

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DE COMPOSTOS MODELOS DE
LIGNINA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Doutorando: Otávio Mambrim Filho

Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino

**Tese para a obtenção do
Título de Doutor em Ciências**

Campinas, SP

Fevereiro de 1999

UNIDADE IO
 N.º CHAMADA: T/Unicamp
m31e
 V. _____ Ex. _____
 TOMBO BC/ 43634
 PROC. 46-392107
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 07/02/07
 N.º CPD _____

CM-00153690-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
 INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP

M31e

Mambrim Filho, Otávio
 Estudos cinéticos das reações de compostos modelos de lignina com
 peróxido de hidrogênio. / Otávio Mambrim Filho. -Campinas,SP: [s.n.],
 1999.

Orientador: Matthieu Tubino

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
 Instituto de Química.

1. Branqueamento. 2. Metais de transição. 3. Catálise. I. Tubino,
 Matthieu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
 III. Título

AGRADECIMENTOS

O autor deseja expressar seus sinceros agradecimentos ao professor Dr. Matthieu Tubino pelos ensinamentos e orientação valiosa.

À professora Dra. Adriana Vitorino Rossi. e Dra. Maria Elizabete A. Magalhães pelas sugestões e assistências fornecidas na preparação desta tese.

Além disso, agradece especialmente ao Rodrigo, Acácia, Matias, Marta e Adriana, amigos do grupo de pesquisa do laboratório de cinética e espectroscopia, cuja convivência diária foram de grande incentivo e aprendizado durante as diversas fases do doutorado, até atingir este objetivo final.

Agradece também aos funcionários do IQ-UNICAMP por suas valiosas colaborações e informações.

À ABTCP, pelo incentivo nas premiações dos trabalhos publicados.

À FAPESP, pelo financiamento do projeto.

AGRADECIMENTOS

O autor deseja expressar seus sinceros agradecimentos ao professor Dr. Matthieu Tubino pelos ensinamentos e orientação valiosa.

À professora Dra. Adriana Vitorino Rossi. e Dra. Maria Elizabete A. Magalhães pelas sugestões e assistências fornecidas na preparação desta tese.

Além disso, agradece especialmente ao Rodrigo, Acácia, Matias, Marta e Adriana, amigos do grupo de pesquisa do laboratório de cinética e espectroscopia, cuja convivência diária foram de grande incentivo e aprendizado durante as diversas fases do doutorado, até atingir este objetivo final.

Agradece também aos funcionários do IQ-UNICAMP por suas valiosas colaborações e informações.

À ABTCP, pelo incentivo nas premiações dos trabalhos publicados.

À FAPESP, pelo financiamento do projeto.

DEDICATÓRIA

Eu gostaria de dedicar esta tese a memória de meu pai, Octávio Mambrim, a quem devo o poder da criação e um dos que teve a maior influência na minha vida, metas e ambições.

Dedico, também:

A minha esposa, Elizabeth e aos meus filhos ,Otávio Neto e Gustavo Henrique, pelo apoio, carinho, dedicação e amor.

A minha mãe e irmãos, pelos ensinamentos, incentivo e por toda minha formação de caráter.

Aos amigos, especialmente ao Dr. Tubino, pela amizade, força interior e valiosa orientação.

REFLEXÃO

É fato nascer livre.

É um privilegio viver livre.

É uma responsabilidade morrer livre.

PACIÊNCIA E PRODÍGIO

O homem perguntou ao trabalho:

- Qual o elemento mais resistente que encontraste na natureza?

- A pedra, respondeu o trabalho.

A água que corria brandamente em derredor, escutou o que se dizia e, em silêncio, descobriu um meio de pingar sobre a pedra e, com algum tempo, abriu-lhe grande brecha, através da qual a água passava de um lado para outro.

O homem anotou o acontecido e indagou a água sobre o instrumento que ela usara para realizar aquele prodígio.

- A água humilde respondeu simplesmente:

Foi a paciência.

Emmanuel

ESTUDOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DE COMPOSTOS MODELO DE LIGNINA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Autor: Otávio Mambrim Filho

Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino

UNICAMP - Instituto de Química - Campinas, SP, BRASIL

PALAVRAS CHAVES: Branqueamento; Metais de transição; Catálise; Oxidação; Parâmetros de Ativação.

Estudaram-se as cinéticas das reações de decomposição do H_2O_2 e da oxidação de compostos modelos da lignina (guaiacol e seringaldeído) pelo H_2O_2 em função do pH (9,8; 10,2 e 10,8), da temperatura (15, 25 e 35°C) e da concentração do H_2O_2 . Determinaram-se os efeitos dos íons de metais de transição (Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+}) na cinética das reações. Calcularam-se os parâmetros de ativação E_a' , $\Delta H'$, $\Delta S'$ e $\Delta G'$.

Pode-se observar através das constantes (k_{obs}) de pseudo 1ª ordem obtidas neste trabalho, que a oxidação dos compostos de modelos de lignina pelo H_2O_2 e a decomposição do H_2O_2 em meio alcalino são aceleradas por catálise de alguns íons de metais de transição e desacelerada por outros. No caso da oxidação do seringaldeído, principalmente Cu^{2+} e Cr^{3+} aceleram a reação, enquanto o Co^{2+} e Mn^{2+} , inibem-na. No caso do guaiacol, os cátions Co^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} aceleram, enquanto o Fe^{3+} e o Cr^{3+} inibem-na. Na reação de decomposição do H_2O_2 , também é muito acelerada por Co^{2+} e Mn^{2+} , sendo inibida pelo Ni^{2+} . O aumento de pH favorece a decomposição do H_2O_2 e a oxidação do guaiacol e teve efeito oposto no seringaldeído. O aumento da temperatura e da concentração do H_2O_2 favorece todas as reações estudadas. Notou-se a formação de precipitados, na maioria metais adicionados, principalmente no Co^{2+} e o Mn^{2+} , onde a precipitação foi de 96 e 99%, respectivamente. Sugere-se que a catálise seja heterogênea. As constantes (k_{obs}) seguem a seguinte ordem: $k(\text{seringaldeído}) > > k(\text{guaiacol}) > k(\text{decomposição}/\text{H}_2\text{O}_2)$.

Obeve-se que a energia de ativação da oxidação do seringaldeído é 2,6 vezes menor em relação à do guaiacol, o que demonstra maior reatividade do seringaldeído. As reações são governadas por um compromisso entre as entropias e as entalpias do estado de transição. A partir dos valores negativos da entropia de transição, pode-se sugerir que o estado de transição tenha caráter associativo.

KINETIC STUDIES OF THE REACTIONS OF COMPOSED OF MODELS LIGNIN FOR THE HYDROGEN PEROXIDE

Author: Otávio Mambrim Filho

Supervisor: Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino

Institute of Chemistry -UNICAMP - Campinas - SP, BRAZIL

KEY WORDS: Bleaching; Transition metals; Catalysis; Oxidation; Lignin; Kinetics; Activation Parameters.

SUMMARY

In this work it was studied the kinetics of the reactions of decomposition of the hydrogen peroxide and of the oxidation of model substances of lignin (guaiacol and syringaldehyde) by H_2O_2 as a function of the pH (9,8; 10,2 and 10,8), of the temperature (15, 25 and 35°C) and of the concentration of the H_2O_2 . The effects of the ions of transition metals (Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} and Cu^{2+}) on the kinetics of the reactions were studied. The thermodynamic parameters E_a^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger and ΔG^\ddagger were determined.

It can be observed through the constants (k_{obs}) of pseudo 1st order obtained in these studies, that the oxidation of the model compounds of lignin by H_2O_2 and the decomposition of H_2O_2 in alkaline solutions is accelerated by catalysis of some of the transition metals ions studied and decelerated by other. In the case of the oxidation of the syringaldehyde, mainly Cu^{2+} and Cr^{3+} accelerate the reaction, while Co^{2+} and Mn^{2+} inhibit it. In the guaiacol case, the ions Co^{2+} , Mn^{2+} and Cu^{2+} are accelerators, while Fe^{3+} and Cr^{3+} are inhibitors. In the decomposition of H_2O_2 , the reaction is also quite accelerated by Co^{2+} e Mn^{2+} and inhibited by Ni^{2+} . The increase of pH favoured the decomposition of H_2O_2 and the oxidation of guaiacol. The opposite effect is observed in the case of syringaldehyde. The increase of the temperature and of the concentration of the H_2O_2 favoured all the studied reactions. The formation of precipitates of some of the added ions, mainly in the case of the Co^{2+} and of Mn^{2+} was observed, where the precipitation represented 96 and 99% of the ions respectively. The formation of precipitates suggests that the catalysis is heterogeneous. The rate constants (k_{obs}) follow the following order: $k(\text{syringaldehyde}) \gg k(\text{guaiacol}) > k(\text{decomposition } \text{H}_2\text{O}_2)$. It was observed that the energy of activation of the oxidation of the syringaldehyde is 2,6 times lower than that of the oxidation of the guaiacol, which demonstrates the greater reactivity of syringaldehyde. The reactions are governed by a compromise between the entropies and enthalpies of activation. From negative values of ΔS^\ddagger it can be suggested that the transition state has an associative character.

CURRICULUM VITAE

OTÁVIO MAMBRIM FILHO

CASADO - 2 FILHOS - 38 ANOS

ÁREA DE ATUAÇÃO: TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL

RESUMO DAS QUALIFICAÇÕES

Perfil profissional

- 12 anos de vivência na coordenação de pesquisas e desenvolvimentos em tecnologia aplicada à indústria de celulose e papel em grandes empresas nacionais e multinacionais.
- Apresentei e publiquei mais de 20 trabalhos técnicos/científicos em congressos e periódicos de reconhecimento nacional e internacional e obtive patente industrial de processo de polpação de madeira.
- Conhecedor de diversos processos industriais de fabricantes de celulose e papel, de novas tecnologias e da aplicação dos produtos (celulose e papel).
- Expressiva experiência em planejar e executar e em testes industriais e laboratoriais.
- 06 prêmios por trabalhos publicados.
- **Formação:**
 - Doutorado (Ph D.): no IQ-UNICAMP (1999).
 - Mestrado: IQ-UNICAMP (concluída em agosto de 1989).
 - Graduação: Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas no IQ - UNICAMP em 1986.(reconhecido MEC e CRQ).

FORMAÇÃO

Pós - Graduação	1990-1999	IQ - Universidade de Campinas	Campinas-SP
	<i>Título: Doutorado em Ciências</i>		
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Área: Química Analítica e Tecnologia em Celulose e Papel ▫ Convênio: FUNCAMP/BRAGUSSA (1994 a 1996) ▫ Bolsa: FAPESP Dr. II mais complementação da UNICAMP. ▫ Título: "ESTUDOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DE COMPOSTOS MODELOS DE LIGNINA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO" ▫ Situação: defendida e aprovada em fevereiro de 1999 ▫ Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino. 		
	1986-1989	IQ - Universidade de Campinas	Campinas-SP
	<i>Título: Mestrado em Ciências</i>		
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Área: Química Aplicada a Tecnologia em Celulose e Papel ▫ Convênio: FUNCAMP/RIPASA SA ▫ Título: "Processo de Polpação de Madeira Etanol - Soda" ▫ Data: 1º. 08.89 (defesa) ▫ Grau Obtido: "A" - Distinção e Louvor ▫ Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino. 		
Graduação	1982 - 1986	IQ - Universidade de Campinas	Campinas - SP
	<i>Graduação em Química Tecnológica (Industrial)</i>		
	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Curso: Química Bacharelado com Atribuições Tecnológicas. 		

Colegial

1978–1980 Colégio Técnico da UNAERP Ribeirão Preto - SP

*Formação: Técnico em Química Industrial***Cursos de Especialização, Aperfeiçoamento e Extensão.**

- ✓ Tecnologia em celulose e papel. (Curso Extensão Universitária)
- ✓ Gerenciamento da Produção e Qualidade. (lato Sensu)
- ✓ Gerenciamento dos Sistemas de Qualidade / Normas (ISO).
- ✓ Métodos Matemáticos de Otimização de Processos Químicos.
- ✓ Computação e Automação Aplicada a Processos Químicos.
- ✓ Química Ambiental e Cinética de Reações Químicas

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

1999 – atual ARACRUZ CELULOSE Aracruz– ES

Pesquisador / Consultor

1987/1999 I.Q – UNICAMP Campinas - SP

□ Mestrando / Doutorando

□ 1994–1996 Grupo Degussa / Bragussa Guarulhos – SP

Chefe de Assistência Técnica

1986 a 1994 Grupo Ripasa / RIPASA S/A Limeira – SP

*Coordenador de P & D***Estágio****Profissionalizante** 03/86 - 08/1986 PETROBRÁS S.A /REPLAN Paulínia - SP*Estagiário em Química Industrial*

07/85 - 01/1986 RIPASA S/A Limeira - SP

Estagiário em Química Industrial

1984/1985 I.Q – UNICAMP Campinas - SP

*Estagiário de Iniciação Científica em Química***PATENTES E PUBLICAÇÕES**

Patente Título: "Processo de Polpação de Madeira Etanol/Soda, com Baixos Teores Alcoólicos" Processo (ALCALK).
 N.º Registro INPI: 8.902.583/89.
 N.º Registro SEDE: 17.288.
 Responsável pela negociação – escritório de transferência de tecnologia da UNICAMP.

Publicações*Congressos*

- **First Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components.**

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: São Carlos - SP – IFQ - USP, 04 a 06 de setembro de 1989.

Título: "Aqueous Alcohol – Soda Pulping of *Eucalyptus grandis* with Low Ethanol Content".

- **First Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components".**

Autores: Otávio Mambrim Filho, M. Tubino, L.E.G. Barrichelo e F.G. Barros.

Local e Data: São Carlos - SP – IFQ - USP, 04 a 06 de setembro de 1989.

Titular: "Correlation Between Kappa number and Residual Lignin in Ethanol-Soda Pulping from *Eucalyptus grandis*".

▪ **22º Congresso Anual de Celulose e Papel**

Autores: Otávio Mambrim Filho e M. Tubino.
Local e Data: 20 a 24 de novembro 1989 - São Paulo - SP
Título: "Processo Híbrido de Polpação Etanol-Soda".

▪ **23º Congresso Anual de Celulose e Papel**

Autores: Otávio Mambrim Filho e Carlos Augusto do S. do A. Santos.
Local e Data: 05 a 09 de novembro 1990 - São Paulo - SP
Título: "Flexibilização de Sequências Curtas de Branqueamento utilizando-se o Peróxido de Hidrogênio em Polpa de *Eucaliptus sp.*".

▪ **Second Brazilian Symposium on the Chemistry of lignina and Other Wood Components.**

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino
Local e Data: UNICAMP - Campinas - SP - 02 a 04 de setembro de 1991.
Título: "Kinetic Study of the Lignin Extraction of *Eucaliptus grandis* by Ethanol-Soda Process".

▪ **Congresso: 28º Congresso Anual de Celulose e Papel**

Autores: Otávio Mambrim Filho; Hans Ulrich Süss e Carlos Alberto dos Santos.
Local e Data: 06 a 10 novembro 1995 - São Paulo - SP
Título: "Flexibilização da Sequência de Branqueamento da Bahia Sul Celulose S.A".

• **1996 International Pulp Bleaching Conference (TAPPI)**

Entidade : SPI, SPCI, CPPA, and TAPPI
Autores: Otávio Mambrim Filho, Hans Ulrich Süss, and Nobert Nimmerfroh
Local e Data: Washington, DC and was held April 14-18 - 1996
Título: "TCF BLEACHING OF EUCALIPTUS KRAFT PULP: The selection of right sequence and best conditions".

▪ **Congresso: 20ª. Reunião Anual da SBQ**

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino
Local e Data: Poços de Caldas -MG - de 24 a 27 de maio de 1997
Título: "Cinética e Mecanismo de Oxidação de Compostos Modelos Lignocelulósicos com Peróxido de Hidrogênio na Presença de Íons de Metais de Transição".

▪ **Congresso: 20ª. Reunião Anual da SBQ**

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino
Local e Data: Poços de Caldas -MG - de 24 a 27 de maio de 1997
Título: "Peróxido de Hidrogênio: Cinética E Mecanismo de decomposição em pH Alcalino na Presença de Íons de Metais de Transição".

▪ **Fifth Brazilian Symposium On The Chemistry Of Lignins And Other Wood Components**

Entidade: IEA Bioenergy / UFPR / EMBRAPA
Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino
Local e Data: Curitiba-PR / Bourbon Hotel de 31/agosto a 04 / setembro / 1997
Título: "Kinetics and Mechanism of the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Transition Ion Metals in Alkaline pH - The Influence in Bleaching".

▪ **Fifth Brazilian Symposium On The Chemistry Of Lignins And Other Wood Components**

Entidade: IEA Bioenergy / UFPR / EMBRAPA
Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino
Local e Data: Curitiba - PR /Bourbon Hotel de 31 de agosto a 04/setembro/1997
Título: "Selectivity and Flexibility improvement in ECF Bleaching of Eucaliptus Kraft Pulp".

▪ **Congresso: 30º Congresso Anual de Celulose e Papel**

Entidade: ABTCP
Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: 03 a 07 novembro 1997 - São Paulo - SP

Título: "Branqueamento Seletivo com Peróxido de Hidrogênio: Estudos Cinéticos e Mecanísticos Visando a Catálise Inteligente".

▪ **Congresso: 21ª. Reunião Anual da SBQ**

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: Poços de Caldas -MG - de 25 a 28 de maio de 1998

Título: "Estudos Cinéticos das Reações da Lignina com Peróxido de Hidrogênio Alcalino - Parâmetros de Ativação".

▪ **Congresso: XXXVIII Congresso Brasileiro de Química - ABQ**

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: UFMA - São Luiz - MA - de 21 a 25 de setembro de 1998

Título: "Influência dos Metais de Transição na Catálise de Oxidação do Seringaldeído (Modelo de Lignina) com Peróxido de Hidrogênio Alcalino".

▪ **Congresso: XXXVIII Congresso Brasileiro de Química - ABQ**

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: UFMA - São Luiz - MA - de 21 a 25 de setembro de 1998

Título: "Diferença de Reatividade entre Compostos Modelos Fenólicos da Lignina frente ao Peróxido de Hidrogênio em Sistemas Alcalinos".

▪ **Congresso: 31º Congresso Anual de Celulose e Papel - ABTCP**

Entidade: ABTCP - Proceedings, pg. 29-48 (1998).

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Torino

Local e Data: 19 a 23 de outubro 1998 - São Paulo - SP

Título: "Em Busca da Seletividade no Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio: Estudos de parâmetros de ativação termodinâmicos e catalíticos".

▪ **I SEPES - Seminário de Extensão e Pesquisa do Espírito Santo**

Entidade: UFES

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Título: Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio: Estudos Cinéticos, Termodinâmicos e Catalíticos das Reações de Compostos de Lignina.

Local e Data: 12 de novembro 1999 - Vitória - ES

▪ **Seminário de Alternativas de Processos para Polpação Química**

Entidade: ABTCP / USP - ESALQ

Local e Data: setembro 1999 - Piracicaba - SP

Título: "Polpação Etanol-Soda Versus Polpação Kraft: Uma Comparação".

Periódicos

▪ **"O PAPEL" - Julho 1990 / pg. 33 à 47**

Entidade: ABTCP

Título: "Polpação de madeira de eucalipto com solução aquosa de etanol e hidróxido de sódio (Processo Organosolv ALKALC)".

Mambrim Filho, O; Tubino, M.

▪ **"O PAPEL" - Maio 1991 / pg. 24 à 36**

Título: "Flexibilização de Sequências Curtas de Branqueamento utilizando-se o Peróxido em polpa de *Eucalyptus sp.*".

Mambrim Filho, O; Amaral Santos, C.A. do S. do.

▪ **"O PAPEL" - Maio 1991 / pg. 45 e 46**

Título: "Correlação Entre Número Kappa e Lignina Residual em Polpa Etanol - Soda de *Eucalyptus grandis*".

Autores: Mambrim Filho, O; Barrichelo, L.E.G; Barros, FG; Tubino, M.

▪ **"O PAPEL" - Janeiro de 1996/ pg. 53 a 60**

Título: "Flexibilização da Sequência de Branqueamento da Bahia Sul Celulose S. A".

Autores: Otávio Mambrim Filho; Hans Ulrich Süss e Carlos Alberto dos Santos.

▪ **Journal of. Pulp Paper Science, 23 (11): J517-J521 (1997)**

Título: "TCF BLEACHING OF EUCALIPTUS KRAFT Pulp: The selection of right sequence and best conditions".

Autores: Mambrim, O.F., Süss, H.U. and Nimmerfroh, N.F.

▪ **"O PAPEL" - fevereiro de 1998/ pg. 44 a 54.**

Título: "Branqueamento Seletivo com Peróxido de Hidrogênio: Estudos Cinéticos e Mecanísticos Visando a Catálise Inteligente".

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

O Papel, (setembro de 1999).

Título: "Em Busca da Seletividade no Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio: Estudos de parâmetros de ativação termodinâmicos e catalíticos".

Autores: Mambrim Filho, Otávio; Tubino, Matthieu;

PRÊMIOS E TÍTULOS HONORÍFICOS REFERENTES A ATUAÇÃO EM C&T

1. "Prêmio Peróxido do Brasil" -1989.
2. "Prêmio Governador do Estado" -1990
3. "Louvor – UNICAMP" -1991.
4. "Prêmio Incentivo ABTCP" -1990.
5. "Prêmio Kværner" -1995.
6. "Prêmio Peróxido do Brasil" -1997.

REPERCUSSÃO NA IMPRENSA

CORREIO POPULAR

Local: Campinas - (18/11/89) - pg. 05

Título: "Pesquisa testa opção para obter celulose".

GAZETA MERCANTIL

Local: São Paulo - (29/11/89) – pg. 04 / Tecnologia

Título: "Ripasa desenvolve novo processo para obter celulose de eucalipto"

JORNAL DA UNICAMP

Local: Campinas - Abril/Maio de 1990

Título: "Unicamp e Ripasa desenvolvem tecnologia para obter celulose de boa qualidade com baixa poluição".

FOLHA DE SÃO PAULO

Local: São Paulo - (13/03/91)

Título: "São Paulo entre prêmios do Concurso de Inventos".

GAZETA MERCANTIL

Local: São Paulo - (13/03/91) /Tecnologia

Título: "Ripasa ganha prêmio por desenvolver novo processo por cozimento de celulose".

CORREIO POPULAR

Local: Campinas - (14/03/91)

Título: "Ripasa ganha prêmio com pesquisa".

JORNAL DA UNICAMP

Local: Campinas - (abril de 1991)

Título: "UNICAMP traz" Prêmio Governador "".

DEGUSSA – NOTÍCIAS

Local: Guarulhos e Americana – SP (dezembro de 1995)

Título: "Degussa é premiada em Congresso de Celulose e Papel"

ASSOCIAÇÕES E CONSELHOS PERTENCENTES

- ABTCP, ABQ, CRQ – SP, GLESP, SBQ e TAPPI

ÍNDICE ANALÍTICO

Capítulo I: Introdução	1
I.1. Visão Geral do Projeto	2
I.2. Peróxido de Hidrogênio.....	5
I.2.1. Fabricação	5
I.2.2 Aplicações	5
I.2.3. Decomposição do Peróxido de Hidrogênio	6
I.2.3.1. Decomposição homogênea	7
I.2.3.2. Decomposição heterogênea	7
I.2.4. Aspectos Gerais da Decomposição do Peróxido e a sua Estabilização	7
I.2.5. Propriedades das Soluções Aquosas do Peróxido de Hidrogênio	9
I.2.5.1. Ânion Peroxidrila um Agente Nucleofílico de Branqueamento	9
I.2.5.2. Transferência de Elétrons e Estabilidade Termodinâmica.....	10
I.2.5.3. Reações de Fragmentação Homolítica e Heterolítica	11
I.2.5.4. Fatores que Influenciam a Cinética e o Comportamento Termodinâmico	12
I.2.5.4.1. Temperatura e pH	12
I.2.5.4.2. Catálise dos Íons Metálicos de Transição.....	12
I.2.6. Mecanismos da Decomposição do Peróxido de Hidrogênio.....	14
I.2.6.1. Mecanismo iônico catalisado pela hidroxila/peroxidrila	14
I.2.6.2. Mecanismo envolvendo reações de cadeia de radicais livres catalisados pela hidroxila.....	14
I.2.6.3. Mecanismo proposto para reações catalisadas por íons de metais de transição envolvendo as reações em cadeia de radicais livres	15
I.2.6.4. Mecanismo de reações de metais de transição com íons peroxidrila e hidroxila formando intermediários estáveis	15
I.2.6.5. Mecanismo de reação através de catálise heterogênea de superfície causada poróxidos e hidróxidos insolúveis de metais de transição	15
I.3. Lignina.....	15
I.3.1 Composição Química da Madeira	15
I.3.2. Distribuição de Componentes Químicos	16
I.3.3. Conceitos importantes	16
I.3.4. Formação e Compostos de Lignina	16
I.3.5. Biosíntese da Lignina	18
I.3.6. Estrutura da Lignina	19
I.3.7. Grupos Funcionais da Lignina	20
I.3.8. Lignina de Folhosas versus Lignina de Coníferas	21
I.3.9. Compostos Modelos de Lignina no UV.....	22
I.4. As Reações da Lignina.....	22
I.4.1. Reações de Branqueamento com Compostos Peroxidados.....	23
I.4.2. Reações do Peróxido de Hidrogênio com Compostos Modelos da Lignina	25
I.4.2.1. Mecanismos de Reações da Lignina com Peróxido de Hidrogênio	26
I.5. Branqueamento de Polpa de Madeira.....	33
I.5.1. Aspectos Gerais da Fabricação da Polpa Celulósica	33
I.5.2 Branqueamento da Polpa Celulósica	33

I.5.3 Peróxido de Hidrogênio no Branqueamento da Polpa Celulósica	34
I.5.4 Aplicação do H_2O_2 no Branqueamento	35
I.5.4.1 Peróxido de Hidrogênio na Extração da Lignina	35
I.5.4.2. Peróxido de Hidrogênio na Peroxidação	36
I.5.5. Reações de Branqueamento com o Peróxido de Hidrogênio	36
I.5.6. O Efeito dos Íons Metálicos de Transição no Branqueamento	38
I.5.7. Efeito do Magnésio no Branqueamento com Peróxido	39
I.5.8. Considerações Gerais	39
Capítulo II:-Objetivos.....	40
Capítulo III: Parte Experimental	42
III.1. Equipamentos e Materiais	43
III.2. Substâncias Químicas Utilizadas e Métodos de Padronização	44
III.2.1. Métodos de Padronização e preparo de soluções.....	45
III.3 Estudo Cinético no UV	45
III.3.1. Estudo Cinético no UV para o Peróxido de Hidrogênio.....	46
III.3.2. Estudo Cinético no UV para os Compostos Modelo de Lignina.....	46
III.4. Estudo da Ação dos Metais de Transição em Função do pH	47
III.5. Estudo da Variação da Concentração dos Metais em pH=10,2	47
III.6. Determinação da Concentração dos Íons dos Metais de Transição Após Precipitação Em Meio Alcalino Na Presença de Íons de Magnésio	48
III.7. Determinação dos Parâmetros de Ativação.....	48
III.8. Cuidados Experimentais	49
III.9. Gráficos Típicos de Experimentos Realizados Neste Trabalho	49
Capítulo IV: Cálculos e Resultados	54
IV.1. Estudo da Variação do pH na Presença ou não de Metais de transição	55
IV.2. Estudo da Variação da Concentração dos Metais de transição com e sem a Presença de Substrato	56
IV.3. Precipitação dos íons de Metais de Transição e do Magnésio em Solução Alcalina com e sem a presença de H_2O_2	57
IV.4. Estudo dos Parâmetros de Ativação Termodinâmicos	58
IV.4.1. Parâmetros de Ativação das Reações de Decomposição do H_2O_2	58
IV.4.2. Parâmetros de Ativação para a Reação de Oxidação do Guaiacol	59
IV.4.3. Parâmetros de Ativação para a Oxidação do Seringaldeído	60
Capítulo V: Discussão.....	61
V.1. Decomposição do H_2O_2	62
V.1.1 Estabilização do Peróxido de Hidrogênio.....	62
V.1.2. Efeito dos Metais de Transição na Decomposição do Peróxido	63
V.1.2.1 Efeitos Catalíticos do Cobalto (Co^{2+}) e do Manganês (Mn^{2+}).....	64
V.1.3. Efeito da Concentração dos Íons de Metais de Transição na Decomposição do Peróxido	64
V.1.4. Efeito do pH na Decomposição do Peróxido com e sem os Íons de Metais de Transição.....	65
V.1.5. Formação e Interações das Espécies (Oxo, Hidroxo, Peroxo, Superoxo) nos Mecanismos de Catálise do Peróxido de Hidrogênio	68
V.1.6. Efeito da Temperatura e da Concentração de H_2O_2 nas Reações Decomposição do Peróxido	68
V.1.7. Cálculo da Energia de Ativação, E_a , para a Decomposição do Peróxido de Hidrogênio	69

V.1.8. Cálculos das Entalpias, ΔH° , e Entropias, ΔS° , de Ativação pela Relação de Eyring para a Decomposição do Peróxido de Hidrogênio	71
V.2. Oxidação dos Compostos Modelos de Lignina pelo Peróxido de Hidrogênio	73
V.2.1. Oxidação do Guaiacol	73
V.2.1.1. Efeito dos Metais de Transição na Oxidação do Guaiacol	73
V.2.1.2. Efeito dos Metais de Transição e do pH na Oxidação do Guaiacol	73
V.2.1.3. Efeito da Concentração do Metal de Transição na Oxidação do Guaiacol	75
V.2.1.4. Efeito da Temperatura e da Concentração do H_2O_2 na Oxidação de Guaiacol	76
V.2.1.5. Cálculo da Energia de Ativação, E_a° , pela Relação de Arrhenius para Oxidação de Guaiacol	77
V.2.1.6. Cálculo das Entalpias, ΔH° , e entropias, ΔS° , de Ativação pela Relação de Eyring para a Oxidação do Guaiacol	78
V.2.2. Oxidação do Seringaldeído	79
V.2.2.1. Efeito dos Metais de Transição na Oxidação do Seringaldeído	79
V.2.2.2. Efeito do pH na Oxidação do Seringaldeído	80
V.2.2.3. Efeitos Catalíticos do Cobre (Cu^{2+}) e do Crômio (Cr^{3+})	80
V.2.2.4. Efeito da Concentração do Metal de Transição na Oxidação do Seringaldeído	81
V.2.2.5. Efeito da Temperatura e da Concentração do H_2O_2 na Oxidação de Seringaldeído	82
V.2.2.6. Cálculos das Energias de Ativação E_a° pela Relação de Arrhenius para a Oxidação de Seringaldeído	82
V.2.2.7. Cálculo das Entalpias, ΔH° , e entropias, ΔS° , de Ativação pela Relação de Eyring para a Oxidação do Seringaldeído	84
V.2.3. Considerações Gerais sobre a Oxidação dos Compostos Lignina pelo Peróxido de hidrogênio na presença de Metais de Transição "Catalisadores"	85
V.3. Estudos Comparativos das Cinéticas das Reações	86
V.3.1. Considerações Gerais dos Sistemas Estudados	86
V.3.2. Interações entre Guaiacol ou Seringaldeído e os Íons Metálicos.	86
V.3.3. Efeito da Temperatura e da Concentração de H_2O_2 nas Constantes de Velocidade das Reações Estudadas	87
V.3.4. Parâmetros Termodinâmicos e Cinéticos de Ativação	88
V.3.4.1. Energias de Ativação de Arrhenius	88
V.3.4.2. Entalpias e Entropias de Ativação	89
V.3.4.3. Energia livre de Ativação de Gibbs	90
V.4. Reatividade da Lignina Frente ao H_2O_2 em Meio Alcalino	90
V.5. Efeito da Variação da Concentração dos Metais que Apresentaram com Potencial Catalítico na Oxidação dos Substratos (Seringaldeído e Guaiacol) e na Decomposição do Peróxido	90
V.5.1.-Efeito Catalítico do Cobre e do Crômio	90
V.6. Precipitação dos Íons de Metais de Transição e do Magnésio em Solução Alcalina com e sem a presença de H_2O_2 (sem substrato).	91
Capítulo VI: Conclusões	93
Recomendações	96
Atividades Geradas no Período de Tese	97
Referências Bibliográficas	101

Apêndices
Apêndice A
Apêndice B

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

<i>Número</i>	<i>Página</i>
1.1-Reações eletrofílicas do peróxido alcalino (radicais)	11
1.2-Reações nucleofílicas do peróxido alcalino (iônicas)	11
1.3-Processo redox do peróxido de hidrogênio na presença dos metais de transição	13
1.4-Processo redox do ânion superóxido na presença dos metais de transição	13
1.5-Estrutura planar do esqueleto de carbono da lignina (unidade C ₆), substituintes do anel aromático e sua notação usual dos monômeros mais comumente encontrados na química da lignina (H= hidroxifenila, G= guaiacila e S= seringila.)	17
1.6-Monolignóis precursores das estruturas das ligninas: a) álcool p- coumarílico, b) álcool de coniferílico e c) álcool sinapílico ou seringílico	17
1.7-Formas estabilizadas por ressonância do álcool de coniferílico	18
1.8-Estruturas predominantes de ligações intermonoméricas encontradas nas moléculas de lignina	19
1.9-Os grupos funcionais principais da lignina: metoxilas, hidroxila fenólica e álcool de benzílico (hidroxila se agrupam no carbono alfa)	21
1.10-Principais sítios de reação da estrutura típica de fenilpropano da lignina.	23
1.11- Sítios de reação da estrutura carbonílica da lignina por reagentes nucleofílicos	24
1.12-Sítios de reação da estrutura aromáticas e olefínicas da lignina por reagentes eletrofílicos	25
1.13-Esquema de degradação de compostos modelos de lignina fenólicos de arila- carbonila na reação com peróxido de hidrogênio alcalino	26
1.14-Mecanismos da reação de Dakin da degradação de compostos modelos de lignina - carbonila.....	27
1.15-Esquema de Reações equivalentes ao de Dakin para a oxidação compostos modelos de lignina fenólica -carbinol.....	27
1.16-Esquema de degradação do 1,2-diaril-1,3-propanodiolis (ou β-1 dióis) com peróxido de hidrogênio alcalino	28
1.17-Reações do peróxido de hidrogênio alcalino com grupos cromóforos da cadeia lateral de compostos modelos de lignina	29
1.18-Mecanismos de clivagem das estruturas do cinamaldeído pelo peróxido de hidrogênio	29

