPa, foram submetidas a análise por absorção atômica, que confirmou a presença de íons cobalto na concentração de 0,5 e 4,9 mg/g de lignina oxidada, respectivamente. A remoção dos íons Co^{+2} inibe a atividade catalítica do sistema. O mesmo efeito é observado na oxidação de *o*-xileno, onde se forma ácido *o*-toluóico em uma etapa intermediária, que quela íons cobalto, inibindo a catálise [48].

Também os espectros no infravermelho de alguns resíduos mostraram o aparecimento de uma banda a 600 cm^{-1} , como pode ser visualizado na figura 40. Na literatura [53] são relatados complexos de cobalto-salicilaldeído (figura 41) que apresentam bandas de estiramento da ligação metal-oxigênio nesta mesma região de

515 e 540 cm^{-1} , quando $\text{R}=\text{H}$ e a 575 cm^{-1} quando $\text{R}=\text{OCH}_3$. Esse fato se constituiu em mais uma evidência da quelação sofrida pelos íons cobalto.

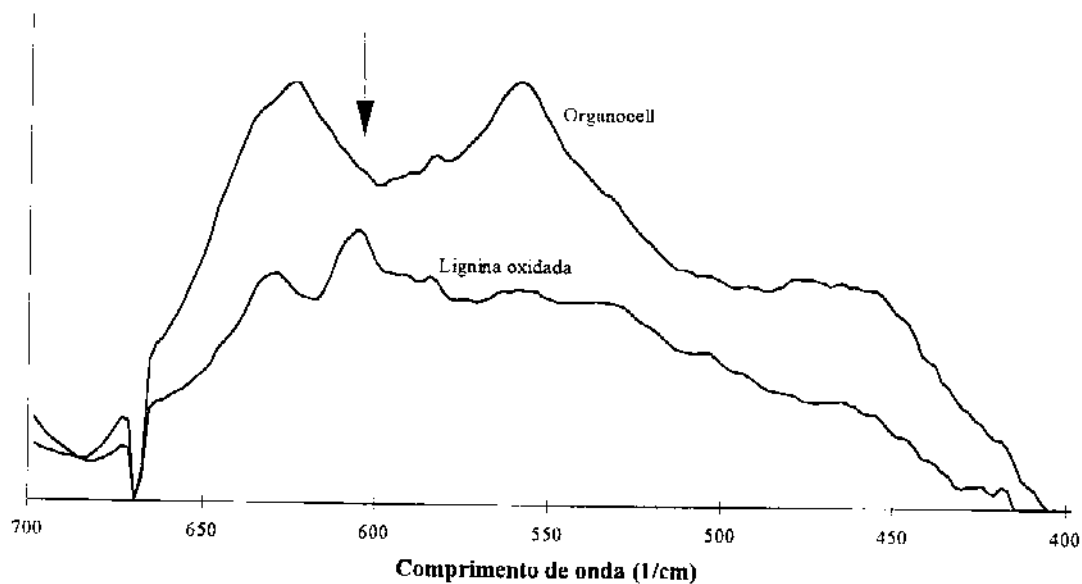


Figura 40. Espectros de infravermelho da lignina oxidada obtida no experimento 13 e da lignina **Organocell** na região de 400 a 600 cm^{-1} .

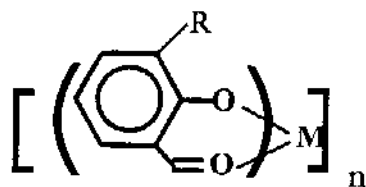


Figura 41. Estrutura do complexo de cobalto-salicilaldeído [53].

4.2.6 PIRÓLISE ANALÍTICA

A pirólise analítica é um método que fornece a composição em unidades *p*-hidroxibenzílicas (**H**), guaiacilicas (**G**) e siringílicas (**S**) e carboidratos presentes em materiais lignocelulósicos [47]. Após a pirólise propriamente dita, os compostos provenientes da decomposição do material lignocelulósico são arrastados pelo fluxo de hélio para o cromatógrafo. Como resposta obtém-se um pirograma (cromatograma dos produtos de decomposição por pirólise) e a integração das áreas dos picos correspondentes aos produtos de pirólise. Utilizam-se métodos estatísticos para a calibração de uma série de pirogramas para obtenção dos fatores de resposta de cada pico. Os valores são comparados com resultados obtidos por técnicas espectroscópicas ou de análises por via úmida. No presente estudo foi feita uma avaliação semiquantitativa diretamente através das áreas dos picos obtidos nos pirogramas. A figura 42 mostra um pirograma representativo da lignina Organocell oxidada obtida no experimento 13. As tabelas 10 e 11 listam os produtos de degradação das ligninas oxidadas e dos resíduos de reação, respectivamente. Os compostos derivados de carboidratos não foram considerados para efeito de quantificação. Os picos também foram identificados pela comparação de tempos de retenção com substâncias padrão.

Os produtos de degradação da lignina estão separados por unidades **H** e **G** não tendo sido detectados os produtos de decomposição de unidades **S**. A maior parte dos produtos de degradação de unidades **H** são fenol, *o*- e *p*-cresol, 4-propilfenol e catecol. As unidades **G** são as mais abundantes. Como a pirólise foi realizada na ausência de oxigênio, todo o material oxidado obtido é considerado como já presente na lignina original. Assim, nas tabelas 10 e 11 as unidades **G** estão separadas em **G_{ox}**, correspondendo a unidades **G** oxidadas: vanilina e ácido vanílico, **G_{fen}** que correspondem às unidades **G** fenólicas não-oxidadas: guaiacol, 3-metilguaiacol, 4-metilguaiacol, 4-etilguaiacol, eugenol e *trans*-isoeugenol e **G_{ac}**, que correspondem às unidade acetiladas: acetoguaiacona e guaiacilacetona. A figura 43 mostra a estrutura desses compostos.

A tabela 12 mostra, para efeito de comparação, os produtos de degradação da pirólise analítica dos resíduos de reação e das ligninas oxidadas obtidos na oxidação de duas ligninas de folhosas estudadas (**Eu-Hid** e **Acet-Eu**) e da lignina **Organocell** original. Note-se a alta incidência de unidades **G_{ox}** no resíduo de reação de **Eu-Hid**. As demais composições são análogas à lignina **Organocell**, com exceção da presença de unidades **S** nas ligninas. Para a lignina **Organocell** há a presença de apenas 3,1% de unidades **G_{ox}**.

