



**Universidade de  
Aveiro  
2007**

Departamento de Química

**SÓNIA GORETI MAIA  
SANTOS**

**Cinética de Formação de Aldeído Siringico durante a  
Oxidação de Lenhossulfonatos com Oxigénio em  
Meio Alcalino**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Victorovitch Evtuguin, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu noivo.

## **o júri**

Presidente

**Prof. Doutor José Joaquim C. Cruz Pinto**

professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Dmitry Victorovich Evtugin**

professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Eng. António Fernando dos Santos Prates**

responsável do Departamento Laboratório e Ambiente da Companhia de Celulose do Caima, S.A.

## **agradecimentos**

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao meu orientador Doutor Dmitry Evtugin pela orientação de todo este trabalho e pela sua total disponibilidade.

Ao professor Doutor Valdemar Inocência Esteves e à Mestre Diana Lima pela ajuda e apoio na análise de produtos pela electroforese capilar e discussão de resultados analíticos.

Ao professor Doutor Armando Silvestre pelo apoio na análise de produtos reaccionais pelo GC/MS.

À Caima Companhia de Celulose, S.A. (Constância), pelo apoio deste trabalho e pelo fornecimento de lenhossulfonatos.

## palavras-chave

cozimento ao sulfito, oxidação, lenhossulfonatos, aldeido siringico, cinética.

## Resumo

Os lenhossulfonatos são os produtos secundários do cozimento ao sulfito ácido. Na indústria estes produtos são apenas queimados para a regeneração de base e para recuperação de energia. No entanto, os LS são considerados produtos com bastante valor para a produção de fenólicos de baixo peso molecular, etanol, proteínas microbiais, etc. Em particular, da degradação oxidativa em condições alcalinas resultam uma série de aldeídos aromáticos (principalmente vanilina e aldeído siringico), os quais são os produtos de alto valor acrescentados para a indústria química. Este é o processo industrial para a produção de vanilina a partir dos LS. O comportamento reaccional dos LS resultantes do cozimento ao sulfito com base de magnésio a partir do *Eucalyptus globulus* sob condições alcalinas com oxigénio nunca foi estudado antes. Este trabalho lida com o estudo cinético da oxidação dos LS provenientes do eucalipto com oxigénio molecular sob condições alcalinas e foi realizado para avaliar as potencialidades destes produtos em grande escala para a produção de fenólicos. Os LS industriais foram fornecidos pela Caima Companhia de Celulose, S.A. (Constância). Foram purificados através de diálise e submetidos a oxidação em solução alcalina (0.25-1.0 M NaOH). Os produtos de reacção foram detectados e identificados usando GC/MS. Para além, do aldeído siringico (SA) e da vanilina (VA), foram detectados também quantidades significativas de ácido siringico e de ácido vanílico. A quantificação dos produtos de reacção foi feita directamente na solução reaccional utilizando electroforese capilar. O estudo cinético foi feito a 130-160°C durante 10-120 minutos. Os resultados obtidos mostram que a oxidação de LS é de primeira ordem no que respeita ao substrato e formação de produtos e a ordem de reacção no oxigénio e alcalinidade são similares e próximas de 1. Os parâmetros cinéticos efectivos da oxidação dos LS na produção de SA e VA, foram determinados (constantes cinéticas e energia de activação). Foi sugerido que a quantidade de aldeídos aromáticos aumenta substancialmente à medida que a temperatura aumenta. Os melhores resultados foram obtidos entre 150-160°C, a uma pressão de oxigénio de 6 bar e concentração alcalina 0.75-1.0 M durante 20-30 minutos. O rendimento de aldeídos aromáticos foi superior a 10% e o rendimento de ácidos aromáticos foi superior a 1.5% baseado no teor de LS.

**Keywords**

sulphite pulping, oxidation, lignosulfonates, syringaldehyde, kinetic.

**Abstract**

Lignosulphonates (LS) are the by-products from acid sulphite pulping of wood. In the industry these are mainly burned for the base and the energy recovering. However, LS are also considered as a valuable by-product for the production of low-molecular weight phenolics, ethanol, microbial proteins, etc. In particular, oxidative degradation under alkaline conditions results a series of aromatic aldehydes (mainly vanillin and syringaldehyde), which are valuable chemical feedstock. This is the industrial process for the vanillin production from LS. The reaction behaviour of LS from magnesium based acid sulphite pulping of *Eucalyptus globulus* wood during oxidation under alkaline conditions was never studied before. This work deals with kinetics study of eucalypt LS oxidation with molecular oxygen under alkaline conditions and was carried out to evaluate the potential of this massive by-product for the phenolics production.

Industrial thick LS, supplied from Caima Cellulose Comp. S.A. (Constância), was purified by dialysis and submitted to the oxidation in alkaline solution (0.25-1.0 M NaOH). The reaction products were detected and identified using GC-MS. Besides syringaldehyde (SA) and vanillin (VA), rather significant amounts of syringic and vanillic acids have been detected. The quantification of reaction products was performed directly in the reaction solution employing capillary electrophoresis. The kinetic studies were carried out at 130-160°C during 10-120 min. The results obtained showed that LS oxidation followed the first order kinetics with respect to substrate and products formation and the reaction order on oxygen and alkalinity were similar and close to 1. The effective kinetic parameters of LS oxidation to produce SA and VA have been determined (rate constants and activation energy). It was suggested that the rate and the yield of aromatic aldehydes increase substantially while temperature increases. The best results were obtained at 150-160°C, oxygen pressure 6.0 bar, alkaline concentration 0.75-1.0 M during 20-30 min. The yield of aromatic aldehydes was as higher as 10% and aromatic acids as higher as 1.5% based on absolutely dry LS matter.

## Índice Geral

Introdução .....	1
Capítulo 1 – Revisão bibliográfica .....	3
1.1- Indústria de Pasta de Papel .....	3
1.1.1- Processo de Produção de Pasta de Papel .....	3
1.1.2 - Processo ao Sulfito .....	4
1.1.2.1 - Descrição do Processo ao Sulfito .....	5
1.1.2.2 - Reagentes de Cozimento e Equilíbrio .....	7
1.1.2.3 - Bases Usadas .....	8
1.1.3 - Cozimento ao Sulfito Ácido .....	9
1.2 - Lenhina .....	10
1.2.1 - Deslenhificação .....	12
1.2.2 - Reacções da Lenhina .....	12
1.3 - Lenhossulfonatos .....	16
1.3.1 - Aplicações dos Lenhossulfonatos.....	17
1.3.2 - Métodos de Isolamento dos Lenhossulfonatos.....	19
1.3.3 - Produção de Químicos de Valor Acrescentado a partir dos Lenhossulfonatos.....	20
1.4 – Produtos de Oxidação de Lenhossulfonatos .....	21
1.4.1 Aldeído Siríngico .....	21
1.4.2 Vanilina.....	23
1.4.3 Ácido Siríngico .....	24
1.4.4 Ácido Vanílico .....	25
1.5 - Técnicas Analíticas de Análise.....	25
1.5.1 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (GC/MS) .....	26
1.5.2 Electroforese Capilar de Zona .....	29
Capítulo 2 – Descrição dos Materiais e Métodos .....	32
2.1 - Material.....	32
2.2 - Métodos .....	32
2.2.1 Escolha das condições necessárias para o estudo cinético.....	32
2.3 - Estudo Cinético.....	34
2.3.1 Reacções de oxidação a várias temperaturas .....	34
2.3.2 Reacções de oxidação a 140°C, variando a pressão.....	34
2.3.3 Reacções de oxidação a 140°C, variando a quantidade de base .....	35
2.3.4 Análise de produtos por electroforese capilar.....	36
Capítulo 3 – Resultados e Discussão .....	37
3.1 - Caracterização da Amostra de Lenhossulfonatos.....	37
3.2 – Estudo sobre produtos de oxidação.....	38
3.2.1. Identificação dos compostos .....	38
3.2.2. Cálculo da quantidade de cada produto .....	40
3.3 – Estudo Cinético.....	41
3.3.1. Reacções de oxidação a várias temperaturas .....	41
3.3.3. Energia de Activação .....	47
3.3.4. Ordem de reacção para O <sub>2</sub> .....	49
3.3.5. Ordem de reacção para OH <sup>-</sup> .....	50
Capítulo 4 – Relação entre cinética e mecanismo reaccional .....	53
Capítulo 5 – Conclusões .....	55
Referências.....	57
ANEXOS .....	61

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Comparação das diferentes bases para o cozimento ao sulfito ácido .....	8
Tabela 2.1 – Condições processuais das reacções .....	32
Tabela 2.2 – Condições processuais das reacções .....	34
Tabela 2.3 – Condições processuais das reacções .....	35
Tabela 2.4 – Condições processuais das reacções .....	35
Tabela 3.1 – Composição química (licor grosso - LG e licor fino -LF) [26] .....	37
Tabela 3.2 – Resultados de análise químicas aos lenhossulfonatos.....	38
Tabela 3.3 – Produtos resultantes da oxidação dos lenhossulfonatos.....	40
Tabela 3.4 – Massa total de cada produto.....	41
Tabela 3.5 – Valores da constante efectiva (s-1) .....	47
Tabela 3.6 – Valores da Energia de Activação .....	49
Tabela 3.7 – Valores da ordem de reacção para o oxigénio (c).....	50
Tabela 3.8 – Valores da ordem de reacção para o OH <sup>-</sup> (b) .....	52



## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Flowsheet do Processo ao Sulfito [1].	6
Figura 1.2: Estrutura de uma parte de polímero da lenhina [4].	10
Figura 1.3: Álcoois precursores da lenhina.	11
Figura 1.4 – Esquema representativo da sulfonação na posição $\alpha$ [1,3].	13
Figura 1.5 – Reacção de formação dos lenhossulfonatos.	14
Figura 1.6 – Reacção de condensação.	15
Figura 1.7 – Reacção de formação do ácido $\alpha$ -hidroxisulfónico.	15
Figura 1.8 – Estrutura de uma parte do polímero de lenhossulfonatos [7].	16
Figura 1.9: Parte da estrutura molecular das Resinosas (1) e das Folhosas (2).	22
Figura 3.1 – Registo da abundância relativa dos componentes da amostra em função do tempo – Cromatograma.	39
Figura 3.2 – Electroferograma típico dos produtos de oxidação dos lenhossulfonatos (os tempos de retenção do aldeido siringico, vanilina, ácido siringico e ácido vanílico são 9.4, 10.8, 12.1 e 15.5 minutos respectivamente).	42
Figura 3.3 – Concentração de cada produto em função do tempo a 130°C.	43
Figura 3.4 – Concentração de cada produto em função do tempo a 140°C.	43
Figura 3.5 – Concentração de cada produto em função do tempo a 150°C.	43
Figura 3.6 – Concentração do aldeido siringico em função do tempo para as várias temperaturas de oxidação.	44
Figura 3.7 – Concentração da vanilina em função do tempo para as várias temperaturas de oxidação.	44
Figura 3.6 – Representação gráfica da variação da concentração de lenhossulfonatos e produtos ao longo do tempo.	46
Figura 3.8 – Correlação entre $\ln k_{efectiva}$ e $\frac{1}{T}$ .	48
Figura 3.9 – Correlação entre $\ln k_{efectiva}$ e $\frac{1}{T}$ .	48
Figura 3.10 – Correlação entre $x = \ln[O_2]$ e $y = \ln k_{efectiva}$ para a vanilina.	50
Figura 3.10 – Correlação entre $x = \ln[O_2]$ e $y = \ln k_{efectiva}$ para o aldeido siringico.	50
Figura 3.11 – Correlação entre $x = \ln[OH^-]$ e $y = \ln k_{efectiva}$ para a vanilina.	51
Figura 3.11 – Correlação entre $x = \ln[OH^-]$ e $y = \ln k_{efectiva}$ para a aldeido siringico.	51
Figura 4.1 – Representação esquemática de oxidação de LS por oxigénio em meio alcalino [29].	53

## LISTA DE ABREVIATURAS

AS	Ácido Siringico
AV	Ácido Vanílico
A	Factor de Arrhenius
$A_{PI}$	Área ocupada pelo Pico do Padrão Interno
$A_c$	Área ocupada pelo Pico do Composto
APEX RT	Tempo de Retenção
BSTFA	N,O(bis-(trimetilsilil)trifluoro-acetamida
CZE	Electroforese Capilar de Zona
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EOF e $v_{eof}$	Fluxo Electrosmótico
$E_a$	Energia de Activação
E	Campo Eléctrico Aplicado
G	Guaiacilo
GS	Guaiacilo – Siringilo
GC	Cromatografia Gasosa
GC/MS	Cromatografia Gasosa com Espectro de Massa
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HGS	Hidroxifenil – Guaiacilo – Siringilo
k	Coefficiente de Calibração
$k_1$	Constante Cinética de formação de Produtos
$k_2$	Constante Cinética de formação de Produtos Degradação
$k_{efectivo}$	Constante Efectiva
LS	Lenhossulfonatos
L1	Fragmento de Lenhina
L2	Ião Intermediário
L3	Carbocatião
L5	Produto resultante da Condensação
L6	Produto resultante da Condensação
LF	Licor Fino
LG	Licor Grosso
$LS_0$	Lenhossulfonatos iniciais

MS	Espectrometria de Massa
$m_p$	Massa Padrão Interno
$m_c$	Massa Composto
n, a, b e c	Ordens de Reacção
NSSC	<i>Neutral Sulphite Semi Chemical</i>
OXLS130	Oxidação dos lenhossulfonatos a 130°C
OXLS140	Oxidação dos lenhossulfonatos a 140°C
OXLS150	Oxidação dos lenhossulfonatos a 150°C
OXLS	Oxidação dos lenhossulfonatos
O <sub>2</sub>	Oxigénio
OH <sup>-</sup>	Ião Hidróxido de Sódio
PI	Padrão Interno
P	Produto
P <sub>∞</sub>	Produtos na Continuidade
R1	Reacção 1
R2	Reacção 2
R3	Reacção3
R	Constante dos Gases Ideias
SA	Aldeido Siringico
t	Tempo
T	Temperatura
TMCl	Cloreto de Trimetilsilil
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta do Visível
VA	Vanilina
$\epsilon$	Constante Dieléctrica
$\zeta$	Potencial Zeta
$\eta$	Viscosidade
$v_p$	Velocidade da reacção

## Introdução

A indústria de pasta de papel é um sector bastante importante em Portugal. É o 4º maior sector de exportação na economia nacional a seguir à indústria têxtil, de couro e à de madeira. Entre 1997 e 2004, a produção de pasta de papel aumentou 15%, por sua vez, a produção de papel teve um aumento de 55% no mesmo período de tempo. Desde o ano 2000 que a produção de pasta de papel a partir do eucalipto aumentou, contrariamente à produção de pasta de papel a partir de madeira de pinheiro que diminuiu [<http://www.celpa.pt>].

A reutilização de produtos secundários de certos processos industriais tem vindo a aumentar a passos largos, tornando-se indispensável o seu estudo e avanço científico. Estes produtos podem ser utilizados em inúmeras aplicações. A transformação do licor proveniente do processo de cozimento ao sulfito ácido em produtos de valor acrescentado acenta bem no conceito de biorefinaria capaz de melhorar notavelmente a sustentabilidade económica da indústria de pasta. A produção de produtos fenólicos de baixo peso molecular tem várias vertentes. Assim sendo, para fazer o estudo de viabilidade destes produtos é necessário fazer este estudo prévio.

O objectivo principal deste trabalho é estudar a cinética de formação do aldeído siringico a partir da oxidação dos lenhossulfonatos (LS) em meio alcalino. Para o trabalho experimental os lenhossulfonatos puros utilizados foram isolados por diálise e caracterizados posteriormente.

A informação acerca dos lenhossulfonatos obtidos a partir do processo de cozimento ao sulfito ácido e dos produtos resultantes da sua oxidação é bastante escassa. Deste modo, este vai ser um primeiro passo para o estudo aprofundado acerca de alguns desses produtos.

O estudo das condições óptimas para obter estes produtos de valor acrescentado é bastante importante. Este é feito através do estudo cinético e dos parâmetros associados. O estudo cinético dos LS em meio alcalino ajuda-nos a conhecer o mecanismo reaccional nestes processos.

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos principais. No primeiro capítulo engloba uma introdução à indústria de pasta de papel, nomeadamente ao

cozimento ao sulfito ácido. Aborda ainda as reacções da lenhina, a produção de lenhossulfonatos e suas aplicações e os produtos da oxidação dos lenhossulfonatos.

No segundo capítulo faz-se a descrição dos materiais e métodos utilizados experimentalmente. Por sua vez, no terceiro capítulo, tratam-se os resultados e faz-se a discussão acerca dos mesmos. A relação cinética e mecanismo reaccional vão ser tratados no quarto capítulo. Finalmente, no quinto e último capítulo, descrevem-se as conclusões acerca do trabalho realizado.

# Capítulo 1 – Revisão bibliográfica

## 1.1- Indústria de Pasta de Papel

A indústria de pasta de papel tem uma enorme influência na economia mundial. A produção e consumo de pasta de papel têm vindo a aumentar. Esta indústria tem vindo a desenvolver em termos tecnológicos e ambientais com o objectivo de aumentar a eficiência do processo, reduzindo os custos e aumentando a qualidade do produto.

Torna-se então necessário desenvolver processos não poluentes e aproveitar e reutilizar os produtos secundários resultantes do processo de produção da pasta de papel. Estes produtos podem ser utilizados, por exemplo: na produção de energia, utilizada na própria fábrica ou para abastecer regiões circundantes da mesma; e na produção de químicos de diversos tipos e com variadas aplicações.

### 1.1.1- Processo de Produção de Pasta de Papel

A madeira é um biocompósito natural constituído principalmente por fibras e é a matéria-prima utilizada nas fábricas de produção de pasta. A sua produção pode ser dividida em quatro etapas fundamentais, são elas: a preparação da matéria-prima, a deslenhificação, o branqueamento e o sistema de tratamento das águas residuais.

Durante o processo de produção da pasta podem ser utilizados cinco processos diferentes [1]:

(i) *Mecânico*: Neste processo a madeira é destrozada, as cascas são trituradas e as fibras reduzidas a uma pasta fibrosa a “pasta mecânica”. Neste processo não ocorre uma separação completa das fibras dos seus constituintes, obtendo-se uma pasta de baixa qualidade e com aplicação limitada.

(ii) *Termomecânico*: A madeira sob forma de aparas sofre um aquecimento com vapor (cerca de 140° C), segue depois para o processo de desfibramento num refinador de disco.

A pasta obtida tem maior resistência mecânica do que a anterior e é utilizada na produção de papéis com melhor qualidade.

(iii) *Semi-químico*: Neste processo há adição de produtos químicos em baixas percentagens de modo a facilitar o desfibramento. O processo deste tipo mais comum é *NSSC (neutral sulphite semi chemical)*.

(iv) *Quimicotermicomecânico*: A pasta derivada do processo mecânico sofre um pré-tratamento com sulfito de sódio ou álcali antes do desfibramento.

(v) *Químico (Processo Kraft ou ao Sulfato)*: Este é o processo mais utilizado. Pode ser utilizado em quase todas as espécies de madeira. A madeira é tratada digestores, com hidróxido de sódio e sulfato de sódio. É um processo químico que com o objectivo de dissolver a lenhina, preservando a resistência das fibras, obtendo-se assim uma pasta mais forte. O seu rendimento varia 50 - 60%.