1.19-Mecanismos de oxidação das estruturas do aril-2-propanona pelo peróxido de hidrogênio	30
1.20-Reações de abertura do anel de quinonametideo pelo ânion peroxidrila	30
1.21-Reações principais entre do peróxido de hidrogênio em solução alcalina e estruturas de para-quinona	31
1.22-Rotas das principais reações da oxidação de estruturas típicas de para-quinona pelo peróxido de hidrogênio alcalino.	32
1.23-Principais produtos da degradação obtidos pela oxidação de estruturas típicas de orto-quinona pelo peróxido de hidrogênio alcalino.	32
1.24-Caminhos das reações do peróxido hidrogênio com a polpa celulósica, passando por espécies intermediárias.	37
3.1-Fórmulas estruturais dos compostos modelos de lignina.	47
3.2-Variação do espectro do H_2O_2 , em função do tempo, na região do ultravioleta, na presença de Mn^{2+} em pH = 10,2 e temperatura de 25,0 °C.....	49
3.3-Variação da absorbância do H_2O_2 , em função do tempo, à 250 nm, na presença de Mn^{2+} , em pH = 10,2 e temperatura de 25,0 °C	50
3.4- Variação logarítmica da absorbância da solução de H_2O_2 em função do tempo, a 250 nm, na presença de Mn^{2+} , em pH = 10,2 e temperatura de 25,0 °C.	50
3.5-Variação do espectro da solução de H_2O_2 e guaiacol, no ultravioleta, em função do tempo, em pH = 10,2 e temperatura de 25,0°C.	51
3.6-Variação da absorbância à 280 nm em função do tempo, da solução de H_2O_2 e guaiacol, na presença de Mn^{2+} em pH = 10,2 e temperatura de 25,0 °C.....	51
3.7-Variação logarítmica da absorbância à 280 nm em função do tempo, da solução de H_2O_2 e guaiacol, na presença de Mn^{2+} em pH = 10,2 e temperatura de 25,0 °C.....	52
3.8-Variação do espectro no ultravioleta, em função do tempo, da solução de H_2O_2 e seringaldeído, em pH=10,2 e temperatura= 25,0°	52
3.9- Variação da absorbância a 365 nm em função do tempo, da solução de H_2O_2 e seringaldeído, na presença de Mn^{2+} em pH= 10,2 e temperatura= 25,0°C.....	53
3.10- Variação logarítmica da absorbância à 365 nm em função do tempo, da solução de H_2O_2 e seringaldeído , em pH= 10,2 e temperatura de 25,0°C	53

5.1	Constante de Pseudo Primeira Ordem para Decomposição do H_2O_2 em Função dos Metais de Transição à 25 °C e 250 nm.	63
5.2	Constante de Pseudo Primeira Ordem para Decomposição da H_2O_2 em Função da Concentração dos Metais de Transição em pH 10,2 à 25,0 °C e 250 nm.	65
5.3	Constante de Pseudo Primeira Ordem Velocidade para Decomposição da H_2O_2 em Função do pH à 25,0 °C e 250 nm.....	66
5.4	Constantes da Decomposição da H_2O_2 em Função da Concentração do Peróxido de Hidrogênio nas temperatura de 15,0; 25,0 e 35,0 °C e pH de 10,2 em $\lambda = 250$ nm.....	69
5.5	Logaritmo natural (ln) das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para reações de Decomposição da H_2O_2 em função do inverso da temperatura (1/T) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Arrhenius (ln k_{obs} versus 1/T) - Cálculo da E_a ".	70
5.6	Logaritmo natural de ($k_{obs} \times 1/T$) para reações de Decomposição da H_2O_2 em função do inverso da temperatura (1/T) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Eyring {ln ($k_{obs} \times 1/T$) versus 1/T}	72
5.7	Constantes de Velocidade de Pseudo Primeira Ordem para Oxidação do Guaiacol em Função presença dos íons de metais de transição. $\lambda = 280$ nm.....	74
5.8	Constantes de Velocidade de Pseudo 1ª Ordem para Oxidação do Guaiacol em Função do pH. Temperatura de 25,0 °C e $\lambda = 280$ nm.....	74
5.9	Constante de Pseudo Primeira Ordem para Oxidação do Guaiacol em Função da Concentração dos Metais de Transição em pH 10,2 à 25,0 oC e $\lambda = 280$ nm.....	75
5.10	Constantes de Pseudo Primeira Ordem para Oxidação do Guaiacol em Função da Concentração do Peróxido de Hidrogênio nas temperatura de 15,0; 25,0 e 35,0 °C e pH de 10,2 em $\lambda = 280$ nm.....	76
5.11	Logaritmo natural (ln) das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para reações de oxidação do guaiacol em função do inverso da temperatura (1/T) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Arrhenius (ln k_{obs} versus 1/Temperatura).....	77
5.12	Logaritmo natural de ($k_{obs} \times 1/T$) para reações de oxidação do guaiacol em função do inverso da temperatura (1/T) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Eyring {ln ($k_{obs} \times 1/T$) versus 1/T}	78
5.13	Constantes de Velocidade de Pseudo 1ª. Ordem da Oxidação do Seringaldeído em função dos metais de transição na temperatura e do pH na temperatura de 25,0 °C e $\lambda = 365$ nm..	79

-
- 5.14 Constantes de Velocidade de Pseudo 1ª. Ordem da Oxidação do Seringaldeído em função do pH e dos metais de transição na temperatura = 25,0 °C e $\lambda = 365$ nm..... 80
- 5.15 Constante de Pseudo Primeira Ordem para na Oxidação do Seringaldeído em Função da Concentração dos Metais de Transição em pH 10,2 à 25,0 °C e $\lambda = 365$ nm..... 81
- 5.16 Constante de Velocidade da Reação de Oxidação do Seringaldeído (k_{obs}) em função da Concentração de H_2O_2 em 3 temperaturas (15,0; 25,0 e 35,0 °C) e $\lambda = 365$ nm.....82
- 5.17 Logaritmo natural (ln) das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para reações de oxidação do seringaldeído em função do inverso da temperatura ($1/T$) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Arrhenius ($\ln k_{obs}$ versus $1/T$) - Cálculo da E_a 83
- 5.18 Logaritmo natural de ($k_{obs} \times 1/T$) para reações de oxidação do seringaldeído em função do inverso da temperatura ($1/T$) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Eyring $\{\ln (k_{obs} \times 1/T)$ versus $1/T$ 84
- 5.19 Quantidade dos metais nos precipitados em (%) em relação à quantidade adicionada de (Co^{2+} e Mn^{2+}) e Mg^{2+} nas 3 etapas do estudo, sem a presença de substratos. Em pH = 10,2. Temperatura de 25,0 °C..... 92
-

LISTA DE TABELAS

<i>Número da tabela</i>	<i>Página</i>
1.1-Estimativa da nucleofilicidade das espécies nucleófilas nas reações com vários substratos	10
1.2-Composição química da madeira de coníferas e folhosas de zona temperados	16
1.3-Proporções relativas das principais ligações intermonoméricas predominantes nas unidades de lignina do abeto vermelho (<i>Picea abies</i>) e Bétula (<i>Bétula verrucosa</i>).....	20
1.4-Proporções relativas dos grupos funcionais nas ligninas coníferas e folhosas.	21
3.1. Lista dos principais equipamentos e materiais utilizados	43
3.2. Lista das principais substâncias utilizadas	44
4.1 Valores das constantes(k_{obs}) de velocidade das reações de pseudo 1ª ordem da decomposição do peróxido de hidrogênio e da oxidação dos substratos (guaiacol ou seringaldeído) pelo H_2O_2 , na presença ou não de íons metálicos de transição. Constantes em s^{-1} . Em pH = 9,8, 10,2, 10,8. Temperatura 25°C. Os valores tabelados representam médias de pelo menos duas determinações. Desvio relativo menor do que 2,0%.....	55
4.2 Valores das constantes de velocidade das reações de pseudo 1ª ordem (k_{obs}) da decomposição do peróxido de hidrogênio e da oxidação dos substratos (guaiacol ou seringaldeído) pelo H_2O_2 , variando-se a concentração do íon metálico de transição. Constantes em s^{-1} . Em pH=10,2. Temperatura 25°C. Os valores tabelados representam médias de pelo menos duas determinações. Desvio relativo menor do que 2,0%	56
4.3 Valores da concentração dos metais de transição em solução e na forma de precipitado sem presença de substratos. Concentração em (ppm). Em pH = 10,2,. Temperatura de 25,0 °C. Os valores tabelados representam médias de, pelo menos 3 determinações por espectroscopia de absorção em plasma. Desvios relativos menores do que 1,0%	57
4.4 Valores calculados dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de ativação pela relações de Arrhenius e de Eyring, através das constantes de velocidade de pseudo 1ª ordem (k_{obs}) das reações de decomposição do H_2O_2 nas temperaturas de 15,0; 25,0 e 35,0 °C, em 9 concentrações de H_2O_2 , mantendo-se o pH em 10,2. Os valores tabelados	

representam médias de no mínimo 3 determinações. Desvio relativo menor do que 2,0%.....	58
4.5 Valores calculados dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de ativação pela relações de Arrhenius e de Eyring, através das constantes de velocidade de pseudo 1ª ordem (k_{obs}) das reações de oxidação do guaiacol com H_2O_2 nas temperaturas de 15,0 , 25,0 e 35,0 °C, em 9 concentrações de H_2O_2 , mantendo-se o pH em 10,2. Os valores tabelados representam médias de no mínimo 3 determinações. Desvio relativo menor do que 2,0%	59
4.6 Valores calculados dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de ativação pela relações de Arrhenius e de Eyring, através das constantes de velocidade de pseudo 1ª ordem (k_{obs}) das reações de oxidação do seringaldeído com H_2O_2 nas temperaturas de 15,0 ; 25,0 e 35,0 °C, em 9 concentrações de H_2O_2 , mantendo-se o pH em 10,2. Os valores tabelados representam médias de no mínimo 3 determinações . Desvio relativo menor do que 2,0%.	60
5.1. Valor médio dos Parâmetros Termodinâmicos de Ativação das reações do peróxido de hidrogênio com os compostos modelos de lignina citados, sem íons metálicos.....	88

ABREVIACÕES E DEFINIÇÕES

Nucleófilo: Nu⁻, ataca sítios carregados positivamente.

Eletrófilo: E⁺, ataca sítios carregados negativamente.

Origem da Coloração Escura em Polpas não Branqueadas: Polisacarídeos não absorvem luz na região do visível. Deste modo, uma polpa composta somente de celulose e hemiceluloses deveria ser branca. A cor escura da polpa é devido a lignina e a produtos da degradação da lignina.

Métodos para Melhorar a Alvura e a Brancura da Polpa: Há dois modos básicos para fazer isto. O primeiro, é retirar a lignina da polpa e o segundo, é remover só os grupos cromóforos. Este último é usado quando se está alvejando a polpa. Esta não é uma melhoria de alvura permanente. Com a incidência de luz UV e a presença de oxigênio, criará mais grupos cromóforos, que causam amarelecimento (reversão).

Conceito de Alvura: A alvura é medida como reflectância na porção azul do espectro visível. A alvura da polpa é medida contra um padrão de óxido de magnésio (MgO) em uma escala de 0 a 100%. Polpas Kraft branqueadas tem alvura variando de 86 a 94%. Polpa Kraft não branqueadas (polpa marrom) tem uma alvura de 20 a 30%. O papel jornal apresenta alvura ao redor de 55%.

AOX: Haletos Orgânicos Absorvíveis. Método utilizado para identificar organoclorados no efluente líquido das fabricas de celulose e papel.

Operações/Estágios de Branqueamento: Há várias fases de branqueamento usadas pela indústria de polpa e papel. Fases individuais são listadas abaixo com suas respectivas abreviações:

C. Fase de Cloração: Uso de Cl₂ em um meio ácido, aplicado a polpa celulósica .

E. Extração Alcalina: Dissolução de produtos de degradação da lignina (formados na fase anterior) com NaOH aquoso.

D. Dióxido de cloro: Reação com o ClO₂, sob condições ácidas, aplicado a polpa celulósica ..

O. Oxigênio: Uso de O₂ a altas pressões, sob condições alcalinas, aplicado a polpa celulósica ..

H. Hipoclorito: Reação com NaClO em meio alcalino, aplicado a polpa celulósica ..

P. Peróxido de hidrogênio: Reação com H₂O₂ sob condições alcalinas, com a polpa celulósica..

Z. Ozônio: Uso de O₃ sob condições ácidas, aplicado a polpa celulósica ..

TCF: Processos de branqueamento da polpa celulósica "totalmente livre de cloro".

ECF: Processos de branqueamento da polpa celulósica "livre de cloro elementar".

PREFÁCIO

Este trabalho representa o resultado de um esforço para levar a contribuição da Universidade, no caso a UNICAMP, através do nosso grupo de pesquisa, à Indústria Brasileira de Celulose.

O Sr. Otávio Mambrim Filho, que pleiteia o seu título de doutor com este trabalho, é pessoa muitíssimo indicada para a realização desta tarefa. A sua tese de mestrado, dentro do nosso grupo de pesquisa, em colaboração com uma indústria de região, já lhe havia proporcionado uma primeira atividade neste tipo de estudo, com excelentes resultados. Naquela oportunidade pesquisou-se sobre método etanol-soda de polpação de madeira.

A continuidade das atividades do Sr. Mambrim, na indústria, após o seu Mestrado, aumentou muito a sua experiência no ramo da celulose. Assim, quando deixou temporariamente as atividades junto à área industrial, para se dedicar exclusivamente ao doutorado, era a pessoa indicada para o desenvolvimento desta pesquisa.

No tempo em que trabalhou no nosso laboratório, dentro das possibilidades ali existentes, teve que contornar muitas dificuldades de ordem experimental e de combinação de interesses de ordem industrial e de ordem científica, para chegar aos resultados apresentados nas páginas que seguem.

Evidentemente, neste trabalho não se completou o estudo do assunto pois que este representa uma tarefa muito longa. Por outro lado, a necessidade de cumprir os prazos exigidos pelo Regimento de Pós-Graduação da UNICAMP, impediu que a pesquisa seguisse por mais alguns meses, como era por nós desejado.

De qualquer modo, apesar da necessidade de terminar a tese com rapidez de final de novela, não afetou, ao meu ver, a qualidade dos resultados obtidos. Isto ficou muito evidente no reconhecimento da comunidade da “celulose”, através dos Prêmios Peróxidos do Brasil 1997 e 1998, concedidos pela Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, à trabalhos que são partes desta tese e que foram apresentados nas Reuniões Anuais da ABTCP.

Acredito que este trabalho significa uma real contribuição à indústria brasileira de celulose, que é uma das maiores do mundo, tanto no que se refere à produção como no se relaciona com o meio ambiente. É uma contribuição da universidade à comunidade nacional.

Nestas últimas palavras quero deixar evidente a minha satisfação pelos resultados alcançados nesta pesquisa e o desejo de grande sucesso profissional ao Sr., dentro em pouco Doutor, Otávio Mambrim Filho. Que ele possa continuar levando, com os seus conhecimentos e com a sua capacidade de trabalho, uma grande contribuição à indústria da celulose no Brasil.

Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Fevereiro de 1999.

Prof. Dr. Matthieu Tubino

INTRODUÇÃO

I.1. VISÃO GERAL DO PROJETO

As pressões ambientais e de mercado aumentaram em vários países sobre os fabricantes de celulose e papel, principalmente através de suas agências ambientais (USEPA 1993) além de organizações não governamentais. Estas indústrias foram forçadas a reduzir a quantidade de reagentes a base de cloro utilizados no branqueamento, o que conduziu a pesquisa de novos processos de branqueamento ambientalmente amigáveis (Kleppe 1997; Wright 1998). Como resultado, obteve-se um aumento da demanda para o desenvolvimento de novos processos de branqueamento "totalmente livre de cloro"- T.C.F. (Francis 1995; Wright 1998), livre de cloro elementar"- E.C.F. (Johnson et al. 1996) e com o "total fechamento de efluentes" - T.E.F. (Hintz 1993; Ulmgren 1997) de polpas químicas. Estes processos de branqueamento (T.C.F. e E.C.F.) que utilizam reagentes baseados em oxigênio, tais como o oxigênio molecular (O_2), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), incluindo os perácidos e o ozônio (O_3), foram sendo implementados e se tornaram os principais reagentes de branqueamento que são aplicados atualmente. Economicamente, o oxigênio tem sido o mais utilizado dentre os reagentes mencionados. Entretanto, devido à sua limitada reatividade, não parece ser tão adequado para substituir o cloro e o dióxido de cloro (Mambrim et al. 1996). Similarmente, os problemas com a seletividade do ozônio têm postergado sua implementação em modernas plantas de branqueamento. Igualmente, os altos custos e a pobre seletividade devido à baixa estabilidade do peróxido de hidrogênio, têm limitado a efetividade do branqueamento deste reagente em meio alcalino (Jayawant e De Graw 1994, 1992). Por outro lado, desenvolvimentos na química da estabilização do peróxido (Kutney 1985) e o declínio do custo deste reagente químico, têm resultado em uma tendência no aumento da sua aplicação em processos de branqueamento de polpas (Francis 1989, Kadla 1997).

O fechamento do circuito de águas de processo, de modo parcial (Basta et al. 1996) e total, (Annergren e Sandström. 1996) em fábricas de polpa celulósica é visto como uma alternativa para enfrentar as exigências ambientais mais restritas (Hill et al. 1997). Os filtrados do processo de branqueamento são de especial importância neste caso (Fiskari et al. 1997). O material orgânico dissolvido na polpa e os resíduos químicos de branqueamento, como também as substâncias extra processo (p. ex.: íons de metais = Ca, Mg, Mn, Cu, Fe, Cr, Co, etc.) (Ulmgren 1997) que entram na fábrica com a madeira (Bailey e Reeve 1994; 1996) e produtos aplicados no processo, estão presentes nestes filtrados e na polpa (Heijnesson et al. 1995). Os metais tendem a se acumular na polpa celulósica e no circuito de filtrados,

principalmente em processos de branqueamento com sistemas de efluentes mais fechados (Ulmgren 1996).

A purificação dos filtrados com equipamento especial é muito onerosa e pouca vantagem, mas como alternativa, a maioria das fábricas tem uma fase de pré-tratamento para tirar estas impurezas (Lapierre et al. 1995).

A presença desses interferentes, principalmente alguns íons de metais de transição, mesmo que em pequenas quantidades, prejudica a operação normal das fábricas, principalmente o branqueamento da polpa celulósica, nos estágios à base de produtos oxigenados (O_2 , H_2O_2 , O_3), desestabilizando-os (Basta et al. 1991; McCloskey et al. 1975).

Por outro lado, considera-se que a presença de certos metais é necessária para o bom andamento dos processos de branqueamento com reagentes com o peróxido de hidrogênio (Lim et al. 1984), devido à sua característica de proteger o polímero de celulose e ativar as reações de oxidação das ligninas. Busca-se, assim, as condições de processo e um perfil ideal dos metais de transição, principalmente nas etapas que envolvem estes reagentes oxigenados, que levem à melhores resultados (Jayawant e De Graw 1994, 1992).

No branqueamento com peróxido, um dos grandes problemas é decorrente, principalmente, da decomposição do H_2O_2 com a geração de espécies químicas radicalares, pouco seletivas à lignina e aos grupos cromóforos, resultando em reações de degradação do carboidrato (celulose), na perda do domínio do processo de branqueamento e na diminuição na qualidade e na produtividade. (Mambrim et al. 1997)

Uma das principais propriedades do H_2O_2 em meio alcalino, é a sua tendência de se decompor em água e oxigênio. Embora a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio pareça ser muito simples, o mecanismo pelo qual ela ocorre em meio alcalino não está, ainda, muito claro (Colodette 1986).

Alguns íons e óxidos metálicos de transição, principalmente o ferro, o cobre e o manganês são citados como sendo causas importantes da decomposição do peróxido de hidrogênio, especialmente durante os branqueamentos de polpas celulósicas. Concentrações tão baixas quanto 10^{-9} mol.L⁻¹ afetam a estabilidade do peróxido (Jayawant e De Graw 1994, 1992; Baral et al. 1985). Não está claro, entretanto, se alguns ou todos os metais presentes na polpa e no processo de branqueamento catalisam ou inibem a

reação de decomposição do peróxido e de que modo agem, também, qual deles aceleram ou inibem a reação de oxidação da lignina, preservando o polímero de celulose (Francis 1989, 1995).

Extensas investigações tem sido conduzidas sobre a estabilização do H_2O_2 nas condições utilizadas durante o branqueamento de polpas químicas. Considerado como um reagente que preserva a lignina, o peróxido de hidrogênio estabilizado oxida preferencialmente as estruturas cromóforas presentes na lignina residual (Francis 1995). Todavia ele é incapaz de degradar a cadeia da lignina. Portanto, seria interessante poder ativá-lo seletivamente para degradar a lignina (Francis 1995).

É muito importante, deste modo, conduzir o peróxido à uma ação seletiva no processo de branqueamento nos estágios de deslignificação (extração alcalina e pré-deslignificação com O_2/H_2O_2) que são específicos para a remoção da lignina residual da polpa, e requerem a aplicação de altas temperaturas, pressão e longos tempos de reação (Mambrim e Tubino 1997).

Procedimentos para promover as reações desejadas e minimizar as reações indesejáveis, como a decomposição descontrolada de peróxido de hidrogênio, são essenciais para um adequado branqueamento da polpa (Mielisch et al 1996).

Em técnicas de branqueamento de polpa celulósica, a decomposição do peróxido é controlada geralmente por adição de certos reagentes químicos, tais como: silicato de sódio (SiO_3^{2-}) (Burton et al 1987, Burton, e Campbell 1985), sulfato de magnésio (Mg^{2+}) (McCloskey et al. 1975) e quelantes, por terem efeito estabilizante sobre o peróxido e inibirem a sua decomposição (Liden e Ohman 1997). Outros métodos, como a lavagem ácida da polpa (Lapierre et al. 1997), também são utilizados com frequência junto, ou sem o estágio de quelação (Lapierre et al. 1995).

É notório que não há, atualmente, seletividade nesses processos citados anteriormente, já que não se conhece adequadamente quais metais catalisam as reações principais. Portanto, esta tese poderá contribuir para a otimização desta seletividade, aumentando a qualidade e diminuindo os custos de produção da celulose branqueada com peróxido de hidrogênio.

Há necessidade de novos estudos para a compreensão da cinética e dos mecanismos que operam na decomposição e na estabilização do peróxido de hidrogênio em meio alcalino, e também na oxidação de compostos de lignina pelo peróxido. Após uma cuidadosa revisão na literatura (vide referências

biográficas de 1 a 204), observou-se que existem muitas informações conflitantes em relação a este assunto. Isto justificou uma investigação mais detalhada do ponto de vista cinético.

A otimização do branqueamento com H_2O_2 requer um gerenciamento cuidadoso dos íons metálicos, do pH e da temperatura .

A velocidade da reação de decomposição do H_2O_2 para os seus intermediários reativos deve ser controlada de acordo com os objetivos principais do branqueamento, que são a maximização da alvura e a deslignificação com a diminuição do consumo dos reagentes químicos utilizados, mantendo a qualidade do produto final .

A seguir será apresentada, uma revisão da literatura sobre o peróxido de hidrogênio: propriedades físico-químicas, cinética de decomposição, parâmetros termodinâmicos e mecanismos de reação em soluções aquosas de peróxido com e sem cátions de metais de transição. Será apresentada, também, uma revisão sobre a lignina, conceitos, estrutura, formação e reações. Será dada ênfase à oxidação de compostos modelo de lignina, relacionado-se sempre com a lignina contida na polpa durante o branqueamento. A inclusão deste material foi feita com a intenção de prover um melhor entendimento da química do peróxido e da lignina e de suas reações no contexto do branqueamento da polpa celulósica.

I.2. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio é um excelente oxidante em meio alcalino, tem baixa toxicidade e é de fácil manuseio. Os dois produtos da decomposição do H_2O_2 , água e oxigênio, não são poluentes. Estas vantagens ajudaram a aumentar o seu uso, acrescentando a isso uma consciência ambiental crescente nas últimas décadas(Thompson 1995; Kirk-Othmer 1978).

I.2.1.Fabricação

O H_2O_2 é fabricado a partir do gás hidrogênio e do oxigênio atmosférico pelo método AO (oxidação de antraquinona), na presença de catalisadores. Depois de purificado e concentrado, é estabilizado pela adição de pequenas quantidades de substâncias (Kirk-Othmer 1978).

I.2.2.Aplicações

Na indústria de celulose e papel, o peróxido de hidrogênio é usado como um agente de branqueamento da polpa celulósica, nas fases de extração e de alvejamento final. As fábricas empregam-no para

branquear diferentes tipos de polpas químicas e mecânicas. Além disso, ele vem representando um papel crescente no destintamento de papel reciclado. Não é só efetivo no processo, mas é menos danoso à fibra celulósica. Isto também é válido para os vários materiais fibrosos da indústria têxtil (Thompson 1995, Degussa 1995).

A efetividade do H_2O_2 e a geração de produtos inofensivos na sua decomposição favoreceram o seu uso no tratamento de efluentes industriais e municipais, removendo substâncias indesejáveis como sulfeto de hidrogênio, cianeto, hipoclorito, fenóis e várias substâncias orgânicas. Suas propriedades bactericidas fazem dele útil em várias aplicações de desinfecção de água e de comida (Thompson 1995).

1.2.3. Decomposição do Peróxido Hidrogênio

A decomposição do peróxido de hidrogênio tem sido estudada há vários anos. A velocidade de reação para a decomposição espontânea bimolecular foi proposta por (James e Mackirdy 1990), como mostra a seguir, a equação (1).

$$v = -d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = k [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{HO}_2^-] \quad \text{Equação (1)}$$

Os valores da constante de velocidade da reação para a decomposição “espontânea”, relatados na literatura, diminuíram com o passar do tempo. Isto pode ser atribuído ao aumento da estabilização da solução do peróxido de hidrogênio em relação aos metais que catalisam sua decomposição (James e Mackirdy 1990).

Em 1961, a constante da velocidade de decomposição ($k_d = 7,4 \times 10^{-4} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) foi obtida para uma solução de peróxido de hidrogênio não estabilizada (Duke e Haas 1961), mais recentemente (Evans e Upton 1985), mediram a constante de velocidade da decomposição “espontânea”, a qual é cerca de 600 vezes menor, ($k_d = 4,7 \times 10^{-7} \text{dm}^{-3} \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Estabilizantes fosfatados foram usados para eliminar o efeito de decomposição catalisada por metais. Portanto, a decomposição “espontânea” nos revela rendimentos quantitativos de $^1\text{O}_2$ (singlete), gerados pela decomposição catalisada por metais (envolvendo Fe^{+2} , Fe^{+3} , MnO_2 etc.) (Koberstein e Kurzke 1987).

O peróxido de hidrogênio é um ácido fraco com uma constante de dissociação de $K = 2,4 \times 10^{-12}$ em água ($pK_a = 11,6$ a 25°C) (Legrini 1993; Weast. 1982-1983). Sob condições alcalinas, é formado o ânion peroxidrila segundo a equação (2), decompondo-se em oxigênio e água segundo a equação (3) a seguir (Buxton et al 1988).



As soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, comumente aciduladas, são relativamente estáveis, devido ao deslocamento de equilíbrio na solução.

Porém, a decomposição pode ser iniciada e acelerada pela luz, aquecimento, pH alto ou pela presença de várias tipos de impurezas, por exemplo, os íons de metais de transição.

Uma das maiores dificuldades encontradas na aplicação do peróxido de hidrogênio no branqueamento da polpa celulósica é a sua tendência em se decompor. Em alguns casos essas perdas podem representar até um terço do H_2O_2 aplicado.

1.2.3.1. Decomposição homogênea

Quando o peróxido de hidrogênio é contaminado com sais solúveis de metais, mesmo em concentrações muito baixas (alguns ppm), ocorre a sua decomposição que pode levar à perda total do reagente. Isto é chamado decomposição homogênea e acontece, segundo a literatura (Weinstock, 1998), na presença de sais solúveis de metais, como, por exemplo, ferro, cobre, cromo, vanádio, tungstênio, molibdênio e platina.

1.2.3.2. Decomposição heterogênea

A decomposição heterogênea acontece quando o peróxido de hidrogênio entra em contato com materiais insolúveis, como madeira, sais inorgânicos insolúveis, óxidos etc. Geralmente é uma decomposição muito rápida. A reação é exotérmica, freqüentemente em quantidades consideráveis.

1.2.4. Aspectos Gerais da Decomposição do Peróxido e a sua Estabilização no Branqueamento

A decomposição do H_2O_2 é o fator mais crítico das aplicações em branqueamento de material lignocelulósico (polpa). Quando o H_2O_2 é utilizado para aumentar a alvura das polpas, sua efetividade é

derivada do ânion peroxidrila (OOH^-), que reage com várias estruturas coloridas da lignina, que contém o grupo carbonila (Gellerstedt et al. 1980; Polcin e Rapson 1995). Neste caso, é necessária uma eficiente estabilização do peróxido (Douek e Goring.1976).

Por outro lado, quando o peróxido é usado como agente de deslignificação numa extração alcalina ($\text{E}_{\text{O+P}}$ ou O_P), a sua decomposição é um pré-requisito devido a formação de radicais livres e de oxigênio, que são os oxidantes que iniciam as reações de deslignificação (Gellerstedt e Agnemo 1979; Omori e Dence 1981; Smith e McDonough et al. 1985).

Embora a decomposição do peróxido seja necessária para que ocorra a deslignificação, a velocidade de decomposição deve ser reduzida, senão haverá um aumento na formação de oxigênio, o que pode levar a uma degradação excessiva da celulose. O oxigênio não é solúvel em solução aquosa alcalina. Se as soluções tornam-se saturadas, então o excesso de O_2 escapará para a fase gasosa (McDonough et al. 1987).

A decomposição do H_2O_2 é catalisada por bases e por cátions de metais de transição (Legrini et al 1993). A catálise por base é mostrada nas equações (4) e (5).



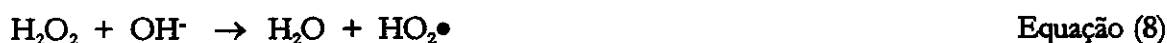
Se a ação dos metais de transição é “inibida” por quelação, a velocidade de decomposição do peróxido fica extremamente baixa (Galbacs e Csanyi, 1983; Galbacs et al.1983). Em um desses estudos (Galbacs e Csanyi, 1983) foi obtida uma constante de velocidade de segunda ordem ($k_d = 3,0 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) em $\text{pH}=11,6$ a 35°C . A equação (6) de velocidade é mostrada a seguir:

$$v = \frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_d [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad \text{Equação (6)}$$

Na presença de uma pequena quantidade de metais (sais de ferro ou de cobre) não quelatados, são obtidas as constantes de velocidade de 2ª ordem ao redor de $k_d = 1,0 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Galbacs e Csanyi, 1983).

Portanto, a catálise realizada por metais de transição é mais rápida do que a catálise básica.

Pode-se afirmar, de modo não convincente (devido à poucas evidências), que metais como manganês, ferro, cobre e cobalto, catalisam a decomposição do peróxido via mecanismo de radicais livres em cadeia. As reações abaixo são propostas de mecanismo feitas por (Haber e Weiss 1934) com modificações de propostas por (Weiss 1947; Barb et al. 1949).



Nas reações acima (M e M^+), representam estados reduzidos e oxidados desses respectivos metais. Estas equações são fundamentadas em numerosas publicações que demonstram evidências diretas e indiretas da participação do radical hidroxila ($HO\bullet$) e do radical superóxido ($O_2^-\bullet$) (Gellerstedt e Agnemo 1979; Galbacs et al. 1983; Gierer, (1997). O esquema de reações apresentado acima tem sido postulado para metais e óxidos metálicos suportados (ancorados) em alumina (catálises heterogêneas) (Ono et al. 1977, 1978).

Sais de magnésio, silicato de sódio e alguns agentes quelantes são reconhecidos como estabilizantes do peróxido (Abbot et al 1994, 1992). Os mecanismos de desativação dos metais de transição pelos quelantes, ocorrem pela formação de complexos (Burton 1985). Em relação aos compostos de silicato e de magnésio tem-se pouca informação sobre o mecanismo de inibição da ação catalítica dos metais (Colodette 1989 e 1986; Andrews 1968; Gilbert, 1973).

1.2.5. Principais Propriedades das Soluções Aquosas do Peróxido de Hidrogênio

1.2.5.1. Ânion Peroxidrila um Agente Nucleofílico de Branqueamento

É geralmente aceito que a base conjugada do peróxido de hidrogênio, o ânion peroxidrila, é a espécie ativa do branqueamento nas reações de alvejamento da polpa pelo H_2O_2 , desde que as condições requeridas para sua formação sejam empregadas para atingir a taxa máxima de branqueamento (Abbot 1991; Burton 1985; Colodette 1990, 1986). O ânion peroxidrila (HOO^-) é um nucleófilo extremamente

forte (Kadla 1997; Kadla et al.1997; Mac Isaac Jr et al.1972). A tabela 1.1 compara a ação dos nucleófilos HOO^- , HO^- , ClO^- em relação aos substratos.

Tabela 1.1. Estimativa da nucleofilicidade das espécies (HOO^- , HO^- , ClO^-) em reações com vários substratos (Mac Isaac Jr et al.1972).

Substrato	$\frac{k(\text{HOO}^-)^a}{k(\text{HO}^-)^b}$	$\frac{k(\text{ClO}^-)^c}{k(\text{HO}^-)}$
Benzonitrila	66000	-
Acetato de fenila	420	-
Pirofosfato	104	10,4
Iodeto de metila	-	-
Verde Malaquita	10810	40,5

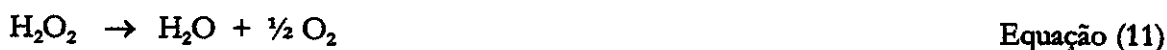
Nota: a) $\text{pKa}(\text{HOO}^-) = 11,60$; b) $\text{pKa}(\text{HO}^-) = 15,27$; c) $\text{pKa}(\text{ClO}^-) = 7,10$

Comparando as relações da constantes de velocidade (k_{obs}) para os vários reagentes com diferentes substratos, observa-se que (HOO^-) é mais nucleofílico do que o HO^- e o ClO^- para todos os substratos mostrados. Por sua vez o ClO^- é mais nucleofílico do que HO^- (Sun e Argyropoulos, 1995).

I.2.5.2. Transferência de Elétrons e Estabilidade Termodinâmica

O peróxido de hidrogênio é um agente modesto de transferência de elétrons (Sawyer 1997)., através de um ou dois elétrons, para catálise, usualmente, requer um elétron apenas(Strukul 1992).

Termodinamicamente, o peróxido de hidrogênio é pouco estável (Mielisch et al.1996), decompondo-se exotermicamente em oxigênio e água, de acordo com a Equação (11) a seguir, liberando 94,64 kJ/mol:



Felizmente, a energia de ativação de decomposição é alta, 213,38 kJ/mol, e não é atingida em soluções aquosas, a não ser sob ebulição (Lide 1990). A decomposição é, entretanto, facilmente catalisada por traços de íons de metais de transição e outros materiais facilmente oxidáveis (Liden 1998; Strukul, 1992).

Por esta razão, soluções de peróxido de hidrogênio comercial, contém usualmente pequenas quantidades de estabilizadores, os quais preservam sua estabilidade na presença de contaminantes ocasionais (Thompson 1995, Kirk-Othmer 1978).