Tabela 10. Identificação e quantificação dos principais picos dos programas das ligninas Organocell oxidadas. (100 µg de amostra pirolizada a 450°C)

pico nº	composto	t.r. (min)	tipo	área medida para os experimentos de no.												
				8	3	14	11	10	12	18	22	25	26			
1	fenol	33,848	H	134316	88345	137253	176922	103345	102382	108639	226930	159882	257754			
2	guaiacol	34,670	Gfen	1063848	1028725	1520828	1542127	1350567	1103539	1609761	2372864	1304129	2759028			
3	o-cresol	36,392	H	59890	29523	41015	86258	36573	32885	49284	70903	36680	86298			
4	3-metilguaiacol	38,223	Gfen	40882	15102	19982	68115	19518	17300	30095	35450	27489	49502			
5	p-cresol	38,399	H	47817	24283	31475	73687	35456	25490	58727	46196	29896	64956			
6	4-metilguaiacol	40,022	Gfen	274933	71256	93287	582232	125103	92807	287657	169103	136454	263407			
7	2,4- e 2,5-dimetilfenol	40,617	H	37248	14735	17419	61074	19538	14758	31247	28116	17146	44835			
8	4-etilguaiacol	44,239	Gfen	92830	37095	43626	193014	48760	30593	124864	59891	45765	101417			
9	4-propilfenol	46,982	H	343861	134330	137008	649915	181729	109662	431492	245110	170016	367717			
10	eugenol	48,158	Gfen	32319	10043	15144	66109	18719	15423	30869	28665	14802	55082			
11	catecol	49,194	H	252670	51937	109246	504907	141028	70959	164538	214279	192969	284176			
12	trans-isoegenol	53,081	Gfen	105094	40608	52896	202889	66445	45865	132753	68522	35421	103138			
13	vanilina	54,082	Gox	196126	196602	347152	304208	316104	430756	227063	574320	307072	706861			
14	acetoguaiacona	57,635	Gac	85640	41071	72396	111218	70245	83500	87665	79540	44147	88216			
15	guaiacilacetona	59,762	Gac	75149	22114	29332	151907	34777	27407	95250	6179	5412	21596			
16	ácido vanílico	63,660	Gox	51400	22364	63232	63069	70386	136581	42213	6338	4884	2239			
área total				2894023	1828133	2731291	4837651	2638293	2339907	3512117	4232406	2532164	5256222			
H total				30,3	18,8	17,3	32,1	19,6	15,2	24,0	19,7	24,0	21,0			
G total				69,7	82,2	82,7	67,9	80,4	84,8	76,0	80,3	76,0	79,0			
Gfen				79,7	81,0	77,3	80,8	76,7	65,8	83,0	80,4	71,2	80,3			
Gac				8,0	4,2	4,5	8,0	5,1	5,6	6,9	2,5	2,6	2,6			
Gox				12,3	14,8	18,2	11,2	18,2	28,6	10,1	17,1	16,2	17,1			

Tabela 11. Identificação e quantificação dos principais picos dos programas dos resíduos de reação de lignina Organocell. (100 µg de amostra pirolisada a 450°C)

pico nº	composto	t.r. (min)	tipo	área medida para os experimentos de no.											
				8	3	14	11	10	12	18	22	25	26		
1	fenol	33,848	H	98115	3866	43938	54230	57687	57945	71726	95193	48809	71392		
2	guaiacol	34,670	Gfen	596556	19816	356275	403415	483216	331897	581264	290827	145693	224788		
3	o-cresol	36,392	H	64368	2283	27559	37957	46252	37807	75061	63049	26187	49282		
4	3-metilguaiacol	38,223	Gfen	63108	1267	10987	37812	19856	14783	47440	20598	9980	18336		
5	p-cresol	38,399	H	42006	1602	16236	30149	27136	16246	47535	15202	5509	12910		
6	4-metilguaiacol	40,022	Gfen	639551	5583	100165	429549	191986	90557	613143	75728	29338	76784		
7	2,4- e 2,5- dimetilfenol	40,617	H	57980	1473	11156	35383	22557	14440	60491	19835	8106	18595		
8	4-etilguaiacol	44,239	Gfen	133172		11668	77999	26035	10596	101860	8462	3992	9853		
9	4-propilfenol	46,982	H	446832	2850	47500	288445	97352	45976	330630	38671	15153	41899		
10	eugenol	48,158	Gfen	52332		8556	35105	15323	7535	45434	6409	1513	6972		
11	catecol	49,194	H	243289		52398	125085	123087	60937	140908	50434	23106	37811		
12	trans-isoegenol	53,081	Gfen	163102	1532	28140	103673	50576	25025	124008	18254	5501	19818		
13	vanilina	54,082	Gox	206164	4912	126710	135083	175657	113081	143485	66101	23836	91825		
14	acetoguaiacona	57,635	Gac	91614	1277	44963	57910	60351	39546	47566	16573	10436	22887		
15	guaiacilacetona	59,762	Gac	85242	1789	11157	50929	18127	9466	24781	3481	12198	5931		
16	ácido vanílico	63,660	Gox	145099	1000	69338	32270	79191	60256	12220	1128	148032			
área total				3128530	49250	966746	1934994	1494389	936093	2467552	789945	517389	709083		
H total				30,4	24,5	20,6	29,5	25,0	24,9	29,4	35,8	24,5	32,7		
G total				69,6	75,5	79,4	70,5	75,0	75,1	70,6	65,2	75,5	67,3		
Gfen				75,7	75,9	67,2	79,7	70,2	68,3	86,9	82,8	50,2	74,7		
Gac				8,2	8,2	7,3	8,0	7,0	7,0	4,2	3,9	5,8	6,1		
Gox				16,1	15,9	25,5	12,3	22,8	24,7	8,9	13,3	44,0	19,2		

Tabela 12. Identificação e quantificação dos principais picos dos pirogramas das ligninas Eu-Hid e Acet-Eu oxidadas e resíduos de reação e da lignina Organocell original. (100 µg de amostra pirolizada a 450°C).

pico nº	composto	t.r. (min)	tipo	Eu-Hid		Acet-Eu		Organocell
				res	lig. oxidada	res	lig. oxidada	
1	fenol	33,848	H	46769	29017	35115	13760	4675
2	guaiacol	34,670	Gfen	62349	49698	80633	64606	106205
3	o-cresol	36,392	H	17713	7218	12651	9062	2898
4	3-metilguaiacol	38,223	Gfen	12378	3701	3596	2818	97277
5	p-cresol	38,399	H	4921	6038	7186		11593
6	4-metilguaiacol	40,022	Gfen	27001	48780	10380	19380	54084
7	2,4- e 2,5-dimetilfenol	40,617	H	6405	1107	3259	3094	2758
8	4-etilguaiacol	44,239	Gfen	29291	54807	2248	3112	18932
9	4-propilfenol	46,982	H	19868	5757	7253	14380	
10	eugenol	48,158	Gfen	29547	83289	1301	3328	7152
11	catecol	49,194	H	6691	2307			
11a	siringol	49,489	S	56965	33490	49441	56941	
12	trans-isoegenol	53,081	Gfen	9797		2253	8036	30852
13	vanilina	54,082	Gox	20339	33433	13732	42650	10658
14	acetoguaiacona	57,635	Gac	5740	6500	5762	9904	8835
15	guaiaacetonona	59,762	Gac	5814	1080		3365	13369
16	ácido vanílico	63,660	Gox	249579	8400			
area total				611167	374622	234810	254436	369288
H total				16,8	13,8	27,9	15,8	5,9
G total				73,9	77,3	51,1	61,8	94,1
S total				9,3	8,9	21,0	22,4	
Gfen				37,7	83,0	83,7	60,4	90,5
Gac				2,6	2,6	4,8	12,5	6,4
Gox				59,7	14,4	11,5	27,1	3,1