(vi) *Químico (Processo ao Sulfito)*: As aparas são cozidas no digestor com um licor de cozimento ácido, preparados com compostos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e uma base. A pasta obtida tem um rendimento que varia entre os 40-60%, as pastas deste tipo são fáceis de branquear, podendo mesmo serem usadas sem branquear. Este processo está a ser substituído pelo processo Kraft devido às dificuldades de regeneração dos produtos químicos e contaminações da água.

### **1.1.2 - Processo ao Sulfito**

O Processo ao Sulfito teve um papel significativo na produção de pastas químicas ao longo de mais de cem anos. [1-3] Este papel significativo tem vindo a decrescer devido ao uso crescente do Processo Kraft. Apesar deste decréscimo o Processo ao Sulfito tem inúmeras vantagens: um campo mais abrangente, o que resulta num menor consumo de madeira; instalações mais baratas, contudo foram substituídas devidos a problemas ambientais; químicos de cozimento usados com baixo custo; obtenção de uma pasta com brancura elevada, permitindo por vezes o seu uso sem branquear; e pastas bastante fáceis

de branquear. Apesar destas vantagens, o processo ao sulfito tem desvantagens bastante significativas: grande sensibilidade resultando no cozimento de apenas um número limitado de espécies de madeira; pastas produzidas bastante mais fracas que as do processo Kraft; grande quantidade de resíduos líquidos e sólidos; e um consumo grande de energia.

#### **1.1.2.1 - Descrição do Processo ao Sulfito**

A figura 1.1 é uma representação esquemática dos passos necessários na produção de pasta a partir do processo ao Sulfito.

Na preparação do licor de cozimento, ou ácido, para o processo ao sulfito, o enxofre é queimado para produzir dióxido de enxofre. Depois de arrefecer, este gás é absorvido na base desejada para formar ácido para armazenar. Este licor é transferido primeiramente para uma torre de recuperação de baixa pressão e depois para um acumulador de pressão elevada, onde o calor, o vapor de água e dióxido de enxofre (libertados de um cozimento prévio) são absorvidos para formar o licor de cozimento. Entretanto, o digestor é completo com aparas, pré-vaporizadas de modo a remover o ar existente, e de seguida é cheio com o licor de cozimento. [1]



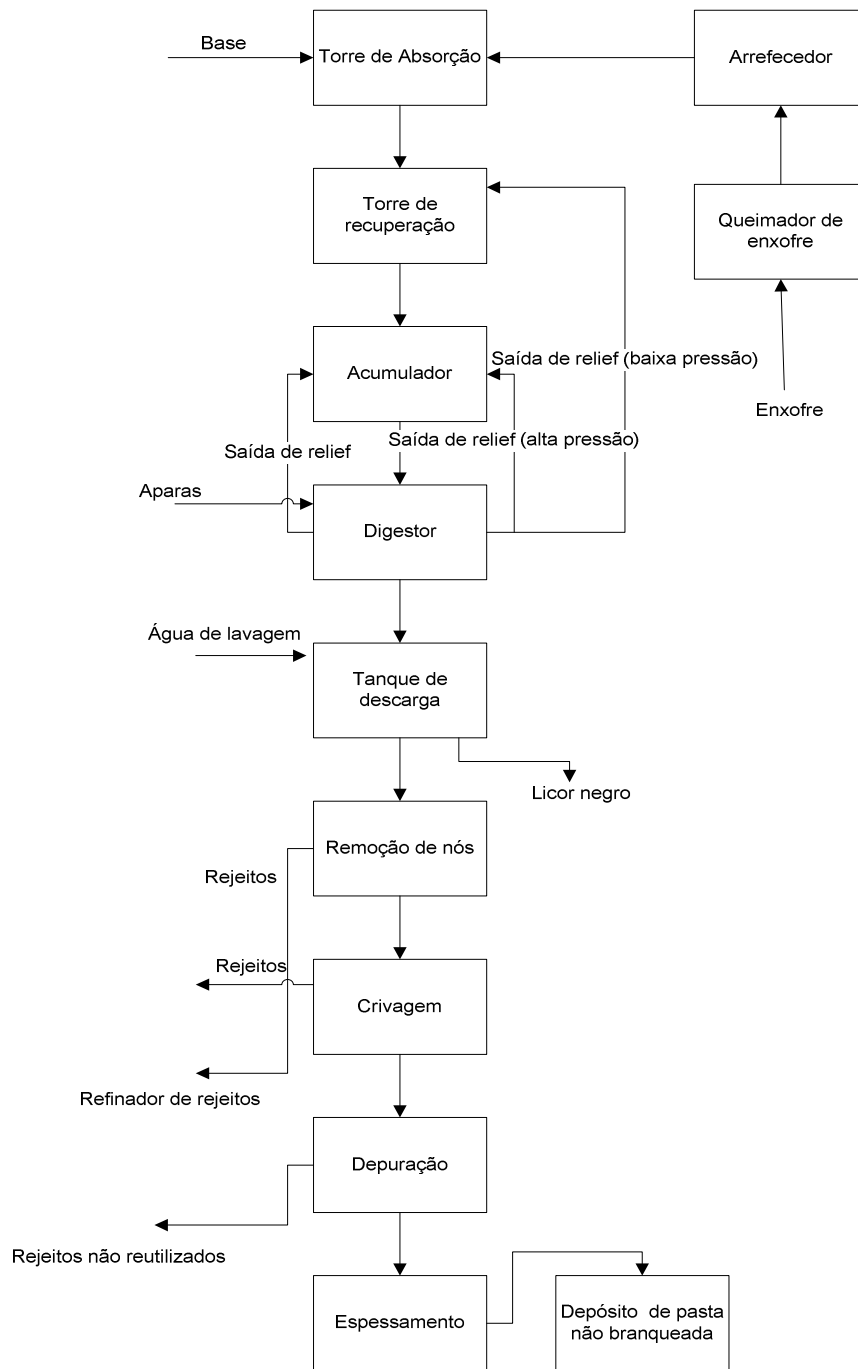


Figura 1.1 – Flowsheet do Processo ao Sulfito [1].

O digestor é aquecido até à temperatura de cozimento desejada, usando injeção de vapor directo ou calor indirecto, sendo este último o mais comum. Num estágio inicial de cozimento, é retirada uma porção do digestor, conhecida como libertação lateral, voltando ao acumulador. Depois de removida a válvula de libertação, a pressão do digestor é controlada através da libertação de gás pelo topo do digestor, que volta ao acumulador. A

adição de vapor contínua até ser atingida a temperatura desejada. Perto do final do período de cozimento é iniciada a descarga, ou seja a pressão do digestor é reduzida através da libertação rápida de gás para o acumulador. Quando a pressão está substancialmente reduzida, a válvula de descarga é aberta na base do digestor e a pressão residual é usada para descarregar os componentes do digestor para uma tina perfurada. O licor de cozimento resultante é drenado da tina perfurada através dos pratos perfurados na base. Simultaneamente, é adicionada água de lavagem através de sprays no topo da tina perfurada até todo o licor ser removido. Alternativamente, a pasta e o licor podem ser removidos continuamente do tanque de descarga e a lavagem ocorre em lavadores próprios. Depois de lavada a pasta segue para o depurador, depois para a lavagem e por fim para o branqueamento, secagem e máquina de papel quando é o caso. O licor resultante é enviado para a evaporação e incineração ou para a recuperação de produtos.

### 1.1.2.2 - Reagentes de Cozimento e Equilíbrio

Quando o dióxido de enxofre é dissolvido em água, ocorrem uma série de reacções de equilíbrio [1-3]:



Usando certas medidas de pressão de vapor e condutividade, pequenas soluções de dióxido de enxofre em água formam ácido sulfúrico. Esta é a razão pela qual estas soluções apresentam baixa acidez. Quando é adicionada uma base ao sistema dióxido de enxofre – água, são formados em primeiro bissulfito e depois monossulfato. Por exemplo quando é usado hidróxido de sódio, as reacções que ocorrem são:



### 1.1.2.3 - Bases Usadas

O cozimento ao Sulfito utiliza diferentes bases, o cálcio, o magnésio, o sódio e o amónio. Foram feitas muitas comparações sobre o efeito do uso das diferentes bases [1].

Tabela 1.1 – Comparação das diferentes bases para o cozimento ao sulfito ácido

	<b>Cálcio</b>	<b>Magnésio</b>	<b>Sódio</b>	<b>Amónio</b>
<b>Sistemas de Absorção de SO<sub>2</sub></b>	Complexo	Relativamente simples	Simple	Simple
<b>Intervalo pH no cozimento</b>	Abaixo 2	Abaixo 5	0 – 14	0 – 14
<b>Taxa de cozimento</b>	Intermédia	Intermédia	Lenta	Rápida
<b>Nível de crivagem</b>	Moderado	Moderado	Baixo	Baixo
<b>Incrustações</b>	Elevado	Moderado	Baixo	Baixo
<b>Facilidade de incineração do licor</b>	Difícil, não há recuperação da base nem de SO <sub>2</sub>	Simple, há recuperação da base e de SO <sub>2</sub>	Complexa, há recuperação da base e de SO <sub>2</sub>	Simple, não há recuperação da base nem de SO <sub>2</sub>

Estas não têm um efeito significativo nas propriedades da pasta. As bases monovalentes (NH<sub>4</sub> e Na) têm a vantagem de serem solúveis dentro de toda a gama de pH e isto simplifica o equipamento de absorção de SO<sub>2</sub>. Todas as bases com excepção do cálcio são suficientemente solúveis para permitir o cozimento Bissulfito, mas a solubilidade das bases monovalentes para pH's elevados dá-lhes uma flexibilidade acrescida para processos de cozimento multi-estágio. A elevada solubilidade do sódio e amónio reduz a possibilidade de incrustações e formação de depósitos na preparação do licor e no digestor. O magnésio não dá problemas de incrustações no digestor no processo para gamas de pH relativas ao Bissulfito. Mas é muito mais susceptível de se depositar nos sistemas de absorção de SO<sub>2</sub>. Existem problemas de incrustações no digestor e nos sistemas de preparação de licor, mesmo na gama de pH correspondente ao Sulfito Ácido. As bases monovalentes originam menos rejeitos durante a crivagem comparativamente com o magnésio e o cálcio. A recuperação é simple com a base de magnésio e muito difícil com o sódio. O amónio pode ser liberado durante a queima, mas a base não é recuperada. Com a base de cálcio, os produtos químicos não são recuperados. Assim a base de magnésio é de longe a mais vantajosa.

### 1.1.3 - Cozimento ao Sulfito Ácido

Existem vários tipos de cozimento ao sulfito sulfito: ácido, bissulfito, sulfito alcalino e sulfito multi-estágios [1].

O processo de cozimento de cozimento mais tradicional é o sulfito ácido. Este processo caracteriza-se pelo excesso de dióxido de enxofre livre. O licor tem um pH entre 1,2 e 1,5 e contém excesso de  $\text{SO}_2$  que não é consumido durante o cozimento. Este excesso é libertado do digestor e recuperado através da dissolução no licor de cozimento fresco para reutilização.

Devido à pressão de vapor elevada do excesso de  $\text{SO}_2$  livre, o gás consegue penetrar as aparas mais rapidamente do que a base. Se a temperatura é elevada acima destas condições ácidas, vai ocorrer condensação da lenhina, produzindo incozidos. O cozimento começa normalmente a uma baixa temperatura por volta dos 70 a 80°C e o seu aquecimento é feito de forma lenta de modo a haver a penetração completa da base antes de se atingir os 120°C. A temperatura máxima atingida encontra-se na gama de valores 130-145°C. A pressão do digestor está a sustentar a pressão de vapor correspondente durante o cozimento de modo a manter o nível de excesso de  $\text{SO}_2$  livre e evitar a precipitação do cálcio. No final do cozimento a temperatura de cozimento e a pressão têm de ser diminuídas gradualmente para que o excesso de  $\text{SO}_2$  possa ser recuperado para um subsequente cozimento.

Este processo tem bastantes desvantagens. O excesso de  $\text{SO}_2$  livre dificulta o cozimento das resinosas e as aparas contêm casca. Os ciclos de cozimento são mais longos devido aos longos períodos de aquecimento e descargas. A elevada pressão parcial do  $\text{SO}_2$  leva a perdas frequentes e à poluição atmosférica com odores desagradáveis dentro da fábrica e arredores. As pastas resultantes apesar de serem fáceis de refinar não são tão resistentes comparadas com pastas obtidas através de outros processos. São usadas para produtos específicos tais como, rayon e acetato a partir de pastas especiais e também para jornais, lenços, calc e papéis à prova de gordura [1].

## 1.2 - Lenhina

A lenhina é o segundo maior componente celular da madeira (20-30 Wt%) e um dos componentes orgânicos mais abundantes na terra depois da celulose e da quitina [3]. É um polímero amorfo, natural de natureza aromática, tridimensional e altamente ramificado com ligações cruzadas. Encontra-se nas plantas terrestres associado à parede celular, cuja função é conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. É constituído por unidades de fenilpropano ( $C_9$ ) ligadas entre si através de ligações C-O-C e C-C. As unidades de fenilpropano estão ligadas entre si por ligações C-O-C (éter), que é a dominante e por ligações C-C. [3]

Apresenta ligações do tipo alquilo-*O*-arilo, alquilo-*O*-alquilo, arilo-*O*-arilo, alquilo-alquilo, arilo-arilo e alquilo-arilo. Estas ligações explicam as fortes condições necessárias para a despolimerização da lenhina e a incapacidade de originar a reversão para monómeros [3].

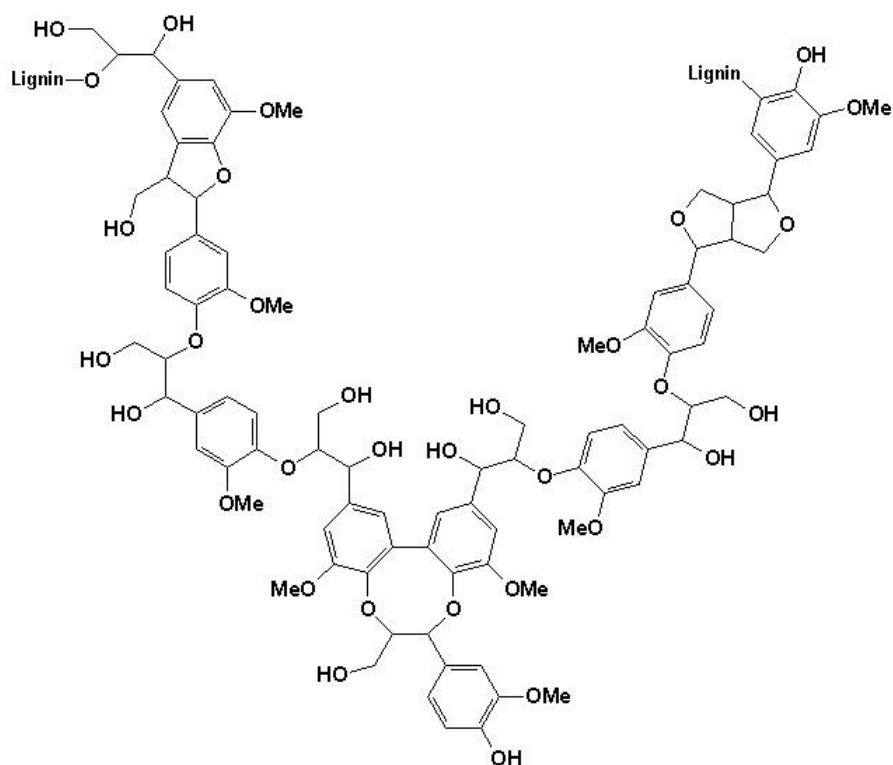


Figura 1.2: Estrutura de uma parte de polímero da lenhina [4].

A lenhina é uma espécie de reserva de biomassa abundante e o seu uso tem vindo a crescer. Apresenta um carácter hidrofóbico, inibindo a absorção de água e o inchamento das fibras.

É uma substância que produz certos produtos de degradação quando submetida a tratamento químico sob condições definidas.

A lenhina não tem uma estrutura química ou distribuição morfológica necessariamente uniforme. É formada a partir dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico [3,4]. Estes formam respectivamente as subunidades hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) e siringilo (S) que constituem a lenhina [3,4]. Por sua vez, o álcool coniferílico é precursor das unidades guaiacilo, o álcool sinapílico origina as unidades siringilo e o álcool cumarílico as unidades *p*-hidroxifenilo [3,4]. A Figura mostra os álcoois precursores da lenhina.

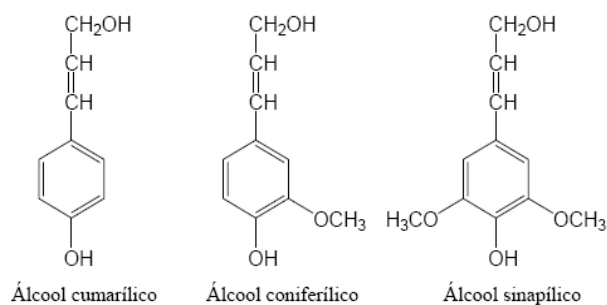


Figura 1.3: Álcoois precursores da lenhina.

As lenhinas são diferentes consoante a espécie de madeira e variam de acordo com o conteúdo de unidades de siringilo, guaiacilo e *p*-hidroxifenilo podendo ser classificadas em várias classes de acordo com os seus elementos estruturais. Esta designação tem por base a presença de diferentes tipos de estruturas de anéis aromáticos na lenhina. A lenhina guaiacilo (G) constituída por unidades de guaiacilo, a lenhina guaiacilo-siringilo (GS) é constituída por unidades guaiacilo e siringilo e por fim a lenhina hidroxifenil-guaiacilo-siringilo (HGS) que é constituída por guaiacilo, siringilo e *p*-hidroxifenilo. A lenhina guaiacilo é a classe das lenhinas mais abundante cerca de 95% e é geralmente representativa das gimnospérmicas ao passo que a lenhina guaiacilo-siringilo é representativa das angiospérmicas e das ervas. Por sua vez, a lenhina hidroxifenil-guaiacilo-siringilo é representativa das plantas gramíneas (plantas anuais).

### **1.2.1 - Deslenhificação**

Durante a deslenhificação ocorre simultaneamente, a dissolução da lenhina e a remoção de hidratos de carbono [3]. A selectividade da deslenhificação é expressa pela razão entre o peso da lenhina e os hidratos de carbono removidos depois de um certo tempo de cozimento ou a partir de um certo grau de deslenhificação. Uma elevada selectividade significa uma baixa perda de hidratos de carbono. No início do cozimento há uma perda de hidratos de carbono, o que significa que estes são atacados a uma temperatura relativamente baixa, quando a deslenhificação é lenta. Depois de um período de melhoramento da deslenhificação, dá-se uma mudança brusca na selectividade, perto do fim do cozimento. Este é o ponto onde o cozimento deve ser interrompido afim de evitar grandes perdas e deficiências das propriedades da pasta [1,3].

São basicamente duas as reacções responsáveis pela deslenhificação no cozimento ao Sulfito. A sulfonação e a hidrólise. A sulfonação gera grupos ácidos sulfónicos hidrófilicos no polímero de lenhina hidrofóbico. A hidrólise quebra as pontes entre as unidades de fenil-propano, baixando o peso molecular e criando um grupo fenólico hidroxilo livre. Ambas as reacções aumentam a hidrofilidade da lenhina tornando-a mais solúvel.

Nas condições do cozimento ao sulfito ácido a hidrólise é rápida relativamente à sulfonação, que assume o papel de passo determinante. Como a lenhina é bastante sulfonada, as condições são favoráveis, promovendo a dissolução extensiva da lenhina. [3] É requerida uma certa quantidade de base para a neutralização dos ácidos lenhinosulfónicos e dos produtos de degradação ácida das substâncias formadas nas reacções laterais. Por vezes a taxa de reacções de condensação competitivas é crescente, o que resulta num decréscimo da deslenhificação.