I.2.5.3. Reações de Fragmentação Homolítica e Heterolítica

O peróxido de hidrogênio é susceptível à reações de fragmentação homolítica induzidas pela temperatura e/ou por metais de transição, bem como há reações heterogêneas em superfícies, especialmente as causadas nas fibras e/ou algum outro tipo de material coloidal que pode estar presente (Abbot e Hobbs 1994; Bielanski e Haber. 1991). Nas figuras 1.1 e 1.2 são mostradas reações que ocorrem nos sistemas de branqueamento de polpa celulósica com peróxido de hidrogênio em meio alcalino (Gierer 1990; Gierer 1997; Gierer et al. 1996, 1992, 1993, 1994, 1988, 1986, 1982, 1977)

ESQUEMA GERAL

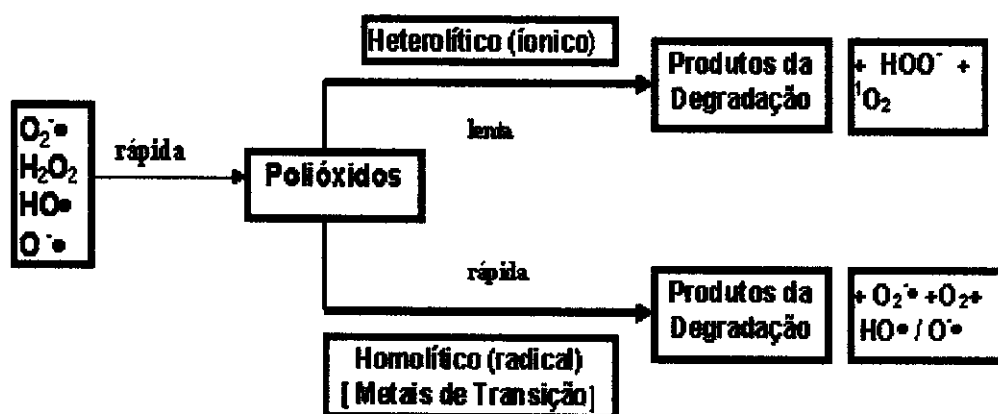


Figura 1.1. Reações Eletrofilicas do Peróxido Alcalino (Radicalares).

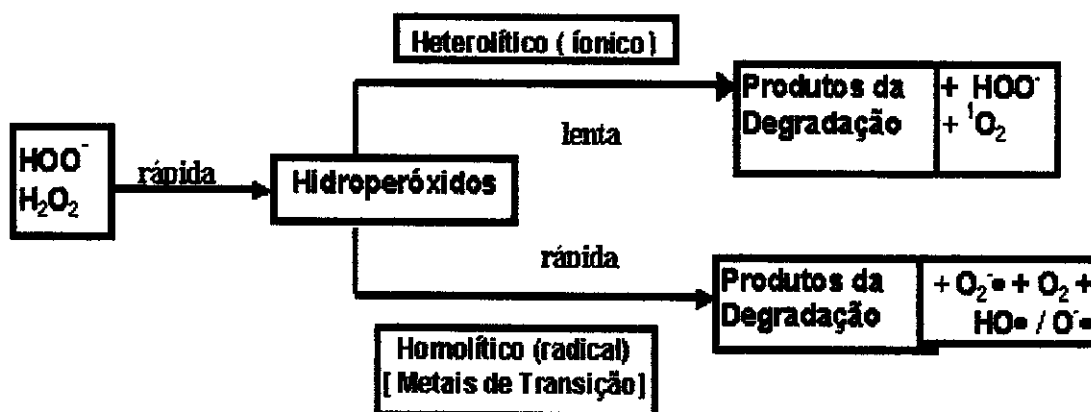
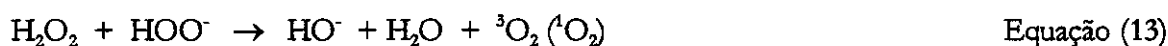


Figura 1.2. Reações Nucleofilicas Peróxido Alcalino (Iônicas)

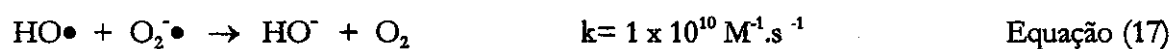
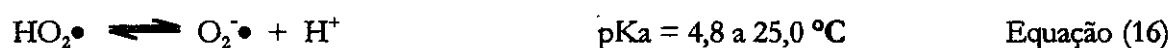
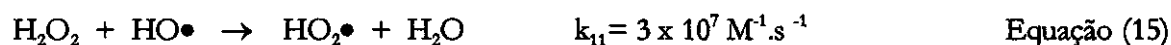
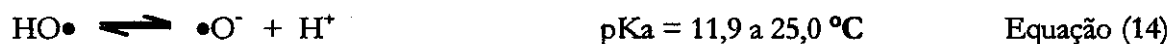
1.2.5.4. Fatores que Influenciam a Cinética e o Comportamento Termodinâmico da Reação de Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

1.2.5.4.1. Temperatura e pH

A velocidade de decomposição do peróxido aumenta com a temperatura, decompondo "instantaneamente" em temperaturas na faixa de 110 a 120°C (Sundara 1998; Thompson 1995; Kirk-Othmer 1978). Também, a velocidade de decomposição aumenta com o aumento do pH. Essa reação se processa por meio da decomposição do ânion peroxidrila (HOO^-) pela reação de desproporção, apresentando velocidade máxima quando seu pH atinge o pKa (pKa = 11,6 a 25,0 °C) (Legrini 1993).



A desproporção conduz para a rápida decomposição do peróxido através de um processo de auto-catálise (Petlicki 1998). Em meio aquoso, o comportamento cinético e o termodinâmico de várias espécies de "oxigênio ativo" tem sido avaliados por radiólise de pulso (Backa e Reitberger 1997; Bielski et al 1985, Bielski 1985, 1977; Sawyer 1978, 1979).



A partir destas informações acima, reações (12), (15) e (17), parece ser mais representativo, como mecanismo viável da decomposição do peróxido de hidrogênio induzida pela base, resultando em oxigênio e água (Kadla 1997; Duke e Haas 1961).

1.2.5.4.2. Catálise dos Íons Metálicos de Transição

A cinética de reações em cadeia pode ser catalisada por traços de íons de metais de transição (10 a 20ppm) particularmente ferro, cobalto, manganês e cobre (Abbot et al. 1990, 1991, 1995). O peróxido de

hidrogênio pode agir tanto como reagente oxidante e também, como redutor na presença dos metais de transição (Jakubikova et al 1997), vide a figura 1.3, a seguir.

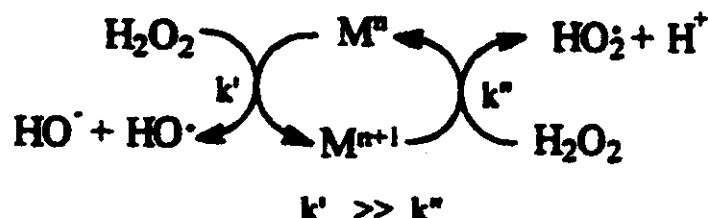


Figura 1.3. Processo redox do peróxido de hidrogênio na presença dos metais de transição .

Quando o peróxido de hidrogênio oxida o metal de transição até altos estados de oxidação, ele é reduzido para radical hidroxila (Soini et al 1998). Subseqüentemente, uma segunda molécula de peróxido de hidrogênio pode reduzir o metal de transição, de modo contrário, até baixos estados de oxidação e, ao mesmo tempo, ser oxidado à radical peroxidrila (Gronroos et al. 1998; Jayawant 1994, 1992). A redução do metal de transição é a etapa determinante da velocidade da reação. Com $k' \gg k''$, o peróxido de hidrogênio é rapidamente reduzido à radicais hidroxila (Strukul 1992). Os radicais hidroxilas gerados rapidamente degradam o peróxido de hidrogênio por meio da reação já mostrada (equação 15) (Troughton 1992; Smith e McDonough 1985; Back 1995).

Um processo redox similar existe para a reação do ânion superóxido e íons de metais de transição (Sawyer et al 1978, 1979; Sawyer 1997), vide a figura 1.4, a seguir.

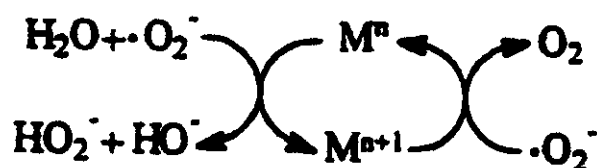


Figura 1.4. Processo redox do ânion superóxido na presença dos metais de transição .

Como estes íons de metais de transição são insolúveis em soluções nas condições alcalinas, foi proposto (Colodette 1986; Abbot 1991; Gierer 1997) que a reação é causada por catálise heterogênea de superfície por óxidos/ hidróxidos de metais de transição colóidais (Baral et al 1985). Para minimizar o efeito dos metais de transição que induzem a decomposição, muitas técnicas vem sendo empregadas inclusive adição de sequestrantes (Lapierre 1995) e/ou sais inorgânicos (Hobbs 1994; Colodette, 1989). Íons de

metais podem também ser removidos por lavagem ácida (Lapierre 1997; Boman et al. 1996) ou outros pré-tratamentos (Bouchard, 1995; Heijnesson et al. 1997) nas polpas, antes do estágio de branqueamento (Brelid et al. 1998).

I.2.6. Mecanismos Propostos para a Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

O mecanismo de decomposição do peróxido durante o branqueamento de polpa celulósica não é totalmente compreendido (Colodette 1986; Abbot 1989). Existem ainda muitos pontos a serem esclarecidos (Gierer 1997). Essencialmente, cinco mecanismos já foram propostos para explicar a reação de decomposição, sendo os três primeiros mais comumente aceitos.

I.2.6.1. Mecanismo iônico catalisado pela hidroxila/peroxidrila (Erdey e Inczed 1956; Duke e Haas 1961).



I.2.6.2. Mecanismo envolvendo reações de cadeia de radicais livres catalisados pela hidroxila (Roberts et al 1978).

O *equilíbrio* entre o H_2O_2 e HO_2^- em condições alcalinas:



A base catalisa a decomposição e a formação de radicais (Galbacs e Csanyi 1983):

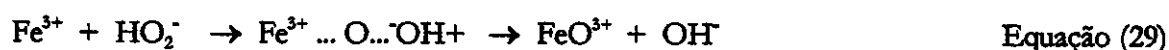


I.2.6.3. Mecanismo proposto para reações catalisadas por íons de metais de transição envolvendo as reações em cadeia de radicais livres (Isbell et al 1975; Smith e McDonough 1985).





1.2.6.4. Mecanismo de reações de metais de transição com íons peroxidrila e hidroxila formando intermediários estáveis (Kremer 1963).



1.2.6.5. Mecanismo de reação através de catálise heterogênea de superfície causada por óxidos e hidróxidos insolúveis de metais de transição (Bregeon 1973; Wolfran (1964), Baral et al 1985).



Propostas de tentativa de mecanismos de decomposição do peróxido, envolvendo todas as possibilidades acima descritas foi apresentada por Gierer (1997).

I.3. LIGNINA

I.3.1. Composição Química da Madeira

A madeira é constituída principalmente de polisacarídeos (celulose e hemiceluloses), de lignina, de extrativos e de outros componentes menores . A lignina constitui, aproximadamente, 20-35% em massa da maioria das madeiras. É um complexo polimérico de fenilpropano altamente hidroxilado e metoxilado, cheio de ramificações e de interligações, conforme descrito por Fengel e Wegener (1984).

A composição química das madeiras de zonas mais temperadas, pode ser vista na tabela a seguir:

Tabela 1.2. Composição química da madeira de coníferas e folhosas de Zona Temperados (todos os valores em por cento)

COMPONENTE	CONÍFERAS	FOLHOSAS
Celulose	40-45	40-45
Glucomanana	20	5
Xilana	10	25-30
Lignina	25-30	20-25

I.3.2. Distribuição de Componentes Químicos

Os componentes químicos da madeira não estão distribuídos uniformemente nas paredes das fibras que compõem o sistema. Na lamela média a concentração de lignina é muito alto, cerca de 90%. A lamela média é aproximadamente 10% de massa de madeira (D'Almeida 1988). Deste modo, aproximadamente 10% da lignina da madeira são encontrados na lamela média. Encontra-se, também, grande quantidade de lignina na madeira na parede secundária (S_2) da fibra, embora a concentração de lignina nesta parte da parede de fibra seja menor do que 25% (Fengel e Wegener 1984).

I.3.3. Conceitos importantes

A lignina constitui um dos recursos poliméricos renováveis mais abundantes conhecidos pelo homem, abrangendo cerca de um quarto da biomassa disponível em plantas madeireiras (Sjostrom 1992). Por definição, as ligninas são descritas como produtos poliméricos naturais resultantes da polimerização dehidrogenativa enzimática de unidades de fenilpropano (Adler 1977). Enquanto os polisacarídeos são compostos de carboidratos específicos unidos por ligações de glicosídicos, a estrutura da lignina aparece fortuita e desorganizada. Se esta falta de organização é de fato real é questão um pouco controversa. A estrutura da lignina, e como ela é formada, é área ativa de pesquisa em vários países (Argyropoulos e Menachem 1997 ; Garver 1991).

I.3.4. Formação e Compostos de Lignina

A figura 1.5 resume a estrutura do esqueleto dos monômeros de fenilpropano, geralmente referidas como unidades C_6 , e os principais modelos encontrados na química da lignina. (Sarkanen 1971).

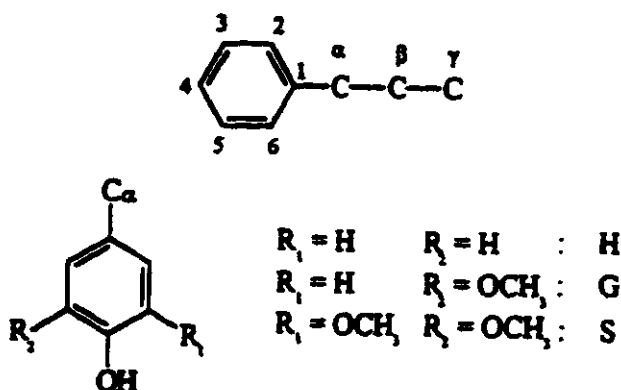


Figura 1.5. Estrutura planar do esqueleto de carbono da unidade C_6 , substituintes do anel aromático e sua notação usual dos monômeros mais comumente encontrados na química da lignina, H= Hidroxifenila, G= Guaiacila e S= Seringila (Argyropoulos e Menachem 1997).

Há três monômeros precursores, os monolignóis, que compõem quase todas as ligninas encontradas na natureza. Eles são biosintetizados nas plantas (He et al 1990, 1991). A formação de compostos de ligninas em vegetais ocorre através da intermediação da enzima peroxidase na polimerização dos álcoois p-coumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 1.6).

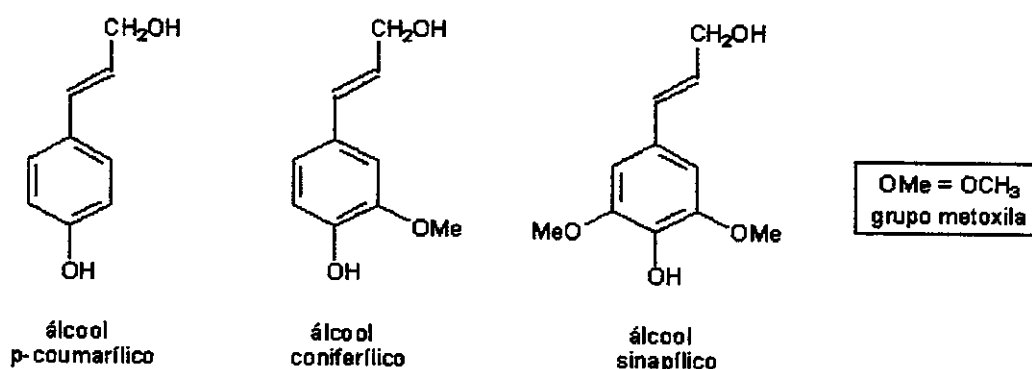


Figura 1.6. Monolignóis precursores das ligninas.

O álcool p-coumarílico é um componente secundário de grama e de ligninas de forragem. O álcool coniferílico é o monômero de lignina predominante encontrado em coníferas (fibra longa). O álcool sinapílico é o principal componente da lignina de folhosas (fibra curta) (He et al 1990, 1991).

O álcool coniferílico e quantidades variáveis de álcool sinapílico copolimerizam para formar os polímeros de lignina, que são uma mistura de grupos de ligninas G(guaiacila) e de S (seringila). A relação de (S/G) da lignina é usualmente diferenciada de acordo com a espécie. A degradabilidade da parede celular pode ser associada com mudanças no conteúdo das ligninas do tipo S e G (He et al 1990, 1991).

Modificações na composição da lignina são acompanhadas através dos grupo metoxila característicos, principalmente, em coníferas (16%) e folhosas (22%). Já os grupos hidroxila não variam tanto nas espécies (10%) citadas acima. A distribuição dos grupos fenólicos nos vegetais afeta a anatomia da planta influenciando na reatividade da biomassa (Sjostrom 1992).

I.3.5. Biosíntese da lignina

A lignina é biosintetizada por reações de junção de radicais livres das moléculas precursoras. As enzimas chamadas peroxidases e lacases iniciam o processo, quebrando uma ligação covalente entre o oxigênio da unidade fenólica e o seu hidrogênio. A ligação é quebrada homoliticamente de tal modo que um elétron fica com o oxigênio e o outro vai com o hidrogênio (Sjostrom 1992). Isto gera radicais livres. O radical livre inicial tenta se estabilizar pela deslocalização do elétron ao longo da molécula, num processo conhecido como estabilização por ressonância (Argyropoulos e Menachem 1997). Deste modo, é formada uma série de radicais livres estabilizados por ressonância que estão em equilíbrio constante um com o outro, vide a figura 1.7, a seguir.

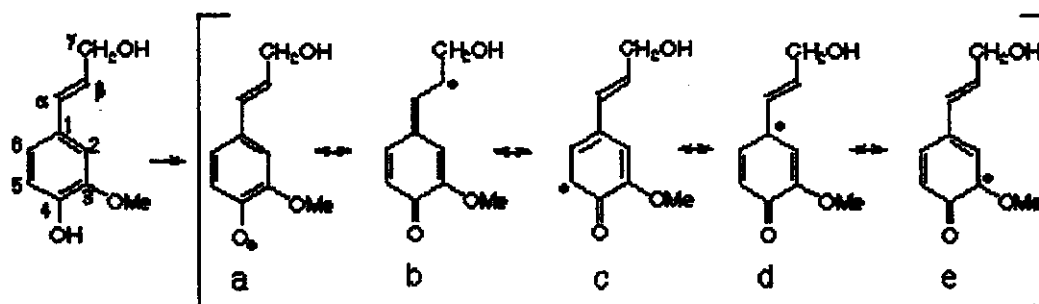


Figura 1.7. Formas estabilizadas por ressonância do álcool de coníferílico (Fengel e Wegener 1984).

Quando um radical livre se encontra com o outro, eles se combinam para compartilhar seus elétrons fazendo uma nova ligação covalente. Dois monômeros juntos fazem um dímero. O dímero ainda tem uma hidroxila fenólica livre de modo que a enzima pode remover o hidrogênio, resultando em outro radical livre. O dímero pode se combinar com um monômero ou outro dímero, o que dá origem a uma molécula maior (trímero ou tetrâmero). Este processo continua até se atingir a estrutura dos polimérica da lignina (Fengel e Wegener 1984).

Como este processo de lignificação é iniciado e controlado, é pouco compreendido.

Dos cinco radicais livres mostrados acima figura 1.5, os mais importantes são as estruturas **a**, **b** e **c**. As novas ligações que são formadas são principalmente, carbono-carbono (**b+b**, **b+c**) ou carbono-oxigênio (**a+b**, **a+c**). Como vimos, o monômero do álcool sinapílico (seringílico) possui 2 metoxilas no anel aromático. Neste caso os radicais principais são as estruturas **a** e **b**, o que faz com que a junção de radicais livres seja muito mais difícil. Quando há vários grupos ligados ao anel no local onde se forma os radicais livres (i.e., estruturas **d** ; **e**), a probabilidade de acontecer qualquer junção é muito pequena (Fengel e Wegener 1984).

I.3.6. Estrutura da Lignina

O processo de polimerização via radical livre gera uma série de ligações entre as unidades monoméricas moleculares. A ligação intermonomérica de ramificação predominante é a beta-O-4, que é o resultado da condensação de radicais livres (Sjostrom 1992). O intermediário desta junção é chamado quinona metídio. Este normalmente se reorganiza (com a adição de água) para formar a ligação de ramificação beta-O-4 éter. Aproximadamente 40-60% de todos os encadeamentos de interunião na lignina, é feita por meio desta ligação éter, e é esta ligação que normalmente é quebrada durante os processos de deslignificação (polpação). A figura 1.8, a seguir, mostra as principais ligações de encadeamentos entre os monômeros da lignina na madeira (Gomide et al 1994).

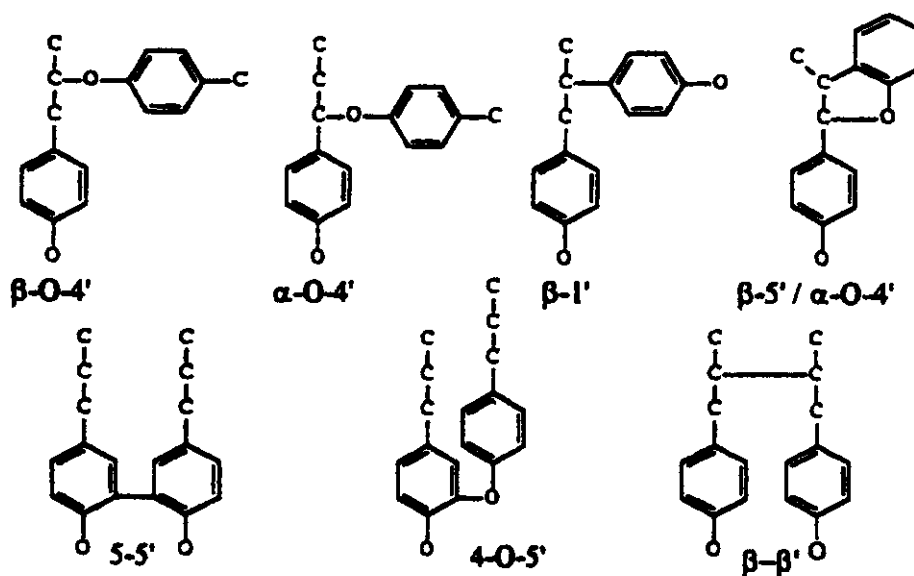


Figura 1.8. Estruturas das predominantes de ligações intermonoméricas encontradas nas moléculas de lignina (Gomide et al 1994).

As proporções relativas das ligações intermonoméricas predominantes principais para abeto vermelho (*Picea abies*) e Bétula (*Bétula verrucosa*) é mostrada na tabela 1.3 abaixo:

Tabela 1.3. Proporções relativas das principais ligações intermonoméricas predominantes nas unidades de lignina do Abeto vermelho (*Picea abies*) e *Betula* (*Bétula verrucosa*) (Adler, 1977).

TIPO DE ENCADEAMENTO	ESTRUTURA DIMÉRICA	ABETO GIMNOSPERMAS (%)	BÉTULA ANGIOSPERMAS (%)
Beta-O-4 (a+ b)	Arilglicerol-beta-aril éter	50	60
Beta-5 (b+ c)	Fenilcoumarano	10	6
5-5 (c+ c)	Bifenila	10	5
Beta-beta (b + b)	Pinoresinol	5	5
5-O-4 (c + a)	Éter de Diarila	5	5
Outros	—	10	10

Pode ser visto que existem diferentes características na estrutura das ligninas entre as Gimnospermas (Abeto vermelho) e as Angiospermas (Bétula). Isto pode ser explicado pelo grupo metoxila adicional encontrados nos monômeros de seringila (Gomide et al 1994).

1.3.7. Grupos Funcionais da Lignina

Como pode ser notado, analisar a estrutura da lignina é muito difícil, principalmente as diferenças entre as estruturas da lignina dentre as espécies ou daquelas estruturas de lignina obtidas durante as operações de polpação e branqueamento (Adler e Lundquist 1961). Procedimento analíticos foram desenvolvidos para medir certos grupos funcionais na madeira. Estes grupos funcionais são apresentados freqüentemente na literatura, em termos quantitativos como grupos funcionais por 100 unidades de monômero. Em outras palavras, considerando, por exemplo, uma lignina com grau de polimerização de

100, quantifica-se quantos destes grupos funcionais específicos estarão presentes (Fengel e Wegener 1984).

Os grupos funcionais principais são: metoxilas, hidroxila fenólica, e o conteúdo de álcool benzílico (hidroxila que se agrupa no carbono de alfa). Valores representativos são mostrados abaixo (vide também a figura 1.9).

Tabela 1.4. Proporções relativas dos grupos funcionais nas ligninas coníferas e folhosas.

Grupo Funcional	Lignina Coníferas	Lignina Folhosas
Metoxila	95	150
Hidroxila Fenólica	23	12
Álcool Benzílico	35	45

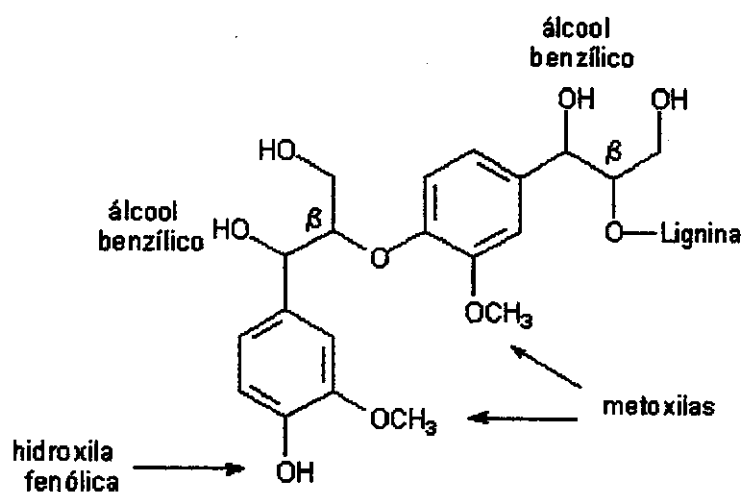


Figura 1.9. Os grupos funcionais principais da lignina: metoxilas, hidroxila fenólica e álcool benzílico (hidroxila se agrupa no carbono de alfa)

I.3.8. Lignina de Folhosas versus Lignina de Coníferas

Na revisão da literatura, nota-se que a ligação do tipo beta-O-4 na cadeia polimérica da lignina é a chave para a fabricação de polpas com baixo conteúdo de lignina, já que a quebra de ligações carbono-carbono

não é possível nos processos utilizados. Considerando as estruturas das ligninas de folhosas e de coníferas, que lignina seria mais suscetível à degradação?

A lignina de folhosas é mais fácil de ser degradada. A razão se relaciona com os monômeros usados para a formação da lignina. Devemos lembrar que as ligninas de folhosas (*Eucalyptus*) têm álcool sinapílico como um monômero. Considerando que este tem duas metoxilas que se agrupam, não existe local no anel aromático onde a junção através de radicais livres possa acontecer. Nas ligninas de coníferas ou lignina guaiacila, aproximadamente 20-25% das ligações intermonoméricas envolvem ligação carbono-carbono no C₅. Esse valor corresponde a 10% na lignina seringila-guaiacila de folhosas. Então, a lignina de folhosas tem mais encadeamentos de interunião do tipo éter do que a lignina de conífera (Tsutsumi et al 1995).

Isto resulta em uma estrutura altamente condensada nas ligninas de coníferas, o que explica o longo tempo de polpação e o alto consumo de oxidantes no branqueamento quando se compara as coníferas em relação às folhosas (Tsutsumi et al 1995).

Como resultado do processo kraft, as ligninas sofrem intensiva fragmentação e reações de degradação. Análises da estrutura e de grupos funcionais presentes na lignina residual mostram aumento nos grupos fenólicos, decréscimo no conteúdo de hidroxila alifática, existência de estruturas de catecol e de estilbeno, decréscimo de álcool e éter benzílico, bem como um aumento no conteúdo de ácido carboxílico (Hon e Shiraishi 1991; Tsutsumi et al 1995).

I.3.9. Compostos Modelos Lignina no UV

De acordo com (Scott et al 1969) o conteúdo de lignina e sua distribuição na madeira pode ser medido com microscopia ultravioleta. A lignina possui características de absorção no espectro de UV com máxima absorção ao redor de 212 e 280 nm. Não existe outro componente de maior ocorrência natural nas células da madeira, que absorve no UV com as mesmas propriedades nessa região espectral (Argyropoulos 1997).

I.4. AS REAÇÕES DA LIGNINA

Os resultados obtidos, ao longo do tempo, por diversos grupos de pesquisa, constituem um volume imenso de informações. Portanto, não se pretende, nestas poucas páginas, abranger todo o conjunto.

Procurou-se dar ênfase na reatividade da ligação de éter beta-O-4 sob as condições alcalinas utilizadas durante o cozimento do processo kraft (Gierer 1982). Comenta-se, também o que acontece na lignina durante o branqueamento com peróxido, principalmente, através dos compostos modelo. A figura 1.10, a seguir, mostra os principais sítios de reação das unidades de fenilpropano (Fengel e Wegener 1984).

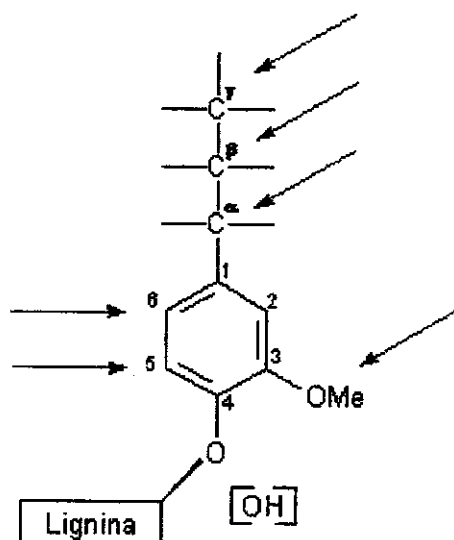


Figura 1.10. Principais sítios de reação do fenilpropano na lignina.

I.4.1. Reações de Branqueamento com Compostos Peroxidados

Nas seções anteriores, pode ser visto que o branqueamento com peróxido em meio alcalino (hidroperóxidos) de polpas químicas envolve uma série de compostos oxigenados que são formados ou consumidos de acordo com o pH, a temperatura e os contaminantes orgânicos e inorgânicos. Esses compostos podem ser classificados com respeito à suas espécies reativas iniciais: eletrofílicas ou nucleofílicas (Gierer, 1990 ; Gierer 1997; Gellerstedt e Pettersson 1982).

Os reagentes eletrofílicos são principalmente aplicados para iniciar a degradação da lignina no branqueamento (Gierer 1997), enquanto os nucleofílicos, tradicionalmente são usados em processos que preservam a lignina (polpas de alto rendimento) ou nas etapas de alveamento da polpa química, modificando os grupos cromóforos que provocam cor na lignina e, também, facilitam a quebra de ligações da lignina oxidada proveniente das reações eletrofílicas (Gellerstedt e Backman 1993 Gellerstedt et al 1996).

Segundo a literatura (Gierer e Imsgard, 1977; Gratzl et al. 1980; Gierer 1990⁴; Gratzl 1992), as reações do peróxido de hidrogênio, em meio alcalino, com compostos modelos de lignina acontecem em diferentes sítios de reação, nas estruturas fenólicas e enólica, sendo distinguidas por sítios eletrofílicos e nucleofílicos.

1. Ataque eletrofílico à carbânions.

2. Adição nucleofílica de ânions hidroperóxidos à carbonila.

Espécies aniônicas (HOO^- , RCO_3^-), agem como nucleófilos que degradam seletivamente os grupos cromóforos contidos na molécula de lignina (Sarkanen 1971). Atacam preferencialmente a carbonila deficiente de elétrons e estruturas conjugadas de carbonilas (por ex. coniferaldeídos e estruturas de quinona / quinonametideo) (Annergren et al. 1995). Todavia, tais estruturas não existem ou pouco aparecem nas ligninas nativas (Adler 1977), elas aparecem durante a polpação ou nos estágios subsequentes do branqueamento. A figura 1.11 mostra os sítios de maior e menor reação da estrutura típica de fenilpropano que são susceptíveis à ataques nucleofílicos (Gellerstedt 1996).

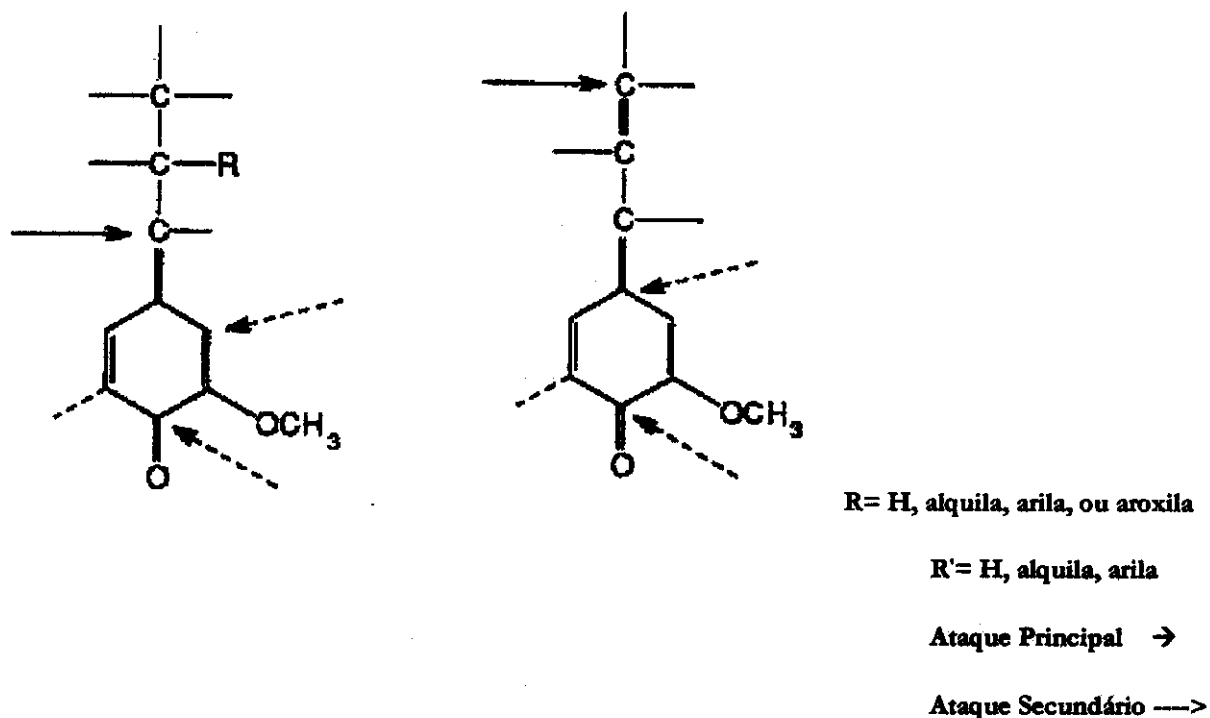


Figura 1.11. Sítios de reação da estrutura carbonílica da lignina susceptíveis à ataques por reagentes nucleofílicos.

Reagentes eletrofilicos, quer seja iônico (RCO_3H) ou radical ($\text{HO}\bullet$; $\bullet\text{O}^-$; $\text{HOO}\bullet$; $\text{O}_2^-\bullet$), preferencialmente atacam estruturas aromáticas e olefinicas ricas em elétrons por mecanismos de transferência de um ou dois elétrons (vide Figura 1.12) (Gierer, 1990)^B.