Tabela 13. Quantidade de unidades G_{ox} em relação ao total de unidades G como função dos parâmetros de reação

exp. n ^o	promotor	pressão (MPa)	tempo (min)	proporção cat/prom ($\mu\text{mol}/\mu\text{mol}$)	lignina oxidada	resíduo
8	NaBr	0,1	15	1:5	12,3	16,1
3	NaBr	0,9	15	1:5	14,8	15,9
14	NaBr	1,5	15	1:5	18,2	25,5
11	NH ₄ Br	0,1	15	1:5	11,2	12,3
10	NH ₄ Br	0,9	15	1:5	18,2	22,8
12	NH ₄ Br	1,5	15	1:5	28,6	24,7
18	NH ₄ Br	0,9	0	1:5	10,1	8,9
22	NH ₄ Br	0,9	30	1:5	17,1	13,3
25	NH ₄ Br	0,9	15	4:20	16,2	44,0
26	NH ₄ Br	0,9	15	4:4	17,1	19,2

Apesar dos pirogramas de todas as ligninas Organocell oxidadas serem similares, há diferenças entre as porcentagens relativas de unidades G_{ox} em relação ao total de unidades G . A tabela 13 mostra esta variação para 10 ligninas oxidadas analisadas, obtidas através da variação da pressão de O_2 , do tipo de promotor, da quantidade de catalisador e do tempo de reação. Como visto anteriormente, a pressão favorece a oxidação da macromolécula de lignina, refletida na obtenção de maior número de unidades oxidadas após pirólise (sequências de experimentos 8,3,14 e 11,12,10). Com o aumento do tempo de reação até 15 min, a oxidação da lignina aumenta. Com 30 min há uma maior solubilização dos monômeros oxidados e, portanto, a lignina remanescente apresenta oxidação menos intensa, evidenciado pelos experimentos 18, 10 e 22. Mudanças na quantidade e proporção do catalisador (experimentos 10, 25 e 26) não alteram significativamente a proporção G_{ox}/G_{tot} na lignina oxidada. Por outro lado, o resíduo de oxidação apresenta o dobro de unidades oxidadas quando se utilizou uma quantidade de promotor 4 vezes maior (experimento 25).

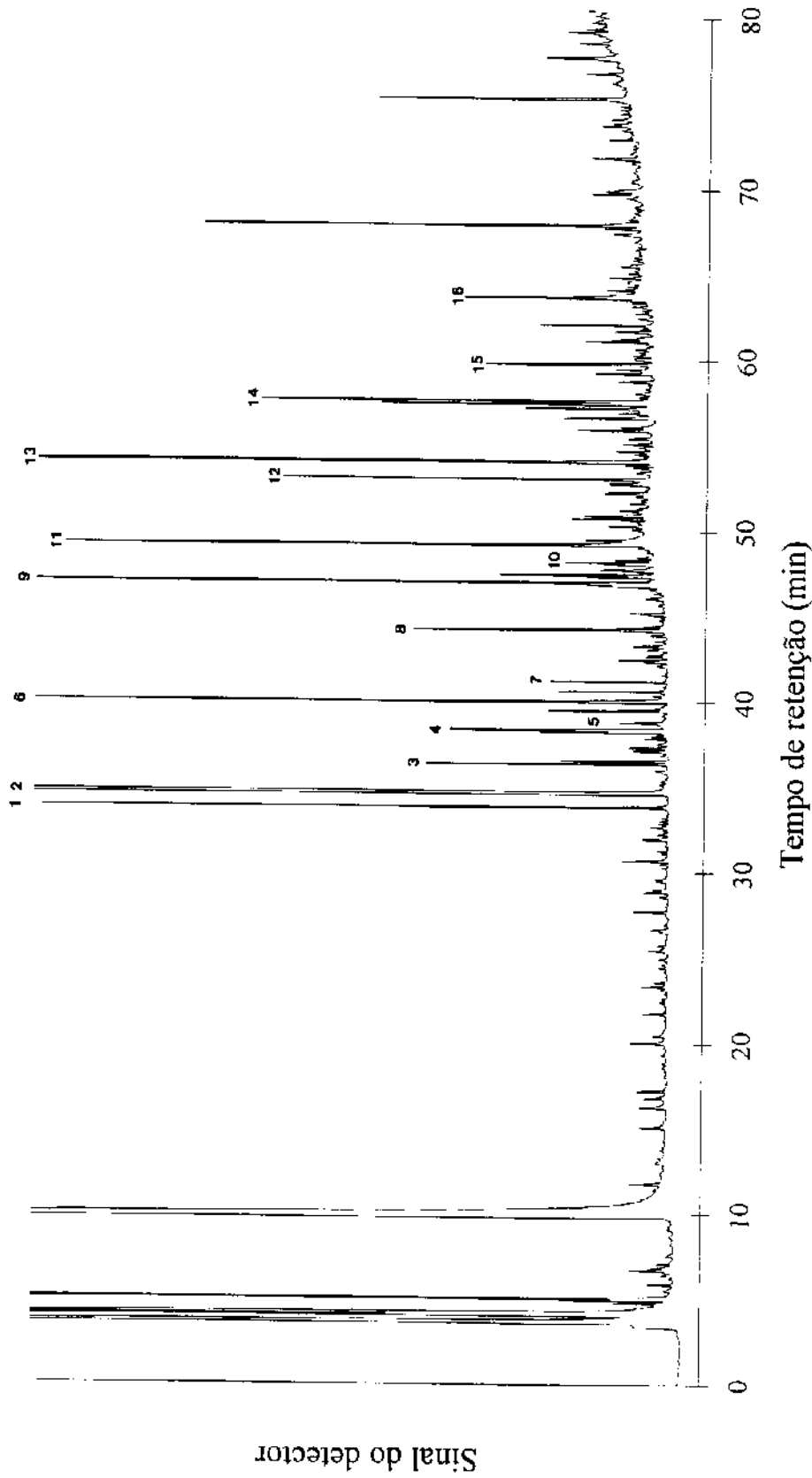


Figura 42. Pirograma representativo da lignina **Organocell** oxidada com picos identificados nas tabelas 10 e 11 (coluna DB-1701, 60 m x 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 μm , programa de temperatura: 4 min a 45 $^{\circ}\text{C}$, 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$, 15 min a 280 $^{\circ}\text{C}$, injetor a 250 $^{\circ}\text{C}$, detector a 280 $^{\circ}\text{C}$).