### **1.2.2 - Reacções da Lenhina**

A partir duma certa temperatura, a extensão da deslenhificação depende largamente da acidez do licor de cozimento.

Foram feitos vários estudos usando modelos estruturais dos grupos funcionais da lenhina para determinar a natureza das reacções da lenhina no processo ao Sulfito. Esta é

constituída por unidades de fenilpropano substituídas e é evidente que a reacção inicial ocorre no átomo de carbono- $\alpha$ , sendo activada pelos grupos fenólicos no anel de benzeno adjacente:

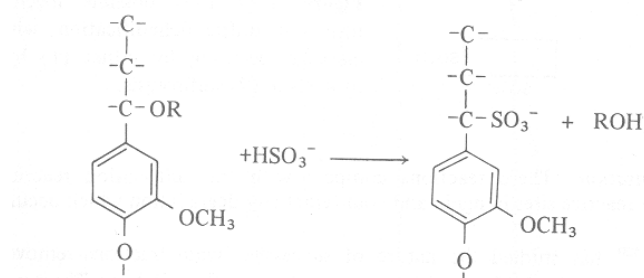


Figura 1.4 – Esquema representativo da sulfonação na posição  $\alpha$  [1,3].

O grupo R na estrutura pode ser o hidrogénio (álcool benzílico), hidrato de carbono, ou outra unidade da lenhina (éteres benzílicos). Vários estudos levam a considerar que a sulfonação ocorre na posição  $\alpha$ .

As reacções que ocorrem na dissolução da lenhina no processo ao sulfito podem ser sumarizadas em três categorias gerais [1,3]:

1. *Sulfonação*: A sulfonação ocorre preferencialmente e se não exclusivamente, na posição  $\alpha$  segundo um intermediário, o ião carbono (mecanismo S<sub>N</sub>1). Todas as estruturas do álcool benzilo, éter alquilo benzilo e éter arilo benzilo podem ser sulfonadas na posição  $\alpha$  sob condições do cozimento ao sulfito. Para elementos estruturais do tipo éter arilo benzilo cíclico (do tipo fenilcumarílico) a sulfonação no átomo de carbono terminal (i.e.  $\gamma$ ) da cadeia lateral não pode ser definitivamente excluída.
2. *Degradação*: As ligações que unem as unidades da lenhina são na sua maioria do tipo éter  $\beta$ -arilo e são bastantes estáveis nas condições do cozimento ao sulfito. Deste modo, muitas vezes não ocorre a separação completa das duas unidades de lenhinas adjacentes. Isto explica o facto do tratamento da lenhina com sulfito ácido não aumentar o seu conteúdo de grupos hidroxilo fenólicos.



3. *Condensação*: Estas reacções competem com a reacção de sulfonação pelos locais reactivos na lenhina e actuam contra qualquer degradação que ocorra. A condensação é inter molecular. Os elementos do tipo éter  $\beta$ -arilo e fenilcumarilo podem também submeter-se à condensação com outras estruturas fenólicas reactivas em meio ácido.

Das reacções da lenhina, a reacção de sulfonação é a que tem recebido mais atenção em termos de estudo. Isto deve-se à necessidade de melhoramento do cozimento ao Sulfito Ácido e à utilização do licor negro. Este é um produto formado a partir da deslenhificação das aparas e é constituído por vários componentes orgânicos, ou seja é uma combinação de resíduos de lenhina com água e químicos usados.

O cozimento ao Sulfito ácido é caracterizado por uma sulfonação extensiva dos átomos de carbono benzílico em unidades fenólicas e não fenólicas [5,6]. A primeira interacção diz respeito à protonação do éter benzílico do fragmento da lenhina L1 dando origem ao ião benzilo L2. A reacção prossegue via um intermediário comum, o ião L2, que sendo um electrófilo forte, é imediatamente captado pelo nucleófilo  $HSO_3^-$  (íões hidrogénio sulfito presentes no licor de cozimento), levando à formação do fragmento de lenhossulfonatos LS que é solúvel em água e é separado da celulose.

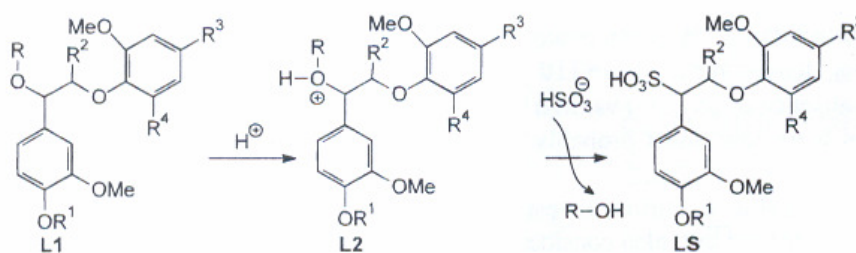


Figura 1.5 – Reacção de formação dos lenhossulfonatos.

O processo de digestão pode também levar á ocorrências de reacções de condensação em adição às reacções de sulfonação, onde um fragmento de lenhossulfonatos perde em primeiro um grupo  $HSO_3^-$ , dando origem a um carbocatião L3 que pode formar uma ligação dupla ou pode precipitar numa reacção de alquilação Friedel-Crafts em anéis aromáticos activados, levando à formação dos produtos L5 e L6.

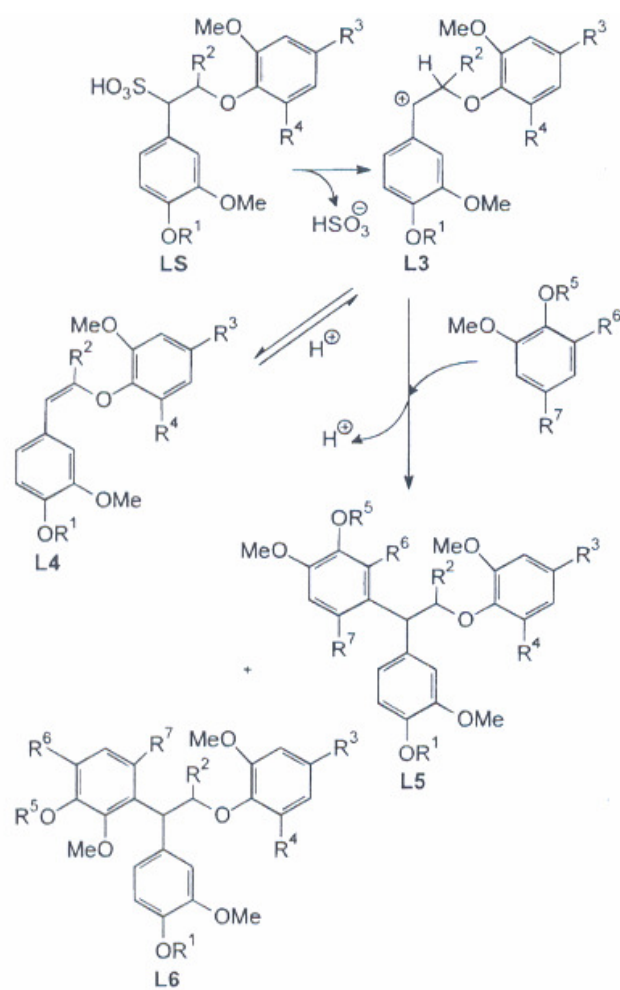


Figura 1.6 – Reacção de condensação.

A substituição do grupo carbonilo α e a sulfonação dos grupos aldeído dão origem ao ácido α-hidroxissulfónico.

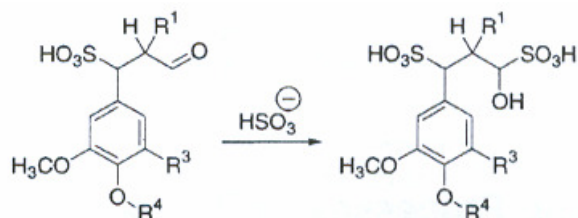


Figura 1.7 – Reacção de formação do ácido α-hidroxissulfónico.

É óbvio, que o material sem uma estrutura molecular bem definida como os lenhossulfonatos com pesos moleculares variados e com uma variedade de ligações alquilo-arilo e arilo-arilo, quando são submetidos a uma despolimerização hidrolítica e oxidativa, há formação de uma vasta gama de produtos. As condições usadas durante o processo de cozimento podem também influenciar o perfil de produtos obtidos durante o processo de oxidação.

### 1.3 - Lenhossulfonatos

Os lenhossulfonatos são polímeros aniônicos poli-electrolíticos solúveis em água, produtos resultantes do processo de produção de pasta de papel através do Processo ao Sulfito ou Processo Kraft.

Os lenhossulfonatos são os componentes em maior quantidade existentes no licor de cozimento (licor fino – LF). Quimicamente são lenhina sulfonada, ou seja, fragmentos de lenhina contendo um certo número de grupos sulfônicos introduzidos durante o processo de cozimento ao sulfito. Os benefícios práticos da sulfonação residem no facto dos fragmentos da lenhina serem solúveis em água conseguindo assim serem libertados das fibras da celulose. Os lenhossulfonatos para além de conterem polímeros de lenhina sulfonada contêm também açúcares ácidos, pequenas quantidades de extractáveis da madeira e componentes inorgânicos [7].

As unidades básicas deste polímero são as estruturas fragmentadas C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> unidas entre si através de ligações éter e carbono. As suas macromoléculas contêm grupos aniônicos de diferentes tipos: sulfato (contendo grupos formados por átomos de carbono da cadeia de propano), grupos fenólicos hidroxilos, grupos carboxilo e catiões Mg, Na e Ca como contra iões.

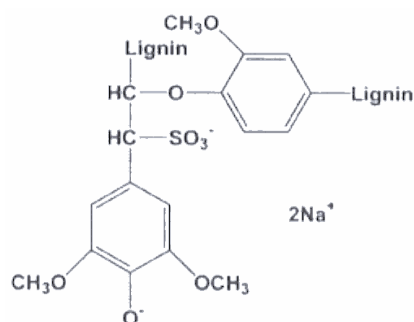


Figura 1.8 – Estrutura de uma parte do polímero de lenhossulfonatos [7].

As propriedades dos lenhossulfonatos são afectadas pelo tipo de meio onde são produzidas se a partir de folhosas, resinosas ou ervas. Os lenhossulfonatos obtidos a partir de resinosas e ervas têm geralmente baixo peso molecular relativamente aos lenhossulfonatos obtidos a partir de folhosas.

Os lenhossulfonatos comerciais são constituídos por lenhina verdadeira, hidratos de carbono e mistura de cinzas.

Os lenhossulfonatos podem também ser produzidos como sais de sódio, potássio, cálcio, magnésio, zinco ou amónio e podem ser convertidos noutros sais através de procedimentos de mudança de base. Estas mudanças de base por vezes afectam o desempenho dos lenhossulfonatos e as suas propriedades físicas. As duas bases mais comuns são os sais de sódio e de cálcio, que têm aprovações governamentais diferentes incluindo o uso na comida e em alimentos, como agentes de prevenção de incrustações, como aditivos para caldeiras de água e como agentes de aderência na alimentação para animais.

Foram efectuados estudos para avaliar os efeitos dos lenhossulfonatos no meio ambiente. Os resultados mostraram que são inofensivos para as plantas, animais ou vida aquática quando produzidos e aplicados correctamente.

Os lenhossulfonatos são derivados da madeira e desta forma contêm sinais de metais que estão naturalmente presentes nas árvores. Os níveis e tipos de metais variam dependendo dos tipos de árvores e dos solos onde crescem. As quantidades de metais tipicamente encontradas nos lenhossulfonatos estão bastante abaixo do actual limite EPA (ppm). A indústria tem standars para o nível de metais pesados nos lenhossulfonatos.

### **1.3.1 - Aplicações dos Lenhossulfonatos**

Os lenhossulfonatos são extremamente versáteis e são usados numa larga variedade de aplicações industriais [7].

Apesar de, serem associados ao controlo de poeiras e estabilização da superfície das estradas, os lenhossulfonatos são muito utilizados como dispersantes, estabilizadores de emulsão em placas de gesso, alimentação para animais e sistemas de micronutrientes. [7]

São também usados como desfloculantes e dispersantes na perfuração de poços artesianos ou petrolíferos) usados também em óleos lubrificantes para a perfuração de poços, onde previnem a flocculação pelos contaminantes encontrados nas perfurações. Têm também grande aplicação na indústria cimenteira e no curtimento de couro. São usados como aglutinante para centros de fundição e em briquetes (massa ou tijolos feitos de carvão em pó com um aglutinante), como dispersantes em pesticidas e sprays para a agricultura, como agente de flutuação em minério e também como emulsionantes estabilizadores [7]. Os lenhossulfonatos têm também outras aplicações para além das mencionadas como surfactantes técnicos com capacidade dispersante, estabilizadora e adesiva [8]. Mais recentemente, têm sido utilizados como substâncias auxiliares na produção e revestimento de papel.

Os lenhossulfonatos são em volume os componentes mais utilizados na área da construção [9]. São um plastificante comum que melhora o escorrimento e manuseamento do cimento. As duas razões principais para o seu uso são a plastificação do cimento rígido de modo a aumentar a sua capacidade de escorrer, fluir e manusear, e a redução de água resultando assim num cimento com bom manejo, mas com uma relação água/cimento baixa e correspondente força compressiva elevada. O cimento pronto a misturar representa de longe a maior aplicação dos lenhossulfonatos. O seu efeito plasticizante é usado para produzir cimento com uma fluidificação melhorada no local de trabalho. No cimento pré-moldado, os lenhossulfonatos são usados para obter cimento com uma força mais elevada. As dosagens típicas de lenhossulfonatos no cimento são de 0,1-0,3% por peso de cimento [9].

Os efeitos plastificantes e redutores de água dos lenhossulfonatos são limitados. Para efeitos mais fortes são usadas misturas de lenhossulfonatos com super plasticizantes sintéticos ou puros. O seu uso frequente deve-se principalmente ao facto de terem um baixo custo relativamente a outros compostos.

### 1.3.2 - Métodos de Isolamento dos Lenhossulfonatos

O isolamento puro dos lenhossulfonatos é bastante difícil devido à sua natureza hidrofílica. Todas as análises e manipulações estruturais têm de ser efectuadas em meio aquoso [7].

Os lenhossulfonatos comerciais contêm usualmente quantidades substanciais de substâncias tais como, açúcares, açúcares ácidos, açúcares sulfonados, álcoois, aldeídos, terpenos e sais de sulfito e sulfato. A diálise é um meio eficiente de isolamento dos lenhossulfonatos de elevado peso molecular do licor grosso. No entanto, se existirem polissacarídeos, o isolamento dos lenhossulfonatos pode ser melhorado através do uso da electroforése. A exclusão iónica dá uma separação parcial bem como um fraccionamento dos lenhossulfonatos. A precipitação de sais de lenhossulfonatos em álcool também dá uma separação parcial e fraccionada. Lenhossulfonatos de elevado peso molecular podem ser precipitados com aminas tais como 4,4-bis(p-dimetilaminodifenil)metano ou “bis” reagente. A extracção de ácidos lenhinosulfónicos com uma amina de cadeia alifática longa em álcool amido origina lenhossulfonatos puros. Os sais dicitclohexilamina dos ácidos lenhinosulfónicos podem ser fraccionados em acetato etilometanol. Os açúcares são separados dos lenhossulfonatos através da passagem do licor de cozimento através de uma coluna de dietilaminoetil celulose, mas os açúcares ácidos podem ser não ser separados completamente. A separação dos lenhossulfonatos e o fraccionamento de tamanho molecular podem ser obtido por exclusão iónica e filtração em gel. Os lenhossulfonatos na filtração em gel por polímero de ligação cruzada (Sephadex) são sensíveis à concentração electrolítica [7].

Cerca de 80% dos lenhossulfonatos podem ser precipitados a partir dos licores de cozimento com sais de amónio quaternário de longa cadeia substituídos. Os lenhossulfonatos de amónio quaternário precipitados são solúveis em metanol e podem ser fraccionados/destilados através duma cuidadosa adição gradual de água. Este método é bastante bom quando se pretende isolar uma quantidade considerável de lenhossulfonatos puros e também como passo preliminar para investigações de lenhossulfonatos de baixo peso molecular no qual permanecem dissolvidos. Os lenhossulfonatos, especialmente  $\alpha$ -lenhossulfonatos são adsorvidos em certa medida através de proteínas variadas. Desta forma, eles são adsorvidos pelo pó não visível e funcionam como agentes taninos. Outros dois processos de separação dos lenhossulfonatos do licor de cozimento são o uso de

pedaços de couro maleável e a purificação através da adsorção dos lenhossulfonatos em quitina [7].

Estudos recentes concentraram-se sobre o isolamento e caracterização dos lenhossulfonatos do licor negro obtido a partir do processo de cozimento ao Bissulfito. Um número largo de monómeros e dímeros derivados de lenhossulfonatos foram isolados e identificados usando cromatografia HPLC [10].

### **1.3.3 - Produção de Químicos de Valor Acrescentado a partir dos Lenhossulfonatos**

Por ano, são vendidos aproximadamente um milhão de toneladas de lenhossulfonatos, fazendo destes, de longe os produtos da lenhina mais comercializados. Uma percentagem larga destes produtos tem sido modificada através de vários procedimentos de purificação e/ou reacções químicas [11].

Durante as últimas décadas, os lenhossulfonatos, têm mostrado serem um material de grande valor para a produção de químicos de valor acrescentado.

A despolimerização hidrolítica e oxidativa são os passos cruciais no processo de fabricação de químicos de valor acrescentado a partir dos lenhossulfonatos [12]. Este processo também referido como oxidação da lenhina produz compostos chamados de químicos de valor acrescentado de primeira geração. Através da transformação de um ou alguns grupos funcionais nos químicos de valor acrescentado de primeira geração obtêm-se químicos de valor acrescentado de segunda geração. Os químicos de valor acrescentado de terceira geração são obtidos quando ocorrem transformações moleculares mais extensivas ou alterações no sistema molecular. Estes três tipos de químicos de valor acrescentado podem todos ser utilizados na produção de um químico farmacêutico que é um ingrediente activo de um produto farmacêutico [13].

Para a produção de químicos de valor acrescentado de primeira geração, alguns processos de hidrólise e oxidação dando origem a entidades moleculares bem definidas de baixo peso molecular podem ser implementados para a despolimerização dos lenhossulfonatos. Tais métodos são as hidrólises e oxidações básicas, a oxidação alcalina do nitrobenzeno e a oxidação ao ar com sais de metal catalizado em meio alcalino [7,12].

São vários os produtos determinados depois das várias oxidações experimentais.

A vanilina, o ácido vanílico e acetovanilona são os três principais produtos encontrados [14,15]. Relativamente aos químicos de valor acrescentado de segunda geração, a vanilina é o químico de valor acrescentado de primeira geração mais importante usado como substrato na síntese de químicos de valor acrescentado de segunda geração. Em suma, a degradação complexa dos lenhossulfonatos (LS), permite uma larga variedade de componentes que podem ser potenciais blocos de construção de entidades moleculares complexas. Devido à pequena quantidade destas substâncias, apenas poucos dos químicos de valor acrescentado de primeira geração foram isolados para posteriores aplicações sintéticas [9,13]. Embora apenas poucos dos químicos de valor acrescentado de primeira geração resultantes da oxidação de lenhossulfonatos foram isolados, uma enorme variedade de produtos para químicos farmacêuticos são baseados neles [11].