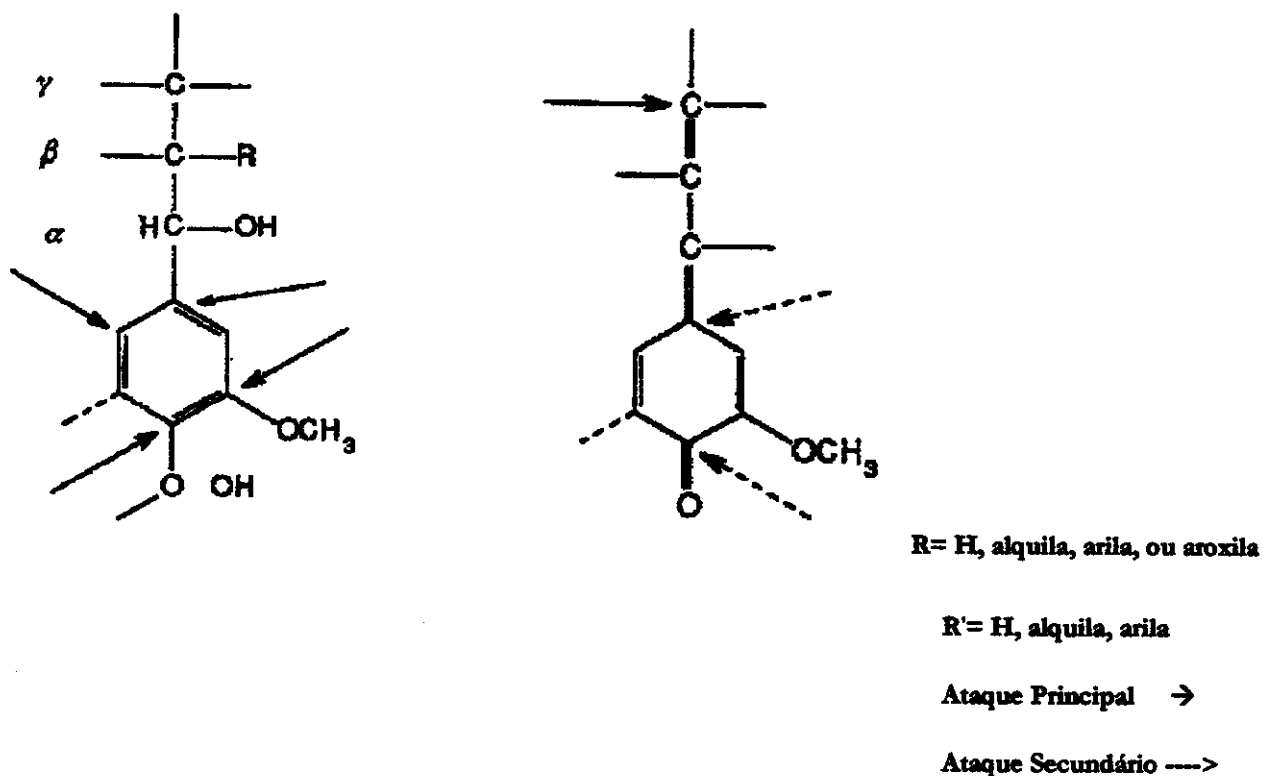


Figura 1.12. Sítios de reação das estruturas aromáticas e olefinicas da lignina, susceptíveis à ataques por reagentes eletrofilicos.

A química de branqueamento é primariamente preocupada com os efeitos dos vários agentes de branqueamento sobre a lignina residual. Portanto, os estudos cinéticos e termodinâmicos, classificando e identificando parâmetros das reações da lignina com o peróxido de hidrogênio, nas condições de branqueamento, tem sido realizados usando compostos modelos de lignina. Embora, estes sistemas simplificados não expliquem completamente todas as reações que ocorrem durante o branqueamento, eles fornecem informações relevantes, que são necessárias para interpretar os resultados obtidos no branqueamento da polpa.

I.4.2. Reações do Peróxido de Hidrogênio com Compostos Modelos da Lignina

Sob as condições que reproduzem o uso do peróxido no branqueamento de polpas comerciais, o peróxido de hidrogênio em soluções alcalinas tem reagido com as porções alifáticas e aromáticas de

vários compostos modelos de lignina (Sun et al 1997^a, 1997^b, 1998 ; Reeves e. Pearl. 1965; Lachenal e Papadopoulos 1988; Hosoya et al 1979, ; Gratzl 1992, Gratzl et al. 1980). Os dados retirados da maioria dos trabalhos desta área e suas conclusões, implicaram nas reações de radicais originários dos produtos da decomposição do peróxido de hidrogênio. Somente, através de condições de reação controladas cuidadosamente, tais como: o pH, a temperatura, a concentração dos íons de metais etc., se consegue chegar à reação principal.

I.4.2.1. Mecanismos de Reação da Lignina com Peróxido de Hidrogênio

É possível, até provável, que mais de um mecanismo de decomposição do peróxido opere durante as reações com compostos de lignina. As principais reações envolvem a degradação da cadeia lateral aromática. As figuras 1.13 a 1.16 mostram os mecanismos de degradação para compostos modelos de lignina, arila- α -carbonila e arila- α -carbinol. No esquema de reação da figura 1.13, compostos hidroxílicos fenólicos livres e eterificados sofrem oxidação pelo peróxido de hidrogênio. A etapa inicial é o ataque nucleofílico do peróxido de hidrogênio ao carbono- α da carbonila.

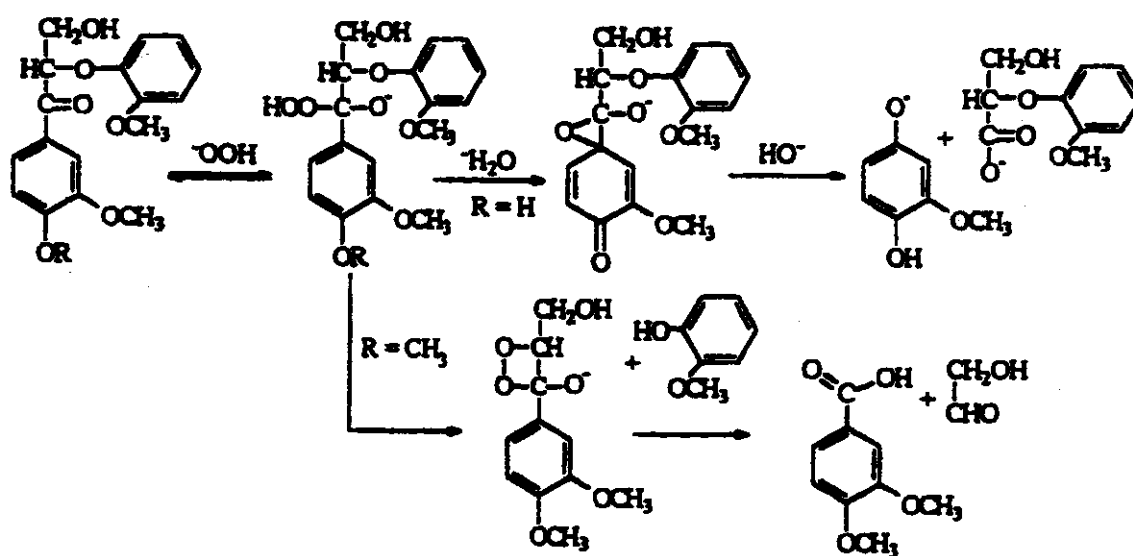


Figura 1.13. Esquema de degradação de compostos modelos de lignina arila- α -carbonila fenólicos (R=H) e não fenólicos (R=CH₃) na reação com peróxido de hidrogênio alcalino (Omari e Dence 1981).

Na presença de um composto hidroxílico fenólico livre, a reação ocorre pelo caminho clássico da Reação de Dakin (1901) (vide a figura 1.14). Sob condições alcalinas resultam no epóxido que é rapidamente

hidrolisado acompanhado da clivagem da ligação $C_1-C\alpha$. O resultado é a hidrólise da cadeia lateral do modelo de lignina e a geração da metoxihidroquinona e do ácido guaiacoxiacético.

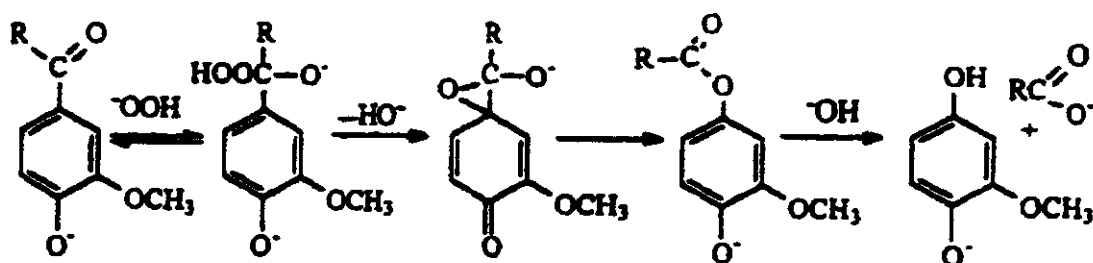


Figura 1.14. Mecanismos da reação de Dakin de acordo com (Reeves e Pearl, 1965) da degradação de compostos modelos de lignina. O R representa qualquer estrutura alquila, arila ou H.

Similarmente, a reação da parte do α -carbinol em complemento a figura 1.14, ocorre por um caminho que passa por um intermediário de quinonametideo e reação semelhante a Dakin (Gratzl 1992, Gratzl et al. 1980) (vide figura 1.15). Neste caso, a hidrólise da cadeia lateral do composto modelo de lignina α -carbinol fenólico resulta na formação de metoxihidroquinona e guaiacoxilacetaldeído (reação não mostrada).

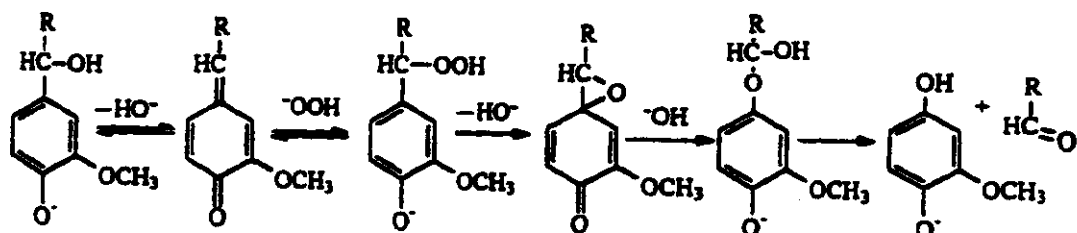


Figura 1.15. Esquema de reações equivalentes ao de Dakin para a oxidação compostos modelos de lignina carbinol- α fenólico. O R representa qualquer estrutura alquila, arila ou H (Gratzl et al. 1980).

Na parte não fenólica, $R=CH_3$, na figura 1.15, o hidroperóxido ou peroxidrila inicialmente formado é impedido de realizar a reação de Dakin (Gratzl 1992; Gratzl et al. 1980). Em vez disso, a peroxidrila realiza um ataque nucleofílico intermolecular direcionado para a formação de um composto intermediário (dioxetano) e guaiacol. Subseqüentemente, dioxetano intermediário se decompõe em ácido verátrico e hidroxilacetaldeído. O composto modelo de lignina não fenólica de α -carbinol, é impossibilitado de formar o quinonametideo intermediário, não reagindo com o peróxido de hidrogênio

alcalino. A figura 1.16 mostra a degradação do 1,2-diaril-1,3-propanodiois (ou β -1 diois) pelo peróxido de hidrogênio alcalino. Porém, ao contrário dos compostos β -O-4 aril éter discutidos anteriormente, a falta de um bom grupo de partida na posição β evita a reação do composto modelo não fenólico. Como ilustrado a seguir, o composto modelo fenólico livre β -1-diol reage via o intermediário de quinonametideo e reações de Dakin e equivalentes de Dakin. O resultado é a clivagem da ligação $C_1-C\alpha$ e a formação do metoxihidroquinona e α -(4-hidroxi-3-metoxifenil)- β -hidroxilpropionaldeído.

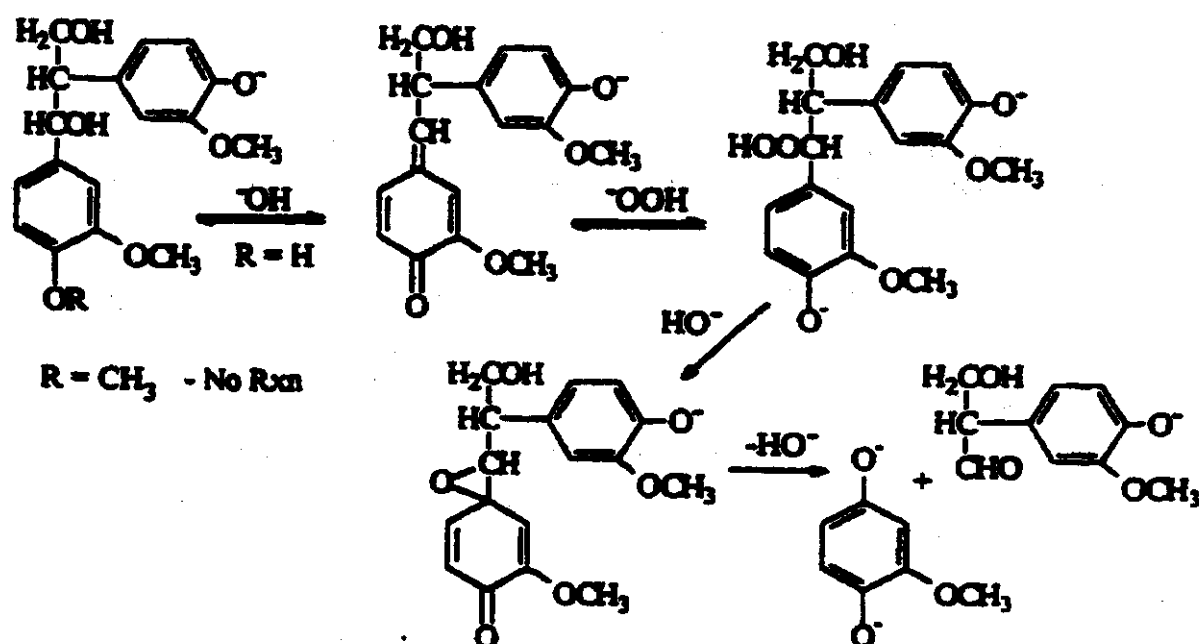


Figura 1.16. Esquema de degradação do 1,2-diaril-1,3-propanodiois (ou β -1 diois) com peróxido de hidrogênio alcalino (Nonni e Dence 1988).

Outros compostos modelo de lignina contendo grupos carbonila e etilênicos na cadeia lateral, também tem sido estudados. Reeves e Pearl (1965) encontraram para o 4-O-metil coniferaldeído e (3,4-dimetoxifenil)-2-propano reagem com o peróxido de hidrogênio em solução alcalina para ambos gerarem veratraldeído como mostra a figura 1.17.

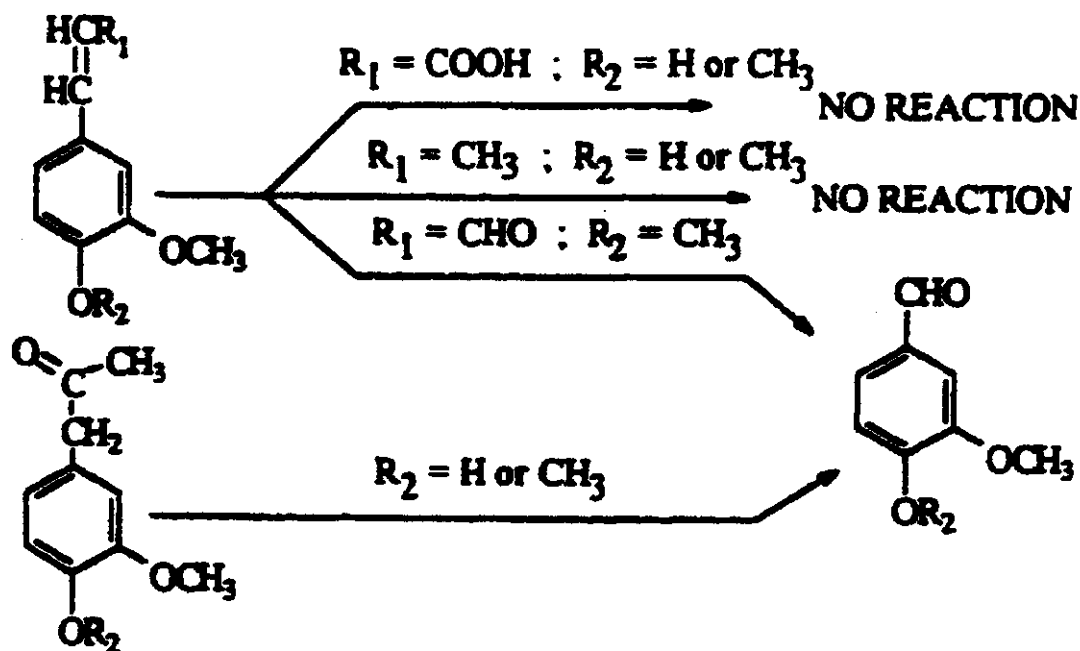


Figura 1.1.17. Reações do peróxido de hidrogênio alcalino com grupos cromóforos da cadeia lateral de compostos modelos de lignina de acordo com Reeves e Pearl (1965).

A oxidação das estruturas de cinamaldeído pelo peróxido de hidrogênio em solução alcalina renderam aldeídos aromáticos correspondentes. A vanilina gerada da oxidação do coniferaldeído, reage rapidamente com o segundo mol do peróxido de hidrogênio para formar metoxihidroquinona e formaldeído via reação de Dakin (Gratzl 1992; Gratzl et al. 1980). O éter metílico, entretanto, para no veratraldeído, o qual é estável sob condições utilizadas (peróxido de hidrogênio em soluções alcalinas - vide figura 1.18).

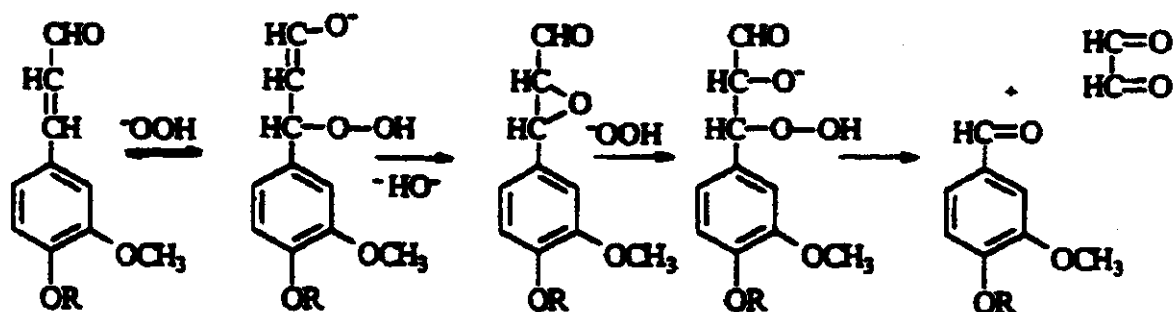


Figura 1.18. Mecanismos de clivagem das estruturas do cinamaldeído pelo peróxido de hidrogênio ($R=H$ ou $R=CH_3$) (Gratzl et al. 1980).

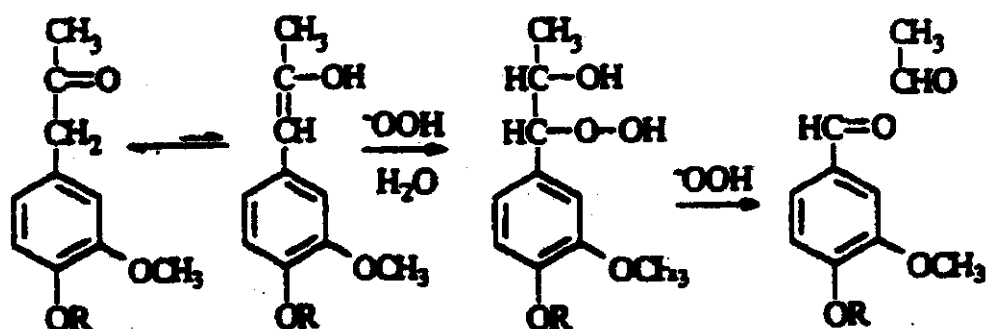


Figura 1.19. Mecanismos de oxidação das estruturas do aril-2-propanona pelo peróxido de hidrogênio ($R=H$ ou $R=CH_3$) (Reeves e Pearl 1965).

A oxidação do (3,4-dimetoxifenil)-2-propano pelo peróxido de hidrogênio em solução alcalina também produz veratraldeído. Jones e Johnson determinaram a velocidade reação da etapa do ataque do ânion peroxidrila ao tautômero enólico dando como intermediário o ânion β -hidroxilhidroperóxido, o qual imediatamente apanha um próton da água. Este intermediário, mostrado na figura 1.19, então reage com um segundo mol do peróxido de hidrogênio para gerar o veratraldeído e o ácido acético (Jones e Johnson 1967).

O quinonametideo intermediário desempenha um importante papel na oxidação de compostos modelo fenólicos de lignina e provavelmente na lignina residual, pelo peróxido de hidrogênio em solução alcalina. Facilita a formação de intermediários do hidroperóxido e o subsequente deslocamento da cadeia lateral do anel aromático. Os quinonametideos também facilitam a degradação do anel aromático, como ilustrado na figura 1.20.

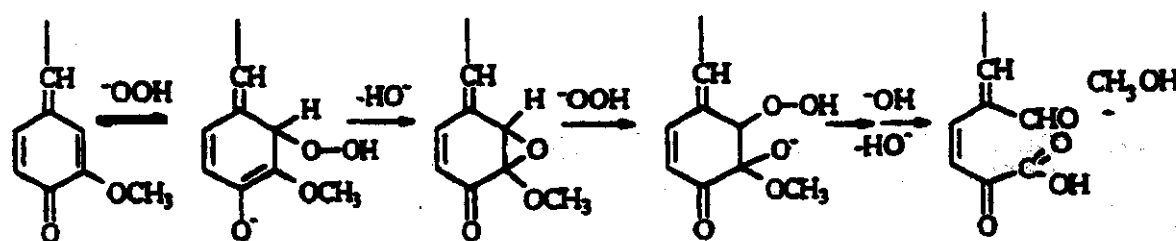
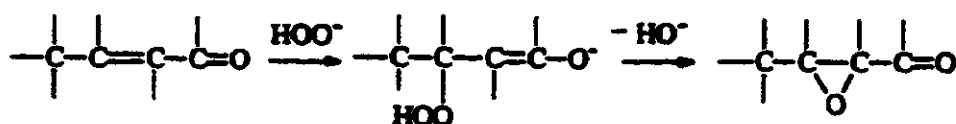


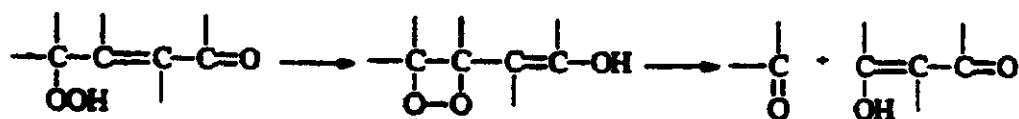
Figura 1.20. Reações de abertura do anel de quinonametideo pelo ânion peroxidrila.

As estruturas para- e orto-quinona consistem em compostos cromóforos encontrados na lignina residual, geralmente produzidas nas reações eletrofílicas dos estágios iniciais ou durante o

branqueamento com peróxido no qual tenha ocorrido a decomposição do mesmo. Os anéis para- e orto-quinona são compreendidos de estruturas duais de enona que oferecem múltiplos sítios para o ataque do ânion peroxidrila (Dence 1996). As figuras de 1.21 a 1.23 mostram as principais rotas das reações que ocorrem entre os compostos p- e o-quinona e o peróxido de hidrogênio alcalino. A característica comum de todas essas seqüências é a destruição dos sistema cromóforos terminais na formação de mono- e difuncional ácido carboxílico (Gellerstedt et al. 1980; Gierer e Imsgard 1977). As reações começam através do ataque nucleofílico pelo ânion peroxidrila sobre um átomo de carbono deficiente em elétrons no anel da quinona, seguido pela eliminação do íon hidroxila (formação de epóxido) ou fechamento do anel resultando na estrutura do dioxetano, vide equação (32) e (33).



Equação (32)



Equação (33)

Esses intermediários formados são atacados pelos ânions peroxidrila e hidroxila em uma ou várias etapas resultando nos produtos finais (Gratzl 1992; Gratzl et al. 1980), vide equação (32) e (33).

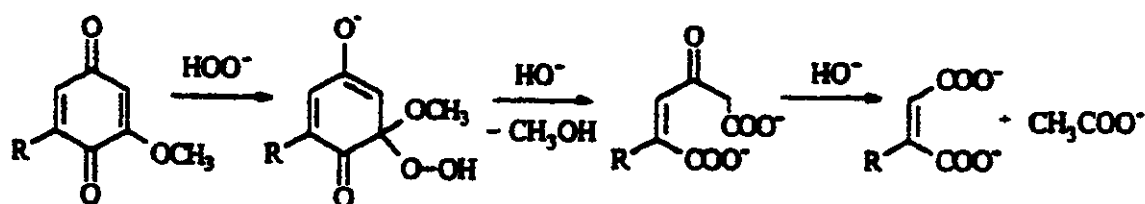


Figura 1.21. Reações principais entre do peróxido de hidrogênio em solução alcalina e estruturas de p-quinona. R= OCH₃; CH₃; C₆H₅.

Foi reportado, também, que as quinonas hidroxiladas, são mais resistentes à oxidação por peróxido de hidrogênio do que as análogas não hidroxiladas, requerendo alta temperatura e longo tempo de reação. A figura 1.22 mostra os produtos da degradação das tais estruturas de quinonas hidroxiladas.

A oxidação das estruturas do tipo *o*-quinona é mostrada na figura 1.23. O mecanismo reportado envolve a epoxidação de uma ou de ambas ligações duplas do anel, permitindo a clivagem entre os grupos carboxílicos (Gellerstedt et al. 1980; Gierer e Imsgard 1977). Tem-se, como resultado, que os ácidos dicarboxílicos mono-epoxidados são convertidos, subsequentemente, por ataque nucleofílico intramolecular à ácidos lactônicos correspondentes.

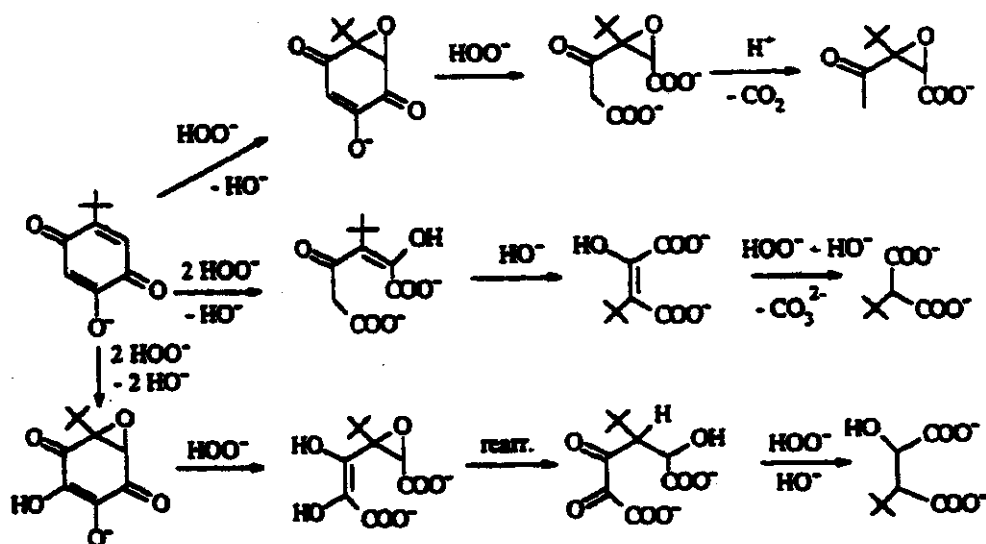


Figura 1.22. Rotas das principais reações da oxidação de estruturas típicas de *para*-quinona pelo peróxido de hidrogênio alcalino (Gratzl 1992; Gratzl et al. 1980).

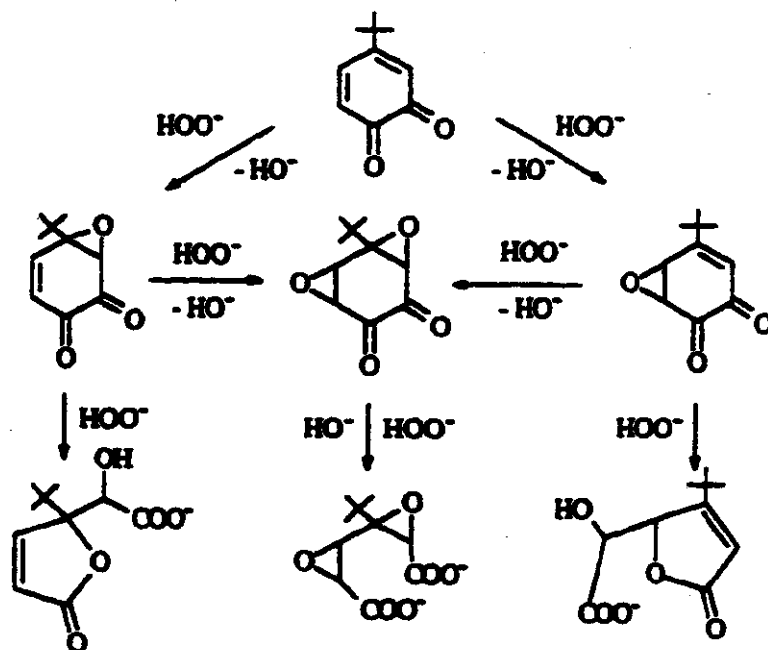


Figura 1.23. Principais produtos da degradação obtidos pela oxidação de estruturas típicas de *orto*-quinona pelo peróxido de hidrogênio alcalino (Gratzl 1992; Gratzl et al. 1980).

I.5. BRANQUEAMENTO DE POLPA DE MADEIRA

I.5.1. Aspectos Gerais da Fabricação da Polpa Celulósica

Na fabricação do papel, as fibras individuais da madeira são primeiramente separadas umas das outras em um processo de polpação, branqueadas, e finalmente formam-se as folhas de celulose. Sjostrom (1992) relatou que as polpas podem ser feitas de dois modos: pela separação mecânica das fibras da madeira (polpas mecânicas) ou pela remoção química da lignina (polpas químicas). Uma proporção alta de polpas químicas são produzidas nos Estados Unidos e na Europa pelo processo Kraft. No processo Kraft, de 80 a 90% da lignina inicial é removida na polpação (cozimento) dos cavacos de madeira em altas temperaturas (150 - 170 °C) em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. O processo de polpação Kraft é um processo parcialmente livre de efluente, a lignina removida durante o cozimento é convertida em gás carbônico e água por combustão em caldeiras apropriadas e, em processo complementar chamado caustificação, a parte inorgânica, que foi gerada da queima da parte orgânica, é recuperada convertida em hidróxido de sódio.

O propósito de branquear é remover e ou modificar a lignina residual das fibras que restou depois de polpação. É aqui que surge o principal desafio tecnológico. No branqueamento, o cloro e alguns de seus compostos são a maior parte das substâncias químicas utilizadas e as mais efetivas atualmente disponíveis para branquear as polpas de madeira (Presley et al. 1997). Entretanto, o uso destes oxidantes resulta na geração de uma variedade de combinações de substâncias orgânicas cloradas, descritas por Singh (1979); Gierer (1982). Alguns destes compostos não se degradam e passam pelo tratamento de efluentes das fábricas sendo lançados no meio ambiente. Assim, o desafio é eliminar a necessidade de aplicação de substâncias químicas no branqueamento da polpa que produzam subprodutos tóxicos. Além disso, a tendência mundial é que qualquer lançamento de resíduos poluentes no meio ambiente será proibido. Conseqüentemente, é necessário o desenvolvimento de um processo branqueamento livre de efluente (fechado), conforme descrito por (Bryant et al 1994; 1993; Hintz 1993).

I.5.2 Branqueamento da Polpa Celulósica

A remoção da lignina residual depois da polpação é a meta do processo de branqueamento. Processos baseados em cloro ainda dominam, mas processos que usam somente reagentes não clorados são mais amigáveis ambientalmente e estão crescendo em importância. Em geral, é mais fácil branquear polpas

sulfito, comparadas à polpas kraft. Também, é mais fácil o branqueamento de polpas de folhosas do que de coníferas devido à natureza da lignina residual. Polpas de sulfito ainda têm sulfonação residual, que faz a lignina se solubilizar mais facilmente. As polpas de folhosas têm menor número de ligações carbono-carbono devido à presença de unidades de seringila(Pereira et al 1995).

Como agentes de branqueamento, o peróxido de hidrogênio, oxigênio e ozônio são as alternativas mais atraentes para cloro e dióxido de cloro com respeito ao meio ambiente e custo. Porém, dificuldades surgem no uso destes reagentes oxigenados, em relação à aplicação, degradação da polpa e decomposição destes produtos e pouca eficácia e seletividade. Muitos fatores de processo influenciam na performance destes reagentes, principalmente, no peróxido de hidrogênio (Kutney 1985).

I.5.3 Peróxido de Hidrogênio no Branqueamento da Polpa Celulósica

Nesta década, o peróxido de hidrogênio tornou-se um dos reagentes de branqueamento mais importantes na indústria de celulose e papel devido à sua versatilidade de remover a lignina residual e principalmente de branquear a polpa pela degradação e/ou remoção de grupos cromóforos, diminuindo as emissões ambientais (Paiva et al. 1998). Inicialmente só foi utilizado no branqueamento de polpas de alto rendimento, mas recentemente, está sendo utilizado para a retirada de cloro e de seus derivados dos processos de branqueamento de polpas químicas (Sun e Argyropoulos 1996). O uso de cloro e derivados induz à formação de compostos aromáticos clorados (dioxinas e furanos), que levam a um grande e sério risco ao meio ambiente.

As pressões ambientais e de mercado aumentaram ao redor do mundo, sobre os fabricantes de celulose, focalizando a atenção sobre o desenvolvimento de processos de branqueamento "totalmente livre de cloro"-[TCF], "livre de cloro elementar"-[ECF] e o "fechamento de efluentes"-[TEF] de polpas químicas.(Melo e Marianil 1998). O peróxido de hidrogênio é um dos reagentes chave na química do branqueamento TCF, além de oxigênio e ozônio (Van Lierop et al. 1994) No mercado norte-americano, atualmente, estão sendo avaliadas as legislações ambientais restritivas através da regulamentação "CLUSTER RULES", proposta pela " Environmental Protection Agency " - U.S.A.

O peróxido de hidrogênio tem-se mostrado um reagente químico efetivo para reduzir o consumo de reagentes clorados no branqueamento. Este pode ser utilizado no mínimo em dois estágios de branqueamento de polpa celulósica(Sun e Argyropoulos 1996):

- Estágio de pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂).
- Estágio de extração oxidativa da lignina reforçado com peróxido (Eop) .
- Estágio final de peroxidação (Pf) .

I.5.4 Aplicação do H₂O₂ no Branqueamento

I.5.4.1 Peróxido de Hidrogênio na Extração da Lignina

O uso de peróxido de hidrogênio na primeira fase de extração da lignina foi citado pela primeira vez em 1936. Este reforço da primeira fase de extração alcalina da lignina residual com oxigênio e peróxido de hidrogênio soma vários benefícios para plantas de branqueamento existentes . O aumento da alvura com maior estabilidade e a redução de cor do efluente são citados como benefícios. Benefícios indiretos dessa aplicação incluem redução de AOX e a otimização do fator Kappa, que resulta no aumento do potencial de substituição do ClO₂ e diminuição do seu consumo (Senior et al.1998).