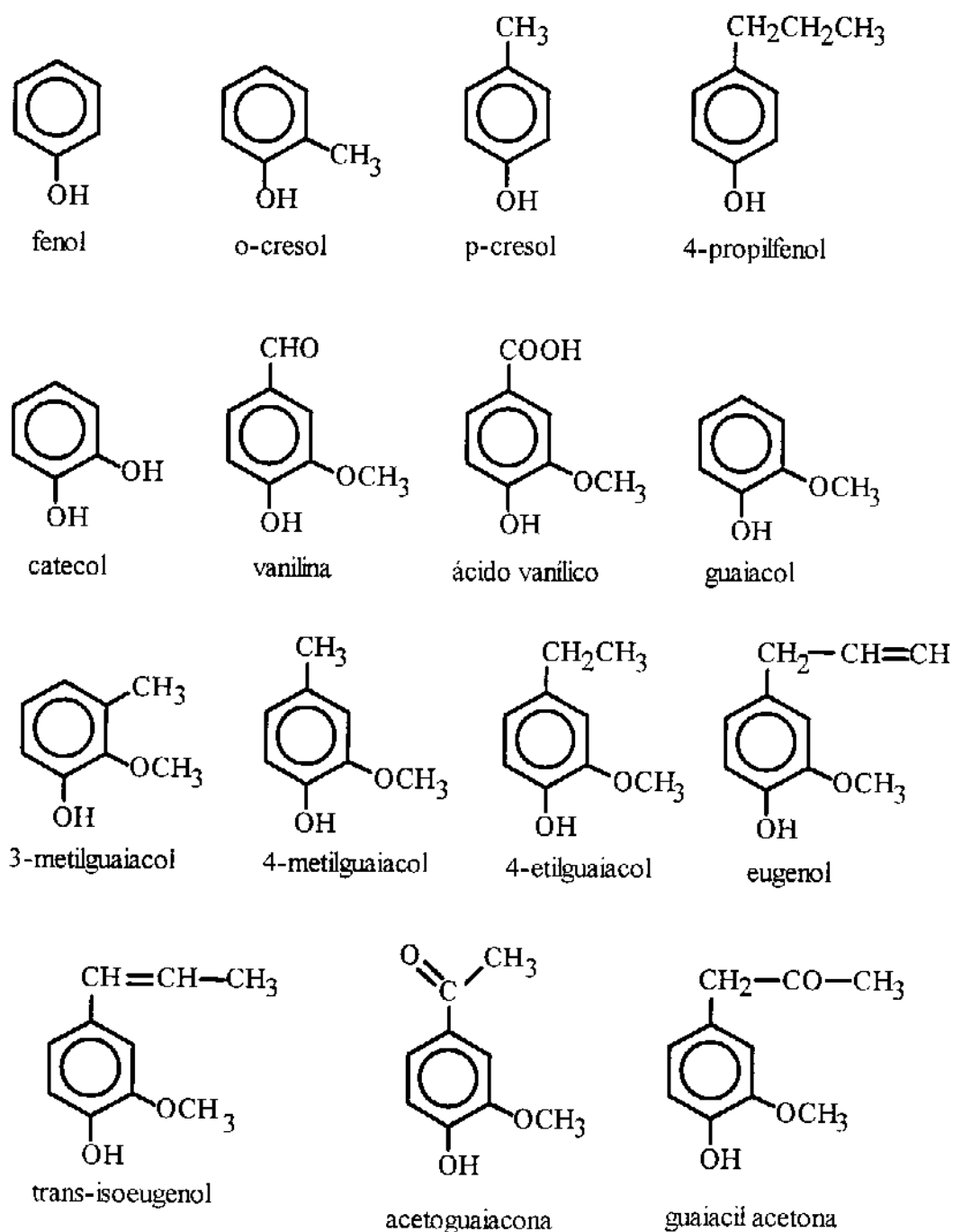


Figura 43. Estruturas dos compostos identificados na pirólise analítica.

4.2.7 OXIDAÇÃO DE OUTRAS LIGNINAS

A reatividade de outras ligninas obtidas em processos alternativos de polpação foi analisada de forma comparativa em função dos rendimentos de vanilina 5 e ácido vanílico 9 (tabela 14).

Tabela 14. Rendimento de vanilina **5** e ácido vanílico **9** nas reações de oxidação de diferentes ligninas (20 g de lignina, 5 mmol de Co(OAc)₂, 1 mmol de NH₄Br, 0,9 MPa O₂, 200 mL de ácido acético, 15 min de reação a 210°C)

lignina	5 (%)	9 (%)	total (%)
Organocell	1,4	1,8	3,2
Dedini	0,2	0,3	0,5
Acet-Eu	0,5	0,6	1,1
Acet-Bag	0,1	0,1	0,2
Eu-Hid	0,2	0,3	0,5

As ligninas **Acet-Bag**, **Dedini** e **Eu-Hid** foram as que apresentaram os menores rendimentos em vanilina e ácido vanílico. Quanto às ligninas de bagaço de cana (**Acet-Bag** e **Dedini**), isto ocorreu pois são ligninas do tipo **HGS**, com alta porcentagem de unidades **H** (item 4.1). Já para a lignina **Eu-Hid**, foi devido provavelmente à alta reticulação sofrida no processo de obtenção com ácidos minerais (3% de H₂SO₄), como mostrado na figura 19. A alta reticulação impede uma ação efetiva dos oxidantes para obtenção de compostos mononucleares. A lignina **Acet-Eu** tem uma reticulação intermediária, com rendimentos razoáveis em compostos mononucleares. A menor reticulação dessa lignina é devida à pequena quantidade de ácido presente na polpação (0,3% de HCl).

4.3 EXPERIMENTOS COM SUBSTÂNCIAS MODELO DIMÉRICAS

As oxidações dos dímeros foram conduzidas em autoclave de 25 mL, pois as quantidades disponíveis eram limitadas. Procurou-se manter o sistema reprodutível em relação aos experimentos com lignina conduzidos em autoclave de 1000 mL. Há no entanto, outras variáveis, como agitação e tempo de resfriamento, que não foram as mesmas, assumindo-se a baixa influência nos resultados.

O dímero 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-(2-metoxifenoxi)etan-1-ol (**HMMF**) (figura 42) é um dímero do tipo guaiacil-guaiacil (**G-G**), onde duas unidades do tipo guaiacil estão ligadas entre si. Analogamente, o 1-(4-benziloxi-3-metoxifenil)-2-(2,6-dimetoxifenoxi)etanona (**BMDF**) é um dímero do tipo guaiacil-siringil (**G-S**). Os compostos **HMMF** e **BMDF** são estruturas diméricas representativas de ligações etéreas do tipo β -O-4 presentes na lignina. Segundo Erickson *et al.* [54], a ligação β -O-4 corresponde a 50% das ligações existentes entre unidades fenilpropano de ligninas de folhosas. Ambos os dímeros apresentam átomos de carbono parcialmente oxidados - grupo OH no C α do **HMMF** e uma carbonila no C α do **BMDF**. Além disso, o grupo OH fenólico do **BMDF** é protegido por um grupo benzil.

Os produtos esperados na reação de oxidação do **HMMF** e do **BMDF** são mostradas na figura 44.