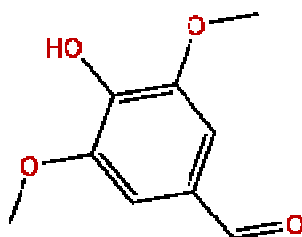
Uma das aplicações mais recentes inclui produção de vários polímeros a partir dos produtos de degradação de lenhossulfonatos por oxidação em meio alcalino [16]. Os derivados de lenhossulfonatos têm também aplicação em colas e adesivos [7,17].

Os licores de cozimento ao sulfito ácido contêm percentagem relativamente alta de açúcares (3-7%). Estes podem ser reaproveitados para produção de etanol [7,18]. Neste momento grande parte das fábricas à base de cálcio tem um estágio de fermentação de licores de cozimento.

## 1.4 – Produtos de Oxidação de Lenhossulfonatos

### 1.4.1 Aldeído Siríngico

O aldeído siríngico ou 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído é um composto orgânico com a fórmula química  $C_9H_{10}O_4$ . É um pó ou cristais brancos cristalinos, incolor, solúvel em etanol e pouco solúvel em água. O seu ponto de fusão situa-se entre os 110-113°C.





A quantidade de aldeído siringico na oxidação de lenhossulfonatos depende da proveniência da madeira. As estruturas que constituem as resinosas e as folhosas é diferente, assim os lenhossulfonatos obtidos a partir da lenhina proveniente das resinosas são constituídos por unidades guaiacilo e os lenhossulfonatos obtidos a partir da lenhina proveniente da madeira das folhosas são constituídos sua maioria por unidades siringilo e em menor quantidade de guaiacilo.

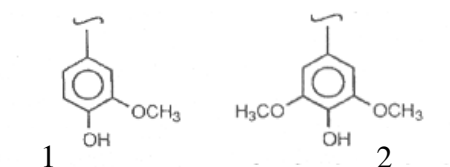
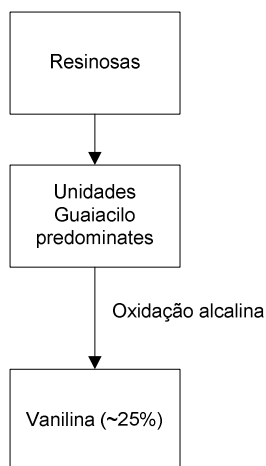
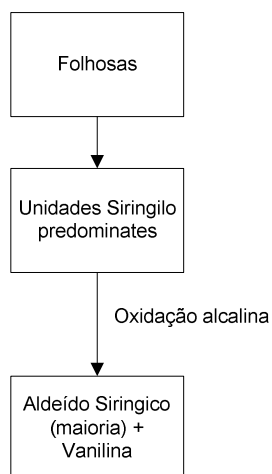


Figura 1.9: Parte da estrutura molecular das Resinosas (1) e das Folhosas (2).

O produto resultante da oxidação alcalina dos lenhossulfonatos obtidos a partir das resinosas é unicamente a vanilina.

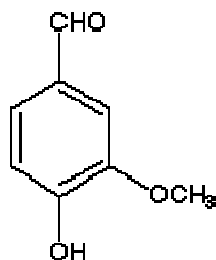


Por sua vez, os produtos resultante da oxidação dos lenhossulfonatos obtidos das folhosas é maioritariamente aldeído siringico e uma pequena proporção de vanilina [12].



### 1.4.2 Vanilina

A vanilina ou 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído é um composto orgânico com a fórmula molecular  $C_8H_8O_3$ . É um pó branco ou cristais finos, solúvel em etanol e parcialmente solúvel em água. O seu ponto de fusão situa-se entre 81-83°C.



A vanilina é constituinte principal da vanilina aromatizante natural, usada na comida há séculos [19]. É um aromatizante importante na indústria de comida. Pode ser extraído a partir de vagem de vanilina esraçalhada, no entanto é bastante dispendioso comparado com outros processos sintéticos [19]. Dentro destes processos destacam-se: a oxidação de resinosas com  $CrO_3$ , acidificação, extracção e oxidação de eugenol ou transformação de guaiacol através do processo modificado de Riedel. A indústria de pasta é a fonte mais importante de lenhina semi-pura, mas a sua qualidade depende do tipo de planta ou madeira. A lenhina das resinosas é a mais apropriada para a produção de vanilina devido às unidades guaiacilo-propano, que são os precursores da vanilina.

A lenhina tem sido bastante estudada como um importante material para a produção de químicos. A ruptura deste biopolímero através hidrólises, pirólises e oxidações conduz a componentes fenólicos de baixo peso molecular de grande interesse.

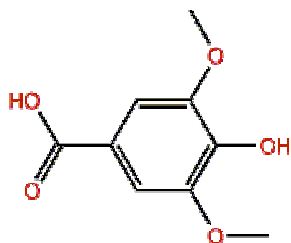
Estes são produzidos em baixas quantidades. No entanto, podem ser produzidas quantidades mais elevadas de vanilina e aldeído siríngico, através da oxidação da lenhina em meio alcalino [19].

Além de ser usada como aromatizante e ingrediente de fragrância, a vanilina pode ser usada como reagente ou substrato na síntese de vários químicos de valor acrescentado de segunda geração. Além disso, a vanilina pode ser utilizada em processos sintéticos levando à produção de químicos farmacêuticos, tal como indicado anteriormente.

É também usada na indústria vinícola, onde é adicionada com outros produtos comerciais tais como os taninos e caramelo, entre outros, a vinhos e a aguardentes com a intenção de encurtar o tempo de envelhecimento em madeira ou mesmo à sua imitação, principalmente por razões de ordem económica.

### 1.4.3 Ácido Siríngico

O ácido siríngico ou ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico é um composto orgânico de fórmula molecular  $C_9H_{10}O_4$ . O seu ponto de fusão situa-se entre 205-209°C.

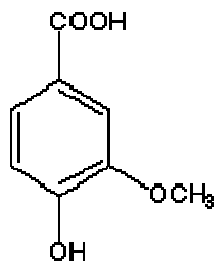


É um pó amarelado e instável na presença de bases fortes e com agentes oxidantes fortes. Pode ser irritante para os olhos, pele e sistema respiratório. Tem um ponto de fusão que varia entre os 205-209°C.

É bastante usado como ingrediente em vinhos vermelhos. Uma particularidade do ácido siríngico é o seu uso em estudos sobre a Grécia antiga como indicador de vinhos, para se conhecer o tipo de uva (branca ou preta) utilizada na preparação dos vinhos, naquela altura. Pode ser também utilizado como matéria-prima para diferentes sínteses orgânicas [16].

#### 1.4.4 Ácido Vanílico

O ácido vanílico ou ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico é um composto molecular de fórmula  $C_8H_8O_4$ . É a forma oxidada da vanilina. O seu ponto de fusão varia entre os 208-210°C.



É um pó ou cristais brancos que vão desde a cor amarela à branca, estável em condições normais, insolúvel em água e solúvel em etanol. É inflamável e instável com agentes oxidantes fortes. É utilizado no condimento de comida. Pode ser também utilizado como matéria-prima para diferentes sínteses orgânicas [16].

### 1.5 - Técnicas Analíticas de Análise

As técnicas analíticas utilizadas na quantificação dos compostos fenólicos obtidos mais comuns são, a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Estas técnicas apresentam problemas de sensibilidade e requerem procedimentos experimentais demorados, como é o caso da derivatização necessária para a análise por GC. Deste modo, a electroforese capilar de zona (CZE) tem vindo a tornar-se um método analítico cada vez mais utilizado na determinação deste tipo de compostos [14,20]. A vantagem principal desta técnica é o seu elevado poder resolvente, possibilitando uma separação rápida e bem resolvida de compostos semelhantes, sendo apenas necessário ajustar os principais parâmetros que afectam o comportamento electroforético, como é o caso da concentração iónica do electrólito, do pH, do potencial aplicado e da temperatura [20,21]. Outra vantagem é a necessidade de uma pequena quantidade de amostra para que a análise seja efectuada (volume de alguns microlitros).

### 1.5.1 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (GC/MS)

A cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS) é uma combinação sinérgica de duas técnicas analíticas poderosas. A cromatografia gasosa separa os componentes duma mistura na hora e o espectrómetro de massa fornece informação que ajuda na identificação estrutural de cada componente [22].

A cromatografia gasosa (GC) fornece uma separação dos componentes duma mistura em função do tempo. O princípio básico de operação de uma cromatografia gasosa envolve a volatilização da amostra no injector, a separação dos componentes da mistura numa coluna especialmente preparada e a detecção de cada componentes através de um detector. Uma importante faceta é o uso de gás de transporte, como o hidrogénio ou hélio, para transferir a amostra do injector, através da coluna, para dentro do detector. A coluna ou coluna de empacotamento contém um revestimento de uma fase estacionária. A separação dos componentes é determinada pela distribuição de cada componente entre a fase móvel e a fase estacionária. Um componente que gaste pouco tempo na fase estacionária vai eluir rapidamente. Apenas estes materiais que conseguem ser vaporizados sem decomposição são adequados para análise em GC [22].

Nesta técnica a amostra é injectada no injector da amostra e arrastada pela fase móvel (gás arrastador) através da coluna que contém a fase estacionária (coluna CG aquecida), onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas na fase móvel e passam por um detector que gera um sinal eléctrico proporcional à quantidade de material separado [22].

A fase móvel transporta a amostra através da coluna, e é normalmente hélio (gás de arraste), mas o hidrogénio e o azoto também são usados muitas vezes em certas aplicações. Deve ser um gás inerte, de modo a não reagir com a amostra e com a fase estacionária, e não pode ser adsorvido pela fase estacionária. Este gás é puro, ou seja, isento de impurezas que possam contaminar a amostra, ou gerar ruído no sinal e é compatível com o detector [22].

A injeção da amostra deve ser instantânea de modo a evitar a diminuição da eficiência da coluna. Assim uma vaporização simultânea para todos os componentes da amostra evita a decomposição da mesma. Durante a injeção da amostra a ponta da agulha da microseringa é introduzida no início da coluna. A amostra injectada é vaporizada

instantaneamente no início da coluna. De seguida dá-se o “Plug” de vapor de amostra forçado pelo gás de arraste a fluir pela coluna [22].

A fase estacionária é um líquido, normalmente a parafina (apolar), podendo também ser também poliglicóis (polares), poliésteres (polares) e silicones (cobrem ampla faixa de polaridades). Esta fase deve ter características próximas das dos solutos a serem separados, deve ser também tal como a fase móvel inerte relativamente à amostra. Deve ser um bom solvente diferencial dos componentes da amostra e com uma volatilidade baixa, deve também ter estabilidade térmica e ser pouco viscosa [22].

Esta fase é depositada sobre a superfície das colunas capilares. Estas colunas são vantajosas pois como são compridas têm uma maior eficiência, permitindo uma maior separação e também a separação de misturas complexas, a análise é feita de forma mais rápida. Quando a amostra atinge a fase estacionária, parte dela é absorvida, estabelecendo-se um equilíbrio entre esta parte e uma outra que permanece na fase gasosa, que por sua vez continua no gás de arraste até estabelecer o equilíbrio. Quando o gás de arraste atinge a fase estacionária, leva a amostra a entrar novamente neste para restabelecer o equilíbrio.

O detector é um dispositivo que indica e quantifica os componentes separados pela coluna. Existem uma grande variedade de detectores disponíveis para GC. O detector examina continuamente o material, gerando um sinal na passagem de substâncias. Tem uma resposta rápida e linear, é altamente sensível, tem uma boa estabilidade durante grandes intervalos de tempo e responde a uma grande variedade de compostos [22].

A informação obtida é dada num cromatograma, que é um registo da concentração ou da massa dos componentes da amostra em função do tempo ou do volume de fase móvel. A informação obtida, inclui, uma indicação da complexidade da amostra com base no número de picos, uma informação qualitativa com base na posição ou na determinação da posição dos picos, uma informação quantitativa com base no valor do integral da variação da concentração do componente em função do tempo (área do pico ou intensidade da mancha) e ainda uma indicação do estado de conservação do sistema cromatográfico.

A cromatografia pode ser associada a outras técnicas analíticas, assumindo especial relevo a espectrometria de massa (MS), com vantagens acrescidas em termos de identificação e sensibilidade. A cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC/MS) tem sido considerada uma técnica analítica adequada para a análise de misturas complexas. Tem, no entanto, a grande limitação de ser aplicável apenas a moléculas relativamente voláteis e termicamente estáveis [22].

A interface em GC/MS é um dispositivo para transportar o efluente do cromatógrafo de gás para o espectrómetro de massa. Deve ser feito de tal forma que o analito não condense na interface nem se decomponha antes de entrar no espectrómetro de massa de fonte iónica.

Para colunas capilares, a prática normal é a parte final da coluna ser inserida na fonte iónica. Isto é possível porque quando sujeito a condições normais de operação o sistema de bombeamento do espectrómetro de massa consegue aguentar todo o efluente da coluna. Assim é necessário apenas aquecer o capilar entre o GC e a fonte iónica do MS, tratando de eliminar pontos frios onde o analito pode condensar. A interface deve ser aquecida acima do ponto de ebulição do componente com maior ponto de ebulição da amostra [22].

No caso de colunas empacotadas, a interface é mais complicada que para as colunas capilares porque o efluente destas colunas tem de ser reduzido antes de entrar na fonte iónica. Separar o efluente não é satisfatório devido à perda de sensibilidade. Em vez disso, são usados dispositivos de enriquecimento. O mais comum é o separador de fluxo. Este contém dois tubos capilares que são alinhados com um espaço muito pequeno (1mm) entre eles. É criado um vácuo entre os tubos através de uma bomba giratória. O efluente do GC passa através dum capilar para a região de vácuo. As moléculas que continuam na mesma direcção vão entrar no segundo tubo capilar e são conduzidas para a fonte iónica.

Com colunas capilares, é crucial haver uma superfície inactiva e manter uma temperatura uniforme acima do comprimento da interface. Isto usualmente é realizado usando apenas vidro na interface [22].

A espectrometria de massa (MS) é uma técnica analítica poderosa que é usada para identificar compostos desconhecidos, quantificar materiais conhecidos e elucidar as propriedades químicas e estruturais das moléculas. A essência da técnica envolve a geração de iões que são depois detectados.

O espectrómetro de massa é um instrumento que mede a razão massa/carga ( $m/z$ ) fase gasosa de iões e fornece uma medição da abundância de cada espécie aniónica. Em GC/MS, a carga é quase sempre 1, assim a escala calibrada é em Dalton ou unidades de massa atómica. Todos os espectrómetros de massa funcionam através da separação iões da fase gasosa num ambiente de baixa pressão através da interacção de campos magnéticos ou eléctricos nas partículas carregadas. Os espectrómetros de massa mais comuns conectados

por meio de interface a cromatografos de gás são os quadrupolos e instrumentos de sector magnético [22].

O espectro de massa é uma representação gráfica dos iões observados pelo espectrómetro de massa durante uma escala de valores  $m/z$ . Os outputs são sob a forma de gráfico  $x,y$ , onde o eixo do  $x$  é a massa carregada e o eixo  $y$  é a escala de intensidade. Se um ião é observado a um valor  $m/z$ , é desenhada uma linha representativa da resposta do detector a essa espécie iónica. O espectro de massa contém picos que representam fragmentos iónicos, bem como o ião molecular. A interpretação deste espectro identifica, confirma ou determina a quantidade de um componente específico. Tanto a intensidade como a relação  $m/z$  são importantes para a interpretação do espectro. Os picos extra que aparecem no espectro são causados por impurezas ou picos de fundo.

Devido ao vácuo no espectrómetro de massa e nitidez da fonte iónica, a linha de transferência, coluna GC, entre outros não são perfeitos, um espectro de massa vai ter tipicamente vários picos que são devidos ao fundo. Todos os espectros de GC/MS vão ter picos associados com o ar, água, e o gás de transporte. Outros iões observados estão associados com o sangramento da coluna e contaminação da mesma [22].

### **1.5.2 Electroforese Capilar de Zona**

A electroforese capilar é um método de separação que se baseia nas diferenças entre as taxas de migração de espécies carregadas, presentes numa solução tampão, quando submetidas a um campo eléctrico. É uma família de técnicas que utiliza tubos capilares (10 a 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno) de modo a obter uma alta eficiência de separação, tanto no caso de macromoléculas como de moléculas pequenas [23]. Na electroforese capilar de zona o mecanismo de separação baseia-se nas diferenças da razão carga-massa.

A electroforese capilar é constituída por: um capilar de sílica fundida com uma janela óptica, uma fonte de energia de alta voltagem controlável, dois eléctrodos, dois reservatórios para os tampões e um detector. As extremidades do capilar são colocadas nos reservatórios do tampão e a janela óptica é alinhada com o detector (UV). Depois de encher o capilar com a solução tampão, substitui-se um dos reservatórios do tampão pelo da amostra a injectar no capilar. Esta injeção da amostra pode ser feita de duas formas:



por injeção hidrodinâmica, onde a amostra é injectada usando a aplicação de uma pressão, ou por injeção electrocinética, onde a amostra é introduzida no capilar quando se aplica uma voltagem, devido à mobilidade electroforética. A quantidade de amostra injectada é controlada variando a pressão/voltagem ou o tempo de injeção. Na extremidade do capilar, oposta à da injeção, é colocado um detector, normalmente UV-VIS ou de fluorescência. A resposta do detector em função do tempo de migração dá origem ao electroferograma. Se forem utilizados capilares de sílica sem revestimento, como na maioria dos casos, verificam-se dois acontecimentos electrocinéticos: a electroforese dos iões (movimento dos iões quando se aplica um potencial) e a electroosmose (movimento de um liquido relativamente a uma superfície fixa carregada, devido à aplicação de um campo eléctrico) [24]. A electroosmose é um fenómeno inerente a um sistema de duas fases, uma estacionária sólida e uma móvel líquida, existindo entre elas uma dupla camada eléctrica, e onde, sob potencial eléctrico aplicado, uma se move em relação à outra. A formação desta dupla camada, entre a superfície sólida e a solução, é de importância fundamental [25].

Aplicando uma voltagem ao capilar, os catiões na porção difusa da dupla camada migram na direcção do cátodo, transportando água. O resultado é um fluxo efectivo de solução tampão em direcção do eléctrodo negativo, fluxo electrosmótico (EOF). Com a existência deste fluxo, o ião positivo é o primeiro a passar no detector. Na ausência do EOF não chegaria tão rapidamente. Por sua vez, a partícula neutra, na ausência de EOF não iria efectuar qualquer movimento, no entanto, na existência deste fluxo, mover-se-á à mesma velocidade que os iões do EOF, pois é arrastada com ele.

Visto que o modo de separação deste tipo de electroforese se baseia na razão carga-massa, as partículas neutras de diferentes espécies não são separadas atingindo o detector ao mesmo tempo, formando apenas uma banda. Relativamente aos iões negativos, estes na ausência de EOF não passariam pelo detector, mas na sua presença podem ocorrer duas situações: se a velocidade do EOF for suficientemente elevada, as partículas atingem o detector depois das outras partículas (tempo de migração superior), por outro lado, se as forças electrostáticas, que atraem as partículas negativas para o pólo contrário ao do detector forem superiores ao EOF, estas não atingem o pólo negativo e não são detectadas.

O EOF é definido por:

$$v_{eof} = \frac{\epsilon\zeta}{4\pi\eta} E \quad (1)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica (depende do solvente em questão),  $\zeta$  é o potencial zeta (potencial da dupla camada difusa),  $\eta$  a viscosidade e  $E$  o campo eléctrico aplicado [25].