Estudos mostraram que o gerenciamento dos íons de metais de transição é necessário para se realizar uma operação eficiente das aplicações do peróxido.

Experiências de fábrica verificaram a importância de misturar homogeneamente o hidróxido de sódio na polpa antes de se adicionar o peróxido de hidrogênio em aplicações de fase de extração.

A fase de extração alcalina constitui uma das principais aplicações do peróxido em polpa Kraft. O oxigênio e o peróxido melhoram a extração da lignina, o que permite uma redução em carga total de cloro ativa e a redução em geração de AOX .

O pH é o parâmetro primário de reação para aperfeiçoar aplicações de peróxido. O efeito do peróxido melhora ao redor do valor de pH=10,5 e continua melhorando até um valor de pH de aproximadamente 11,0 .

O aumento na temperatura até cerca de 90°C tem se mostrado positivo no aumento da performance desta fase de extração . Os estágios de extração reforçadas com H₂O₂ podem ter um efeito adverso na viscosidade da polpa. Este efeito adverso pode ser minimizado por adição de MgSO₄ (Kutney 1985). O tempo de retenção não é considerado como fator crítico para aplicações na extração, porque o peróxido reage dentro de 10 minutos sob condições moderadas (60°C, 2% de H₂O₂ na polpa). A reação é

relativamente rápida, devido ao alto conteúdo de lignina disponível na polpa, na primeira fase de extração.

1.5.4.2. Peróxido de Hidrogênio na Peroxidação (Estágios finais de branqueamento)

Considerando o peróxido de hidrogênio no estágio de peroxidação final (P_4), sua aplicação é direcionada para modificar ou remover os grupos cromóforos presentes na lignina residual de forma que eles não absorvem a luz no visível. Neste estágio, o reagente é usado tipicamente sob condições alcalinas, quando grande parte da lignina disponível já foi removida. Esta é uma fase útil para o final do branqueamento, mas tem a desvantagem de ser extremamente sensível à presença de traços de íons metálicos. O uso do silicato de sódio e do magnésio neste estágio minimiza a degradação do peróxido, e consequentemente, deterioração da polpa, e aumentando a alvura. Os íons metálicos tendem a acumular na polpa, principalmente em fábricas com processos de branqueamento com sistemas de effluente que ficam cada vez mais fechados (TEF). Assim, a maioria das fábricas tem uma fase de pré-tratamento para tirar os íons de metais de transição antes do estágio de peroxidação (P_4) (Mambrim Filho et al. 1995).

1.5.5. Reações de Branqueamento com o Peróxido de Hidrogênio

Quando colocado sob condições alcalinas, que são aplicadas no branqueamento, o H_2O_2 é dissociado para ânion peroxidrila e água.



O peróxido de hidrogênio decompõe-se em meio alcalino em oxigênio e água de acordo com esquema mostrado anteriormente. Dependendo das condições empregadas forma uma série de radicais, que interferem nas reações principais do branqueamento (Thompson et al 1992, 1993).

O efeito de branqueamento com H_2O_2 tem sido atribuído à sua habilidade de reagir com várias estruturas carbonílicas coloridas presentes na lignina, como também, de atacar os fenóis promovendo a degradação das unidades fenólicas não eterificadas da lignina. Estas são as principais reações almeçadas no processo de branqueamento que ocorrem na deslignificação e/ou na eliminação de grupos cromóforos, clareando a polpa.

É geralmente aceito que o peróxido de hidrogênio forma três espécies de intermediários, dependendo do meio da reação, que reagem durante o branqueamento da polpa de kraft, como mostrado na figura 1.24, a seguir:

Peróxido de Hidrogênio - Reações Químicas na Presença de Polpa

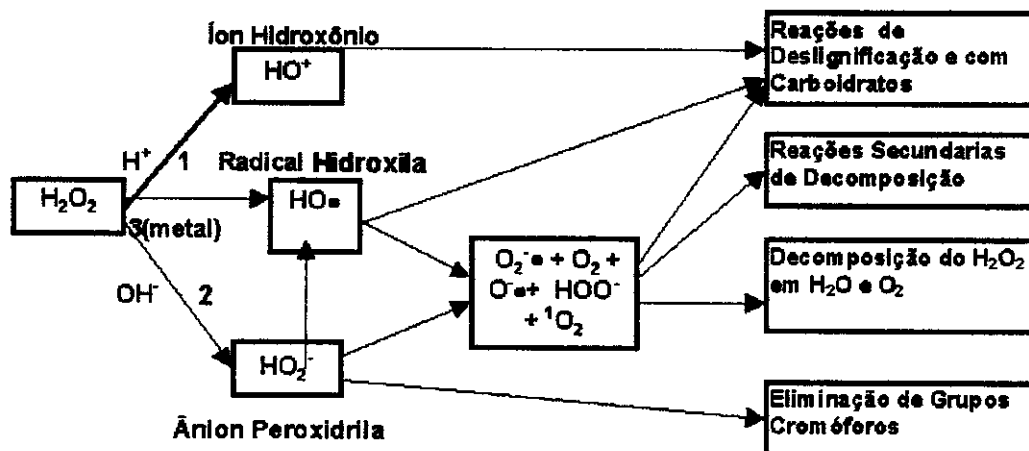


Figura 1.24. Demonstra os caminhos da reação do peróxido hidrogênio com a polpa celulósica, passando por espécies intermediárias (Abbot e Hobbs 1994).

A reação (1) acontece em um meio ácido que resulta na formação de íons de hidroxônio (HO^+). A reação (2) mostra as reações do peróxido de hidrogênio em um meio alcalino, produzindo o ânion peroxidríla (HOO^-). O radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) é gerado pela reação (3), na presença de metais de transição. Estas espécies intermediárias reagem com lignina na polpa e até certo ponto com a celulose como mostra o esquema geral acima.

O H_2O_2 em solução aquosa alcalina, é o modo mais utilizado na aplicação como agente de branqueamento de polpa celulósica industrial. As espécies reativas são os ânions peroxidríla ou hidroperóxidos (HOO^-) e seus intermediários de decomposição, os radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) e o ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$).

As principais reações desejadas no processo de branqueamento é a deslignificação e a eliminação de grupos cromóforos (clareando a polpa). Métodos práticos para promover as reações desejadas e minimizar as reações indesejáveis, como a decomposição descontrolada de peróxido de hidrogênio, são essenciais para um eficiente branqueamento da polpa (Guojun 1997).

Um dos métodos encontrados para controlar essas reações, é a administração de metais em polpa., devido à alta sensibilidade em relação aos metais de transição.

I.5.6. O Efeito dos Íons Metálicos de Transição no Branqueamento

Foi encontrado em pesquisas que os metais de transição tem uma forte influência sobre ambos os tipos de branqueamentos que utilizam o peróxido de hidrogênio e/ou oxigênio (Basta et al. 1991; Ljunggren e Johansson 1994; McCloskey et al. 1975). Este efeito é especialmente pronunciado para o branqueamento com peróxido. Os mais importantes são os íons de ferro e manganês, devido ao níveis relativamente altos desses metais na madeira. O efeito prejudicial dos íons de metais de transição é principalmente devido à sua habilidade de catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio (Galbacs 1983, Waling 1975). De acordo com Francis et al (1991), os metais geralmente catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio cerca de 1000 vezes mais rápido que a decomposição induzida pela base. A decomposição catalisada pelos metais de transição é dependente do pH e aumenta com a alcalinidade (Burton and Campbell 1985). Isto pode ser explicado, provavelmente, pela alta concentração de ânions peroxidrila em altos valores de pH. O efeito catalítico pronunciado lidera a perda de reagentes químicos no branqueamento, mas é também, geralmente aceito o fato de que essa decomposição é acompanhada pela formação de radicais aniônicos de hidroxila e superóxido. Esses radicais reagem simultaneamente com lignina e a celulose (Colodette et al. 1988; Galbacs e Csanyi 1983). Os radicais tem efeito deletério sobre a viscosidade da polpa desde que eles ataquem prontamente os carboidratos. Foi também demonstrado em estudos de compostos modelo que eles podem causar reações de condensação na lignina (Ljunggren e Johansson 1994; Kratzl et al. 1972, 1974)

Os íons metálicos têm diferentes efeitos sobre a decomposição do peróxido de hidrogênio e na oxidação dos componentes da madeira. Parece que o manganês possui uma grande habilidade para catalisar a decomposição do peróxido (Colodette et al. 1989; Gellerstedt e Agnemo 1979^(a), 1979^(b)). Tem sido sugerido, entretanto, que essa decomposição não promove a formação de radicais hidroxila. O cobre e o ferro, por outro lado, promovem o aumento da formação de radicais (Chirat ; Lachenal, 1994, 1995 ; Colodette et al. 1988). Entretanto, o cobre tem mostrado alta atividade catalítica com respeito à oxidação da lignina (Hocking e Intihar 1985). Landucci mostrou que a presença desses íons metálicos afetam a lignina diferentemente da celulose. O manganês acelera especificamente a oxidação da lignina, o cobre catalisa a degradação de ambos, lignina e carboidratos. O ferro catalisa a degradação do carboidrato, enquanto retarda a oxidação da lignina (Landucci e Neomi 1975).

I.5.7. Efeito do Magnésio no Branqueamento com Peróxido

Robert et al descobriu que a adição de pequenas quantidades de magnésio tem um efeito muito positivo sobre o branqueamento com oxigênio e também com o peróxido (Basta 1991, Mambrim e Suss 1997).

Várias explicações sobre o efeito dos íons magnésio têm sido apresentadas na literatura:

- Formação de complexos com a celulose , inibindo as reações de clivagem da celulose.
- Desativação dos íons catalíticos que causam a decomposição do peróxido para radicais prejudiciais (Abbot 1991, Abbot e Brown 1990).
- Armadilha para íons superóxido, interrompendo a decomposição em cadeia dos radicais livres (Abbot and Brow 1990, Colodette et al. 1989). De acordo com esses pesquisadores, magnésio previne a decomposição do peróxido quando os níveis de metais são muito baixos, mas é ineficaz na presença de grandes quantidades.
- A co-precipitação dos metais de transição com óxidos e hidróxidos de magnésio, é também uma hipótese que foi explanada com relação ao efeito do Mg em soluções de peróxido de hidrogênio alcalino (Liden 1997, Colodette 1988, Abbot 1991; Abbot e Brown 1990).

Pode-se assumir, entretanto, que não somente uma teoria é válida, mas que o conjunto de todos estes efeitos contribuam para o efeito positivo da adição do magnésio durante o branqueamento alcalino com peróxido e/ou oxigênio .

I.5.8. Considerações Gerais

Acreditamos que ao contribuir para o melhor entendimento das reações do peróxido de hidrogênio com a lignina, estamos participando do esforço para a resolução de problemas à nível industrial, nos estágios de branqueamento com peróxido e na implementação de processos mais amigáveis ao meio ambiente.

OBJETIVOS

OS OBJETIVOS DESSA PESQUISA FORAM:

- compreender os fatores que afetam a cinética das reações de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio alcalino.
- compreender os fatores que afetam a cinética de oxidação pelo peróxido de hidrogênio, de compostos modelos das unidades fenólicas da lignina (guaiacol e seringaldeído) presentes na polpa celulósica, durante o branqueamento.
- obter novos resultados que possam agregar conhecimento e transferi-los ao meio industrial, contribuindo com a melhoria dos processos de branqueamento com o peróxido de hidrogênio.

FATORES ESTUDADOS:

- Comportamento cinético da decomposição do H_2O_2 e da oxidação de compostos modelos das unidades fenólicas da lignina (guaiacol e seringaldeído) pelo H_2O_2 em solução alcalina.
- Precipitados e sua interação com o Mg^{2+} .
- Efeito dos Íons de Metais de transição (Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) nas reações.
- pH = 9,8 ; 10,2 e 10,8 (faixa de pH utilizada nos processos de branqueamento da polpa celulósica).
- Substratos de Lignina: **Guaiacol e Seringaldeído.**
- Temperatura (15,0; 25,0 e 35,0 °C).
- Concentração do H_2O_2 e dos metais de transição.
- Parâmetros de Ativação: $E_a^\#$, $\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$ e $\Delta G^\#_{(298)}$.

Os resultados dos estudos destas reações propiciaram um melhor entendimento do que ocorre durante o processo de branqueamento da polpa celulósica com H_2O_2 em meio alcalino, com consequências econômicas e de qualidade.

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

A seguir listamos os principais equipamentos e materiais utilizados, na tabela 3.1

Tabela 3.1. Lista dos principais equipamentos e materiais utilizados.

Equipamentos	Tipo	Marca/ modelo	Especificação
Espectrofotômetro	UV/VIS diodo array com controle microprocessado	HP/ 8452A	Varredura: 0,1 seg. Faixa espectral: 190 a 820 nm Resolução: ± 2 nm
ICP	AES	Perkin Elmer/ Optima 3000	Exatidão = 2 a 10%
pHmetro	De bancada com microprocessador	Hanna Instruments/ HI-8417	Faixa: 0,00 -14,0 Precisão: pH $\pm 0,01$
Micropipetas Calibradas	Volume auto ajustável e biqueiras	Sellex Inc.	Varias faixas de volume De 50 μ l até 5ml
Balança Analítica	microprocessada	Mettler/AE 200	Precisão: $\pm 0,0001$ g
Balança Semi-Analítica	microprocessada	Mettler/PJ 4000	Precisão: $\pm 0,01$ g
Banho termostático	Acoplado ao espectrofotômetro	Lauda /RCS	Variação Máxima de temperatura na faixa de trabalho: ($t \pm 0,1$)
Agitadores Magnéticos		Fisaton e Fanem	
Cela de quartzo	P.O.=1,0 cm	Helma	quartzo
Estufa de secagem e esterilização		Fanem/315	
Purificador de água	Sistema purificador de água destilada (deionizador e controlador da condutividade)	Millipore/Milli-Q Plus	Qualidade da Água Resistividade=18 megohm-cm Metais pesados <1ppb Silicatos < 0.1 ppb
Material de laboratório	Polietileno	Nalgene	O material foi utilizado para evitar contaminação por metais de transição.

III.2. SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS UTILIZADAS E MÉTODOS DE PADRONIZAÇÃO

Tabela 3.2. Lista das principais substâncias utilizadas.

Substâncias	Tipo /Especificação	Fabricante
Peróxido de hidrogênio Concentração = 50% em massa	Comercial de alta pureza, estocado em recipientes apropriados, que evitam a decomposição	DEGUSSA
Permanganato de potássio Conc=0,1 N	Grau Analítico	QEEL
Cloreto de cromo (III) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Grau Analítico	Vetec
Cloreto de ferro (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Grau Analítico	Ecibra
Cloreto de Cobalto (II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Grau Analítico	Vetec
Cloreto de Manganês (II) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	P.A.	Merck
Cloreto de Níquel (II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Grau Analítico	Ecibra
Sulfato de cobre(II) Anidro (CuSO_4)	Grau Analítico	Nuclear
Carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3)	Grau Analítico	Nuclear
Bicarbonato de sódio anidro (NaHCO_3)	Grau Analítico	Nuclear
Sulfato de Magnésio hidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	P.A.	Merck
Ácido clorídrico	Grau Analítico	Merk Nuclear
Seringaldeído (4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$	Grau Analítico	SIGMA
Guaiacol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	Grau Analítico - 98%	ALDRICH

III.2.1. Métodos de Padronização e preparo de soluções

Substratos

Prepararam-se as soluções de $[\text{guaiacol}] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ e de $[\text{seringaldeído}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, a partir de pesagem da massa correspondente em balança analítica. As soluções depois de preparadas eram mantidas sob refrigeração e checadas semanalmente quanto a sua decomposição, através de varredura do espectro no UV (Morita e Assumpção 1968).

Peróxido de Hidrogênio

Preparava-se a solução estoque de H_2O_2 de 0,10 mol/L, a partir do peróxido de hidrogênio a 50% em massa, e utilizava-se o método de permanganometria para sua padronização Morita e Assumpção 1968.

Soluções Tampão

Foram preparadas as soluções de tampão de Kolthoff de acordo com (Morita e Assumpção 1968, Merk Index), a partir de:

- 7ml de Na_2CO_3 (0,5 mol/L) para um volume final de solução 25ml, resulta no tampão de pH = 10,8.
- 5ml de Na_2CO_3 (0,5 mol/L) + 2ml de HCl (0,5 mol/L) para um volume final de solução de 25ml, resulta no tampão de pH = 10,2.
- 3ml de Na_2CO_3 (0,5 mol/L) + 4ml de NaHCO_3 (0,5 mol/L) para um volume final de solução de 25ml, resulta no tampão de pH = 9,8.

Metais de Transição

A quantidade de metais nos sais usados já havia sido verificada por espectrofotometria de absorção atômica. Como a diferença entre a quantidade determinada de metal e a calculada ficou abaixo de 3%, usou-se os sais na forma em que se encontravam, o que, para este tipo de estudo, não é problemático.

III.3 ESTUDO CINÉTICO NO ULTRAVIOLETA

Foram feitos estudos das cinéticas das reações medindo-se, na região do ultravioleta (190 a 400 nm), a variação da absorbância do peróxido de hidrogênio e, também, do guaiacol e do seringaldeído. Os experimentos foram realizados num espectrofotômetro UV/VIS diodo array HP 8452A. Os resultados

foram processados através de programas cinéticos apropriados, calculando-se a constante de velocidade de reação de pseudo primeira ordem (Bobier et al.1981). A temperatura foi controlada em $(T \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ pela recirculação de água de um banho termostático.

III.3.1. Estudo Cinético no UV para o Peróxido de Hidrogênio

Conforme Smith et al. (1988), o peróxido em solução aquosa e o ânion peroxidrila possuem altas absorvidades molares na região do UV, principalmente de 200 a 270 nm.

A decomposição do H_2O_2 foi seguida através do decaimento da concentração do ânion peroxidrila, formado em meio alcalino, como mostrado na equação (35):



A velocidade de decomposição do peróxido aumenta com o aumento da concentração de hidróxido. Essa reação se processa por meio da decomposição do ânion peroxidrila (HOO^-) pela reação de desproporção (equações 36 e 37). A velocidade máxima é alcançada quando o seu pH atinge o pK_a ($\text{pK}_a = 11,6$ a $25,0^{\circ}\text{C}$).



A concentração do íon peroxidrila (HO_2^-) foi acompanhada espectrofotometricamente por monitoração em 250 nm, devido a alta absorvidade molar no UV. Vide os gráficos nas figuras 3.2 e 3.3 na última parte deste capítulo.

III.3.2. Estudo Cinético no UV para os Compostos Modelo de Lignina

Os compostos modelo das unidades fenólicas da lignina, estudados neste trabalho foram o guaiacol e o seringaldeído, vide a figura 3.1, abaixo. O guaiacol e o seringaldeído absorvem em 280 nm e 365 nm, respectivamente, o que permitiu o monitoramento das reações (Mattusch et al. 1991), vide as figuras 3.4 e 3.6.

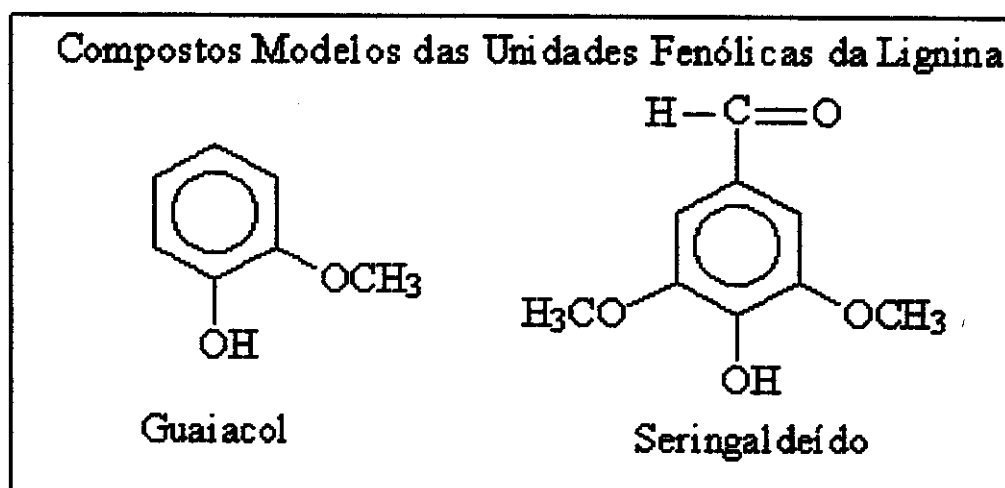


Figura 3.1. Fórmulas estruturais dos compostos modelo de lignina.

III.4. ESTUDO DA AÇÃO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO EM FUNÇÃO DO pH

Neste primeiro estudo, avaliou-se as reações com e sem a presença de diferentes íons metálicos de transição, adicionados de modo a se obter a concentração final de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, na forma de Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} . As soluções estoque de cada íon foram previamente padronizadas, a partir da aferição e padronização de seus sais respectivos, apresentados anteriormente. As reações eram preparadas em frasco de Nalgene, com agitação magnética e, posteriormente, transferidas à cela de reação de quartzo, rapidamente, para dar início ao monitoramento da reação.

Colocavam-se primeiramente, 25ml de água desionizada ou a solução dos substratos e, a seguir, 7ml de solução de tampão (pH = 9,8; 10,2 e 10,8). Adicionava-se, então, a solução do metal (5 ml) e por fim a solução do H_2O_2 (5 ml), totalizando um volume final de 42 ml. Manteve-se a temperatura em $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Monitorou-se em intervalos de tempo regulares de forma a se poder construir as curvas cinéticas, tanto para o peróxido per si, como também para os substratos.

III.5. ESTUDO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS METAIS EM pH=10,2

Neste estudo, variou-se a concentração dos metais de transição em cinco níveis, de $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L a $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L. Utilizaram-se as seguintes condições de reação: pH=10,2 (solução tampão), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1041$ mol/L, temperatura de $25,0^\circ\text{C}$ com e sem a presença de substrato (guaiacol e seringaldeído).

Nas 5 concentrações estudadas destes metais, nas celas de reação, monitorou-se em intervalos de tempo regulares de forma a se poder construir as curvas cinéticas, tanto para o peróxido per si, como também para os substratos. Após a realização em duplicata do experimento, calculou-se as constantes de velocidade nos comprimentos de onda adequados.

III.6. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO APÓS PRECIPITAÇÃO EM MEIO ALCALINO NA PRESENÇA DE ÍONS DE MAGNÉSIO

Neste estudo, determinou-se a concentração dos precipitados dos metais de transição com e sem a presença de magnésio, sem substrato nos sistemas em estudo. A metodologia se aplicou a 3 soluções (Sol.1=Água-tampão; Sol.2= Água-tampão-peróxido; Sol.3=Água-tampão-peróxido- Mg^{2+} , nas quais foram adicionados os íons de manganês (II), cobalto(II) e magnésio(II).

Utilizaram-se as seguintes condições de reação: pH=10,2; temperatura=25,0°C; $[metal]=1,0 \times 10^{-4}$ mol/L; $[H_2O_2]=0,1041$ mol/L e água desionizada.. As soluções de estudo foram observadas visualmente durante 3 horas. Após este período de tempo de reação ser completado, filtrou-se quantitativamente, coletando-se o filtrado para análise. As amostras de filtrado foram coletadas em frascos novos de polietileno.

As análises quantitativas dos íons metálicos foram realizadas por espectrofotometria com plasma indutivamente acoplado (Equipamento: ICP-AES – Marca/Modelo: Perkin Elmer - Optima 3000). As medidas foram realizadas em triplicata. Obteve-se um desvio relativo ao redor de 1,0%.

III.7. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO

Determinaram-se as energias de ativação de Arrhenius e a entalpia e entropia de ativação por Eyring. Partiu-se de solução estoque de $[H_2O_2]=0,2080$ mol/L, onde foram feitas diluições para as 9 concentrações estudadas, as reações de decomposição do H_2O_2 (sem substrato) e de oxidação dos substratos (guaiacol e seringaldeído). As temperaturas de 15,0, 25,0 e 35,0°C foram controladas em $(T \pm 0,1)^\circ C$ em sala climatizada e pela recirculação contínua de água de um banho termostatizado ao redor da cela de quartzo (1,0cm) no espectrofotômetro UV/VIS (Modelo: diodo Array HP 8452A). O pH foi tamponado em 10,2. Utilizou-se 9 concentrações de $[H_2O_2]$ de $2,08 \times 10^{-3}$ a 208×10^{-3} moles/L. A decomposição do peróxido de hidrogênio foi seguida através do decaimento da concentração do ânion

peroxidrila ($\text{HO}_2\cdot$) formado em meio alcalino. Nesta etapa foram feitas aproximadamente 200 experimentos cinéticos, no mínimo em duplicata. Os resultados foram processados através de programas cinéticos apropriados, calculando-se as constantes de velocidade de pseudo primeira ordem. O desvio relativo das constantes de velocidade ficou ao redor de 2,0%. Determinou-se as energias de ativação $E_a^\#$ de Arrhenius e a entalpia de ativação, $\Delta H^\#$, entropia de ativação, $\Delta S^\#$ e a energia livre de ativação, $\Delta G^\#_{298}$.

III.8. CUIDADOS EXPERIMENTAIS

Guardou-se sob refrigeração em frasco âmbar as soluções de peróxido de hidrogênio, de seringaldeído e guaiacol, as quais eram checadas semanalmente quanto a sua concentração. A água utilizada nos experimentos foi destilada em destilador de vidro e após, tratada num sistema desionizador, vide sistema de purificação da água. Para fins de limpeza lavou-se periodicamente todo material volumétrico e a cela de medidas espectrofotométricas em solução de ácido nítrico a 10%. Cobria-se o recipiente com filme de polietileno. Deixava-se o material nesta solução por uma hora e depois lavava-se primeiro com água destilada e solução de Extran-Merck a 2%, e em seguida, com água desionizada.

III.9. GRÁFICOS TÍPICOS DE EXPERIMENTOS REALIZADOS NESTE TRABALHO

III.9.1. Estudos Cinéticos da Decomposição do Peróxido de Hidrogênio no UV

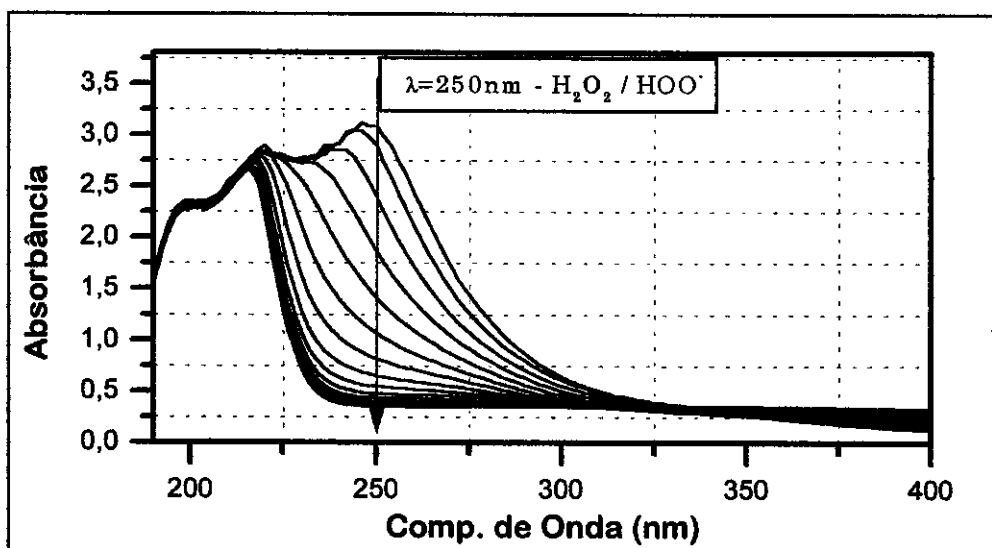


Figura 3.2. Variação do espectro do H_2O_2 , em função do tempo, na região do ultravioleta, na presença de Mn^{2+} em $\text{pH} = 10,2$; temperatura = $25,0^\circ\text{C}$.

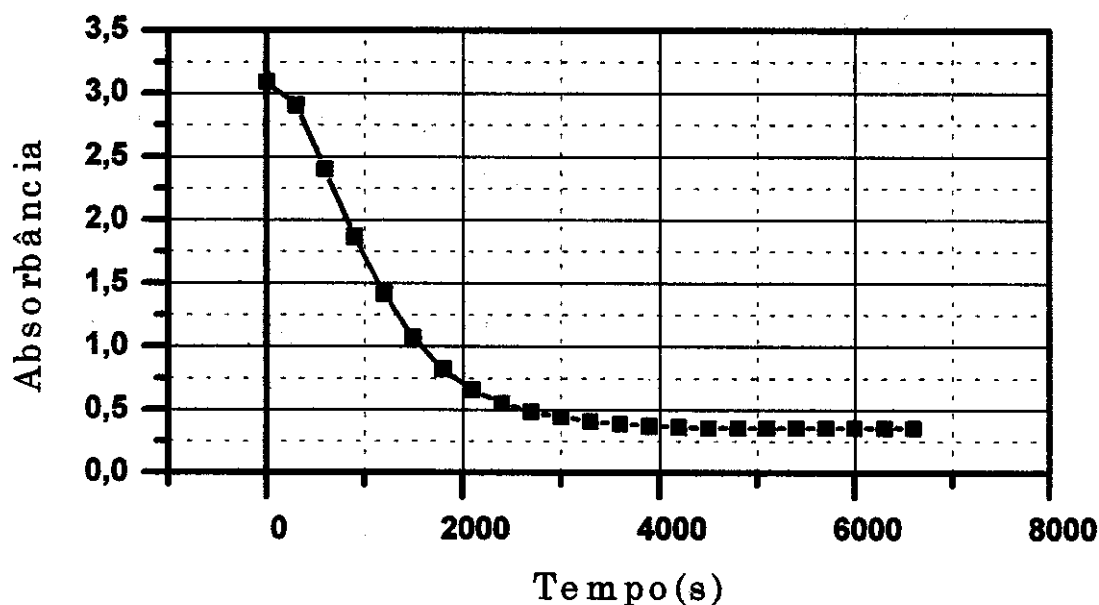


Figura 3.3. Variação da absorbância do H_2O_2 , em função do tempo, a 250 nm, na presença de Mn^{2+} , em pH = 10,2 e temperatura de 25,0°C.

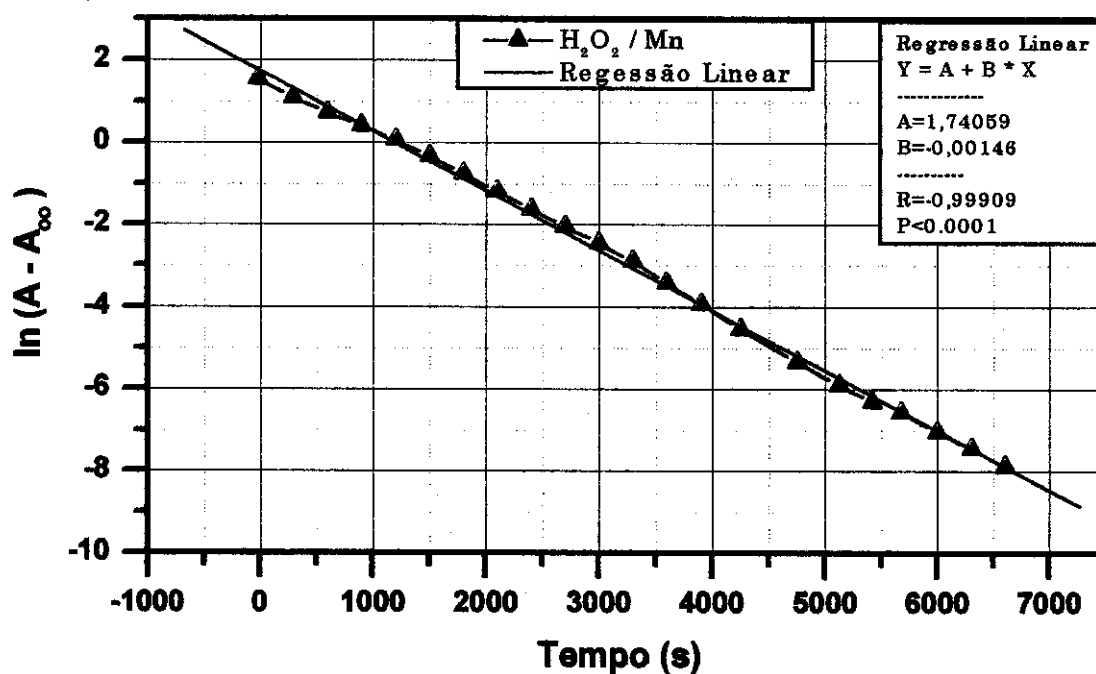


Figura 3.4. Variação logarítmica da absorbância do H_2O_2 , em função do tempo, a 250 nm, na presença de Mn^{2+} , em pH = 10,2, e à 25,0°C.

III.9.2. Estudos Cinéticos da Oxidação do Guaiacol pelo Peróxido de Hidrogênio no UV

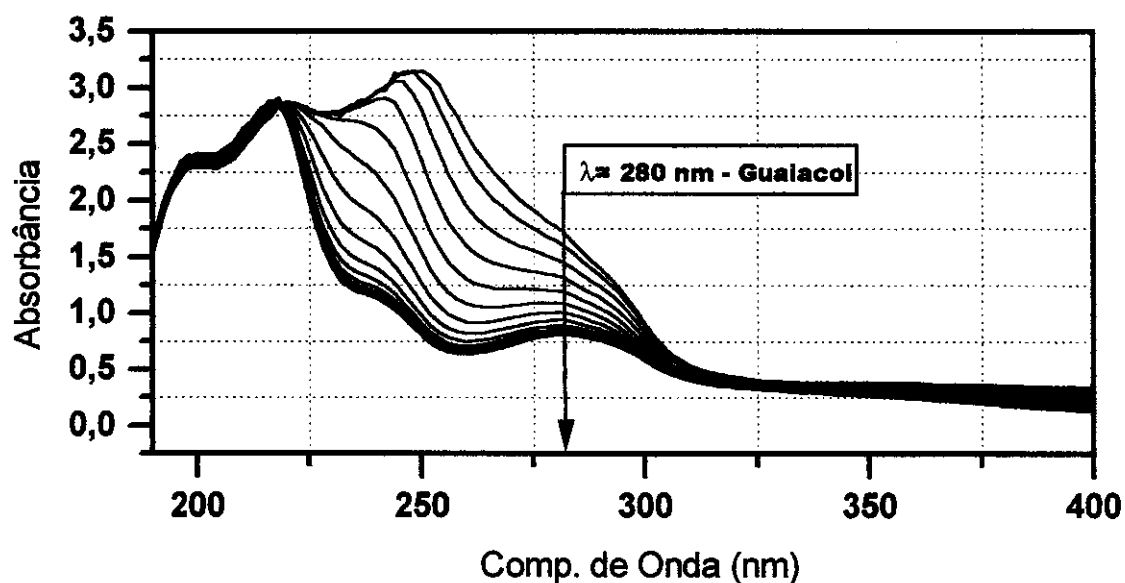


Figura 3.5. Variação do espectro da solução de H_2O_2 e guaiacol, no ultravioleta, em função do tempo, em pH = 10,2 e temperatura de 25,0°C.