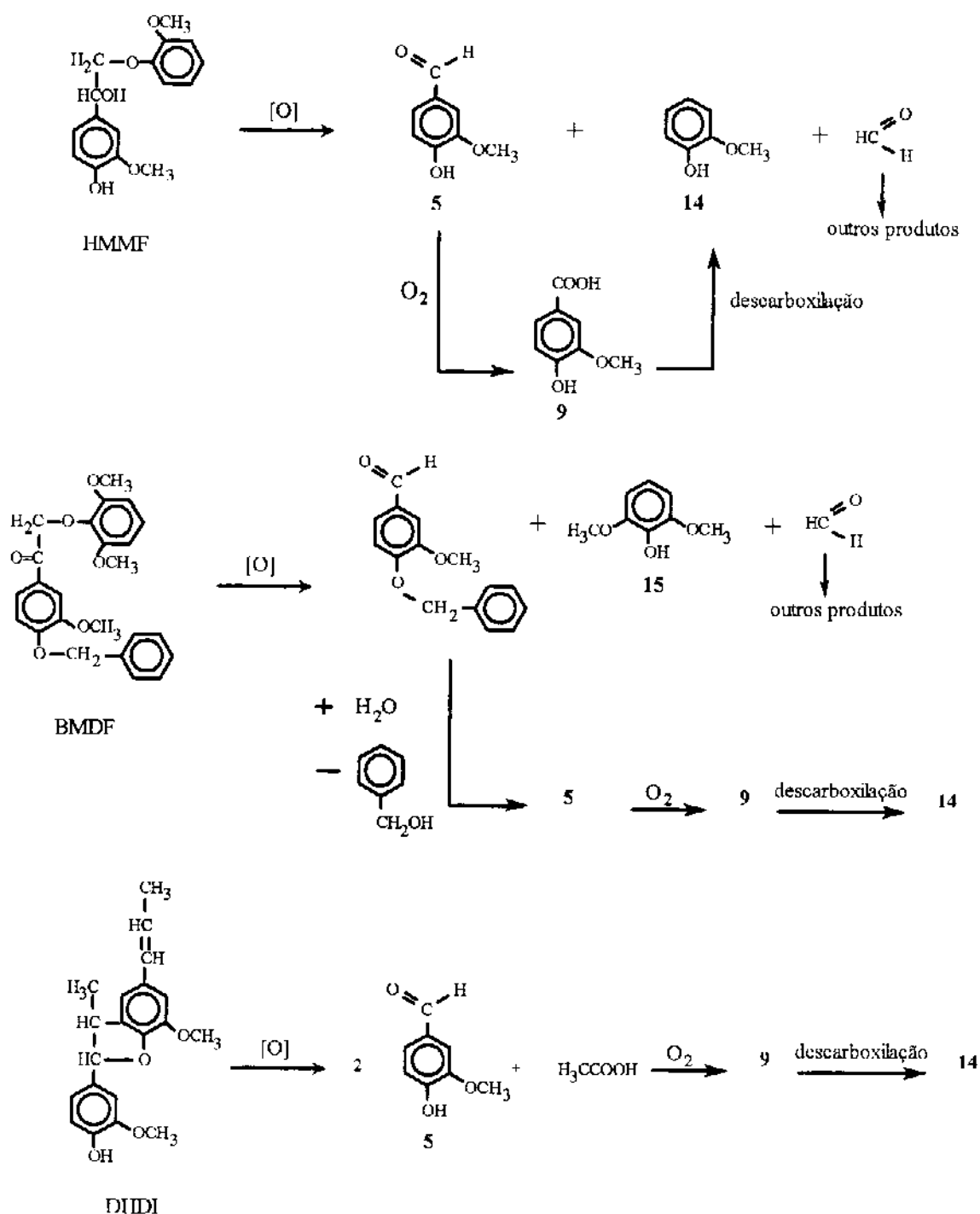


Figura 44. Esquema provável de reações de oxidação dos dímeros utilizados

As tabelas 15 e 16 mostram os resultados utilizando-se os dois dímeros nos dois sistemas de oxidação (sistema **A** - Co(OAc)₂ + NH₄Br; sistema **B** Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂ + HBr). Os produtos foram separados em de oxidação (vanilina 5, ácido

vanílico 9 e seus derivados acetilados) e de clivagem (guaiacol 14, siringol 15 e seus derivados acetilados). Os valores apresentados correspondem à média de duas medidas, sendo que o desvio experimental máximo é de 4%.

Tabela 15. Oxidação do HMMF com oxigênio molecular em ácido acético. [100 mg de HMMF, 25 μ mol de Co(OAc)₂ e 125 μ mol NH₄Br (sistema A) ou 25 μ mol de Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂ (9:1), 125 μ mol de HBr e 1,1 mL de anidrido acético (sistema B); 0,9 MPa O₂, 5 mL de ácido acético glacial]

no.	Temp (°C)	tempo (min)	sistema A (mol %)			sistema B (mol %)		
			clivagem	oxidação	dím. residual	clivagem	oxidação	dím. residual
34	170	15	35,1	10,3	15,2	16,2	3,9	35,7
35	170	30	27,8	11,0	n.d.	7,4	5,6	28,2
36	200	15	28,1	6,1	n.d.	13,2	8,0	13,1
37	200	30	44,3	12,0	n.d.	6,8	23,0	6,3
38	240	15	16,1	3,0	n.d.	43,1	9,0	0
39	240	30	92,3	13,0	10,6	32,0	3,0	0

n.d. não determinado

mol%=(número de mol de produto formado/número de mol do dímero inicial)x100%

Os rendimentos em produtos de oxidação são razoáveis, mas não são altos, atingindo um máximo de 23% a 200°C com o sistema B.

A descarboxilação dos produtos é favorecida a temperaturas mais altas, o que diminui a quantidade dos produtos de oxidação e aumenta a quantidade dos produtos de clivagem. O uso de acetato de manganês(II) como catalisador pode evitar ou reduzir esta clivagem [55]. Vê-se que a quantidade de guaiacol formada a 240°C após 30 min de reação no sistema A não pode ser atribuída exclusivamente à hidrólise da ligação β -O-4, devido à quantidade de dímero ainda presente. Parte do guaiacol foi originário da decomposição do ácido vanílico formado, como mostrado na figura 44.

A 170°C o sistema A é mais reativo, mas fornece principalmente produtos de clivagem. A 200°C o sistema B mostra-se mais seletivo pois com o uso de acetato de manganês(II) a descarboxilação é retardada, como pode ser visto nos experimentos 36 e 37 da tabela 15. Em experimentos conduzidos a temperaturas mais elevadas (240°C), os dois sistemas perdem a seletividade para produtos de oxidação.

Compostos aromáticos bromados foram detectados nas análises por cromatografia gasosa, mostrando ser possível a bromação dos produtos de clivagem e oxidação ou dos compostos de partida. Apesar de não terem sido quantificados, pode-

oxidação ou dos compostos de partida. Apesar de não terem sido quantificados, pode-se verificar que os compostos bromados estão presentes numa proporção baixa em relação aos produtos de interesse.

Os rendimentos em produtos de oxidação do **BMDF** são menores que os do **HMMF**, com um máximo de somente 13% (tabela 16).

Tabela 16. Oxidação do **BMDF** com oxigênio molecular em ácido acético. [100 mg de **BMDF**, 25 μ mol de $\text{Co}(\text{OAc})_2$ e 125 μ mol NH_4Br (sistema A) ou 25 μ mol de $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (9:1), 125 μ mol de HBr e 1,1 mL de anidrido acético (sistema B); 0,9 MPa O_2 , 5 mL de ácido acético glacial]

Exp. no.	Temp (°C)	tempo (min)	sistema A (mol %)				sistema B (mol %)			
			clivagem		oxidação	dímero residual	clivagem		oxidação	dímero residual
			15	14			15	14		
40	170	15	<1	-	1,7	17	1,2	-	2,7	17,9
41	170	30	<1	-	1,9	3	3,3	4,6	3,2	17,2
42	200	15	11,2	3,3	5,8	n.d.	4,8	4,2	9,0	22,3
43	200	30	-	-	12,2	7	1,2	1,3	13,1	11,7
44	240	15	4,2	2,0	4,0	n.d.	1,1	1,0	7,0	7,2
45	240	30	-	53,8	8,0	n.d.	11,4	-	7,0	4,1

n.d. não determinado

No dímero **BMDF** pode-se visualizar o efeito da descarboxilação, pois apenas **15** é produto de clivagem (figura 44). O rendimento de 54% de guaiacol **14** obtido a 240°C (experimento 45) mostra a extensão da descarboxilação que ocorre a altas temperaturas no sistema A. A temperatura de 200°C é melhor para a obtenção de produtos mononucleares de oxidação, notando-se uma pequena decomposição dos produtos (experimentos 42 e 43).