Através da equação pode-se verificar que a velocidade do fluxo electrosmótico depende do potencial zeta, que por sua vez, depende de outros parâmetros, tais como a força iónica e o pH. Deste modo, se aumentarmos a força iónica (concentração do electrólito), o potencial zeta vai diminuir e conseqüentemente a velocidade do EOF.

O pH também influencia o potencial zeta, uma vez que o aumento do pH aumenta também as cargas ionizadas na superfície do capilar, originando o aumento do potencial zeta. A partir de um dado valor de pH, os grupos silanol que revestem o capilar já se encontram todos ionizados, não havendo aumento da velocidade do EOF, devido ao aumento do pH [24].

A viscosidade também influencia a velocidade do EOF. Uma diminuição da viscosidade através do aumento da temperatura, faz aumentar o EOF. Deste modo, deve-se controlar a temperatura durante toda a análise. No entanto durante a própria análise existe geração de calor (Efeito de Joule), que provoca a alteração da velocidade do EOF, e conseqüentemente, variações nos tempos de migração dos analitos em estudo. Este efeito de Joule deve ser reduzido através da diminuição da intensidade da corrente eléctrica ou do aumento do comprimento do capilar ou ainda através da diminuição do diâmetro do mesmo. No entanto, diminuindo a intensidade da corrente e aumentando o comprimento do capilar, aumentasse os tempos de diálise. Diminuindo o diâmetro do capilar, obtém-se uma janela óptica de detecção menor, perdendo-se sensibilidade. Deste modo, é necessário escolher condições adequadas ao estudo em questão [24].

## Capítulo 2 – Descrição dos Materiais e Métodos

### 2.1 - Material

Este trabalho foi realizado usando lenhossulfonatos purificados por diálise a partir do licor grosso [26]. As oxidações foram feitas num reactor PARR modelo 4842 com 250 ml de volume total, equipado com um sistema automático de controlo de temperatura, pressão e agitação mecânica. Utilizou-se ainda uma manta de aquecimento para efectuar o aquecimento do reactor. A velocidade de agitação foi mantida constante a 200rot/min. Em todas as experiências, foram adicionadas 500mg de lenhossulfonatos e diferentes quantidades de NaOH em 100ml de água destilada. Todos os reagentes foram introduzidos no reactor à temperatura ambiente, com um volume final de trabalho de aproximadamente 100 ml. O reactor foi pressurizado com oxigénio.

O pH das soluções era controlado através de um medidor de pH. A pressão era controlada através de um manómetro incorporado no reactor. A saída de solução era através de uma torneira incorporada no próprio reactor.

### 2.2 - Métodos

#### 2.2.1 Escolha das condições necessárias para o estudo cinético

Realizaram-se várias oxidações em meio alcalino a 160°C, usando NaOH, com o objectivo de pesquisar as condições necessárias ao estudo cinético da formação do aldeído siríngico entre outros produtos.

Tabela 2.1 – Condições processuais das reacções

Reacção	Massa LS (mg)	Massa NaOH (g)	Volume água (ml)	T (°C)	t (min)	PO <sub>2</sub> (bar)	pH inicial	pH final
R1	507,7	0,4913	100	160	60	6	12,22	10,04
R2	502,3	2,0092	100	160	60	6	12,61	11,90
R3	502,9	3,0590	100	160	30	6	13,10	12,85

Realizou-se inicialmente uma primeira reacção a 6 bar, em meio alcalino com 0,5g de NaOH em 100ml de água e adicionaram-se 500mg de lenhossulfonatos puros, durante 60 minutos a uma temperatura de 160°C (Tabela 2.1). O pH inicial da solução era de 12,22. No final da reacção, arrefeceu-se o reactor e mediu-se o pH final da solução que foi de 10,04. Como o pH desceu consideravelmente, e a alcalinidade para o estudo cinético deve-se manter-se quase constante, constatou-se que a quantidade de base utilizada era insuficiente. A queda de pH inferior a 11 pode prejudicar a oxidação de lenhossulfonatos devido à ionização insuficiente de grupos fenólicos.

Deste modo, realizou-se uma outra reacção com as mesmas condições da anterior mas com uma quantidade de base (NaOH) superior, 2g/100ml (0,5mol/dm<sup>3</sup>). Nesta reacção o pH desceu bastante menos, mas ainda assim acentuado (Tabela 2.1). Quando se adicionaram 3g de NaOH o pH praticamente não se alterou. O que demonstra que nestas condições temos excesso suficiente de base para neutralizar os produtos ácidos da reacção.

Para analisar os produtos reaccionais nas condições da última experiência (R3, Tabela 2.1) o liquido reaccional (50ml) foi arrefecido até à temperatura ambiente. De seguida, acidificou-se o pH da solução até pH=2 através da adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De seguida isolaram-se os compostos lenhinosulfonados, através de uma extracção líquido – líquido com clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) que é bastante apolar, de modo, a que os compostos lenhinosulfonados ficassem na fase orgânica do clorofórmio. A fase aquosa foi lavada 3 vezes com clorofórmio na proporção de 1:1. De seguida desidratou-se a fase orgânica, fazendo-a passar por um funil contendo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Por fim evaporou-se a fase orgânica num evaporador rotativo. O conteúdo foi dissolvido em 1ml de piridina em tubo do tipo Soverel e foi adicionado 200µl de padrão interno (solução de tetracosano em piridina, 2,72 mg/ml). Seguidamente, fez-se a derivatização dos produtos reaccionais com agentes de sililação (500µm de BCTFA e 100 µm de TMCl). O conteúdo do tubo foi aquecido durante 30 min a 80°C em banho de óleo. A amostra foi analisada por GC/MS num cromatógrafo Trace Gás Chromatograph 2000 Series equipado com um espectrómetro de massa Finnigan Trace MS, usando hélio como gás de arraste (35 cm/s). As condições de análises foram as seguintes: temperatura do injector – 230°, temperatura inicial da coluna – 120°C, gradiente de temperatura – 5°C e temperatura do detector – 270°C.

## 2.3 - Estudo Cinético

### 2.3.1 Reacções de oxidação a várias temperaturas

Para o estudo cinético realizaram-se três reacções de oxidação, utilizando as condições experimentais referidas em R3 (Tabela 2.1) em diferentes períodos de tempo. Foi escolhida uma gama de temperatura entre 130 e 150°C (Tabela 2.2), verificando-se que para temperaturas maiores que 150°C a velocidade de reacção é muito elevada e as medições cinéticas são difíceis em curtos períodos de tempo.

Tabela 2.2 – Condições processuais das reacções

<b>Reacção</b>	<b>Massa LS (mg)</b>	<b>Massa NaOH (g)</b>	<b>Volume água (ml)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>PO<sub>2</sub> (bar)</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
<b>OXLS130</b>	503,3	3,0696	100	130	120	6	13,25	12,82
<b>OXLS140</b>	501,1	3,0490	100	140	120	6	13,20	12,80
<b>OXLS150</b>	508,3	3,0461	100	150	120	6	13,10	12,89

### 2.3.2 Reacções de oxidação a 140°C, variando a pressão

Realizaram-se três oxidações, com pressões de oxigénio diferentes: 1, 4 e 10 bar (Tabela 2.3). Cada reacção foi de apenas 20 minutos, a uma temperatura de 140°C, utilizando as 500mg de Lenhossulfonatos e as 3gramas de base por 100ml de água destilada.

Tabela 2.3 – Condições processuais das reacções

<b>Reacção</b>	<b>Massa LS (mg)</b>	<b>Massa NaOH (g)</b>	<b>Volume água (ml)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>PO<sub>2</sub> (bar)</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
<b>OXLS, 1bar</b>	500,0	3,0310	100	140	20	1	13,15	12,82
<b>OXLS, 4bar</b>	502,8	3,0291	100	140	20	4	13,22	12,94
<b>OXLS, 10 bar</b>	499,0	3,0001	100	140	20	10	13,32	12,99

### 2.3.3 Reacções de oxidação a 140°C, variando a quantidade de base

Seguidamente realizaram-se outras três oxidações, mas desta vez variando a quantidade de base utilizada. Na primeira reacção a base usada foi de 1g/100ml, na segunda 2g/100ml e na terceira reacção foi de 4g/100ml (Tabela 2.4). A duração de cada reacção foi de 20 minutos, a uma temperatura de 140°C, utilizando as 500mg de Lenhossulfonatos e a 6 bar de pressão de oxigénio.

Tabela 2.4 – Condições processuais das reacções

<b>Reacção</b>	<b>Massa LS (mg)</b>	<b>Massa NaOH (g)</b>	<b>Volume água (ml)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>PO<sub>2</sub> (bar)</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
<b>OXLS, 1g</b>	501,5	1,0000	100	140	20	6	12,43	12,31
<b>OXLS, 2g</b>	501,6	1,9967	100	140	20	6	12,63	12,44
<b>OXLS, 4g</b>	501,0	4,0280	100	140	20	6	13,56	13,33

### 2.3.4 Análise de produtos por electroforese capilar

Uma solução de produtos de oxidação de lenhossulfonatos foi analisada directamente pela electroforese capilar de zona. As condições de análises foram as seguintes: um sistema de electroforese capilar de zona Beckman P/ACE MDQ equipado com detector de matriz de díodos ( $\lambda=214\text{nm}$ ); electrólito  $4,7 \times 10^{-2}\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2,2 \times 10^{-2}\text{M KH}_2\text{PO}_4 + 8,5\text{ ml}$  de acetonitrilo; capilar de quartzo de  $75\mu\text{m}$  de diâmetro interno e cerca de  $50\text{cm}$  de comprimento (40 até ao detector); pressão de injeção de  $0,3\text{ psi}$  durante  $3\text{ segundos}$ ; temperatura do capilar de  $25^\circ\text{C}$  e voltagem de  $25\text{kv}$  no sentido directo. A análise da amostra foi feita com padrão interno, etilvanilina  $2 \times 10^{-4}\text{M}$ .

## Capítulo 3 – Resultados e Discussão

### 3.1 - Caracterização da Amostra de Lenhossulfonatos

A Tabela 3.1 apresenta os resultados das análises químicas realizadas aos licores fino (LF) e grosso (LG). A percentagem de lenhossulfonatos e matéria seca no licor grosso é cerca de 5 vezes superior relativamente a do licor fino.

Tabela 3.1 – Composição química (licor grosso - LG e licor fino -LF) [26]

	<b>LF</b>	<b>LG</b>
<b>pH</b>	2.9	3.7
<b>d, g/cm<sup>3</sup></b>	1.18	1.48
<b>Sólidos, %</b>	12.8	56.8
<b>Cinzas, %</b>	2.8	13.8
<b>Furfural</b>	<0.1	0.1
<b>Metanol</b>	<0.1	-
<b>Ácido acético</b>	0.8	-
<b>Extractaveis, %</b>	0.07	0.2
<b>LS, %</b>	5.9	32.9
<b>Açúcares, %</b>		
<b>Ramnose</b>	0.1	0.2
<b>Arabinose</b>	0.1	0.3
<b>Xilose</b>	2.1	5.5
<b>Manose</b>	0.1	0.3
<b>Galactose</b>	0.2	0.7
<b>Glucose</b>	0.6	2.1

Devido à complexidade da composição dos lenhossulfonatos, o estudo cinético da sua oxidação com oxigénio é quase impossível, decidiu-se purificar os lenhossulfonatos utilizando o método de diálise. De modo a fraccionar os lenhossulfonatos dos outros componentes do licor de cozimento procedeu-se a um método de diálise durante 4 horas à temperatura ambiente. Depois de purificados os lenhossulfonatos foram submetidos a uma



série de análises com o objectivo de fornecer informações acerca da sua composição [26]. Estes resultados estão sumariados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Resultados de análise químicas aos lenhossulfonatos

<b>Índices</b>	<b>Valor</b>
<b>Cinzas, %</b>	2.2
<b>Carbohidratos, %</b>	7.3
<b>Ramnose</b>	0.2
<b>Arabinose</b>	0.4
<b>Xilose</b>	5.0
<b>Manose</b>	0.3
<b>Galactose</b>	0.8
<b>Glucose</b>	0.6
<b>C, %</b>	39.1
<b>H, %</b>	5.6
<b>S, %</b>	8.2
<b>SO<sub>3</sub>H, %</b>	27.5
<b>Fenólicos OH, %</b>	1.6
<b>OCH<sub>3</sub>, %</b>	15.0
<b>Razão de unidades</b>	81:19
<b>Siringilo:Guaiacilo</b>	

## **3.2 – Estudo sobre produtos de oxidação**

### **3.2.1. Identificação dos compostos**

Da análise por GC/MS dos produtos resultantes da oxidação dos lenhossulfonatos durante 30 minutos a uma temperatura de 160°C, obteve-se o cromatograma da Figura 4.1.

Da análise detalhada deste cromatograma, identificaram-se para além dos produtos mais comuns como o aldeído siringico, a vanilina, o ácido vanílico e o ácido siringico outros três produtos.

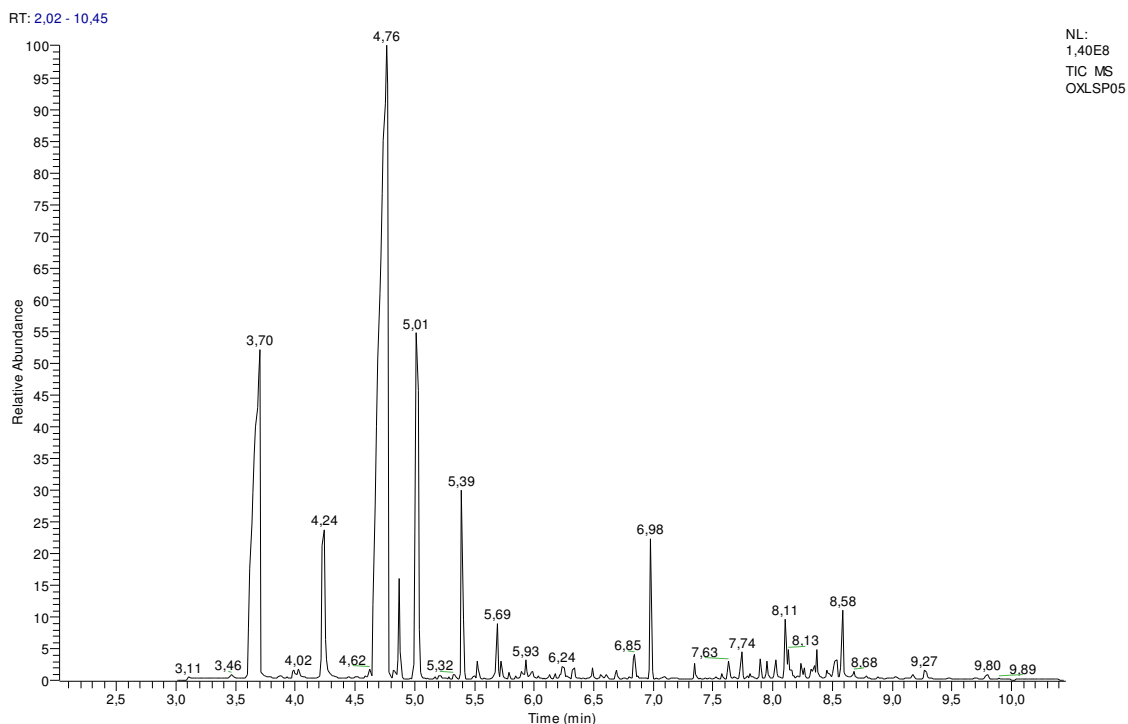


Figura 3.1 – Registo da abundância relativa dos componentes da amostra em função do tempo – Cromatograma.

O cromatograma dá um registo da quantidade relativa dos componentes da amostra em função do tempo. A informação obtida dá-nos uma indicação da complexidade da amostra com base no número de picos e uma informação qualitativa com base na posição ou na determinação da posição dos picos. Assim sendo, os picos relevantes são os maiores. Grande parte dos picos pequenos são impurezas.

A cada pico correspondente um tempo de retenção. A partir desse tempo de retenção e através da análise detalhada do espectro de massa relativo a esse pico, é possível fazer uma análise qualitativa e quantitativa do composto desconhecido. Tendo em conta a razão  $m/z$ , fornecida pelo espectro de massa, e sabendo que os compostos estão sirilados (derivatização), conseguem-se facilmente identificar através da livreria que o 'Xcalibur', software do GC/MS contém. Assim os produtos identificados bem como os tempos de retenção encontram-se discriminados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Produtos resultantes da oxidação dos lenhossulfonatos

Composto	Apex RT
<b>4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (I)</b>	3,70
<b>4-hidroxi-3-metoxi-acetofenona (II)</b>	4,24
<b>4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído (III)</b>	4,76
<b>2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)acetaldeído (IV)</b>	4,87
<b>Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico (V)</b>	5,01
<b>2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)acetaldeído (VI)</b>	5,39
<b>Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico (VII)</b>	5,52
<b>PI (tetracosano) – Padrão Interno</b>	6,98

A cada produto obtido corresponde um tempo de retenção (APEX RT). Através desse tempo de retenção consegue-se e com os respectivos espectros de massa de cada produto, fazer a identificação dos mesmos. Em anexo, encontram-se os espectros de massa relativos aos produtos obtidos, bem como o raciocínio utilizado na identificação de cada produto.

### 3.2.2. Cálculo da quantidade de cada produto

Para calcular a massa de cada produto identificado, é necessário fazer a integração de cada pico, para se poder calcular a área dos mesmos. Através da relação entre a massa de cada composto e a área de cada pico, consegue-se calcular a quantidade de cada composto. Desta forma,

$$\frac{m_{PI}}{m_c} = k \frac{A_{PI}}{A_c}, \text{ como } k = 1 \quad (1)$$

$$\frac{m_{PI}}{m_c} = \frac{A_{PI}}{A_c} \quad (2)$$

$$m_c = m_{PI} \frac{A_c}{A_{PI}}, \quad (3)$$

onde  $k$  é o coeficiente de calibração e tem o valor de 1,  $m_{PI}$  é a massa de padrão interno,  $m_c$  é a massa de composto,  $A_{PI}$  é a área ocupada pelo pico do padrão interno e  $A_c$  a área ocupada pelo pico correspondente ao composto.

Na tabela 3.4 apresentam-se a massa de cada produto obtidas durante a reacção de 30 minutos a 160°C.

Tabela 3.4 – Massa total de cada produto

<b>Composto</b>	<b>Massa total (mg)</b>	<b>% de Produto</b>
<b>4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeido (I)</b>	13,3338	2,67
<b>4-hidroxi-3-metoxi-acetofenona (II)</b>	2,6974	0,54
<b>4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeido (III)</b>	31,2082	6,24
<b>2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)acetaldeido (IV)</b>	1,1760	0,24
<b>Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico (V)</b>	5,9844	1,20
<b>2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)acetaldeido (VI)</b>	1,8438	0,37
<b>Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico (VII)</b>	0,2200	0,04

Obteve-se um rendimento total de 11,29%. Obteve-se uma quantidade de aldeido siringico na ordem dos 6,24%, é uma percentagem bastante superior relativamente aos outros produtos. Este resultado é concordante, na medida em que da oxidação de lenhossulfonatos a partir das resinosas a quantidade de aldeido siringico formada relativamente à vanilina é muito superior, devido às unidades siringilo serem predominantes.

### **3.3 – Estudo Cinético**

#### **3.3.1. Reacções de oxidação a várias temperaturas**

Sabendo os produtos principais da reacção podemos identificá-los nas misturas reaccionais obtidos durante estudos de cinética de reacção. O procedimento de análise pode ser radicalmente simplificado utilizando um sistema de electroforese capilar de zona.