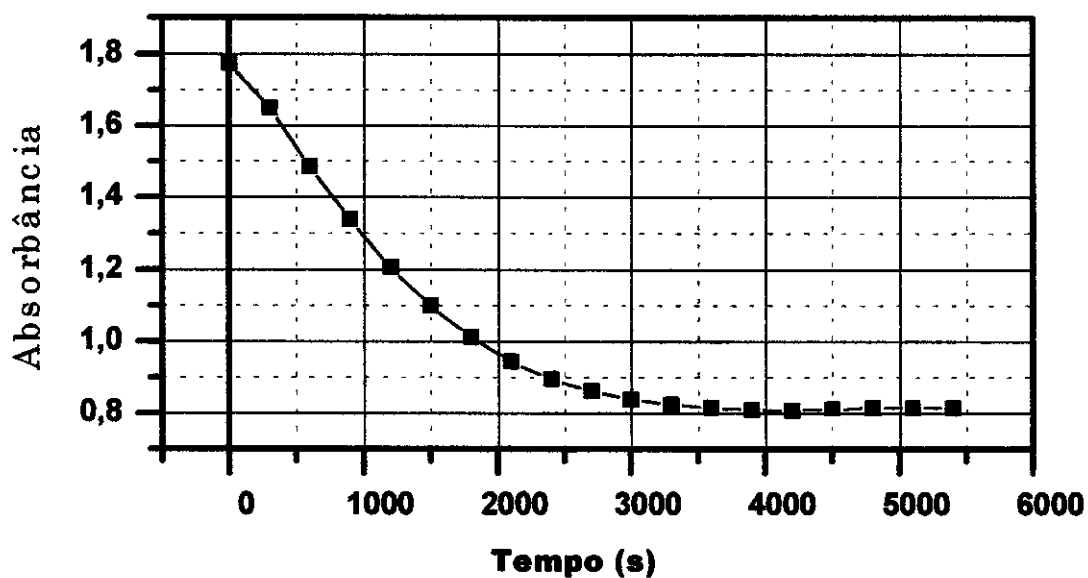


Figura 3.6. Variação da absorbância à 280 nm em função do tempo, da solução de H_2O_2 e guaiacol, em pH = 10,2 e temperatura de 25,0°C.

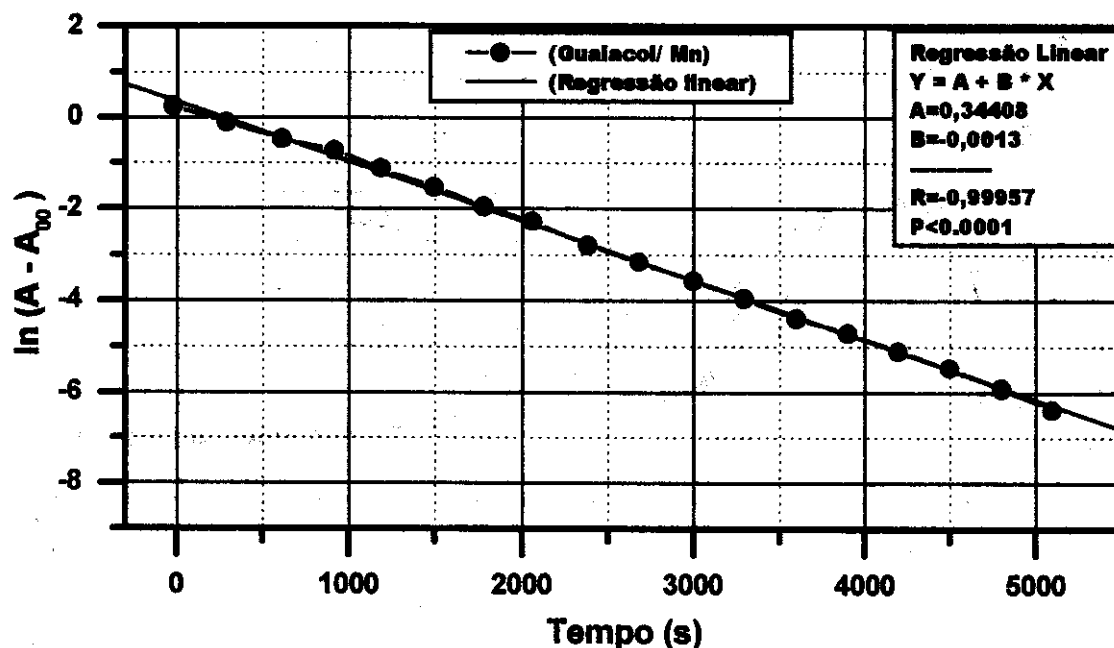


Figura 3.7. Variação logarítmica da absorbância à 280 nm em função do tempo, da solução de guaiaacol, em pH = 10,2 e temperatura de 25,0°C.

III.9.3. Estudos Cinéticos da Oxidação do Seringaldeído pelo Peróxido de Hidrogênio no UV

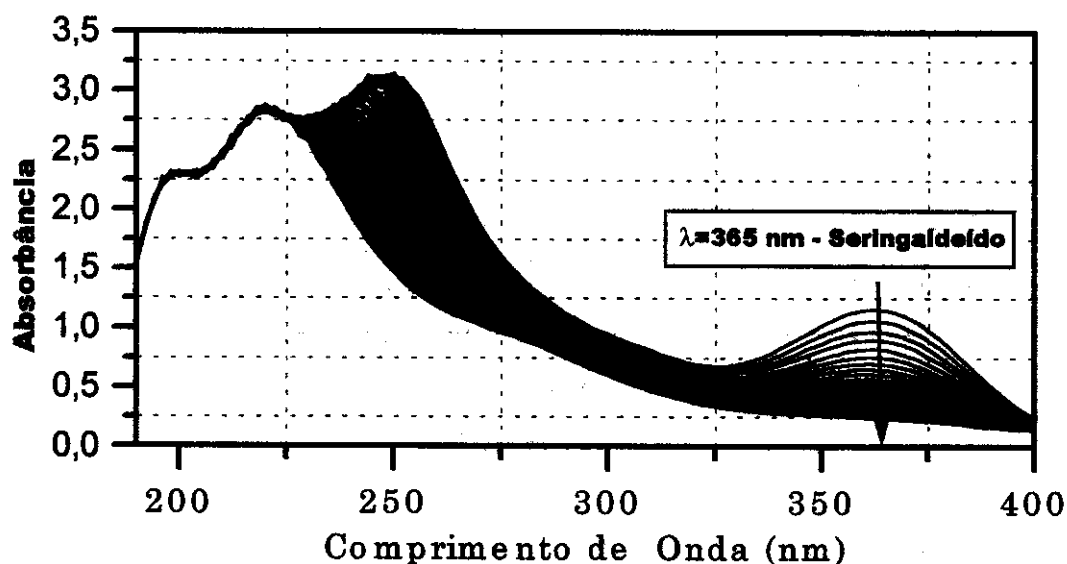


Figura 3.8. Variação do espectro no ultravioleta, em função do tempo, da solução de H_2O_2 e seringaldeído, em pH = 10,2 e temperatura 25,0°C.

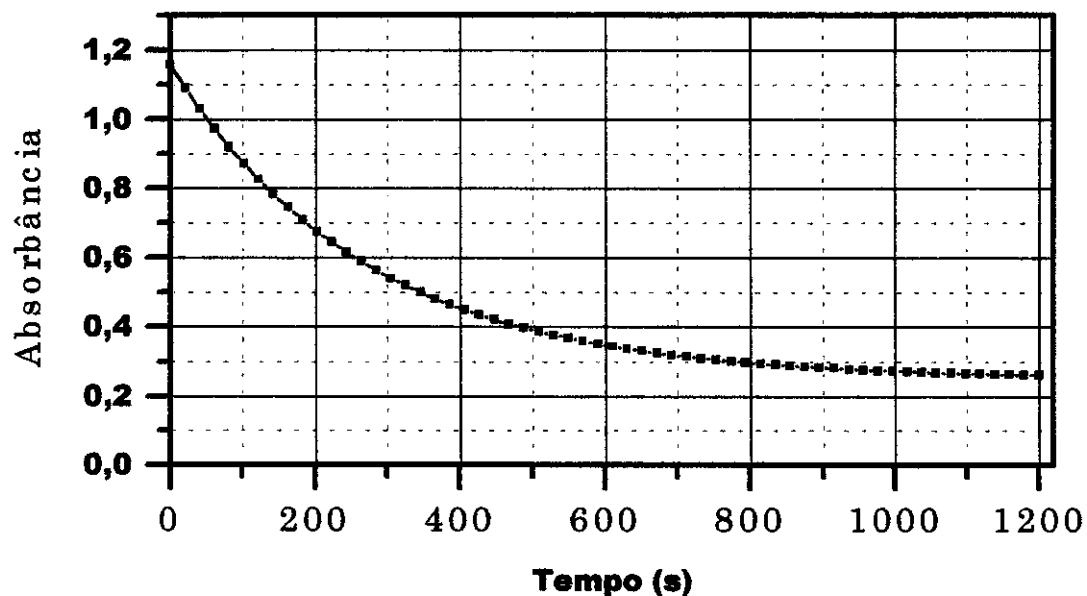


Figura 3.9. Variação da absorbância à 365 nm em função do tempo, da solução de H_2O_2 e seringaldeído, na presença de Mn^{2+} em $\text{pH} = 10,2$ e temperatura $25,0^\circ\text{C}$.

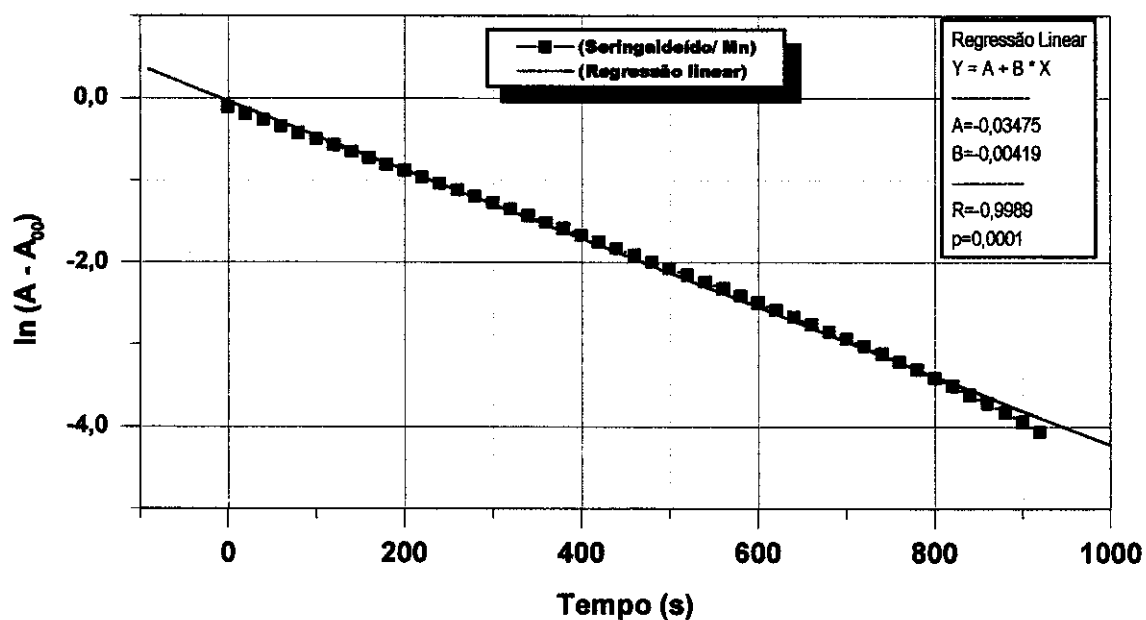


Figura 3.10. Variação logarítmica da absorbância à 365 nm em função do tempo, da solução de H_2O_2 e eringaldeído, em $\text{pH} = 10,2$ e temperatura de $25,0^\circ\text{C}$.

CÁLCULOS E RESULTADOS

IV.1. ESTUDO DA VARIAÇÃO DO pH NA PRESENÇA OU NÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Tabela 4.1. Valores das constantes de velocidade das reações de pseudo 1^a- ordem (k_{obs}) da decomposição do peróxido de hidrogênio e da oxidação dos substratos (guaiacol ou seringaldeído) pelo H_2O_2 , na presença ou não de íons metálicos de transição. Constantes em s^{-1} . Em pH = 9,8; 10,2 e 10,8. Temperatura 25°C. Os valores tabelados representam médias de pelo menos duas determinações. Desvio relativo menor do que 2,0%.

VARIÁVEIS		Solução I (H_2O_2) $\lambda=(250\text{ nm})$	Solução II (H_2O_2 + Guaiacol) $\lambda=(280\text{ nm})$	Solução III (H_2O_2 + Seringaldeído) $\lambda=(365\text{ nm})$
Íons Metálicos de Transição Adicionados	pH	Constante de Pseudo 1 ^a Ordem $k / 10^{-5} s^{-1}$		
Mn²⁺	9,80	95,7	109	433
	10,2	110	80,0	356
	10,8	51,6	133	213
Co²⁺	9,80	76,0	126	299
	10,2	105	294	282
	10,8	150	316	264
Fe³⁺	9,80	10,40	9,56	520
	10,2	17,2	6,53	500
	10,8	7,80	5,98	371
Cr³⁺	9,80	4,70	8,30	720
	10,2	8,10	5,33	700
	10,8	7,10	6,41	546
Ni²⁺	9,80	6,10	17,0	605
	10,2	4,30	17,2	574
	10,8	2,20	9,20	451
Cu²⁺	9,80	7,70	58,0	765
	10,2	4,10	60,6	720
	10,8	6,40	65,3	663
sem íons	9,80	4,20	9,90	520
	10,2	16,0	34,2	470
	10,8	18,0	45,1	410

NOTA: [guaiacol] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol/L; [seringaldeído] = $1,3 \times 10^{-4}$ mol/L; [H_2O_2] = 0,1040 mol/L; [íon metálico] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L; solução tampão de Kolthoff (Na_2CO_3 + HCl) em pH = 10,2 e 10,8 ou tampão Na_2CO_3 + $NaHCO_3$ em pH = 9,8.

IV.2. ESTUDO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO COM E SEM A PRESENÇA DE SUBSTRATO

Tabela 4.2. Valores das constantes de velocidade das reações de pseudo 1^a ordem (k_{obs}) da decomposição do peróxido de hidrogênio e da oxidação dos substratos (guaiacol ou seringaldeído) pelo H_2O_2 , variando-se a concentração do íon metálico de transição. Constantes em s^{-1} . Em pH = 10,2. Temperatura 25°C. Os valores tabelados representam médias de pelo menos duas determinações. Desvio relativo menor do que 2,0%.

Íons Metálicos de Transição Adicionados	[metal] / 10^{-4} mol/L	SOLUÇÃO I (H_2O_2) $\lambda=(250nm)$	SOLUÇÃO II (H_2O_2 + Guaiacol) $\lambda=(280nm)$	SOLUÇÃO III (H_2O_2 + Seringaldeído) $\lambda=(365nm)$
		Constante de Pseudo 1 ^a Ordem $k / 10^{-5} s^{-1}$		
Cu^{2+}	0,25	6,57	12,6	524
	0,50	11,5	15,2	579
	1,00	12,9	60,6	806
	2,50	16,6	186	1479
	5,00	20,4	261	1786
Cr^{3+}	0,25	2,39	0,99	447
	0,50	5,54	2,58	505
	1,00	7,79	9,07	641
	2,50	13,2	26,6	711
	5,00	26,2	28,9	847
Mn^{2+}	0,25	53,9	7,0	405
	0,50	73,1	14	385
	1,00	110	137	356
	2,50	279	168	330
	5,00	696	213	261
Co^{2+}	0,25	37,1	136	510
	0,50	89,9	191	446
	1,00	105	283	285
	2,50	133	170	237
	5,00	166	148	227
Fe^{3+}	0,25	8,15	6,04	381
	0,50	8,31	6,15	386
	1,00	9,21	6,41	419
	2,50	7,75	6,80	421
	5,00	9,05	7,11	426
Ni^{2+}	0,25	0,51	1,78	541
	0,50	0,97	2,41	554
	1,00	3,44	4,80	574
	2,50	5,19	6,06	473
	5,00	8,27	7,61	481

Nota: [guaiacol] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol/L; [seringaldeído] = $1,3 \times 10^{-4}$ mol/L; [H_2O_2] = 0,1041 mol/L; solução tampão de (Na_2CO_3 + HCl), solução de Kolthoff em pH = 10,2.

IV.3. PRECIPITAÇÃO DOS ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO E DO MAGNÉSIO EM SOLUÇÃO ALCALINA COM E SEM A PRESENÇA DE H_2O_2 (SEM SUBSTRATO).

Tabela 4.3. Valores da concentração dos metais de transição em solução e na forma de precipitado sem presença substratos. Concentração em (ppm). Em pH = 10,2. Temperatura de 25,0°C. Os valores tabelados representam médias de, pelo menos 3 determinações por espectroscopia de emissão em plasma (ICP-AES). Desvios relativos menores do que 1,0%.

Variáveis		Solução I Tampão		Solução II H_2O_2 + Tampão		Solução III H_2O_2 + Tampão + Mg^{2+}	
Metal	[Metal] / ppm	Filtrado [Metal] / ppm	Retido [Metal] / ppm	Filtrado [Metal] / ppm	Retido [Metal] / ppm	Filtrado [Metal] / ppm	Retido [Metal] / ppm
Mn^{2+}	5,49	0,07	5,42 (98,7%)	0,001	5,49 (99,0%)	0,00	5,49 (100%)
Co^{2+}	5,89	0,90	4,99 (84,8%)	0,25	5,64 (95,8%)	0,29	5,60 (95,1%)
Mg^{2+}	7,29	0,62	6,67 (91,2%)	0,60	6,67 (91,5%)	0,56 ^(a) 0,53 ^(b)	6,73 ^(a) (92,3%) ^a 6,76 ^(b) (92,7%) ^b

NOTA 1: $[H_2O_2] = 0,1040 \text{ mol/L}$; [íon metálico] = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $[Mg^{2+}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; solução tampão de (Na_2CO_3 + HCl), solução de Kolthoff em pH = 10,2.

NOTA 2: (a)= solução com Mn^{2+} ; (b)= solução com Co^{2+} .

IV.4. ESTUDO DOS PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS

IV.4.1. Parâmetros de Ativação das Reações de Decomposição do H_2O_2 (Sem Substrato)

Tabela 4.4. Valores calculados dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de ativação pela relações de Arrhenius e de Eyring, através das constantes de velocidade de pseudo 1ª ordem (k_{obs}) das reações de decomposição do H_2O_2 nas temperaturas de 15,0 , 25,0 e 35,0 °C, em 9 concentrações de H_2O_2 , mantendo-se o pH em 10,2. Os valores tabelados representam médias, de no mínimo 3 determinações. Desvio relativo menor do que 2,0% das constantes de velocidade obtidas.

Reações de Decomposição do H_2O_2 - ($\lambda=250$ nm)							
Variáveis				Parâmetros Termodinâmicos			
Concentração	Temperatura (°C)			Calculados por Arrhenius e por Eyring			
[H_2O_2] 10 ⁻³ mol/L	15,0 (°C)	25,0 (°C)	35,0 (°C)	(ln k) x (1/T)	(ln k_{obs} / T) x (1/T)		
	$k_{\text{obs}} / 10^5$ (s ⁻¹)			$E_a^\#$ kJ/mol	$\Delta H^\#$ kJ/mol	$\Delta S^\#$ J/mol	$\Delta G^\#_{(298)}$ kJ/mol.K
2,081	0,31	0,85	2,04	69,5	67,8	-114,8	102,0
6,243	1,67	4,11	10,1	66,5	64,6	-112,0	98,0
10,41	2,49	6,25	14,9	66,1	64,3	-109,8	97,0
14,57	3,04	7,95	18,6	66,9	65,0	-105,9	96,6
20,81	3,54	9,61	22,9	69,1	67,2	-96,6	96,0
62,43	4,11	11,2	27,5	70,2	68,3	-91,4	95,6
104,1	4,77	12,8	30,8	69,0	67,1	-94,4	95,2
145,7	5,33	14,7	35,3	69,9	69,2	-86,2	94,9
208,1	6,44	17,2	50,0	68,4	66,5	-94,1	93,8
A média do valores de ativação e os desvios padrão				68,4 (± 1,5)	66,7 (± 1,7)	-105,5 (±10,2)	96,6 (± 2,4)

Nota: [Sem substrato]; solução tampão de (Na_2CO_3 + HCl), solução de Kolthoff em pH=10,2.

IV.4.2. Parâmetros de Ativação para a Reação de Oxidação do Guaiacol

Tabela 4.5. Valores calculados dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de ativação pela relações de Arrhenius e de Eyring, através das constantes de velocidade de pseudo 1º ordem (k_{obs}) das reações de oxidação do guaiacol com H_2O_2 nas temperaturas de 15,0 , 25,0 e 35,0 °C, em 9 concentrações de H_2O_2 , mantendo-se o pH em 10,2. Os valores tabelados representam médias, de no mínimo 3 determinações. Desvio relativo menor do que 2,0% das constantes de velocidade obtidas.

Reação de Oxidação do Guaiacol pelo H_2O_2 - ($\lambda = 280$ nm)							
Variáveis				Parâmetros Termodinâmicos			
Concentração	Temperatura (°C)			Calculados por Arrhenius e por Eyring			
[H_2O_2] 10 ⁻³ mol/L	15,0 (°C)	25,0 (°C)	35,0 (°C)	(ln k) x (1/T)	(ln k_{obs} / T) x (1/T)		
	$k_{obs} / 10^5$ (s ⁻¹)			Ea [#] kJ/mol	$\Delta H^{\#}$ kJ/mol	$\Delta S^{\#}$ J/mol	$\Delta G^{\#}_{(298)}$ kJ/mol.K
2,081	0,11	0,34	1,30	91,3	88,8	-50,9	103,9
6,243	0,50	1,75	5,17	87,3	84,8	-51,8	100,2
10,41	1,05	3,30	10,62	86,1	83,6	-49,9	98,9
14,57	1,57	5,20	16,17	86,9	84,4	-43,8	94,4
20,81	2,20	7,19	22,26	86,3	83,8	-43,0	96,6
62,43	3,14	9,73	30,63	84,9	82,5	-44,8	95,8
104,1	3,83	11,90	38,17	85,7	83,2	-40,6	95,3
145,7	4,32	15,27	45,69	88,0	85,5	-39,7	97,3
208,1	5,12	17,78	53,67	87,6	85,1	-31,2	94,4
A média do valores de ativação e os desvios padrão				87,1 (± 1,9)	84,6 (± 1,8)	-44,0 (± 6,5)	97,4 (± 3,1)

Nota: [guaiacol] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol/L ; solução tampão (Na_2CO_3 + HCl), solução de Kolthoff em pH=10,2.

IV.4.3. Parâmetros de Ativação para a Oxidação de Seringaldeído

Tabela 4.6. Valores calculados dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de ativação pela relações de Arrhenius e de Eyring, através das constantes de velocidade de pseudo 1ª ordem (k_{obs}) das reações de oxidação do seringaldeído com H_2O_2 nas temperaturas de 15,0, 25,0 e 35,0 °C, em 9 concentrações de H_2O_2 , mantendo-se o pH em 10,2. Os valores tabelados representam médias, de no mínimo 3 determinações. Desvio relativo menor do que 2,0% das constantes de velocidade obtidas.

Reação de Oxidação do Seringaldeído pelo H_2O_2 - ($\lambda = 365$ nm)							
Variáveis				Parâmetros Termodinâmicos			
Concentração	Temperatura (°C)			Calculados por Arrhenius e por Eyring			
[H_2O_2] 10^{-3} mol/L	15,0 (°C)	25,0 (°C)	35,0 (°C)	($\ln k$) x (1/T)	($\ln k_{obs} / T$) x (1/T)		
	$k_{obs} / 10^4$ (s ⁻¹)			$E_a^{\#}$ kJ/mol	$\Delta H^{\#}$ kJ/mol	$\Delta S^{\#}$ J/mol	$\Delta G^{\#}_{(298)}$ kJ/mol.K
2,081	6,49	11,1	18,1	38,4	35,8	-200,5	95,6
6,243	22,3	35,4	56,9	34,6	32,3	-202,4	92,6
10,41	36,4	57,7	90,3	33,6	31,3	-201,8	91,4
14,57	50,4	78,6	129	34,8	32,3	-195,8	90,7
20,81	70,4	107	171	33,4	30,6	-198,9	89,9
62,43	190	304	475	33,8	31,6	-186,9	87,3
104,1	307	470	734	32,4	30,0	-188,6	86,2
145,7	412	618	971	31,7	29,5	-188,1	85,6
208,1	561	828	1295	30,9	28,6	-188,4	84,8
A média dos valores de ativação e os desvios padrão				33,7(± 2,2)	31,3 (± 2,1)	-194,6(±6,5)	89,3 (± 3,6)

Nota: [seringaldeído] = $1,3 \times 10^{-4}$ mol/L ; solução tampão (Na_2CO_3 + HCl) solução de Kolthoff em pH=10,2.

DISCUSSÃO

V.1. DECOMPOSIÇÃO DO H_2O_2

V.1.1 Estabilização do Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um ácido fraco que se dissocia em soluções aquosas em íons peroxidrila e água, com um $pK_a = 11,6$ a $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ (Legrini 1993; Buxton 1988), vide equação (38) abaixo. Quando não está dissociado, o peróxido de hidrogênio é relativamente estável. A concentração do ânion peroxidrila aumenta com o aumento do pH, é fácil perceber que em meio alcalino a formação é favorecida (Bielski 1985; Duke e Hass 1961).



O efeito do peróxido de hidrogênio no branqueamento da polpa celulósica é geralmente atribuído a ação do ânion peroxidrila, o qual é um nucleófilo forte e reage com grupos cromóforos na lignina (Gierer. 1986). A performance do peróxido de hidrogênio no branqueamento está relacionada geralmente com sua aplicação em meio alcalino e altas temperaturas. Sob tais condições, o peróxido pode se decompor em oxigênio e água, afetando assim, sua ação no branqueamento. (Abbot 1991; Burton 1985; Colodette 1990, 1986).

Predominantemente, esta decomposição se processa através da formação de radicais livres intermediários, mas sob certas condições, a reação heterolítica pode também se direcionar para a formação de oxigênio (em estado singlete), vide capítulo II (pags.15 e 16). Tirando a essência de toda revisão realizada, dois mecanismos são propostos para a decomposição do peróxido catalisado pela hidroxila, sem a presença de metais de transição:

1. O mecanismo iônico (Duke e Hass 1961)

2. O mecanismo via cadeia de radicais livres (Roberts et al. 1978)

Em soluções alcalinas puras, as reações de decomposição do peróxido são lentas (vide tabela 4.1 e gráfico 5.2), mas em presença de íons metálicos de transição esta decomposição pode ocorrer rapidamente, principalmente na presença de cobalto e manganês (vide gráfico 5.1). Os mecanismos prováveis e mais aceitos para a decomposição do H_2O_2 em meio alcalino, e com metais de transição, são

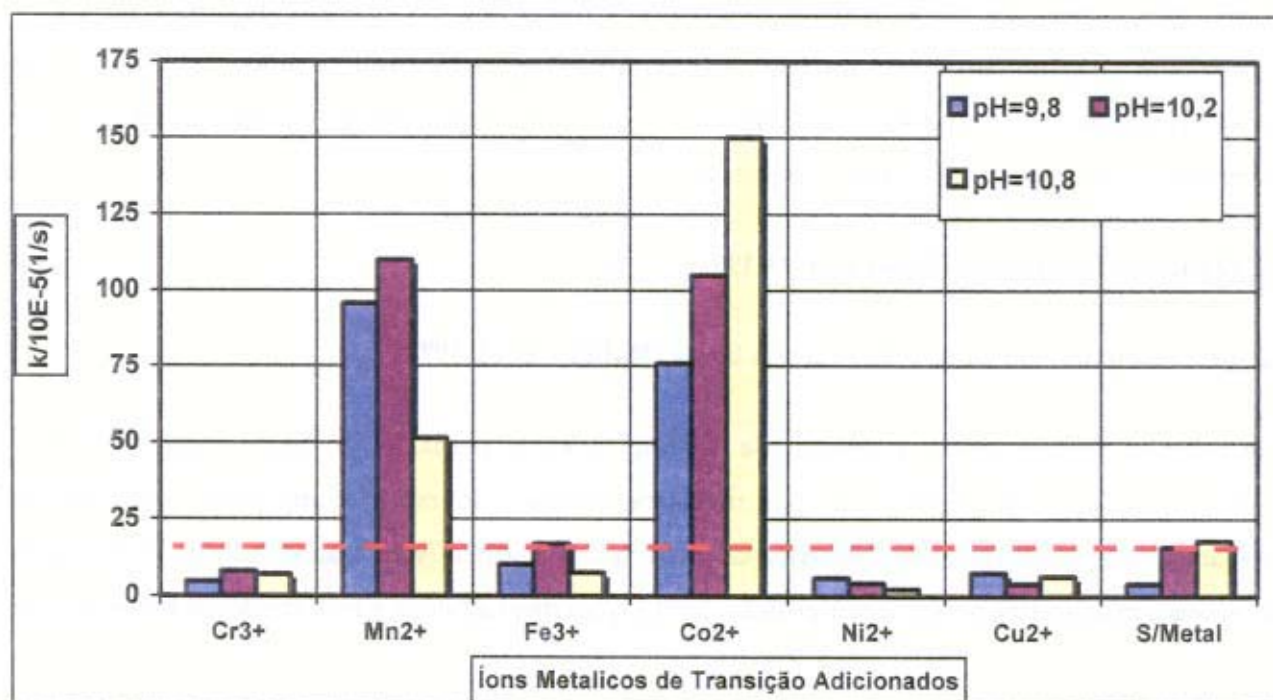
descritos no capítulo II (pag.16). Essencialmente, três mecanismos são propostos para explicar a reação de decomposição do peróxido, na presença de íons de metais de transição:

1. Mecanismo de reações em cadeia de radicais livres catalisados por íons de metais de transição (Isbell et al 1975; Smith e McDonough 1985).
2. Mecanismo de reações de metais de transição com íons peroxidrila e hidroxila para formando intermediários estáveis. (Kremer 1963).
3. Mecanismo de reação heterogênea de catálise de superfície, causada por óxidos e hidróxidos insolúveis de metais de transição (Bregeon 1973; Wolfran (1964), Baral et al 1985).

V.1.2. Efeito dos Metais de Transição na Decomposição do Peróxido

Podemos observar pela tabela I e pelo gráfico 5.1 a seguir, que os metais de transição que catalisam a decomposição do H_2O_2 em meio alcalino são o manganês e o cobalto. Analisando-se os dados cuidadosamente, não se observa catálise significativa com os outros íons metálicos estudados em meio alcalino.

Gráfico 5.1. - Constante de Pseudo Primeira Ordem para Decomposição do H_2O_2 em Função dos Metais de Transição à 25 °C e $\lambda=250$ nm.



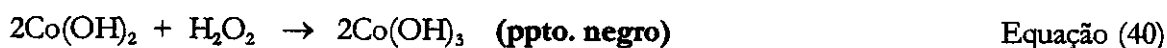
O níquel, crômio e cobre, dentre os outros metais estudados, demonstra a tendência de inibir a reação de decomposição do H_2O_2 em meio alcalino.

V.1.2.1 – Efeitos Catalíticos dos Precipitados dos Íons de Metais de Transição

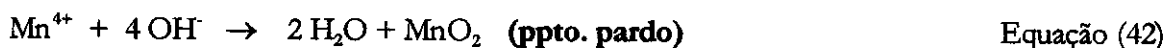
V.1.2.1.1. Cobalto (Co^{2+}) e do Manganês (Mn^{2+})

É fácil perceber, também, que o aumento de pH tende a favorecer o processo catalítico, tanto para o manganês, como para o cobalto. Na tabela 4.1 e nos gráficos 5.1 e 5.2, escrevemos Mn^{2+} e Co^{2+} , que correspondem aos íons adicionados. Contudo, deve-se lembrar que, por um lado, estes íons são oxidados na presença de H_2O_2 em soluções alcalinas (Baccante al.1985) e, por outro, eles devem estar precipitados provavelmente, na forma de $\text{MnO}(\text{OH})_2$ e de $\text{Co}(\text{OH})_3$. Deste modo, espera-se que a catálise ocorra por ação destes sólidos (Back 1995). As espécies Mn^{2+} e Co^{2+} são oxidadas pela ação da H_2O_2 o que justifica a sua precipitação na forma de MnO_2 e $\text{Co}(\text{OH})_3$.

O cobalto (II) não é geralmente considerado como um iniciador de reações, mas no meio alcalino, forma o hidróxido de cobalto(II), que reage rapidamente com o peróxido (Strukul 1992), formando o hidróxido de cobalto (III). Esta deve ser a espécie que catalisa a reação, como é proposto na literatura. É possível que a formação do $\text{Co}(\text{OH})_3$, a partir do $\text{Co}(\text{II})$, ocorra em duas etapas:



Em meio alcalino, propõe-se que a oxidação do Mn^{2+} pelo H_2O_2 a Mn^{4+} , ocorra conforme a reação abaixo (Baral et al 1985):



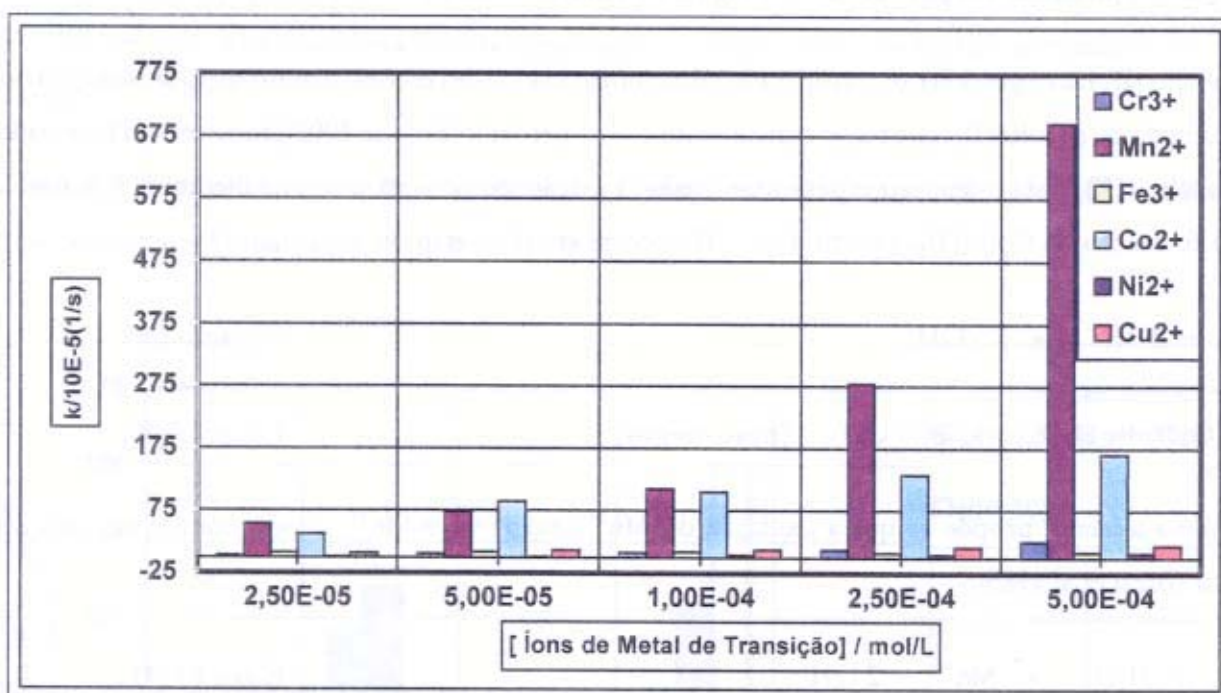
O MnO_2 pode ser melhor representado como $\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ que é um precipitado pardo.