Mesmo com decomposição, a descarboxilação no sistema B é reduzida em 80% comparando-se com o sistema A, mostrando mais uma vez o efeito favorável do acetato de manganês(II).

DiCosimo e Szabo [18], utilizando outros tipos de dímeros, constataram que somente estruturas não fenólicas são passíveis de sofrerem oxidação e grupos OH devem estar protegidos para favorecer a formação de radicais. A etapa inicial da reação do **HMMF** é a acetilação dos grupos OH, pois a maior parte do dímero residual é recuperada na forma de acetato. No entanto, a oxidação do **BMDF** é menos efetiva, apesar deste dímero ter o grupo OH protegido por um grupo benzil.

Tabela 17. Oxidação do **DHDI** com oxigênio molecular em ácido acético. [100 mg de **DHDI**, 25 μmol de $\text{Co}(\text{OAc})_2$ e 125 μmol de NH_4Br (sistema **A**) ou 25 μmol de $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (9:1), 125 μmol de HBr e 1,1 mL de anidrido acético (sistema **B**), 0,9 MPa O_2 , 5 mL de ácido acético glacial]

no.	T ($^{\circ}\text{C}$)	tempo (min)	sistema A (mol %)			sistema B (mol %)		
			clivagem	oxidação	dím. residual	clivagem	oxidação	dím. residual
47	170	15	1,2	2,5	34,2	---	0,2	10,2
48	170	30	1,6	3,3	23,4	---	0,5	2,3
49	200	15	2,1	2,8	23,1	---	0,4	n.d.
50	200	30	2,3	6,8	n.d.	1,1	4,6	n.d.
51	240	15	2,0	8,0	16,5	<1	1,3	n.d.
52	240	30	n.d.	1,0	n.d.	---	0,2	n.d.

n.d. não determinado

De forma geral, o efeito catalítico sobre a oxidação para compostos mononucleares é mínimo, sendo que o sistema **A** apresenta um rendimento maior nos produtos de oxidação. Condições mais severas (240°C) favorecem as clivagens e a posterior oxidação deste dímero nos dois sistemas (experimento 51). No entanto, aumentando-se o tempo de reação a decomposição dos produtos é drasticamente aumentada (experimento 52).

O **DHDI** foi utilizado por ser o dímero que mais se assemelha a outras estruturas típicas da lignina, com ligações α -O-4 e β -5 entre as unidades fenil-propano. O sistema catalítico foi ativo para este dímero, mas não seletivo. O dímero foi consumido, mas os produtos mononucleares não foram formados. O fato de haver mais ligações entre as unidades fenólicas confere uma estabilidade maior ao dímero, dificultando a clivagem, mas não sua oxidação. Esta observação pode ser extrapolada às ligninas mais reticuladas, que fornecem baixos rendimentos em produtos mononucleares de oxidação, mesmo sob condições mais drásticas.

Foram calculados dados cinéticos para a oxidação dos dímeros nos dois sistemas catalíticos e os resultados estão apresentados na tabela 18. Ressalta-se que os valores foram calculados a partir de apenas dois pontos e a inclinação da reta obtida apresenta, portanto, um erro experimental razoável. Pretende-se com os resultados ter uma idéia das diferenças relativas de energia de ativação aparente e das constantes de velocidade.

Tabela 18. Dados cinéticos estimados para a oxidação dos dímeros HMMF, BMDF e DHDI (k = constante de velocidade de oxidação; E_a' = energia de ativação aparente)

Dímero	Sistema catalítico	k (min^{-1}) a	k (min^{-1}) a	E_a' ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
		170°C	200°C	
HMMF	A	$4,3 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-2}$	136
	B	$2,4 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-2}$	62
BMDF	A	$7,4 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2}$	110
	B	$1,2 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	46
DHDI	A	$1,9 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-2}$	68
	B	$6,1 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-1}$	57

Há uma redução de cerca de 50% nos valores de energia de ativação aparente quando se passa do sistema A para o sistema B, mostrando que o sistema catalítico B é mais eficiente para os dímeros. Os valores encontrados são próximos ao de outros sistemas catalíticos de oxidação como o do mostrado na figura 29 [52].

O mesmo estudo foi feito para substâncias monoméricas nas 3 temperaturas estudadas para os dímeros. Ácido vanílico não reage até 15 min de reação e após 60 min permanecem 63% da quantidade original em ambos os sistemas catalíticos a 170°C e 200°C. A 240°C a descarboxilação é acentuada, chegando a 20% de rendimento em guaiacol 14. Vanilina, por outro lado, é acetilada e posteriormente oxidada a ácido vanílico. Com 15 min de reação, 13% da vanilina foi oxidada a 9 e a 60 min este valor eleva-se a 30% em experimentos conduzidos a 200°C. O estudo com 4-metilguaiacol 13 mostra que a 200°C com 15 min de reação, apenas 1,2% é oxidado a vanilina, valor que aumenta para 2,0% após 30 min de reação, utilizando-se o sistema catalítico B. Procurou-se estudar a influência da oxidação direta de um carbono α ao anel aromático para verificar se a mesma se processa como em outros compostos mais simples (tolueno e *p*-xileno). Vê-se que a oxidação para esse modelo de lignina não foi efetiva, pois necessita da clivagem de ligações carbono-carbono na cadeia alifática ligada ao anel aromático (equação 21).

4.4 OXIDAÇÃO DAS MWL E DAS LIGNINAS FORMACELL

A tabela 19 mostra os resultados obtidos na oxidação das ligninas de madeira moída (MWL) de *Eucalyptus grandis* e de *Picea abies* pelo sistema catalítico B.

Tabela 19. Produtos de oxidação (**5**, **9** e seus derivados acetilados) de MWL. [100 mg de lignina, 25 μmol de $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (9:1), 125 μmol de HBr e 1,1 mL de anidrido acético (sistema **B**), 0,9 MPa O_2 , 5 mL de ácido acético glacial, 200°C]

lignina	tempo (min)	produtos de oxidação (μmol)	k (min^{-1})
MWL <i>Eucalyptus grandis</i>	15	8,5	
MWL <i>Eucalyptus grandis</i>	30	14,3	$3,8 \times 10^{-2}$
MWL <i>Picea abies</i>	15	9,8	
MWL <i>Picea abies</i>	30	29,6	$8,4 \times 10^{-2}$

Nos experimentos com MWL de *Picea abies* obteve-se um $k=8,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a 200°C e com MWL de *Eucalyptus grandis* obteve-se $k=3,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, que são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados para a oxidação de **B MDF** e **HMMF**.

Experimentos com as ligninas Formacell (**Form-Eu** e **Form-Bag**) também foram conduzidos em autoclaves de 25 mL devido à pequena quantidade disponível. No entanto, não foram identificados quaisquer compostos monoméricos de oxidação nos extratos obtidos. Esperava-se que essas ligninas tivessem uma reatividade intermediária, devido às suas propriedades. O sistema Formacell de polpação não utiliza ácidos minerais e sim uma mistura dos ácidos orgânicos fórmico e acético. É possível que esses ácidos orgânicos atuem como nucleófilos e reajam com a lignina, como mostrado na figura 7. Seriam, portanto, formadas estruturas mais reticuladas. No entanto, não se dispõe de outros resultados que confirmem essa hipótese.