A Figura 3.2 mostra um electroferograma típico de produtos de oxidação de lenhossulfonatos. A partir deste electroferograma verifica-se que é possível facilmente identificar e quantificar todos os produtos de oxidação, entretanto apenas os produtos maioritários foram quantificados neste trabalho.

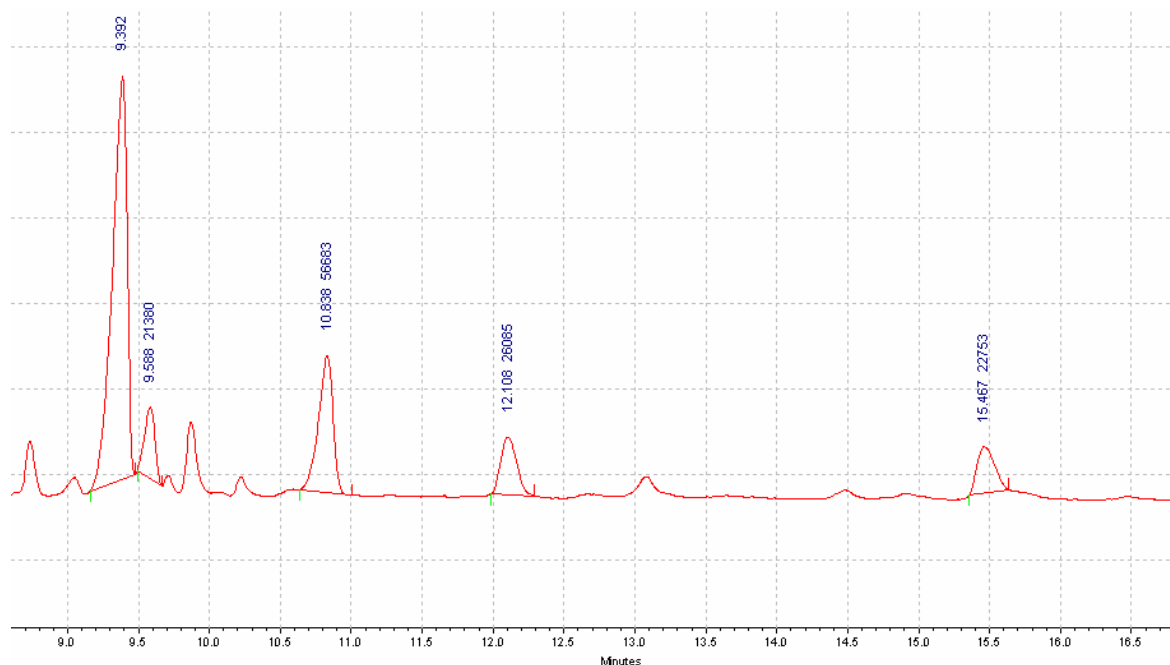


Figura 3.2 – Electroferograma típico dos produtos de oxidação dos lenhossulfonatos (os tempos de retenção do aldeído siríngico, vanilina, ácido siríngico e ácido vanílico são 9.4, 10.8, 12.1 e 15.5 minutos respectivamente).

Através da análise dos gráficos obtidos relativos à concentração dos vários produtos em função do tempo reaccional, verifica-se que a partir de certa altura a concentração desses mesmos produtos tem um decaimento. Isto sugere, que a partir de certa altura esses produtos dão a origem a outros produtos chamados de produtos de degradação.

O primeiro gráfico (Figura 3.3), diz respeito à reacção realizada a 130°C, o segundo (figura 3.4) à reacção a 140°C e por a último o terceiro (Figura 3.5) que é referente à reacção a 150°C.

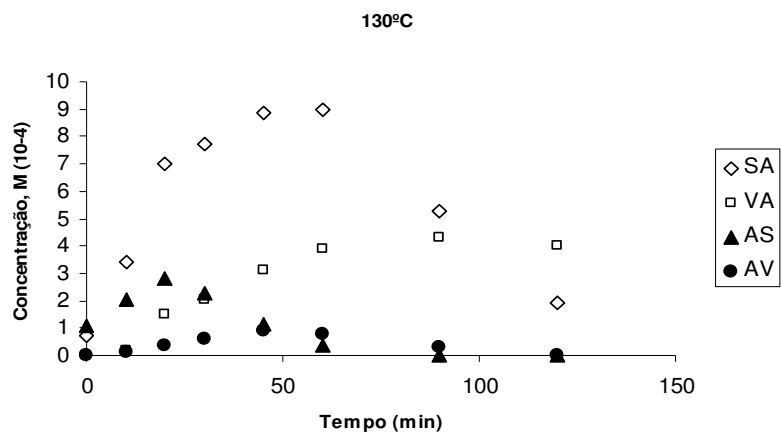


Figura 3.3 – Concentração de cada produto em função do tempo a 130°C.

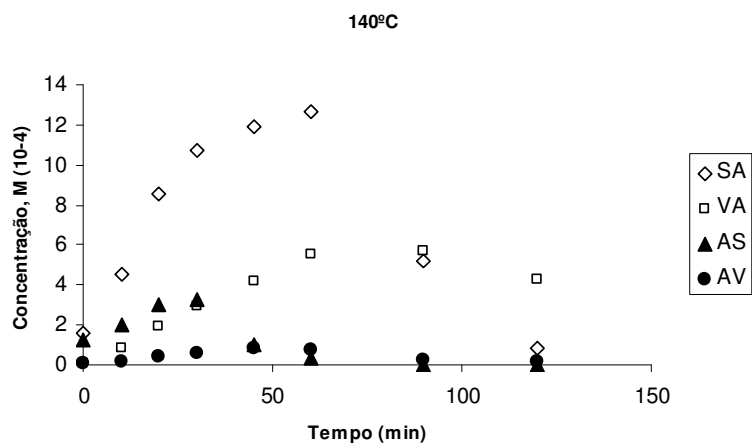


Figura 3.4 – Concentração de cada produto em função do tempo a 140°C

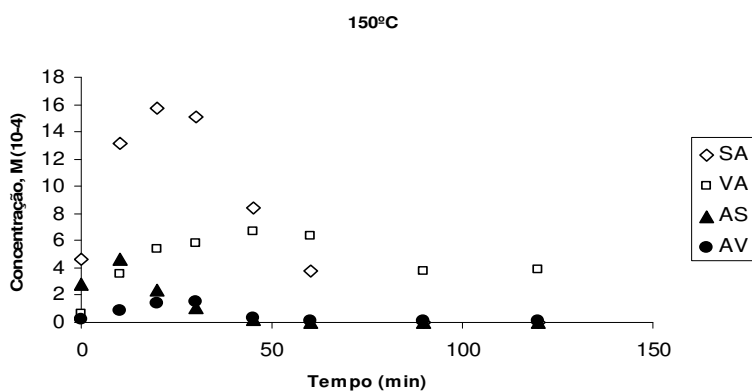


Figura 3.5 – Concentração de cada produto em função do tempo a 150°C.

Para ambas as temperaturas o produto formado em maior quantidade é o aldeido siringico. Como se pode verificar, é bem visível o decréscimo da concentração dos produtos a partir de um certo tempo de reacção.

Analisando a concentração de aldeido siringico ao longo do tempo para as várias temperaturas (130°C, 140° e 150°C), Figura 3.5, conclui-se que há medida que a temperatura aumenta ao longo do tempo nos primeiros minutos de reacção a concentração do aldeido siringico também aumenta. Mas a partir da meia hora de reacção para 150 °C, dá-se uma diminuição brusca na concentração de aldeido siringico. Por sua vez para 130 e 140°C a diminuição da concentração dá-se por volta dos 60 minutos de reacção. Estas considerações levam a concluir que quanto mais elevado a temperatura, menor é o tempo necessário para a formação do aldeido siringico.

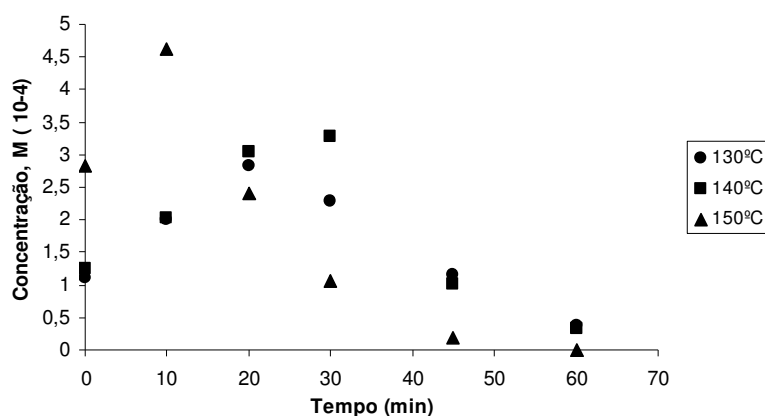


Figura 3.6 – Concentração do aldeido siringico em função do tempo para as várias temperaturas de oxidação.

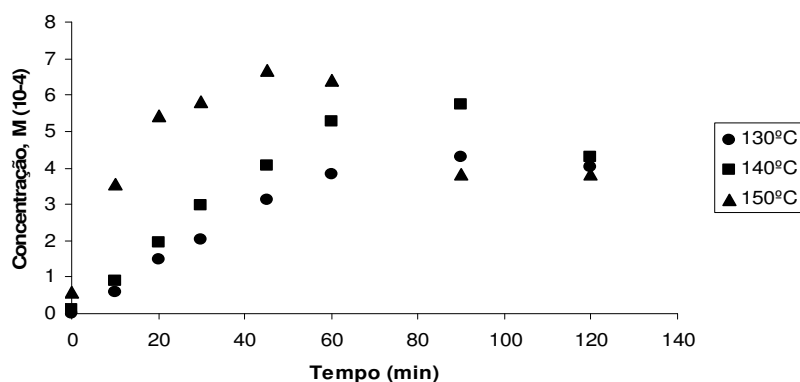
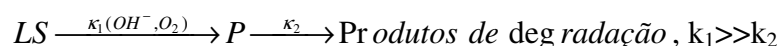


Figura 3.7 – Concentração da vanilina em função do tempo para as várias temperaturas de oxidação.

### 3.3.2. Ordem de Reacção e Constante Cinética

De acordo com dados na literatura o processo de oxidação de lenhossulfonatos em meio alcalino é um processo complicado que envolve vários estágios homolíticos e heterolíticos []. Os passos reaccionais elementares envolvem oxigénio e aniões  $\text{OH}^-$ , cuja contribuição ainda não é bem percebida. Assim, a contribuição de cada um destes reagentes é um factor importante para a formação de produtos reaccionais de peso molecular pequeno.

A reacção de formação de produtos da reacção de oxidação de lenhossulfonatos e formação de produtos de degradação pode ser apresentada do seguinte modo:



Assim a equação para a velocidade de reacção dos lenhossulfonatos assume a seguinte forma [27]:

$$\frac{d[LS]}{dt} = -\kappa [LS]^a [\text{OH}^-]^b [\text{O}_2]^c \quad (4)$$

Como as concentrações da base ( $\text{OH}^-$ ) e oxigénio ( $\text{O}_2$ ) são pseudo-constantes, passam para dentro da constante efectiva, e a expressão da velocidade reduz-se a:

$$\frac{d[LS]}{dt} = -K_{\text{efectivo}} [LS]^a \quad (5)$$

A equação de formação dos produtos assume a seguinte forma:

$$\frac{d[P]}{dt} = -k_1[LS] - k_2[P] \quad (6)$$

Assumindo que a velocidade de formação de produto é proporcional à velocidade de consumo de lenhossulfonatos (LS), são iguais em termos de proporcionalidade, então:

$$-\frac{d[LS]}{dt} \approx \frac{d[P]}{dt} \quad (7)$$

Então a expressão para a velocidade de formação do produto fica,

$$\frac{d[P]}{dt} = K_{\text{efectivo}} [LS]^n$$

Através da Figura 3.6, verifica-se que para um certo ponto  $LS = LS_0 - P$ .



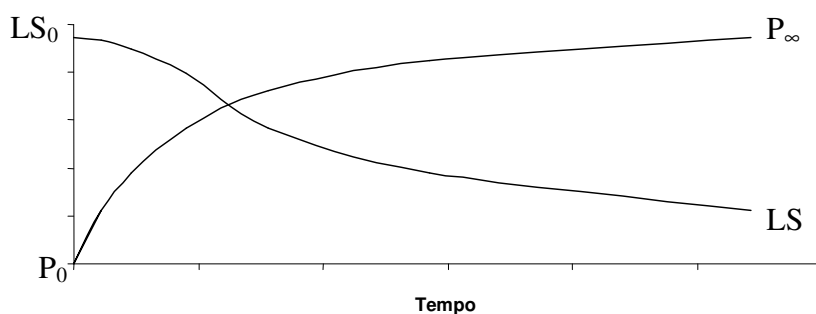


Figura 3.6 – Representação gráfica da variação da concentração de lenhossulfonatos e produtos ao longo do tempo.

Assim,

$$\frac{d[P]}{dt} = K_{efectivo} [LS]^n, \text{ onde } LS = LS_0 - P$$

$$\frac{d[P]}{dt} = K_{efectivo} [LS_0 - P]^n \quad (8)$$

$$v_p = K_{efectivo} [LS_0 - P]^n \quad (9)$$

$$\ln v_p = \ln K_{efectivo} + n \ln [LS_0 - P] \quad (10)$$

Como  $LS_0 = constante$ , então graficamente,  $x = \ln v_p$  e  $y = \ln [P]$ . A partir do estudo da ordem de reacção com base neste modelo cinético obteve-se uma ordem relativamente a LS de 1. Assim:  $n = 1 \Rightarrow a = 1$ .

Então a expressão (5) fica:

$$\frac{d[LS]}{dt} = -K_{efectivo} [LS] \quad (11)$$

Como  $LS = LS_0 - P$  e simplificando a expressão (11), vem que:

$$[P] = [LS_0] (1 - e^{-k_{efectivo} t}) \quad (12)$$

Aplicando logaritmos à expressão anterior,

$$\ln [LS_0 - P] = \ln [LS_0] - k_{efectivo} t \quad (13)$$

Deste modo, assumindo que  $[LS_0 - P] \approx [P_\infty - P]$ , fica-se com  $y = \ln[P_\infty - P]$  e  $x = t$ . Então para o cálculo da constante efectiva,  $k_{efectivo}$ , aplicando a regressão linear, o valor da constante cinética para cada temperatura, é o valor do declive da recta [28].

Na Tabela abaixo apresentam-se os valores de  $k_{efectivo}$  para as várias temperaturas, para cada um dos seguintes produtos: Vanilina, Aldeído Siringico.

Tabela 3.5 – Valores da constante efectiva (s-1)

Temperatura (°C)	Vanilina	Aldeído Siringico
130	0.0004	0.001
140	0.0006	0.0015
150	0.0011	0.0024

### 3.3.3. Energia de Activação

É através da equação de Arrhenius que se vai calcular a energia de activação. Esta equação toma a forma

$$k_{efectiva} = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

O parâmetro  $Ea$  é conhecido como energia de activação de Arrhenius ou energia de activação, o parâmetro  $A$  é factor de Arrhenius.

Aplicando logaritmos,

$$\ln k_{efectiva} = \ln \left\{ A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \right\} \quad (14)$$

Usando a regra da multiplicação de logaritmos, vem que:

$$\ln k_{efectiva} = \ln A + \ln \left\{ \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \right\} \quad (15)$$

$$\ln k_{efectiva} = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (16)$$

Através da regressão linear, obtém-se o valor da energia de activação para cada temperatura. Então vem que,  $x = \frac{1}{T}$  e  $y = \ln k_{efectiva}$ .

O gráfico que se segue diz respeito ao aldeido siringico.

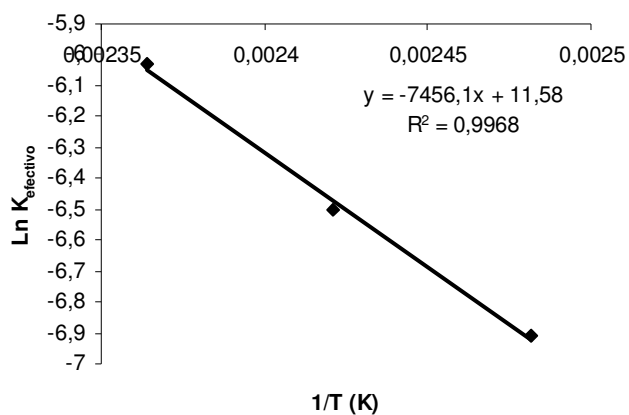


Figura 3.8 – Correlação entre  $\ln k_{efectiva}$  e  $\frac{1}{T}$ .

O gráfico que se segue diz respeito a vanilina.

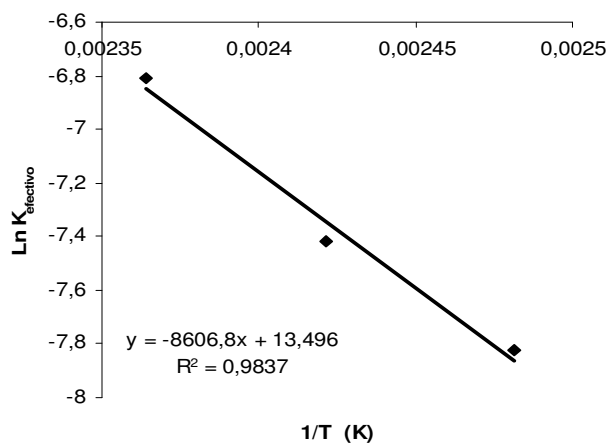


Figura 3.9 – Correlação entre  $\ln k_{efectiva}$  e  $\frac{1}{T}$ .

O valor para a energia de activação para cada um dos produtos é apresentado na tabela a seguir.

Tabela 3.6 – Valores da Energia de Activação

	<b>Vanilina</b>	<b>Aldeido Siringico</b>
<b>Ea (kJ/mol)</b>	62.0	71.5

### 3.3.4. Ordem de reacção para O<sub>2</sub>

Para o cálculo do valor da ordem de reacção relativamente ao oxigénio, utilizam-se os valores obtidos experimentalmente, durante 20 minutos de reacção a pressões diferentes.

$$\frac{d[LS]}{dt} = -k[LS][OH^-]^b [O_2]^c \quad (17)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k[LS][OH^-]^b [O_2]^c \quad (18)$$

Como  $[OH^-]$  é constante e  $k[LS]$  também é constante, então a expressão fica resumida a,

$$\frac{d[P]}{dt} = K' [O_2]^c \quad (19)$$

Sabendo que  $\frac{d[P]}{dt} = K_{efectivo} [LS_0 - P]$ , então

$$k_{efectivo} [LS_0] = K' [O_2]^c, \text{ aplicando logaritmos}$$

$$\ln k_{efectivo} + \ln [LS_0 - P] = \ln K' + c \ln [O_2] \quad (20)$$

$$\ln k_{efectivo} = \ln K' - \ln [LS_0 - P] + c \ln [O_2] \quad (21)$$

Através da regressão linear, obtém-se o valor da ordem de reacção para o oxigénio. Então vem que,  $x = \ln [O_2]$  e  $y = \ln k_{efectiva}$ . O declive dá-nos o valor de  $c$ .

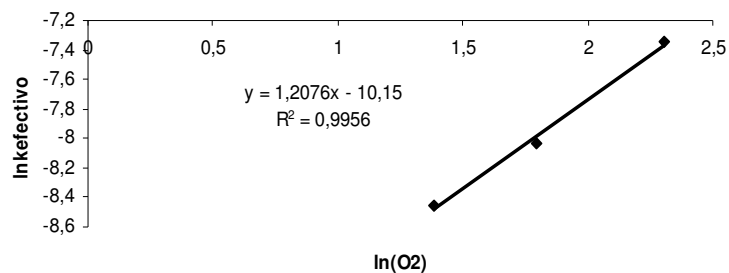


Figura 3.10 – Correlação entre  $x = \ln[O_2]$  e  $y = \ln k_{efectiva}$  para a vanilina.