V.1.3. Efeito da Concentração dos Íons de Metais de Transição na Decomposição do Peróxido

Observa-se pelo gráfico 5.2 e tabela 4.2, que o Co^{2+} e o Mn^{2+} aumentam seu potencial catalítico da decomposição do peróxido de hidrogênio, com o aumento da concentração de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ para $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. O manganês possui um comportamento exponencial em relação a constante de velocidade de decomposição, enquanto o cobalto aumenta quase que linearmente.

Em relação a solução alcalina de peróxido sem metais, no pH de 10,2, nota-se que os outros íons metálicos estudados, não demonstram atividade catalítica significativa.

Gráfico 5.2 - Constante de Pseudo Primeira Ordem para Decomposição da H_2O_2 em Função da Concentração dos Metais de Transição em pH 10,2 à $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda=250 \text{ nm}$.



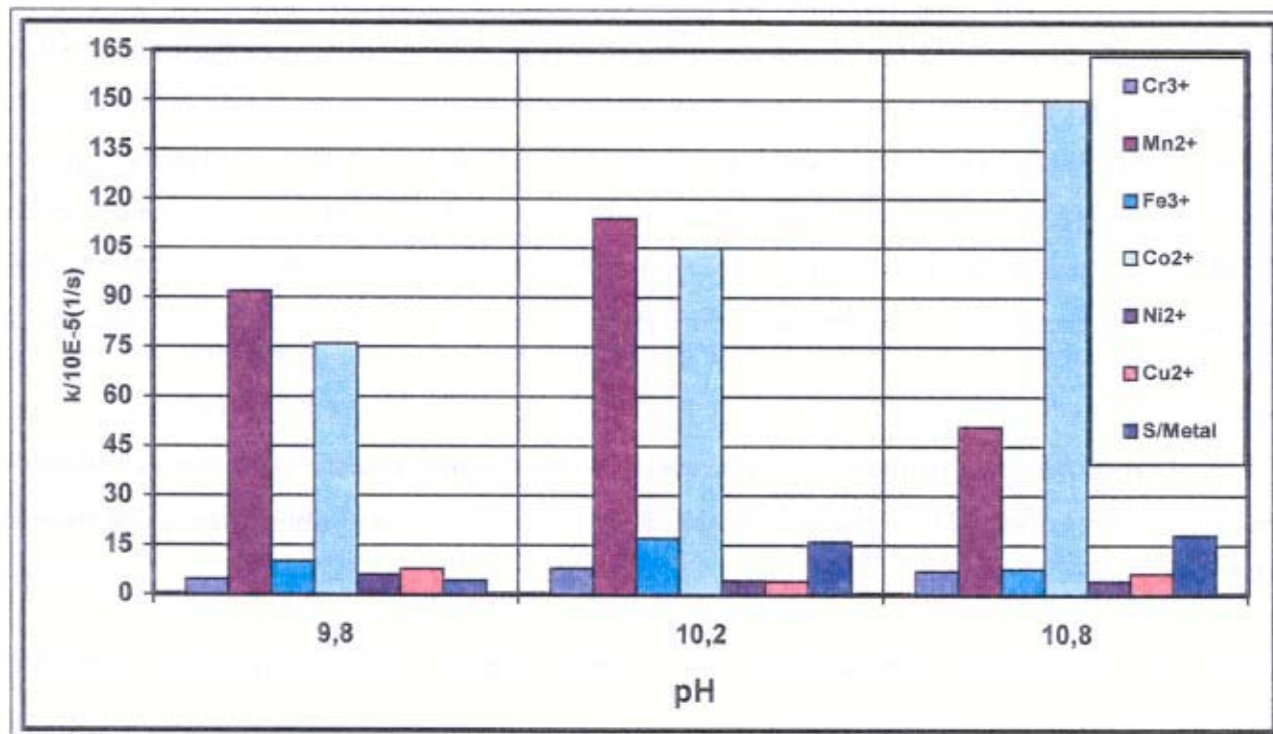
V.1.4. Efeito do pH na Decomposição do Peróxido com e sem os Íons de Metais de Transição

É interessante notar que enquanto para o cobalto há um aumento da constante de velocidade k_{obs} em função do aumento de pH, para o manganês k_{obs} aumenta de pH = 9,8 para pH = 10,2 decaindo em pH=10,8.

Apesar dos outros metais, exceto cobalto e manganês, não terem sido considerados numa primeira análise como catalisadores de decomposição do H_2O_2 , é interessante estudar a tabela 4.1 com mais cuidado.

Comparamos cada metal com a H_2O_2 per si. A decomposição do H_2O_2 aumenta com o aumento do pH. Este mesmo comportamento se observa apenas no caso do cobalto, vide o gráfico 5.3.

Gráfico 5.3. - Constante de Pseudo Primeira Ordem Velocidade para Decomposição da H_2O_2 em Função do pH à 25,0 °C e 250nm.



No caso do manganês, ferro, cromo e níquel, há uma tendência da (k_{obs}) passar por um máximo em $pH = 10,2$. No caso do cobre observa-se um mínimo para o k_{obs} neste pH . No caso do níquel, a diferença entre os valores das constantes em $pH = 10,2$ e $10,8$ é muito pequena e se poderia, talvez, dizer que a partir de $pH = 10,2$ a (k_{obs}) passa a ser constante.

Comparando-se a ação do níquel frente ao H_2O_2 sem o metal, vemos que há um pequeno efeito de inibição da reação em todos os pH s estudados. No caso do cobre, em $pH = 9,8$, temos uma pequena aceleração, mas com o aumento do pH observamos, também, o decréscimo da k_{obs} . Para o ferro e crômio verificamos situações semelhantes.

Como podemos verificar, os metais diferem nas suas habilidades de catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio. Partindo-se do pressuposto que os íons metálicos são alternadamente oxidados e reduzidos (conforme cap. II - introdução), pode-se admitir que aqueles que possuem as mais altas velocidades de transferência de elétron, resultariam em catálise mais rápida de decomposição do H_2O_2 .

No $pH=10,8$, pode-se ordenar a atividade dos metais em relação à decomposição do H_2O_2 , como segue: ($Co^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+} \geq Cu^{2+}$). Esta atividade é uma função do pH , o que está de acordo o descrito na literatura (Lapierre et al 1995; Colodette 1986). No pH de 9,8 e de 10,2, relatados neste estudo, o manganês supera o cobalto ($Mn^{2+} > Co^{2+}$). Em pH ao redor de 10,5 o íon manganês é precipitado na forma de hidróxido, em soluções alcalinas (Baral et al 1985, Abbot et al. 1990). A verdadeira forma em que o manganês está presente, não é bem conhecida. Contudo a adição de óxidos de manganês (Strukul 1992) aumenta a decomposição do H_2O_2 . Foi reportado (Baral et al 1985; Chirat 1994, Abbot 1995) o mecanismo de decomposição do peróxido frente ao Mn^{2+} como sendo diferente daqueles apresentados pelo Cu^{2+} e Fe^{2+} .

Provavelmente, não encontramos um efeito catalítico mais acentuado para o Cu^{2+} , devido à faixa de trabalho escolhida pelo pH e à baixa concentração de íons utilizada, conforme descrito por (Burton 1987).

Porque será que as reações com cátions Cu e Fe resultam em radicais hidroxila, enquanto o cátion Mn, não?

Pode ser que Cu e Fe existam em estados de valência os quais diferem por um elétron, entretanto Mn^{2+} é oxidado diretamente ao Mn^{4+} , o que resulta na existência de dois elétrons de troca^[16, 29]. Se esta

afirmativa for verdadeira, poderemos concluir que a decomposição da H_2O_2 não ocorre por mecanismo de radicais livres no caso do manganês.

Em resumo, seguem resultados para a decomposição do H_2O_2 com e sem a presença de íons metálicos de transição. Os valores das constante de velocidade de reação de pseudo 1ª ordem estão na seguinte ordem decrescente:

- **pH=9,8:** $\text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} \geq (\text{s/metal}) > \text{Ni}^{2+}$
- **pH=10,2:** $\text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Fe}^{3+} > (\text{s/metal}) > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+}$
- **pH=10,8:** $\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \gg (\text{s/metal}) > \text{Fe}^{3+} \geq \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$

V.1.5. Formação e Interações das Espécies (Oxo ,Hidroxo, Peroxo, Superoxo) nos Mecanismos de Catálise do Peróxido de Hidrogênio

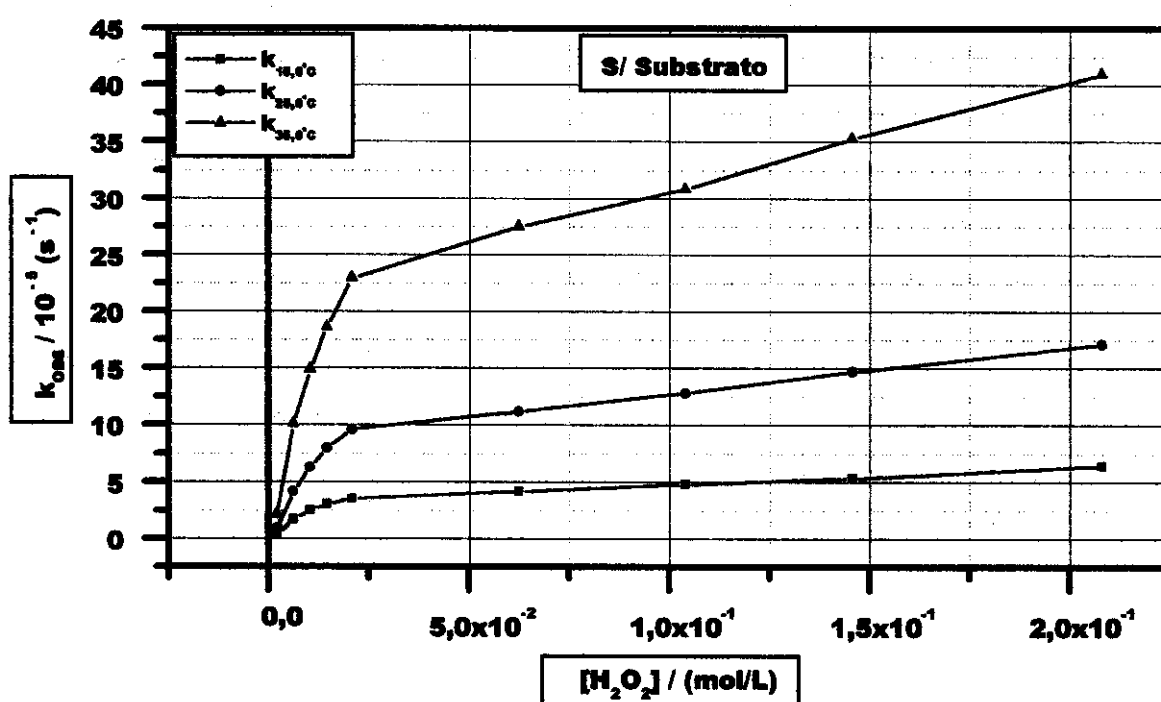
Esta pesquisa nos indica a formação das espécies (óxido, hidróxo, peroxo, superoxo etc.), devido a interação de espécies iônicas e radiculares ($\text{HO}\bullet$; $\text{O}_2\bullet^-$, HO_2) derivadas da decomposição do peróxido em meio alcalino com os metais de transição por coordenação, neste caso como MO_2 , MO_2H , MO_2M e etc., onde ($\text{M}^{\text{n}+}$ = Metal de Transição). Alguns pesquisadores (Strukul 1992; Baral et al. 1988; Abbot 1990), indicam que os prováveis caminhos mecanísticos, passem por tipos de espécies formadas quando da interação entre os metais e as espécies oxigenadas.

Apesar do conhecimento existente, o mecanismo de reação do peróxido durante o branqueamento de polpa celulósica não é totalmente compreendido. O entendimento deste processo é fundamental para otimizá-lo. Nos últimos quinze anos tem sido intensa a pesquisa (Wu e Heitz 1995, Abbot 1988 –1995; Gierer 1977-1997) sobre a formação destas espécies, que aparecem como catalisadores de reações orgânicas.

V.1.6. Efeito da Temperatura e da Concentração de H_2O_2 nas Reações Decomposição do Peróxido

Observa-se na tabela 4.4 (seção de cálculos e resultados) e pelo gráfico 5.4 abaixo, que a constante (k_{obs}) de reação aumenta com o aumento da concentração. Nota-se, claramente, dois grupos de pontos alinhados e diferenciados, uns dos outros, que correspondem a concentração de peróxido, uma mais diluída e outra bem concentrada, passando por um ponto de inflexão ao redor da faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ a $1,40 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, onde se observa um novo patamar. O sistema reflete uma saturação típica do reagente na solução, o que limita uma progressão linear na decomposição do peróxido, devido à maior quantidade de moléculas por volume, e o aumento das interações intermoleculares.

Gráfico 5.4. - Constante da Decomposição do H_2O_2 em Função da Concentração nas Temperaturas de 15,0; 25,0 e 35,0 °C e $\lambda = 250 \text{ nm}$.



V.1.7. Energia de Ativação para a Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

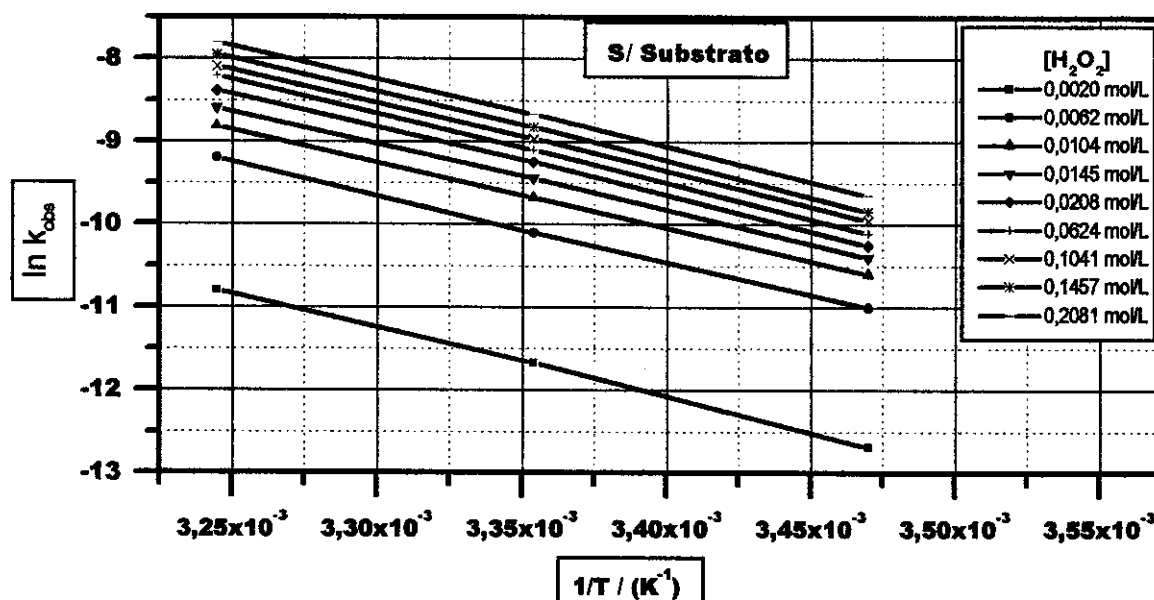
Em termos cinéticos, a maioria dos sistemas são influenciados pela temperatura. A mudança na constante de velocidade de uma reação em função da temperatura é dada pela **equação de Arrhenius** (Atkins 1995).

$$\ln k = -E_a^{\#}/RT + \text{constante}$$

Equação(43)

Na tabela 4.4 demonstram-se os cálculos obtidos do logaritmo natural das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para reações de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio alcalino, sem a presença de metais. Variou-se o inverso da temperatura em função de 9 concentrações de peróxido de hidrogênio. Obteve-se as constantes de velocidade de pseudo primeira ordem em 3 temperaturas (15,0; 25,0 e 35,0°C) e pH = 10,2 (vide o gráfico 5.5). Os valores apresentados representam médias de pelo menos duas determinações.

Gráfico 5.5- Logaritmo natural (ln) das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para reações de Decomposição da H_2O_2 em função do inverso da temperatura ($1/T$) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Arrhenius ($\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$) - Cálculo da $E_a^{\#}$.



Através do gráfico 5.5 fica demonstrado o paralelismo das retas, que correspondem ao coeficiente angular, e diretamente ao cálculo de $E_a^{\#}$. Obteve-se os valores de $E_a^{\#}$ para cada concentração estudada.

Observa-se pela tabela 4.4 que a energia de ativação varia de 69,5 kJ/mol para a $[H_2O_2]=2,081 \times 10^{-3}$ mol/L até 68,4 kJ/mol na maior concentração de $[H_2O_2]=208,1 \times 10^{-3}$ mol/L.

Esta variação em termos apenas da variação da concentração de peróxido e temperatura é esperada, dentro de um desvio padrão relativo adequado ao sistema, no nosso caso é de valor baixo. Uma explicação mais plausível seria admitir a existência de interações moleculares diferenciadas com o aumento da concentração do peróxido, como também, reações paralelas, onde, com o aumento da concentração do peróxido, a mais lenta seria favorecida. A energia de ativação, $E_a^\#$, calculada deste modo seria o reflexo de duas reações.

O valor médio de $E_a^\#=68,4 (\pm 1,5)$ kJ/mol.

V.1.8. Cálculos das Entalpias ($\Delta H^\#$) e Entropias ($\Delta S^\#$) de Ativação pela Relação de Eyring para a Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

Ao se relacionar a constante observada em função da temperatura absoluta podemos obter o $\Delta H^\#$ e o $\Delta S^\#$, para a reação, através da relação de Eyring (Atkins 1995):

$$\ln k_{obs}/T = \ln K/h + \Delta S^\#/R - \Delta H^\#/RT \quad \text{Equação(44)}$$

Cálculo do $\Delta H^\#$

Nota-se que o termo da equação de Eyring demonstrado abaixo, se relaciona com o coeficiente angular (Atkins 1995), então:

$$\Delta H^\#/RT = B \quad B = \text{coeficiente angular}$$

Pelo método gráfico, no qual relacionamos $\ln k_{obs}/T$ em função de $1/T$, obtém-se que:

$$\Delta H^\# = B \cdot R \quad \text{Equação(45)}$$

Cálculo do $\Delta S^\#$

Nota-se que o termo da equação de Eyring demonstrado abaixo, se relaciona com o coeficiente linear, então:

$1/T = 0$ tem-se que :

$A =$ coeficiente linear

$$A = \ln K/h + \Delta S^\# / R \quad \text{Equação(46)}$$

$$\Delta S^\# / R = A - \ln K/h \quad \text{Equação(46)}$$

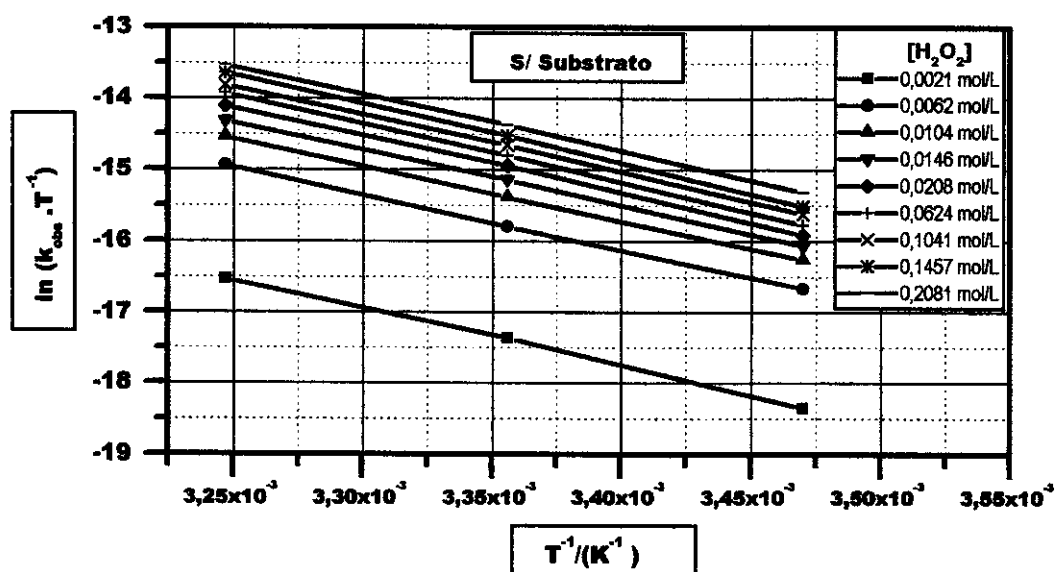
$$\Delta S^\# = R \{ A - \ln K/h \} \quad \text{Equação(46)}$$

Cálculo do $\Delta G^\#$ à 25 °C (298 K) (Atkins 1995)

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad \text{Equação(47)}$$

Foram calculadas as entalpias, $\Delta H^\#$, entropias, $\Delta S^\#$ e energia livre de Gibbs, $\Delta G^\#$ de ativação, para as reações de oxidação e decomposição do H_2O_2 sem substrato nas temperaturas de 15,0 ; 25,0 e 35,0°C, de acordo com os valores da tabela 4.4 e visualizados pelo gráfico 5.6 a seguir. Utilizamos 9 concentrações de $[H_2O_2]$ de $2,08 \times 10^{-3}$ a $2,08 \times 10^{-1}$ moles/L. Os valores médios dos parâmetros de ativação obtidos são mostrados na tabela 4.4.

Gráfico 5.6- Logaritmo natural de $(k_{obs} \times 1/T)$ para a decomposição do H_2O_2 em função do inverso da temperatura ($1/T$) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Eyring $\{\ln(k_{obs} \times 1/T)\}$ versus $1/T$ }. Obtenção dos valores de $\Delta H^\#$ e $\Delta S^\#$. Temperaturas de 15,0; 25,0 e 35,0°C em pH=10,2.



A média dos valores obtidos para (ΔH^\ddagger), (ΔS^\ddagger) e (ΔG_{298}^\ddagger) e os respectivos desvios padrões para a reação de decomposição do H_2O_2 :

$$\Delta H^\ddagger = 66,7 (\pm 1,7) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -105,5 (\pm 10,2) \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G_{(298)}^\ddagger = 96,6 (\pm 2,4) \text{ kJ/mol}$$

V.2. OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS MODELO DE LIGNINA PELO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

V.2.1. OXIDAÇÃO DO GUAIACOL

V.2.1.1. Efeito dos Metais de Transição na Oxidação do Guaiacol

Observamos pela tabela 4.1 e pelos gráficos (5.7) que os catalisadores mais significativos, para a oxidação do guaiacol pelo H_2O_2 , em meio alcalino, são o cobalto, o manganês e o cobre, na ordem: $Co > Mn > Cu$.

Na faixa de pH estudada são inúmeras as espécies complexas que podem estar presentes (hidroxo -, oxo -, peroxo - complexos, incluindo espécies diméricas), algumas com baixa solubilidade.

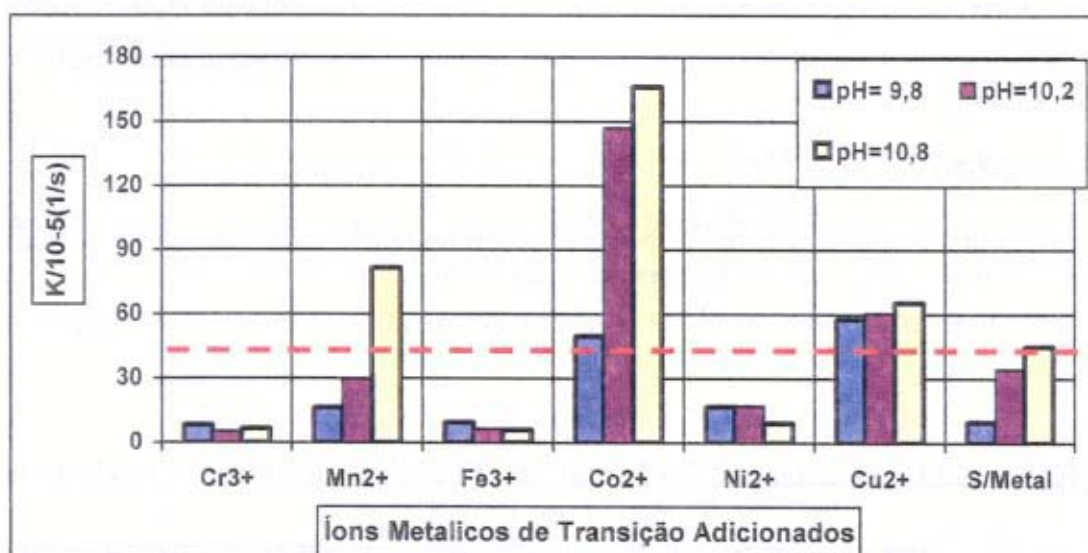
Esta afirmativa vem ao encontro da complexidade do sistema estudado, no qual podemos encontrar várias espécies de hidroxo -, oxo -, peroxo - complexos. A formação de espécies aparentemente coloidais, pode se dar na forma de hidróxidos em meio alcalino, principalmente, para cobalto, manganês e cobre, antes de se colocar H_2O_2 . Com a adição do H_2O_2 ocorre a oxidação dos íons metálicos, observando-se mudança na cor dos precipitados (ver equações de 38 a 40).

V.2.1.2. Efeito dos Metais de Transição e do pH na Oxidação do Guaiacol

Os efeitos dos demais íons estudados (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) podem ser vistos na tabela 4.1 e pelo gráfico 5.7 acima, para a solução II, apresentam um efeito de inibição em relação à oxidação do guaiacol pelo H_2O_2 . Por outro lado, é interessante notar que o efeito catalítico do manganês passa por um valor

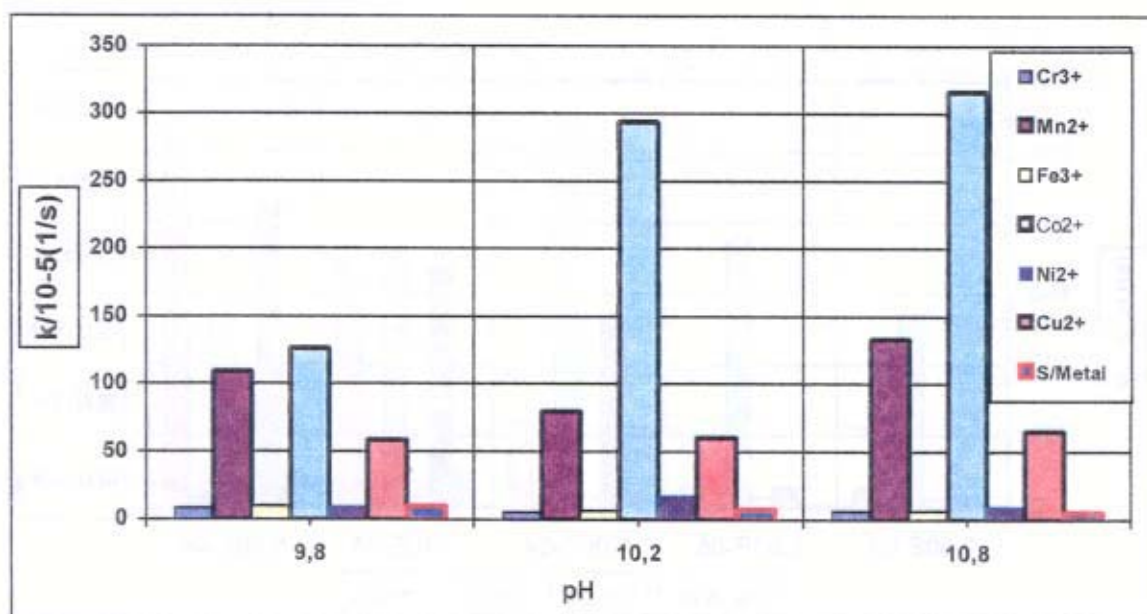
mínimo em $\text{pH}=10,2$, enquanto que para o cobalto o aumento é quase linear em função do aumento do pH .

Gráfico 5.7. Constantes de Velocidade de Pseudo Primeira Ordem para Oxidação do Guaiacol em Função da presença dos íons de metais de transição no UV em $\lambda=280\text{ nm}$.



O gráfico 5.8, a seguir mostra os efeitos do pH , na oxidação do guaiacol, pelo peróxido.

Gráfico 5.8. Constantes de Velocidade de Pseudo 1ª Ordem para Oxidação do Guaiacol em Função do pH . Temperatura de $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\lambda = 280\text{ nm}$.



Se compararmos os dados das colunas 1 e 2 da tabela 4.1, observamos que, com exceção do cobre há muita semelhança no conjunto de resultados.

Provavelmente, não se tem uma explicação para a diferença observada para o cobre.

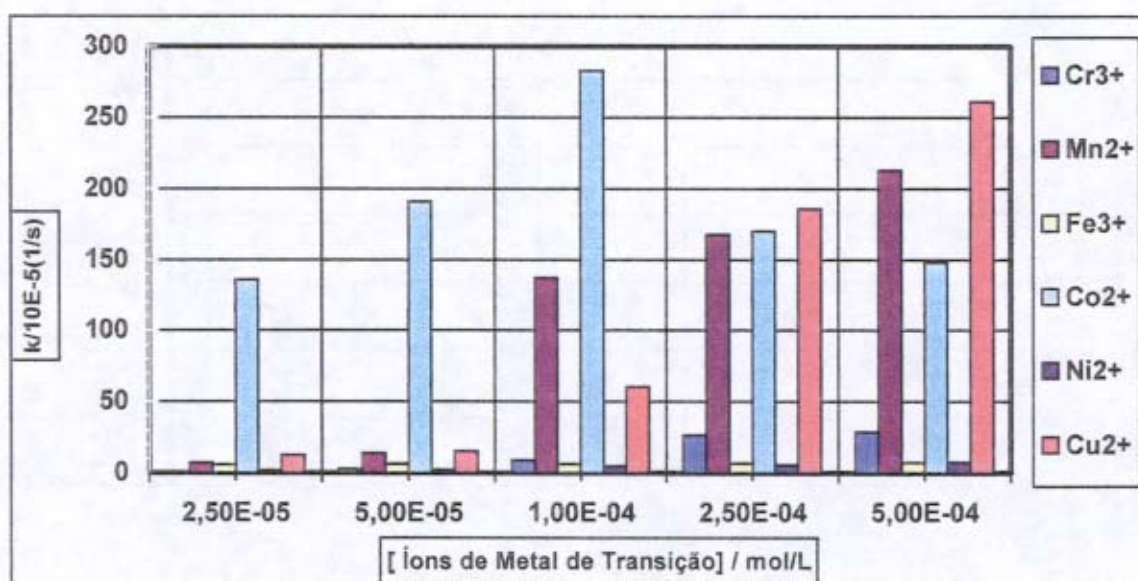
Em resumo, obteve-se os seguintes resultados para a oxidação do guaiacol pelo H_2O_2 . Os valores das constante de velocidade de reação de pseudo 1ª ordem seguem a seguinte ordem decrescente :

- pH= 9,8: $\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > (\text{s/metal}) \geq \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$
- pH=10,2: $\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > (\text{s/metal}) > \text{Ni}^{2+} \gg \text{Fe}^{3+} \geq \text{Cr}^{3+}$
- pH=10,8: $\text{Co}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > (\text{s/metal}) > \text{Ni}^{2+} \geq \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$

V.2.1.3. Efeito da Concentração do Metal de Transição na Oxidação do Guaiacol

O cobalto em baixas concentrações possui maior atividade catalítica dentre os outros metais estudados, até o limite de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, a partir deste ponto observa-se uma queda, enquanto que o cobre e o manganês, tem um aumento significativo, ultrapassando o cobalto.

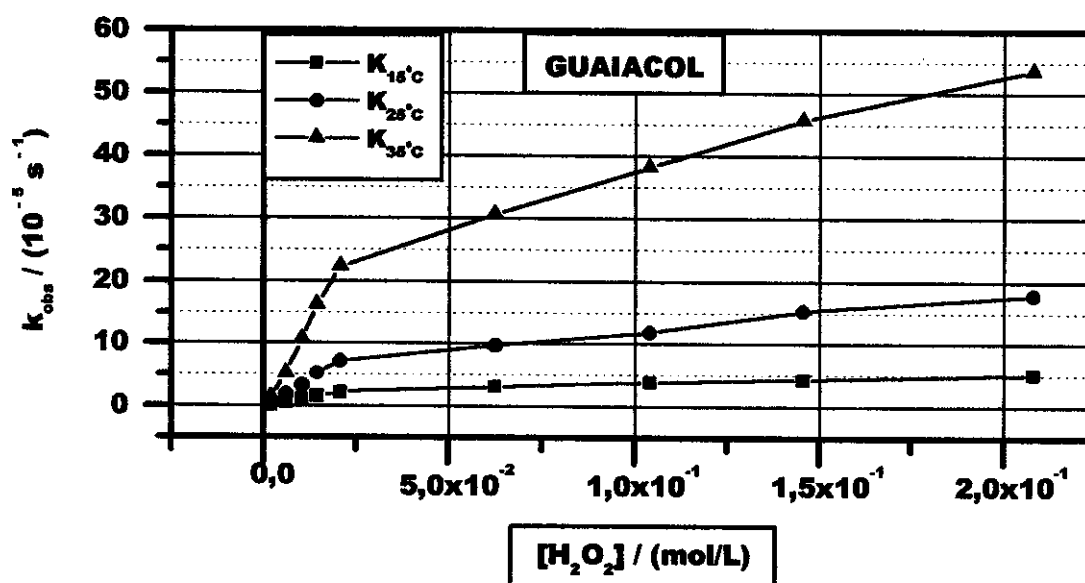
Gráfico 5.9 - Constante de Pseudo Primeira Ordem para Oxidação do Guaiacol em Função da Concentração dos Metais de Transição em pH 10,2 à 25,0 °C e $\lambda = 280 \text{ nm}$



V.2.1.4 Efeito da Temperatura e da Concentração do H_2O_2 na Oxidação de Guaiacol

Observa-se pelo gráfico 5.10 e tabela 4.5 que a constante (k_{obs}) de reação aumenta com o aumento da concentração de peróxido de $2,08 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ a $208 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Nota-se que ao redor de $20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ começa a ocorrer uma atenuação da relação linear entre (k_{obs}) e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Gráfico 5.10. Constantes de Pseudo Primeira Ordem para Oxidação do Guaiacol em Função da Concentração do Peróxido de Hidrogênio nas temperatura de 15,0 ;25,0 e 35,0 °C e pH de 10,2 em $\lambda = 280 \text{ nm}$



Visualiza-se o fato nas três temperaturas estudadas. Pode-se verificar que a relação estequiométrica entre $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{guaiacol}]$, fica ao redor de $20 \times 10^{-3} \text{ mol/L} / 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. No caso do sistema contendo o guaiacol, mais o oxidante, há uma saturação do sistema nas concentrações maiores, ficando mais evidente com o aumento da temperatura.