4.5 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO EM SISTEMA ABERTO

A tabela 18 mostra de forma comparativa os rendimentos em **5** e **9** para as ligninas oxidadas em sistema aberto. Esse sistema de oxidação não foi efetivo pois os rendimentos são menores que os obtidos em autoclave. Para a oxidação efetiva da lignina é necessário o uso de pressão. Mesmo com 10 h de reação à pressão ambiente, os rendimentos são de 3 a 8 vezes menores, com exceção da lignina **Dedini** (tabela 20).

Tabela 20. Comparação da quantidade molar dos produtos de oxidação 5 e 9 entre os experimentos em sistema aberto e sob pressão (0,9 MPa)

lignina	aberto (%)	sob pressão (%)	relação autoclave/bancada
Acet-Bag	0,5	2,7	5,3
Eu-Hid	1,0	7,6	7,8
Acet-Eu	3,78	13,3	3,5
Dedini	4,5	6,7	1,5
Organocell	8,4	55,8	6,6

A pressão tal qual a temperatura influencia cinética e/ou termodinamicamente uma reação. Tratamento matemático de equações cinéticas e termodinâmicas mostra que, para um processo genérico, a variação das constantes de velocidade e de equilíbrio com a pressão de reação é diretamente proporcional à variação do volume (equações 40 e 41) [56,57,58].

$$\frac{d \ln(k)}{dP} = -\frac{\Delta V^{\ddagger}}{RT} \quad (40)$$

$$\frac{d \ln(K)}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (41)$$

onde k = constante de velocidade, ΔV^{\ddagger} = volume de ativação, K = constante de equilíbrio, ΔV = volume de reação, R = constante dos gases, T = temperatura absoluta.

Desta forma, o volume de ativação negativo significa que a pressão favorece a formação do complexo ativado, aumentando a velocidade de reação. Analogamente, um volume de reação negativo mostra que a pressão desloca o equilíbrio para a formação dos produtos.

Utilizando-se os valores da tabela 5 pode-se calcular o volume de reação para a oxidação da lignina **Organocell**. Obtém-se $\Delta V = -1833 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($r^2 = 0,982$) e $-834 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($r^2 = 0,941$) com o uso de NaBr e NH_4Br , respectivamente. Esses valores confirmam a forte influência da pressão e concordam com os obtidos para a deslignificação do bagaço de cana com acetona ($-1533 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) [59], mostrando que o principal efeito da pressão ocorre na etapa de solubilização da lignina. Por outro lado, esse resultado tem um valor limitado, visto que a reação em estudo não é reversível e o gás empregado (O_2) participa da reação.

Por outro lado, a lignina também é oxidada no sistema aberto, mas permanece na forma macromolecular. O espectro de infravermelho da lignina **Organocell** após a reação mostra alta oxidação (figura 43). Note-se o aumento de intensidade nas bandas a 1600 e 1700 cm^{-1} referente a carboxilas e carbonilas, comparado com a banda a 1510 cm^{-1} tomada como padrão.

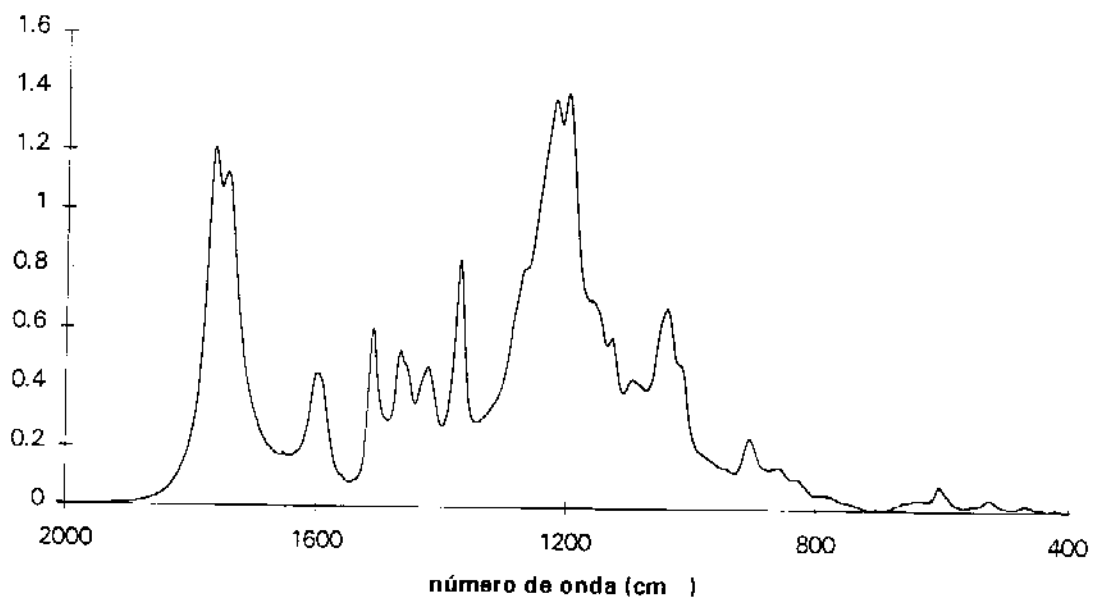


Figura 45. Espectro FTIR da lignina Organocell oxidada obtida no experimento em bancada.

5. CONCLUSÕES

O sistema acetato de cobalto(II)/brometo/ácido acético/O₂ pode ser utilizado para a oxidação de ligninas. Ligninas obtidas de processos ácidos de polpação não são apropriadas para a formação de produtos mononucleares devido à alta reticulação causada na polpação. A lignina Organocell, obtida de polpação em meio básico, fornece vanilina e ácido vanílico em quantidades razoáveis. Os rendimentos (máximo de 5%) porém, são menores que os obtidos em sistemas alcalinos de oxidação (ca. 6% [15]), mostrando que o sistema catalítico utilizado neste presente trabalho não é muito eficiente. A maior parte dos produtos de oxidação se constitui de uma lignina oxidada de menor massa molecular que a lignina original e solúvel em ácido acético. Essa lignina oxidada pode ter uma aplicação na formação de poliésteres, através da reação com álcoois, ou utilizada como quelante ou sequestrante, que não foi analisado neste trabalho.

A pressão é fundamental para a obtenção de produtos mononucleares, atingindo um máximo a 0,9 MPa, independente do promotor utilizado.

A pirólise analítica se mostrou muito adequada para a análise da lignina oxidada e do resíduo de oxidação, permitindo uma avaliação quantitativa do número de grupos oxidados incorporados à lignina.

Cálculos cinéticos mostram que a constante de velocidade para a reação de reticulação da lignina é da mesma ordem de grandeza que a constante de velocidade de obtenção das substâncias monoméricas oxidadas. Ambas, são, portanto, igualmente favorecidas pelas condições empregadas nos experimentos.

Os resultados obtidos na oxidação de dímeros foram aquém dos esperados, tendo em vista a baixa seletividade na obtenção de produtos mononucleares de oxidação. O melhor resultado (23% de vanilina e ácido vanílico) foi obtido em apenas uma condição. Por outro lado, essas reações com compostos modelo permitiram entender melhor o mecanismo da oxidação, clivagem e descarboxilação de fragmentos de lignina nesse processo. Parte desses resultados foram confirmados pela oxidação rápida de vanilina para ácido vanílico e pela descarboxilação do ácido vanílico para guaiacol em temperaturas elevadas (240°C). A etapa inicial de oxidação de ligninas e modelos de lignina envolve a clivagem homolítica da ligação C α -C β da cadeia alifática. Esse fato foi evidenciado pela dificuldade na oxidação de 4-metilguaiacol para vanilina. O 4-metilguaiacol possui apenas um C α ao anel aromático, impedindo clivagens radiculares nessa posição.