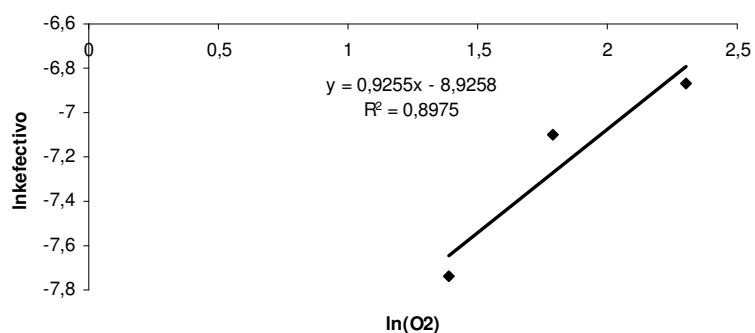


Figura 3.10 – Correlação entre  $x = \ln[O_2]$  e  $y = \ln k_{efectiva}$  para o aldeído siringico.

Tabela 3.7 – Valores da ordem de reacção para o oxigénio (c)

	Vanilina	Aldeído Siringico
C	1,21	0,93

### 3.3.5. Ordem de reacção para $OH^-$

Para o cálculo do valor da ordem de reacção relativamente ao  $OH^-$ , utilizam-se os valores obtidos experimentalmente, durante 20 minutos de reacções a concentrações de base diferentes.

$$\frac{d[LS]}{dt} = -k[LS][OH^-]^b [O_2]^c \quad (22)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k[LS][OH^-]^b [O_2]^c \quad (23)$$

Como  $[O_2]$  e  $K[LS]$  são constantes, então a expressão fica resumida a,

$$\frac{d[P]}{dt} = K'[OH^-]^b \quad (24)$$

Sabendo que  $\frac{d[P]}{dt} = K_{efectivo} [LS_0 - P]$ , então

$$k_{efectivo} [LS_0] = K' [OH^-]^b, \text{ aplicando logaritmos}$$

$$\ln k_{efectivo} + \ln [LS_0 - P] = \ln K' + b [OH^-] \quad (25)$$

$$\ln k_{efectivo} = \ln K' - \ln [LS_0 - P] + b [OH^-] \quad (26)$$

Através da regressão linear, obtém-se o valor da ordem de reacção para o oxigénio.

Então vem que,  $x = \ln[OH^-]$  e  $y = \ln k_{efectivo}$ . O declive dá-nos o valor de b.

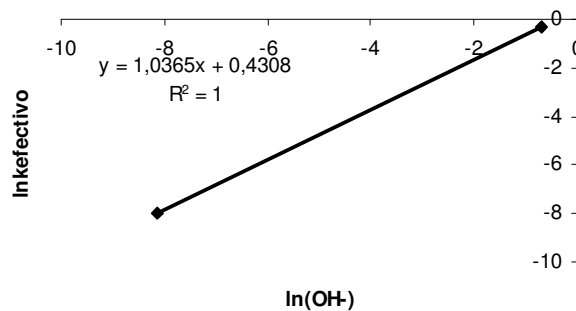


Figura 3.11 – Correlação entre  $x = \ln[OH^-]$  e  $y = \ln k_{efectivo}$  para a vanilina.

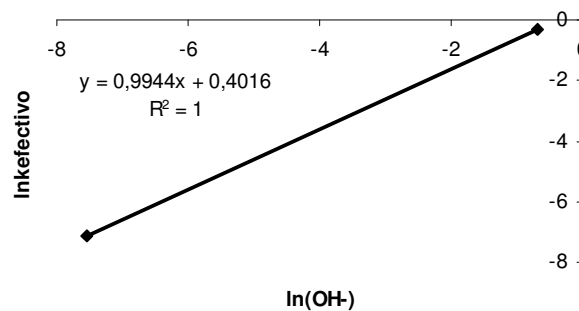


Figura 3.11 – Correlação entre  $x = \ln[OH^-]$  e  $y = \ln k_{efectivo}$  para a aldeído siringico.

Tabela 3.8 – Valores da ordem de reacção para o OH<sup>-</sup> (b)

	<b>Vanilina</b>	<b>Aldeído Siringico</b>
<b>B</b>	1,03	0,99

Desta forma a equação (1), fica completa,

Para o aldeido siringico:

$$\frac{d[LS]}{dt} = -\kappa[LS] [OH^-]^{0,99} [O_2]^{0,93} \quad (27)$$

Para a vanilina:

$$\frac{d[LS]}{dt} = -\kappa[LS] [OH^-]^{1,03} [O_2]^{1,21} \quad (28)$$

## Capítulo 4 – Relação entre cinética e mecanismo reaccional

Tal como foi verificado neste trabalho as ordens de reacção de oxidação de lenhossulfonatos por aldeídos aromáticos relativamente à concentração de oxigénio e alcalinidade do meio são perto de 1. Este facto coincide com mecanismos de reacção propostos e revistos [29]. O esquema reaccional está apresentado na Figura 4.1. O primeiro passo é a dessulfurização de LS que leva à formação de compostos intermediários

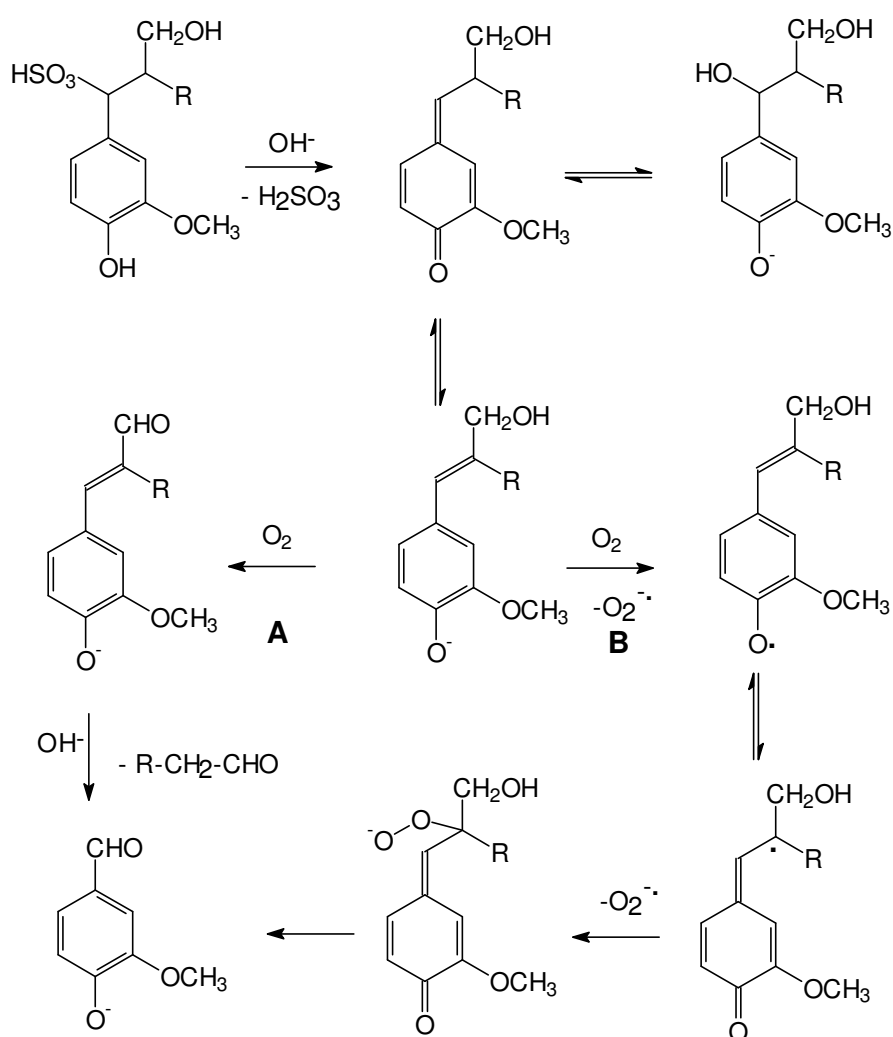


Figura 4.1 – Representação esquemática de oxidação de LS por oxigénio em meio alcalino [29].



do tipo enol. Este sofre oxidação levando à formação da estrutura cinamaldeído [caminho A] ou formação do radical fenóxilo [caminho B]. A estrutura do tipo cinamaldeído no meio fortemente alcalino sofre clivagem retroaldólica donde resulta a vanilina [caminho A]. Alternativamente, a estrutura enólica pode ser oxidada por oxigénio via mecanismo radicalar resultando também a vanilina [caminho B].

Os resultados desta investigação mostram a importância dos caminhos da reacção. Os caminhos A e B podem ser semelhantes, no entanto, o valor das energias de activação para a formação do aldeído siringico e da vanilina são relativamente baixos (62 e 72 kJ/mol), o que indica que a transferência electrónica do substracto (LS) para o oxigénio é um passo limitante da reacção.

## Capítulo 5 – Conclusões

A produção experimental dos vários produtos da oxidação dos lenhinosulfonatos em meio alcalino com oxigénio foi conseguida. Os produtos resultantes da oxidação dos LS em solução alcalina (0,75M NaOH), detectados e identificados por GC/MS foram o aldeido siringico (SA), em maior quantidade, na medida em que se utilizaram lenhossulfonatos provenientes de folhosas e a vanilina (VA). Para além destes dois foram detectados também outros produtos em quantidades significativas de ácido siringico e de ácido vanílico.

Relativamente à quantidade de aldeidos aromáticos, esta aumenta substancialmente à medida que a temperatura aumenta. As temperaturas para as quais se obtiveram melhores resultados são entre 150-160°C, a uma pressão de oxigénio de pelo menos 6 bar e concentração alcalina 0.75-1.0 M durante 20-30 minutos. Uma solução alcalina inferior a 0.5M leva a uma diminuição significativa de formação de aldeidos aromáticos. A quantidade de aldeidos aromáticos foi superior a 10% e a quantidade de ácidos aromáticos foi superior a 1.5% baseado em LS absolutamente secos.

Do estudo cinético, os resultados obtidos mostram que a oxidação de LS é de primeira ordem no que respeita ao substrato (LS) e formação de produtos e a ordem de reacção no oxigénio e alcalinidade são similares e próximas de 1.

Os valores das constantes cinéticas efectivas da oxidação dos LS na produção de SA e VA são relativamente baixos. Para o aldeido siringico, obteve-se para a temperatura de 130°C uma constante cinética efectiva de  $0.001s^{-1}$ , para 140°C uma constante cinética efectiva de  $0,0015s^{-1}$  e para 150°C uma constante cinética de  $0,0024s^{-1}$ . Para a vanilina, os valores das constantes cinéticas são ainda ligeiramente inferiores, para 130°C uma constante cinética efectiva de  $0,0004s^{-1}$ , para 140°C uma constante cinética efectiva de  $0,0006s^{-1}$  e para 150°C uma constante cinética de  $0,0011s^{-1}$ .

Em relação ao valor das energias de activação para a formação do aldeido siringico e da vanilina são também eles relativamente baixos. Para o aldeido siringico o valor foi de 71,5 kJ/mol e para a vanilina de 62kJ/mol, o que indica que a transferência electrónica do substrato (LS) para o oxigénio é possivelmente um passo limitante da reacção.

Deste trabalho, pode-se então concluir que o comportamento reaccional dos LS resultantes do cozimento ao sulfito com base de magnésio a partir do *Eucalyptus globulus* sob condições alcalinas é um potencial produto capaz de gerar sub-produtos de valor

acrescentado. Todo este trabalho é apenas uma abordagem inicial da potencial capacidade de produção destes sub-produtos a nível industrial.

## Referências

1. Casey James P., Pulp and paper chemistry and chemical technology, 3ª edição, Volume I, ed. John Wiley & Sons, New York, 1980.
2. Glasser, W.G., Kelley, S.S., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, ed. H.F. Mark, N.M. Bikales, L.G. Overherger and G. Menges, Wiley, New York, vol.8: 795-850, 1987.
3. Sjöström, E., Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, 2ª edição, Academic Press, Inc., 1981.
4. Lewis, N.G., Sarkanen, S., Lignin and Lignan Biosynthesis, ACS Symposium Series 697, ACS, Washington, 1996.
5. Gellerstedt, G., Gierer J., The reaction of Lignin during Acidic Sulphite Pulping, Svensk Papperstidning, 74: 117-125, 1971.
6. Gellerstedt, G., The reaction of Lignin during Sulphite Pulping, Svensk Papperstidning, no. 16-1976 79: 537-543, 1976.
7. Sarkanen, S., Ludgwin, C.H., Lignins: occurrence, formation, structure and reactions, Wiley-Interscience, New York, 1971.
8. Telysheva, G., Dizhibite; T., Paegle, E., Shapatin, A., Demidov, I., Surface-Active Properties of Hydrophobized Derivated of Lignosulfonates: Effect of Structure of Organosilicon Modifier, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 82: 1013-1020, 2001.
9. Plank, J., Applications of biopolymers and others biotechnological products in building materials, Appl Microbiol Biotechnol, 66: 1-9, 2004.

10. Ismail, F., Mulholland, D.A., Marsh, J.J., An analysis of the water soluble components of Sappi Saccor's effluent streams, Water Research Commission – Water SA, Vol. 31: 569-574, 2005.
11. Bjorsvik, H.-B., Organic Processes to Pharmaceutical Chemicals Based on Fine Chemicals from Lignosulfonates, Organic Processes Research & Development, 6: 279-290, 2002.
12. Kuznetsov, B.N., Kuznetsova, S.A., Danilov, V.G., Kozlov, I.A., Taraban'ko, V.E., Ivanchenko, N.M., Alexandrova, N.B., 'New catalytic processes for sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass', Elsevier, Catalysis Today, 75: 211-217, 2002.
13. Bjorsvik, H.-B., Minisci, F., Fine Chemicals from Lignosulfonates. 1. Synthesis of Vanilin by Oxidation of Lignosulfonates, Organic Processes Research & Development, 3: 330-340, 1999.
14. Maman, O., Marseille, F., Guillet, B., Disnar, J.R., Morin P., 'Separation of phenolics aldehydes, ketones and acids from lignin degradation by capillary zone electrophoresis', Journal of Chromatography A, 755: 89-97, 1996.
15. Sridhar, P., Araújo, J.D., Rodrigues, A.E., 'Modeling of vanillin in a structured bubble column reactor', Elsevier, Catalysis Today, 105: 574-581, 2005.
16. Sazanov, Y.N., Podeshvo, I.V., Mikhailov, G.M., Fedorova, G.A., Goikhman, M.Y., Lebedeva, M.F., Kudryavtsev, V.V., Polymeric Materials Derived from Vanillic Acid, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol.75: 777-780, 2002.
17. Zhao, B., Chen, G., Liu, Y., Hu, K., Wu, R., Synthesis of lignin base epoxy resin and its characterization, Journal of Materials Science Letters, 20: 859-862, 2001.
18. Nigam, J.N., Ethanol production from hardwood spent sulfite liquor using an adapted strain of *Pichia stipitis*, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 26: 145-150, 2001.

19. Hocking, M.B., Vanillin: Synthetic Flavoring from Spent Sulfite Liquor, *Journal of Chemical Education*, Vol. 74 No. 9: 1054-1059, 1997.
20. Javor, T., Buchberger, W., Faix, O., Capillary electrophoretic determination of lignin degradation products obtained by permanganate oxidation, *Analytica Chimica Acta*, 484: 181-187, 2003.
21. Kronholm, J., Ruiz, P.R., S.P., Hartonen, K., Martinez, R.C., Riekkola, M.L., Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis in analysis of phenolic compounds extracted from solid matrices with pressurized hot water, *Journal of Chromatography A*, 1022: 9-16.
22. Kitson, F.G., Larsen, B.S., McEwen, C.N., *Gas Chromatography and Mass Spectrometry – A Practical Guide*, Academic Press, 1996.
23. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 5<sup>th</sup> Edition, 1998.
24. Kunh, R., Hoffstetter-Kuhn, S., *Capillary Electrophoresis: Principles and Practice*, Springer-Verlag, 1<sup>st</sup> Edition, 1993.
25. Foret, F., Krivánková, L., Bocek, P., *Capillary Zone Electrophoresis*, VCH, 1<sup>st</sup> Edition, 1993.
26. Evtuguin, D.V., Quinta, T., Magina, S., Marques, A.P., Amado, F.M.L., Prtes, A., Study on Chemical Composition of Lignosulfonates from Acidic Magnesium-Based Sulphite Pulping of *E. globulus*, *Proceedings of 14<sup>th</sup> ISWPC*, 25-28 June, Durban, South Africa, pp127-133, 2007.
27. Mortimer, M., Taylor, P., *Chemical Kinetics and Mechanism*, The Open University, 2002.
28. Espenson, J.H., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2<sup>nd</sup> edition, McGraw-Hill, Inc., New York, 1995.

29. Tarabanko, V.E., Petukhov, D.V., Selyutin, G.E., New Mechanism for the Catalytic Oxidation of Lignin to Vanillin, *Kinetics and Catalysis, Russia*, Vol. 45, No 4, 569-577, 2004.

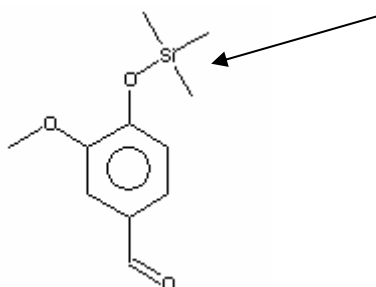
# ANEXOS

## A1 – Identificação dos picos da análise por GC/MS

Durante a derivatização, todos os produtos foram sililados deste modo, as estruturas identificadas através da análise dos espectros de massa obtidos por GC/MS têm na sua estrutura silício.

### A.1.1 – Produto I: 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (Vanilina)

O primeiro pico identificado é o correspondente à vanilina.



A fórmula molecular da figura acima é  $C_{11}H_{16}O_3Si$ , que corresponde a uma massa molecular de 224 (Mr), tal como é identificada através do ião molecular do pico.

$$Mr(C_{11}H_{16}O_3Si) = 11 \times 12 + 16 \times 1 + 3 \times 16 + 28 = 224$$

O espectro correspondente a esta estrutura é apresentado na Figura A.1.