Não é observada a formação de derivados do álcool benzílico nem hidroperóxidos, mostrando que a decomposição dos hidroperóxidos para obtenção do aldeído pode seguir também um mecanismo iônico. Além disso, a obtenção de

resíduos é maior com o aumento da quantidade de promotor e diminuição da pressão inicial de O₂, que também confirmam o mecanismo radicalar proposto. Não está bem esclarecido porque não foi encontrado siringaldeído ou ácido siringílico nos extratos obtidos da oxidação de ligninas de folhosas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. Fengel e G. Wegener, "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1989, p. 132-181.
2. H.H. Nimz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13**, 313 (1974).
3. D. Fengel e G. Wegener, "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1989, p. 304-307.
4. J. Gierer, *Wood Sci. Technol.*, **14**, 241 (1980).
5. J. Gierer, *Svensk Papperstid.*, **73**, 571 (1970).
6. A. Harrison, *Pulp Pap.*, **65**, 116 (1991).
7. J.H. Lora e S. Aziz, *Tappi J.*, **68**(8), 94 (1985).
8. K.V. Sarkanen, *Tappi J.*, **73**(10), 215 (1990).
9. P. Benar e U. Schuchardt, *Proc. 2nd Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compon.*, **3**, 144 (1991).
10. H.H. Nimz e R. Casten, *Ger. Offen.* DE 3.445.132 (1986); *CA* 105:81033z.
11. G. Dahlmann e M.C. Schroeter, *Tappi J.*, **72**, 169 (1989).
12. R.H. Crabtree e A. Habib, "Oxidation by Chemical Methods" in "Comprehensive Organic Synthesis", (ed. B. Trost, I. Fleming e S.V. Ley), Pergamon Press, Oxford, 1991, p. 1-20.
13. D.M. Miller, G.R. Buettner e S.D. Aust, *Free Radical Biol. Med.*, **8**, 95 (1990).
14. H.-M. Chang e G.G. Allan, "Oxidation" in "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", (ed. K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 433-485.
15. J.H. van Ness, "Vanilin" in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, New York, 3a. edição, 1983, vol. 23, pp. 704-716.
16. K.V. Sarkanen, *Tappi J.*, **73**, 215 (1990).
17. U. Schuchardt, J.A.R. Rodrigues, A.R. Cotrim e J.L.M. Costa, *Bioresource Technology*, **44**, 123 (1993).
18. R. DiCosimo e H.-C. Szabo, *J. Org. Chem.*, **53**, 1673 (1988).
19. D. Fengel e G. Wegener, "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1989, p. 463-473.
20. K.E. Eriksson, M.C. Kolar, P.O. Ljungquist e K.P. Kringstad, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1219 (1985).
21. C.C. Walden, *Water Res.*, **10**, 639 (1976).
22. M.M. Santos, "Degradação Oxidativa de Ligninas pelo Sistema Biomimético Gif", Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1994.
23. R. Patt, O. Kordsachia e H.-L. Schubert, *Proc. 2nd Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compon.*, **3**, 56 (1991).

24. Y.-S. Perng, C.W. Oloman, P.A. Watson e B.R. James, *Tappi J.*, 77(11), 119 (1994).
25. A.R. Gonçalves e U. Schuchardt, *Proc. 2nd Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compon.*, 3, 91 (1991).
26. R.A. Sheldon e J.K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds", Academic Press, New York, 1981, pp. 121-133, 315-328.
27. T.J. Fullerton e S.P. Ahern, *Tappi J.*, 61(12), 37 (1978).
28. S. Meguro e H. Imamura, *Mokuzai Gakkaishi*, 35(3), 261 (1989).
29. M. Shimada, T. Habe, T. Umezawa, T. Okatamoto e T. Higuchi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 122, 1247 (1984).
30. T. Habe, H. Shimada e T. Higuchi, *Mokuzai Gakkaishi*, 31, 54 (1985).
31. P.J. Harvey, H.E. Schoemaker, R.M. Browen, J.M. Palmer, *FEBS Lett.*, 183, 13 (1985).
32. V.-B. Huyhn, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 139, 1104 (1986).
33. S. Hirose, K. Kasuga e H. Hatakeyama, *Kami Pa Gikyoshi*, 39, 1151 (1985).
34. D.M. Camaioni e J.A. Franz, *J. Org. Chem.*, 49, 1607 (1984).
35. C.H. Walling, G.M. El-Taliawi e C.J. Zhao, *J. Org. Chem.*, 48, 4914 (1983).
36. R. Brezny, V. Mihalov e V. Kovacic, *Holzforschung*, 37, 199 (1983).
37. O. Faix, D. Meier e I. Fortmann, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 14, 135 (1988).
38. K. Lundquist, *Acta Chem. Scand.*, 24, 889 (1970).
39. P. Benar, "Polpação Acetosolv de Bagaço de Cana e Madeira de Eucalipto", Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1992.
40. P. Benar "Polpação Formacell de Bagaço de Cana e Madeira de Eucalipto", *O Papel*, submetido para publicação.
41. M.F.B. Souza, "Separação e Identificação dos Constituintes do Bagaço de Cana e sua Conversão em Insumos Químicos pelo Processo Organosolv", Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1984.
42. O. Goldschmid, "Ultraviolet Spectra" in "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 241.
43. Método ASTM D-1106-56.
44. O. Faix, W. Lange e E.C. Salud, *Holzforschung*, 35, 3 (1981).
45. F. Vieböck e A. Schwappach, *Chem. Ber.*, 63, 2818 (1930).
46. P. Mansson, *Holzforschung*, 37, 143 (1983).
47. D. Meier e O. Faix, "Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry" in "Methods in Lignin Chemistry", S.Y. Lin e C.W. Dence (eds.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1992, p. 177-199.

48. R.L. Ambrósio, D. Mandelli, C.H. Collins e U. Schuchardt, "Estudo da viabilidade da Oxidação de p-Xileno a Ácido Tereftálico a baixas Temperaturas", Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise, 1993, pp. 460-469.
49. D. Fengel e G. Wegener, "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1989, p. 279-281.
50. P. Benar, Projeto de Doutorado, relatório CNPq n^{os} 1 (1993) e 2 (1994).
51. O. Faix, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy" in "Methods in Lignin Chemistry", S.Y. Lin e C.W. Dence (eds.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1992, p. 83-109.
52. T. Yoshikuni, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 59, 353 (1994).
53. D.A. Thornton, *Cood. Chem. Rev.*, 55, 113 (1984).
54. M. Erickson, S. Larsson e G.E. Miksche, *Acta Chem. Scand.*, 27, 903 (1973).
55. W. Partenheimer, *J. Mol. Catal.*, 67, 35 (1991).
56. W.J. le Noble, *J. Chem. Educ.*, 44, 729 (1967).
57. T. Asano e W.J. le Noble, *Chem. Rev.*, 78, 407 (1978).
58. R. van Eldik, T. Asano e W.J. le Noble, *Chem. Rev.*, 89, 549 (1989).
59. P. Benar e U. Schuchardt, "Pressure effect in the delignification of sugar cane bagasse by the organosolv process", Proceedings of the First Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, São Carlos, 1989, p. 186-192.