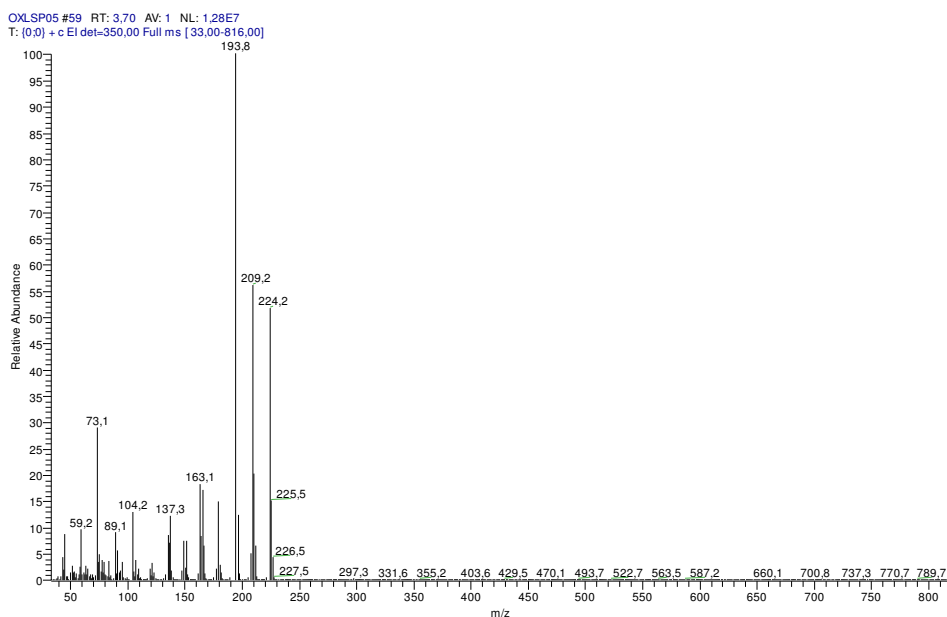
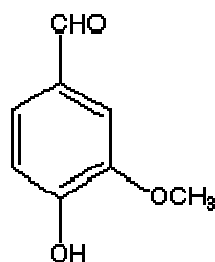


Figura A.1 – Espectro correspondente ao 1º produto sililado identificado.



A estrutura molecular da vanilina é  $C_8H_8O_3$  que corresponde a



$$Mr(C_8H_8O_3) = 8 \times 12 + 8 \times 1 + 3 \times 16 = 152$$

### A.1.2 – Produto II: 4-hidroxi-3-metoxi-acetofenona

O segundo pico identificado é o correspondente à estrutura molecular  $C_{12}H_{18}O_3Si$ .  
Corresponde a um tempo de retenção de 4,24.

$$Mr(C_{12}H_{18}O_3Si) = 12 \times 12 + 18 \times 1 + 3 \times 16 + 28 = 238$$

O espectro correspondente a esse pico é apresentado na Figura A.2.

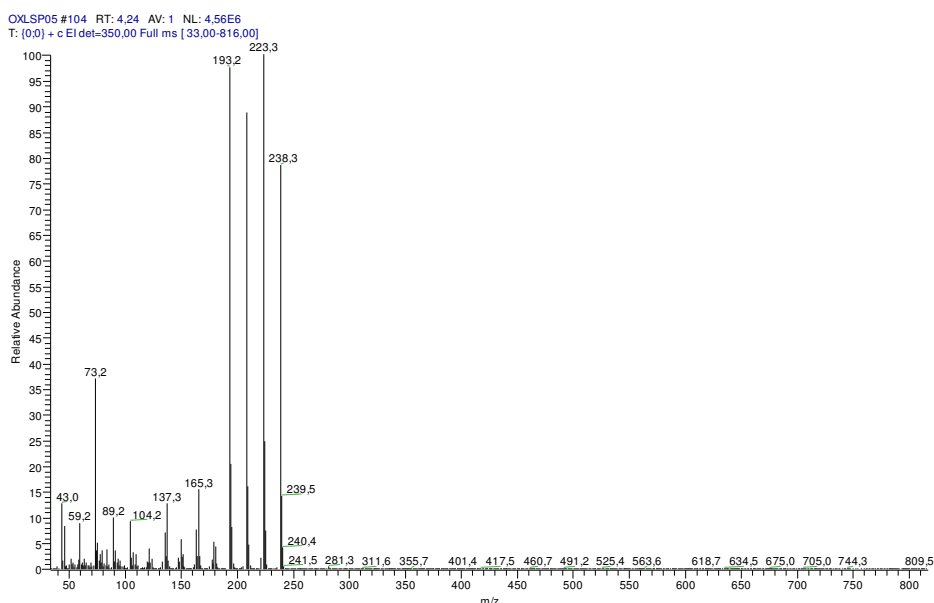
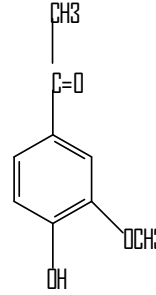


Figura A.2 – Espectro correspondente ao 2º produto sililado identificado.

Deste modo a estrutura que aparece na livreria do software é  $C_{12}H_{18}O_3Si$ , que corresponde a uma massa molecular de 238 (Mr), tal como é identificada através do ião molecular do pico.

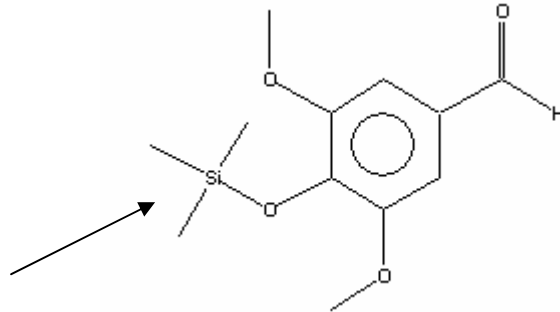
A estrutura molecular do produto identificado é  $C_9H_{10}O_3$ , que corresponde a



$$\text{Mr} (\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3) = 9 \times 12 + 10 \times 1 + 3 \times 16 = 166$$

### A.1.3 – Produto III: 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído (Aldeído Siringico)

O terceiro pico identificado é o correspondente ao aldeído siringico.



Deste modo a estrutura que aparece na livreria do software é  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Si}$ , que corresponde a uma massa molecular de 254 (Mr), tal como é identificada através do ião molecular do pico.  $\text{Mr} (\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Si}) = 12 \times 12 + 18 \times 1 + 4 \times 16 + 28 = 254$

O espectro correspondente a esse pico é apresentado na Figura A.3.

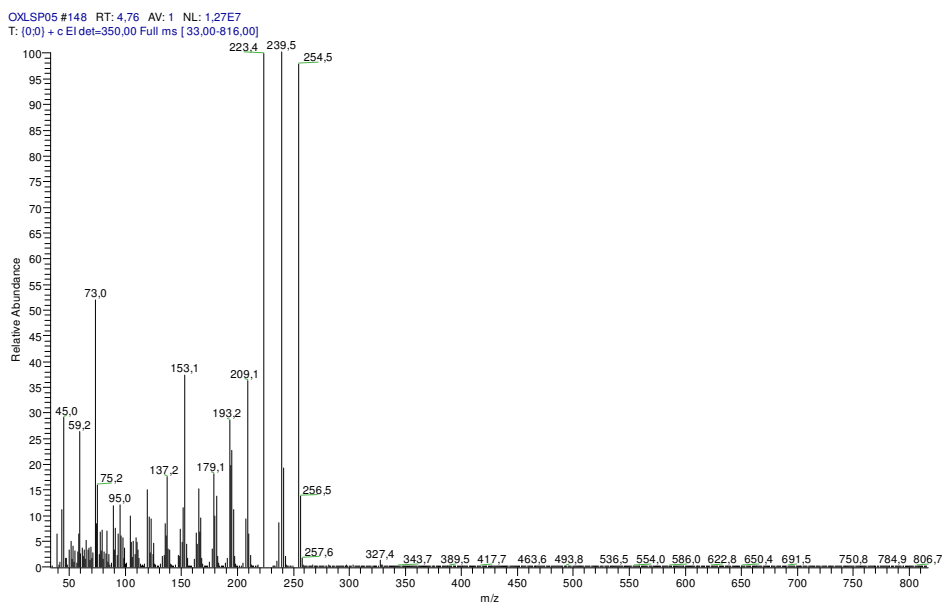
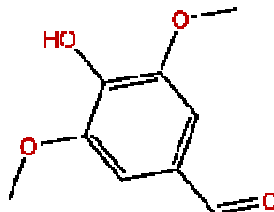


Figura A.3 – Espectro correspondente ao 3º produto sililado identificado.

Como era de esperar, este foi o produto obtido em maior quantidade. Corresponde a um tempo de retenção de 4,76 minutos.

A sua estrutura molecular é (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>):



$$\text{Mr} (\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4) = 9 \times 12 + 10 \times 1 + 4 \times 16 = 182$$

#### A.1.4 – Produto IV: 2-(4-hidroxi-3-metoxifenil) acetaldeido

A fórmula correspondente ao quarto pico é C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, com uma massa molecular de 254 (Mr), tal como é identificada através do ião molecular do pico.

$$\text{Mr} (\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si}_2) = 14 \times 12 + 22 \times 1 + 4 \times 16 + 2 \times 28 = 310$$

O espectro correspondente a esse pico é apresentado na Figura A.4.

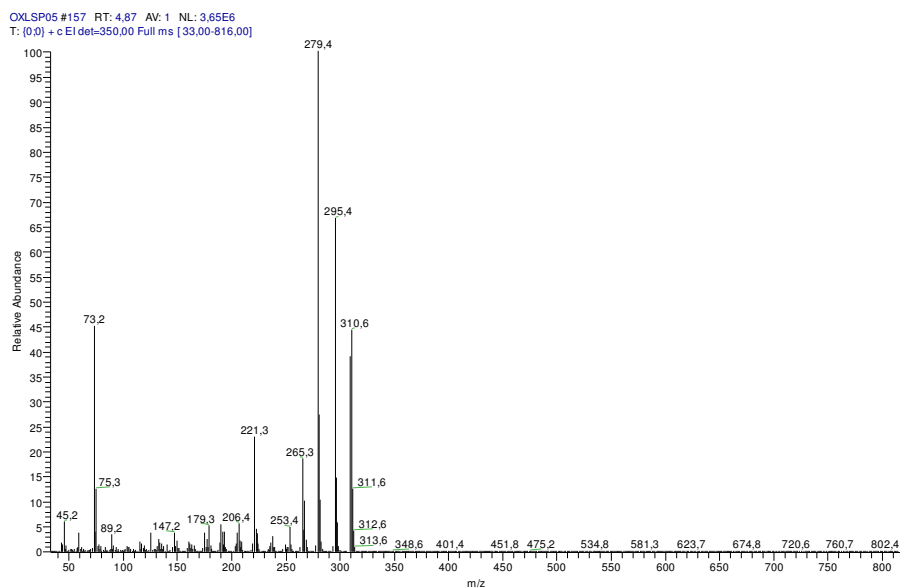
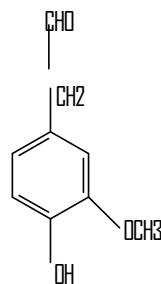


Figura A.4 – Espectro correspondente ao 4º produto sililado identificado.

Corresponde a um tempo de retenção de 4,87 minutos.

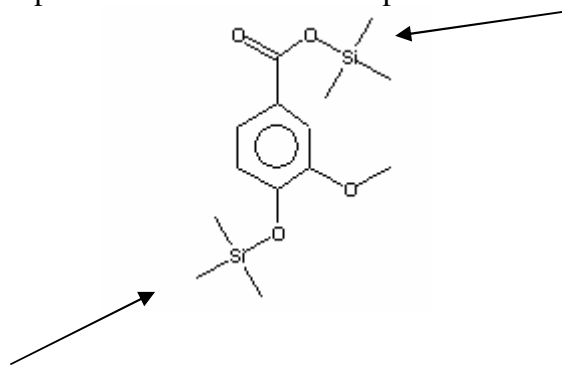
A sua estrutura molecular é



$$\text{Mr} (\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3) = 9 \times 12 + 10 \times 1 + 3 \times 16 = 166$$

### A.1.5 – Produto V: Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico (Ácido Vanílico)

O quinto pico identificado é o correspondente ao ácido vanílico.



A fórmula correspondente ao quinto pico é  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_2$ , que corresponde a uma massa molecular (Mr) de 312, tal como é identificada através do ião molecular do pico.

$$\text{Mr} (\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_2) = 14 \times 12 + 24 \times 1 + 4 \times 16 + 2 \times 28 = 312$$

O espectro correspondente a esse pico é apresentado na figura A.5.

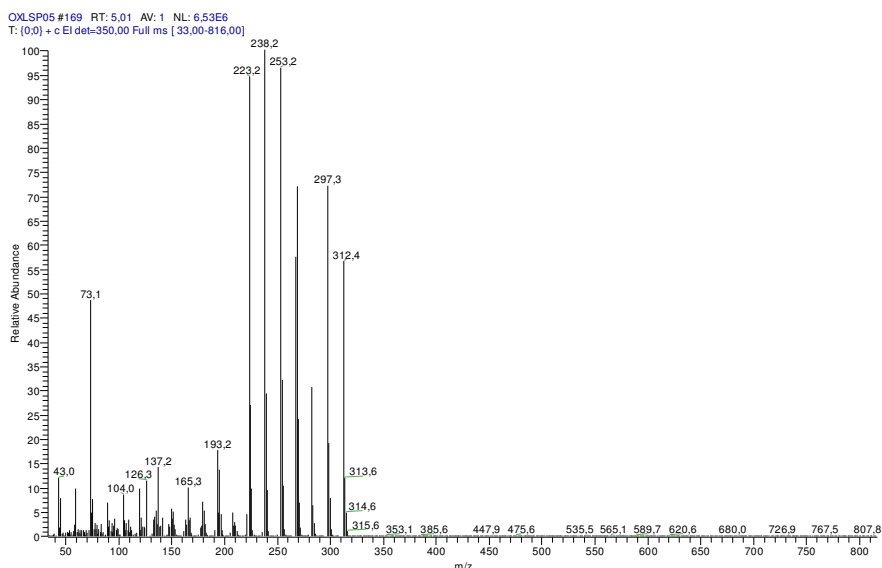
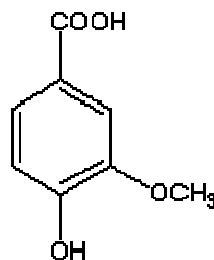


Figura A.5 – Espectro correspondente ao 5º produto sililado identificado.

A sua estrutura molecular é



$$\text{Mr} (\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4) = 5 \times 12 + 8 \times 1 + 4 \times 16 = 132$$

#### A.1.6 – Produto VI: 5-dimetoxifenil)acetaldeído

A fórmula correspondente ao sexto pico é  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_2$ , com uma massa molecular (Mr) de 340, tal como é identificada através do ião molecular do pico.

$$\text{Mr} (\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_2) = 16 \times 12 + 28 \times 1 + 4 \times 16 + 2 \times 28 = 340$$

O espectro correspondente a esse pico é apresentado na Figura A.6.

OXLSP05 #201 RT: 5.99 AV: 1 NL: 5.33E6  
T: (0,0) -c EI det.-350,00 Full ms [33,00-816,00]

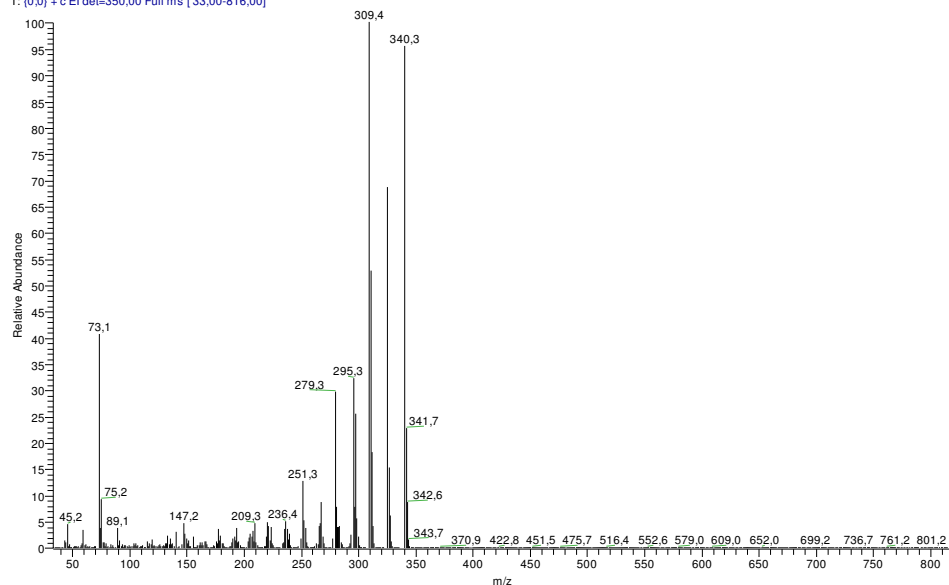
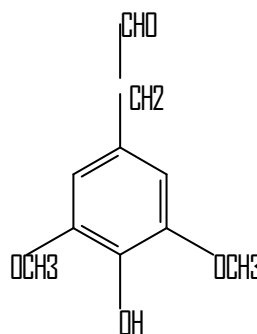


Figura A.6 – Espectro correspondente ao 6º produto sililado identificado.

Corresponde a um tempo de retenção de 4,76 minutos.

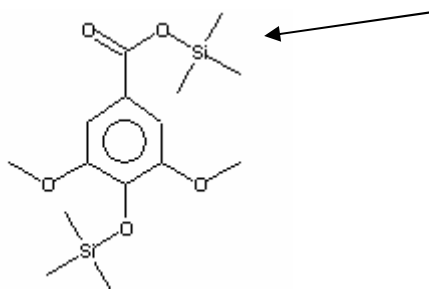
A sua estrutura molecular é



$$Mr (C_{10}H_{12}O_4) = 10 \times 12 + 12 \times 1 + 4 \times 16 = 196$$

### A.1.7 – Produto VII: 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)acetaldeído (Ácido Siringico)

O sétimo pico identificado é o correspondente ao ácido siringico.



A fórmula molecular da figura acima é  $C_{15}H_{26}O_5Si_2$ , que corresponde a uma massa molecular (Mr) de 342, tal como é identificada através do ião molecular no pico.

$$Mr(C_{15}H_{26}O_5Si_2) = 15 \times 12 + 26 \times 1 + 5 \times 16 + 2 \times 28 = 342$$

O espectro correspondente a esta estrutura é apresentado na Figura A.7.

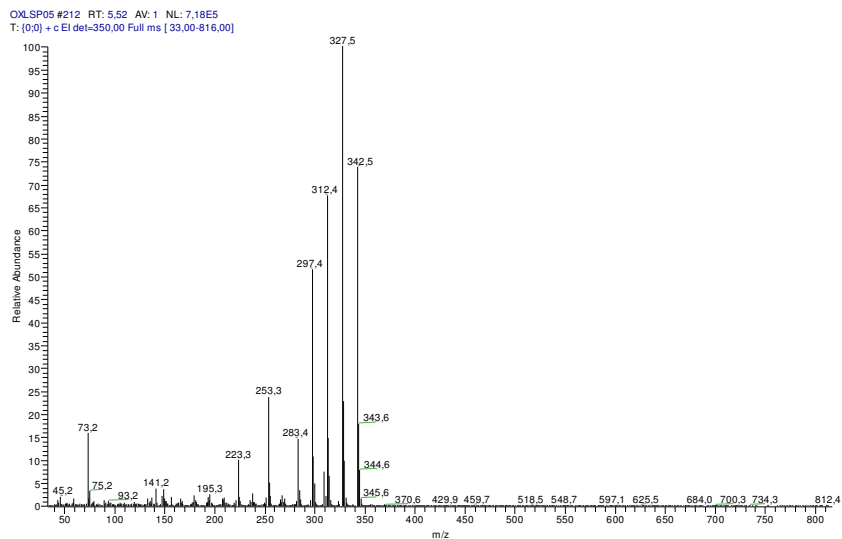
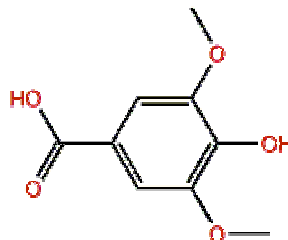


Figura A.7 – Espectro correspondente ao 7º produto sililado identificado.

Corresponde a um tempo de retenção de 5,52.

A sua estrutura molecular é



$$Mr(C_9H_{10}O_4) = 9 \times 12 + 10 \times 1 + 4 \times 16 = 182$$