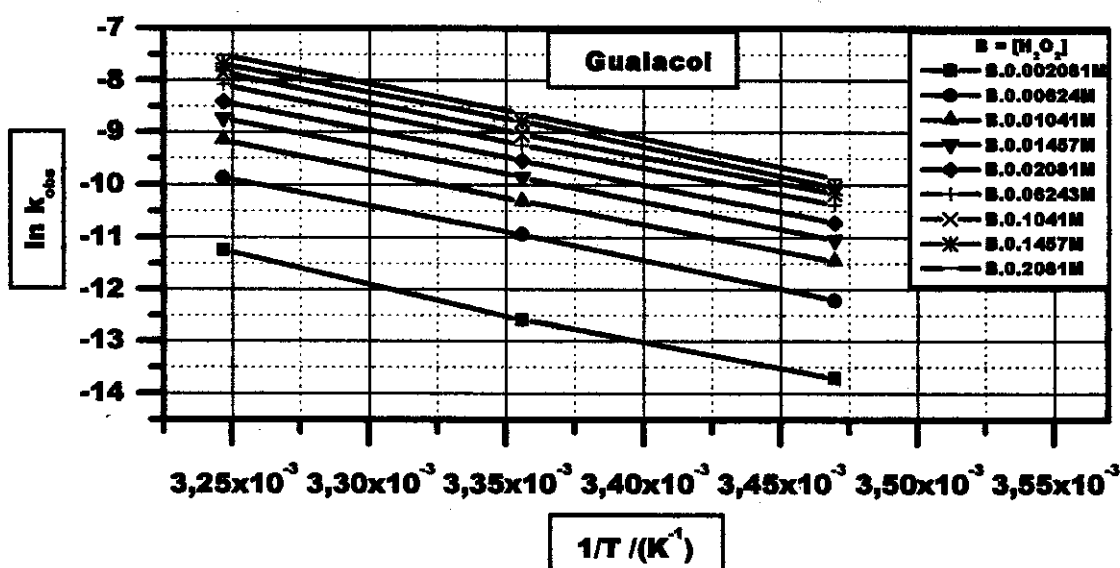
V.2.1.5. Cálculo da Energia de Ativação $E_a^\#$ pela Relação de Arrhenius para a Oxidação de Guaiacol

Em termos cinéticos, a maioria das reações químicas são influenciadas pela temperatura. A mudança na constante de velocidade de uma reação em função da temperatura é dada pela equação de Arrhenius: (equação 43), citada anteriormente.

Os valores dos cálculos se encontram na da Tabela 4.5, onde o logaritmo natural (\ln) das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para reações de oxidação do guaiacol com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, sem a presença de metais. Variou-se o inverso da temperatura ($1/T$) em função de 9 concentrações de peróxido nas temperatura de 15,0 ; 25,0 e 35,0 °C e pH=10,2. Os valores tabelados representam médias de, pelo menos, duas determinações.

Observa-se pela tabela 4.5 e pelo gráfico 5.11, a seguir, que a energia de ativação varia de 91,3 kJ/mol até 87,6 kJ/mol.

Gráfico 5.11. Logaritmo natural (\ln) das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para reações de oxidação do guaiacol em função do inverso da temperatura ($1/T$) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Arrhenius ($\ln k_{obs}$ versus $1/T$ Temperatura)



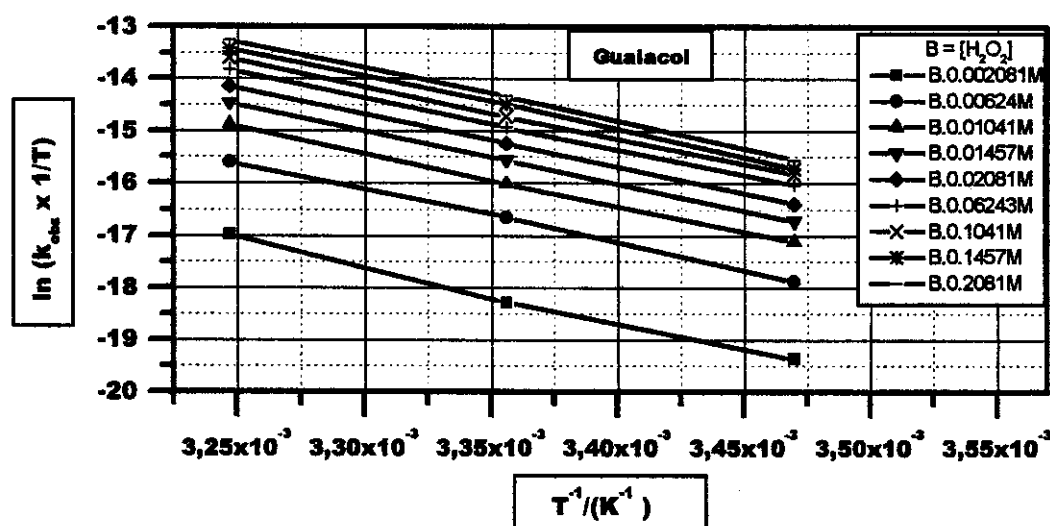
A energia de ativação, $E_a^\#$, calculada por Eyring, através do gráfico 5.11, apresenta um valor médio de $E_a^\# = 87,1 (\pm 1,9)$ kJ/mol.

V.2.1.6. Cálculo das Entalpias $\Delta H^\#$ e entropias $\Delta S^\#$ de Ativação pela Relação de Eyring para a Oxidação do Guaiacol

Ao se relacionar $\{\ln (k_{\text{obs}} \times 1/T)\}$ versus $1/T$, podemos obter os valores de $\Delta H^\#$ e de $\Delta S^\#$, para a reação de oxidação do guaiacol. Foram calculados de acordo com as equações (45), (46) e (47), apresentadas e explicadas na parte V.1.8.

Foram calculadas as energias, $E_a^\#$, entalpias, $\Delta H^\#$, entropias, $\Delta S^\#$ e energia livre de Gibbs, $\Delta G^\#$ de ativação, para as reações de oxidação do substrato do guaiacol pelo H_2O_2 nas temperaturas de 15,0; 25,0 e 35,0 °C. Os dados para o guaiacol foram obtidos através de cálculo gráfico, mostrado na tabela 4.5. Utilizamos 9 concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $2,08 \times 10^{-3}$ a 208×10^{-3} moles/L. Os valores médios dos parâmetros de ativação obtidos são mostrados na tabela 4.5. e visualizados no gráfico 5.12, a seguir.

Gráfico 5.12. - Logaritmo natural de $(k_{\text{obs}} \times 1/T)$ para reações de oxidação do guaiacol em função do inverso da temperatura ($1/T$) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Eyring $\{\ln (k_{\text{obs}} \times 1/T)\}$ versus $1/T$



A média dos valores obtidos para $(\Delta H^\#)$, $(\Delta S^\#)$ e $(\Delta G^\#_{298})$ e os respectivos desvios padrões para a reação de oxidação do guaiaacol:

$$\Delta H^\# = 84,6 (\pm 1,8) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\# = -44,0 (\pm 6,5) \text{ J/mol.K}$$

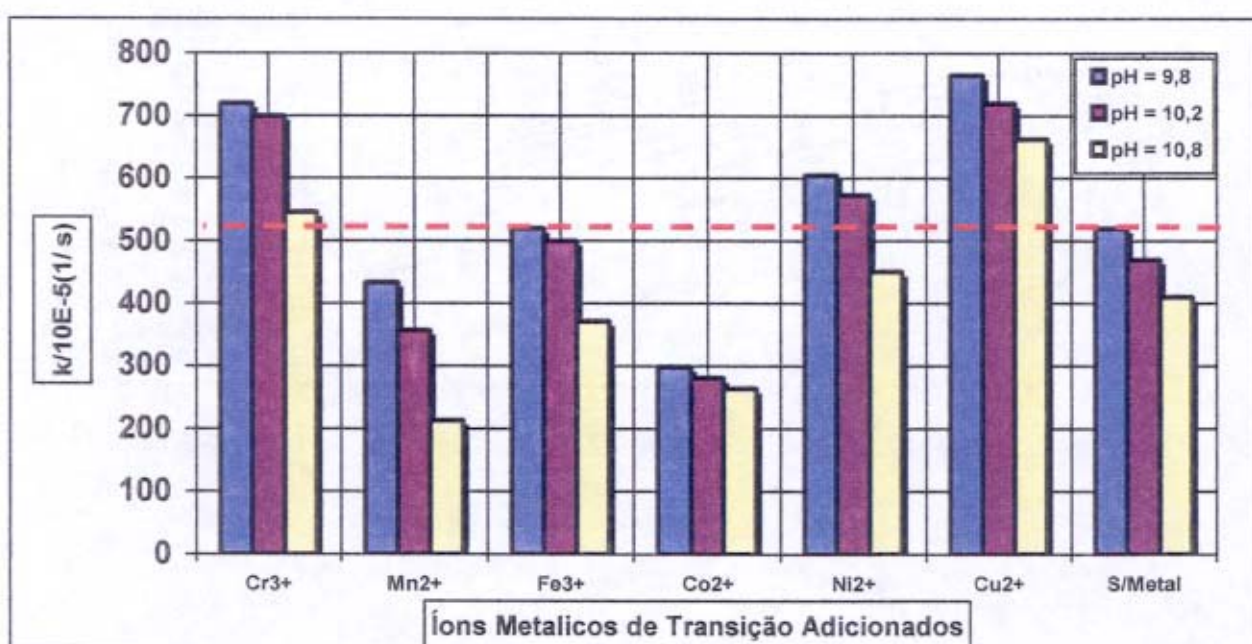
$$\Delta G^\#_{(298)} = 97,4 (\pm 3,1) \text{ kJ/mol}$$

V.2.2. OXIDAÇÃO DO SERINGALDEÍDO

V.2.2.1. Efeito dos Metais de Transição na Oxidação do Seringaldeído

Foi realizado o monitoramento da oxidação do seringaldeído pela reação com peróxido de hidrogênio, com e sem a presença de metais de transição, através de espectroscopia no UV, em comprimento de onda de 365 nm. Nas mesmas condições citadas acima, obteve-se as seguintes ordens dos k_{obs} . Os gráficos 5.13 e 5.14, ilustram os resultados obtidos para a oxidação do seringaldeído pela tabela 4.1

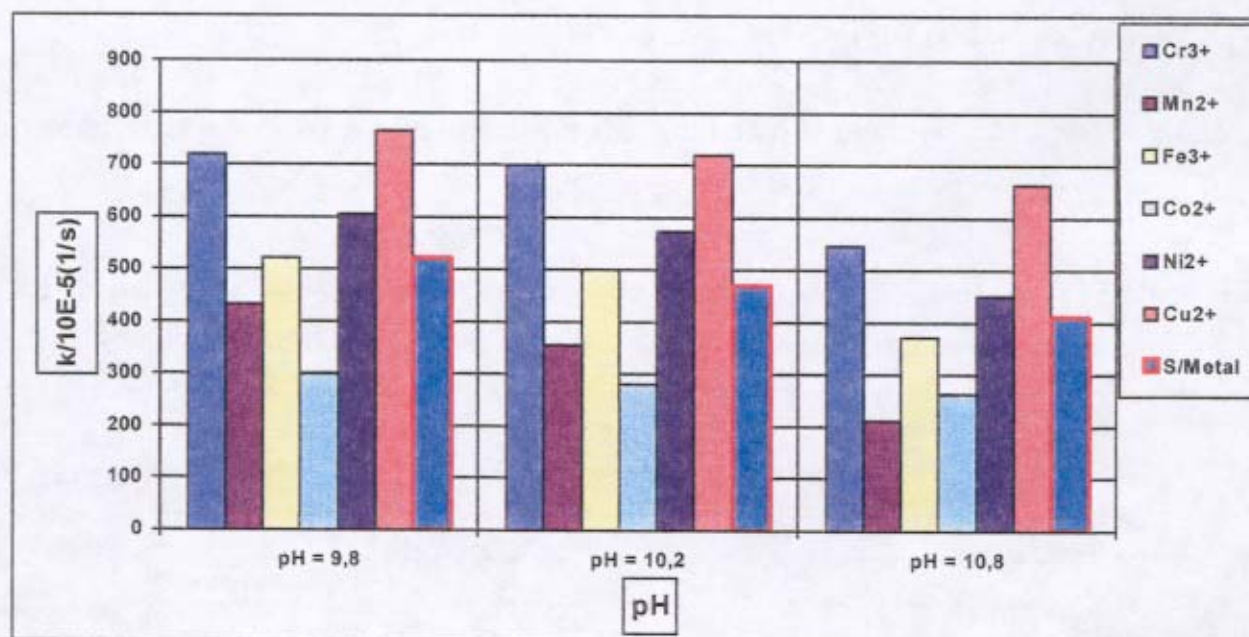
Gráfico 5.13. - Constantes de velocidade de pseudo 1ª Ordem da Oxidação do Seringaldeído em função dos metais de transição na temperatura e do pH na temperatura de 25,0 °C e $\lambda = 365$ nm.



V.2.2.2. Efeito do pH na Oxidação do Seringaldeído

Em primeiro lugar, não se deve esquecer que nos pHs usados, principalmente, acima do $\text{pH}=10,2$, os íons em questão estão na forma de hidróxidos/ óxidos. Deste modo, apesar de discutirmos em termos dos íons adicionados, devemos lembrar que temos precipitados agindo como catalisadores, também relatados por (Ljunggren e Johansson 1994).

Gráfico 5.14. - Constantes de velocidade de pseudo 1ª. Ordem da Oxidação do Seringaldeído em função do pH e dos metais de transição na temperatura = $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\lambda = 365\text{ nm}$



- $\text{pH}=9,8$: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} \geq (\text{s/metal}) > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$
- $\text{pH}=10,2$: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > (\text{s/metal}) > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$
- $\text{pH}=10,8$: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > (\text{s/metal}) > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$

Em primeiro lugar, não se deve esquecer que nos pHs usados, principalmente, acima do $\text{pH}=10,2$, os íons em questão estão na forma de hidróxidos/ óxidos. Deste modo, apesar de discutirmos em termos

dos íons adicionados, devemos lembrar que temos precipitados agindo como catalisadores, também relatados por (Ljunggren e Johansson 1994).

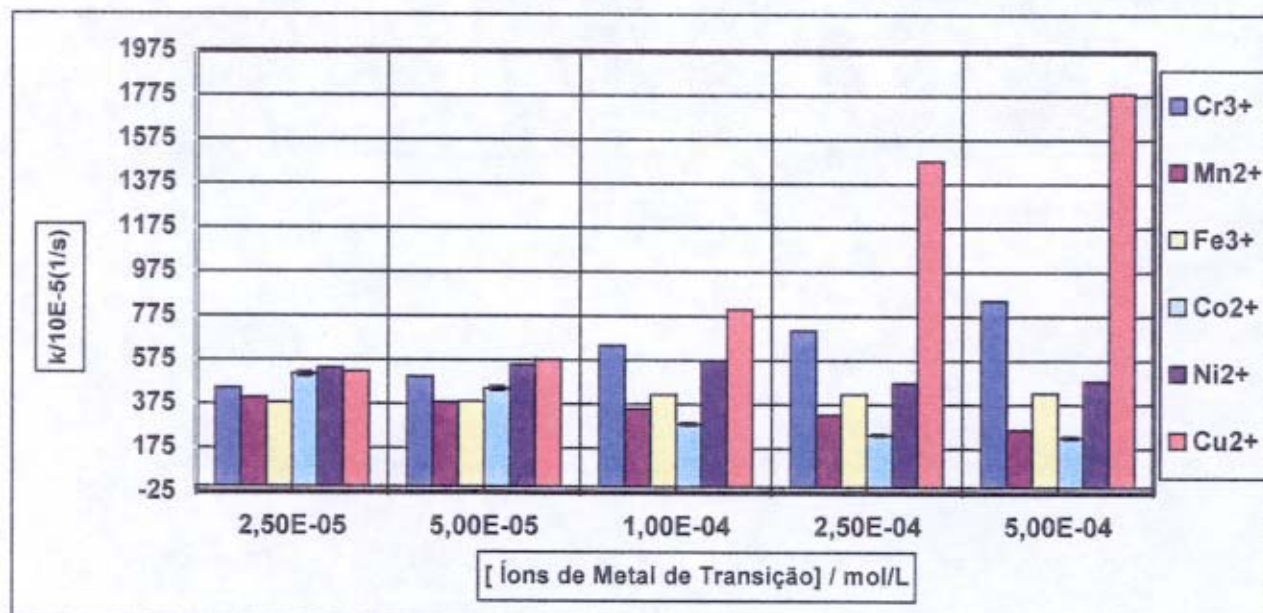
V.2.2.3 Efeitos Catalíticos do Cobre (Cu^{2+}) e do Crômio (Cr^{3+})

A oxidação do seringaldeído é acelerada por catálise de íons de metais de transição, principalmente o Cu^{2+} e o Cr^{3+} . Por outro lado, existe uma inibição da reação quando se coloca o Co^{2+} e Mn^{2+} , o efeito de inibição é devido à rápida decomposição do H_2O_2 por estes metais, como mostrado no início desta discussão

Para o manganês, o cobalto e o cobre nota-se claramente a formação de precipitado na cela de reação. O Co^{2+} e Mn^{2+} devem ter sido oxidados rapidamente pelo peróxido, como também, o crômio. No caso do Cr^{3+} , é observada a formação de CrO_4^{2-} ao longo do processo.

V.2.2.4. Efeito da Concentração do Metal de Transição na Oxidação do Seringaldeído

Gráfico 5.15 - Constante de Pseudo Primeira Ordem para na Oxidação do Seringaldeído em Função da Concentração dos Metais de Transição em pH 10,2 à 25,0 °C e $\lambda=365$



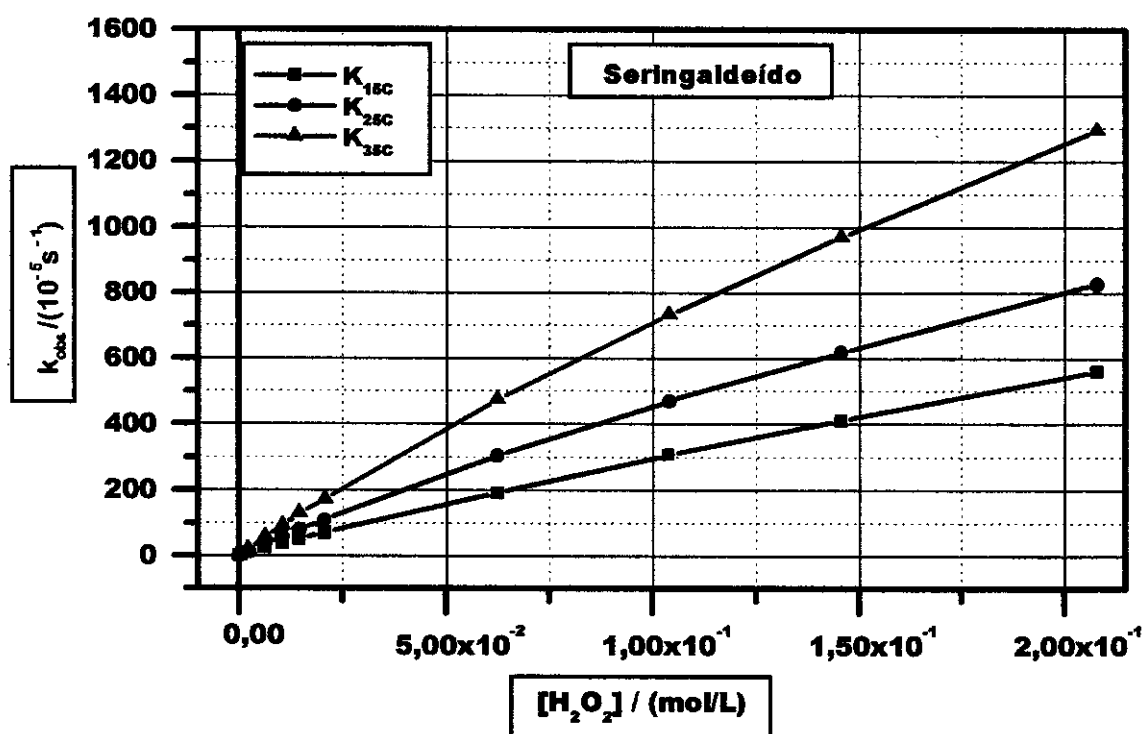
Confirma-se neste estudo, mostrado através do gráfico 5.15 e pelos contido na tabela 4.2 no capítulo IV, que o potencial catalítico de Cu^{2+} e do Cr^{3+} para a oxidação do seringaldeído aumenta com o aumento da

concentração destes íons de metais de transição. Por outro lado, nota-se que o efeito de inibição da reação fica mais acentuado, principalmente, com a elevação da concentração de Co^{2+} e Mn^{2+} .

V.2.2.5. Efeito da Temperatura e da Concentração do H_2O_2 na Oxidação de Seringaldeído

Observa-se pelo gráfico 5.16 e tabela 4.6. que a constante (k_{obs}) de reação aumenta quase que linearmente com o aumento da concentração de peróxido para as três temperaturas estudadas. Pode-se verificar facilmente que o desvio da linearidade aumenta com a temperatura. Isto poderia, talvez, ser atribuído a maior decomposição térmica do H_2O_2 .

Gráfico 5.16. - Constante de Velocidade da Reação de Oxidação do Seringaldeído (K_{obs}) em função da Concentração de H_2O_2 em 3 temperaturas (15,0; 25,0 ; 35,0°C) e $\lambda = 365\text{nm}$

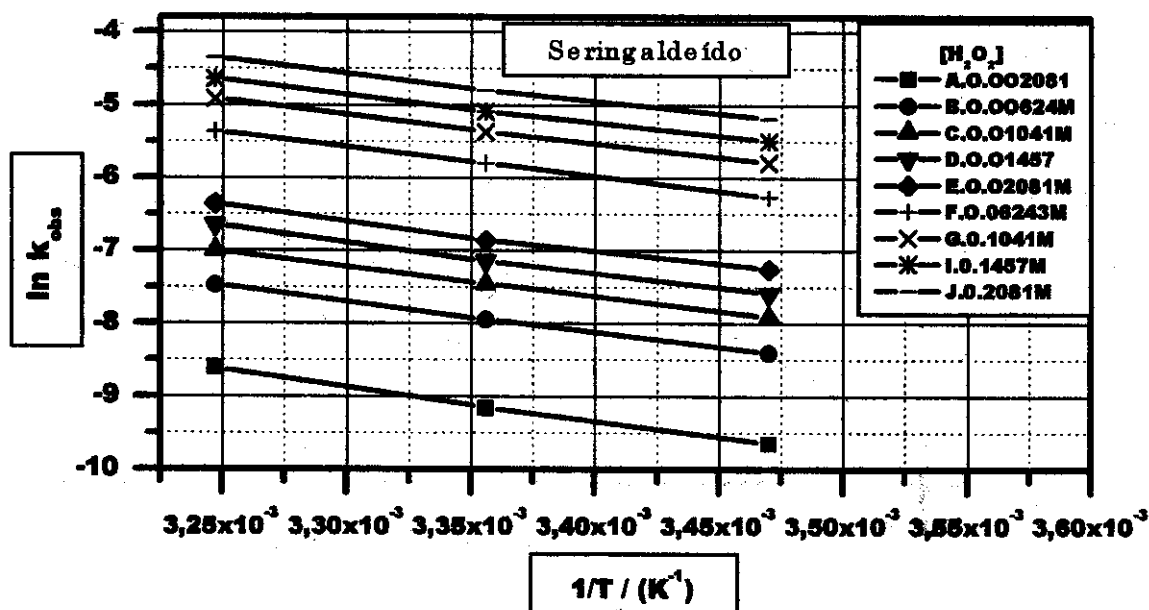


V.2.2.6. Cálculos das Energias de Ativação $E_a^{\#}$ pela Relação de Arrhenius para a Oxidação de Seringaldeído

Os valores dos cálculos se encontram na da Tabela 4.6 e no gráfico 5.17, onde o logaritmo natural (\ln) das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para reações de oxidação do seringaldeído com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, sem a presença de metais. Variou-se o inverso da temperatura ($1/T$) em função de 9 concentrações de peróxido nas temperatura de 15,0, 25,0 e 35,0 °C e pH =10,2. Os valores tabelados representam médias de, pelo menos, duas determinações.

Observa-se pela tabela 4.6 que a energia de ativação varia de 38,4 kJ/mol para a $[H_2O_2]=2,08 \times 10^{-3}$ mol/L até 30,9 kJ/mol para a $[H_2O_2]=208,1 \times 10^{-3}$ mol/L.

Gráfico 5.17. -Logaritmo natural (\ln) das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para reações de oxidação do seringaldeído em função do inverso da temperatura ($1/T$) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Arrhenius ($\ln k_{obs}$ versus $1/T$) - Cálculo da $E_a^{\#}$.



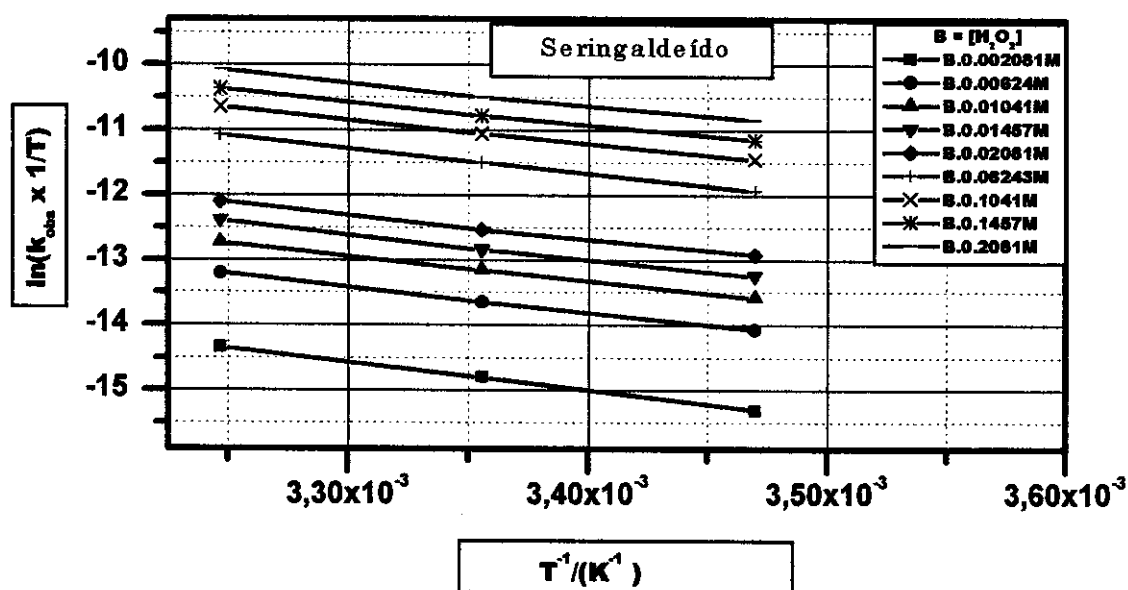
O valor médio obtido foi de;

$$- E_a^{\#} = 33,7 (\pm 2,2) \text{ kJ/mol.}$$

V.2.2.7. Cálculo das Entalpias ΔH^\ddagger e entropias ΔS^\ddagger de Ativação pela Relação de Eyring para a Oxidação do Seringaldeído.

Foram calculadas as energias, E_a^\ddagger , entalpias, ΔH^\ddagger , entropias, ΔS^\ddagger e energia livre de Gibbs, ΔG^\ddagger de ativação, para as reações de oxidação do seringaldeído nas temperaturas de 15,0 ; 25,0 e 35,0°C. Utilizamos 9 concentrações de $[H_2O_2]$ de $2,08 \times 10^{-3}$ a 208×10^{-3} moles/L. Os valores médios dos parâmetros de ativação obtidos são mostrados na tabela 4.6 e no gráfico 5.18.

Gráfico 5.18. - Logaritmo natural de ($k_{obs} \times 1/T$) para reações de oxidação do seringaldeído em função do inverso da temperatura ($1/T$) em 9 concentrações de H_2O_2 . Relação de Eyring $\{\ln(k_{obs} \times 1/T)\}$ versus $1/T$.



A média dos valores obtidos para (ΔH^\ddagger), (ΔS^\ddagger) e (ΔG^\ddagger_{298}) e os respectivos desvios padrões para a reação de oxidação do seringaldeído:

- $\Delta H^\# = 31,3 (\pm 2,1) \text{ kJ/mol.}$
- $\Delta S^\# = -194,6 (\pm 6,5) \text{ J/mol.K.}$
- $\Delta G^\#_{(298)} = 89,3 (\pm 3,6) \text{ kJ/mol.}$

V.2.3. Considerações Gerais sobre a Oxidação dos Compostos Modelos de Lignina pelo Peróxido de hidrogênio na presença de Metais de Transição “Catalisadores”

Nas reações da lignina residual durante o branqueamento da polpa celulósica com o peróxido de hidrogênio em soluções alcalinas ocorrem as seguintes reações (Gierer 1997, Gierer et al. 1996, 1990, 1994 1982):

1. A eliminação de grupos carbonila conjugados nas estruturas da lignina pelo ânion peroxidrila HOO^- ;
2. Há uma remoção substancial da lignina, através da degradação/dissolução, pela reação com os radicais HO^\bullet e $\text{O}_2^{\cdot-}$;
3. Os radicais reagem com os anéis aromáticos da lignina em uma decomposição oxidativa, o que resulta em uma maior hidrofilicidade e solubilidade da lignina (Lunjunggren e Johansson 1990).

A reatividade dos radicais HO^\bullet e $\text{O}_2^{\cdot-}$ em relação à lignina aromática (estruturas fenólicas) é significativamente maior do que em relação à celulose (álcoois primários e secundários). Entretanto, se a decomposição do H_2O_2 acontecer muito rapidamente e desse modo as concentrações das espécies HO^\bullet e $\text{O}_2^{\cdot-}$ tornarem-se altas, a seletividade em relação a lignina é perdida e ocorre a degradação da celulose.

A degradação da lignina, aumenta a hidrofilicidade (solubilidade em água), ajudando na deslignificação da polpa, enquanto a degradação da polpa decresce o grau de despolimerização o que eventualmente, a enfraquecerá. Uma velocidade mais lenta de decomposição do H_2O_2 propiciará um maior tempo de exposição da polpa aos ânions peroxidrila (OOH^-), resultando em melhor branqueamento. Com base na discussão acima, entende-se que a decomposição do peróxido de hidrogênio é necessária para

deslignificar a polpa.. Contudo, a velocidade de decomposição em seus intermediários reativos deve ser controlada para se encontrar a otimização do branqueamento. Polpas não tratadas contém altos níveis de metais, que catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, o que, por um lado, pode favorecer a deslignificação, por outro, pode contribuir significativamente para a degradação da celulose.

Apesar do conhecimento existente, o mecanismo de reação do peróxido durante o branqueamento de polpa celulósica não é totalmente compreendido. O entendimento deste processo é fundamental para otimiza-lo.

V.3. ESTUDOS COMPARATIVOS DAS CINÉTICAS DAS REAÇÕES

V.3.1 Considerações Gerais dos Sistemas Estudados

Pode-se observar, pelos resultados da tabela 4.1 , que não é possível, a priori, estabelecer uma relação óbvia entre a presença, na solução, de íons de metais de transição e as constantes de velocidade observadas.

Por exemplo, observa-se que os íons manganês e o cobalto são os que mais aceleram a decomposição do peróxido de hidrogênio e a oxidação do guaiacol (vide os gráficos de 5.1 a 5.7). Nota-se, porém um efeito contrário em relação ao seringaldeído, onde existe uma diminuição na constante de velocidade de pseudo primeira ordem.

Por outro lado, no caso do níquel, cobre, ferro e crômio, temos uma situação inversa, isto é, estes íons aceleram a oxidação do seringaldeído, diminuindo a constante de velocidade da oxidação do guaiacol e também a decomposição do peróxido.

No caso do cobre e do crômio, observamos um considerável aumento na constante em relação ao branco (sem metais) para a reação de oxidação do seringaldeído.

É interessante, também, observarmos na tabela 4.1 que, nos casos de soluções com e sem íons, ocorre sempre um aumento da constante de reação em função do aumento do pH, da solução I para a II, excetuando o caso do cobalto, cobre e níquel , onde há um aumento da velocidade com a introdução de

guaiacol (solução II). Com o íon crômio não houve alteração significativa. Em relação à (solução III) tem-se um aumento das constantes com a introdução do seringaldeído, comparando-se com (I) e (II)

V.3.2. Interações entre Guaiacol ou Seringaldeído e os Íons Metálicos.

Na tabela 4.1, podemos observar as constantes de velocidade para as reações estudadas. Esses valores indicam que o Co^{2+} e o Mn^{2+} aumentam nitidamente a velocidade de decomposição do peróxido. Para o seringaldeído, esperava-se também que estas constantes aumentassem, em relação à solução sem metais, devido à esta ativação por estes metais. Isto não acontece e seus valores são menores do que para a catálise alcalina de oxidação, sem metais para o seringaldeído, indicando uma inibição da reação. No caso do Cr^{3+} e do Cu^{2+} , obteve-se os maiores valores de constante de velocidade de oxidação com seringaldeído, entretanto, os mesmos catalisam pouco a decomposição do peróxido de hidrogênio. No caso do Fe^{3+} a diferença em relação à solução sem íons metálicos é pequena.

Em função do observado podemos levantar a hipótese de que, no caso do seringaldeído, a catálise por Cr^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , ocorra através de interações destes íons com o substrato. No caso do Co^{2+} e do Mn^{2+} estas interações levariam à efeito contrário, enquanto que para o ferro as constantes de velocidade não diferem muito das soluções sem íons.

Para o guaiacol observamos que o cobre, o cobalto e o manganês nitidamente aceleram a reação, enquanto que os demais a retardam.

Outros pesquisadores como Gellerstedt e Agnemo (1979). e Landucci (1978, 1975), tiveram o mesmo tipo de raciocínio que, entretanto, não se comprovou. Conforme Strukul (1992) e Gierer (1997), a maioria dos mecanismos propostos para este tipo de sistemas não inclui esta possibilidade.

V.3.3. Efeito da Temperatura e da Concentração de H_2O_2 nas Constantes de Velocidade das Reações Estudadas

Nas reações de decomposição do peróxido (sem substrato), observa-se na tabela 4.4 (capítulo IV), que a constante (k_{obs}) de reação aumenta com o aumento da concentração. Nota-se, claramente, dois grupos de pontos alinhados e diferenciados, uns dos outros, que correspondem à concentração de peróxido, uma mais diluída e outra bem concentrada, passando por um ponto de inflexão ao redor da faixa de

concentração de $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L a $1,4 \times 10^{-2}$ mol/L, a partir do qual a k_{obs} aumenta suavemente até a concentração de $2,0 \times 10^{-1}$ mol/L.

Na oxidação do guaiacol pelo peróxido, observa-se na tabela 4.5 que a constante (k_{obs}) de reação aumenta de forma não linear com o aumento da concentração de peróxido até $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

Em relação à oxidação do seringaldeído, na tabela 4.6, tem-se que a constante (k_{obs}) de reação aumenta linearmente com o aumento da concentração de peróxido para as três temperaturas estudadas, obtendo-se excelentes correlações lineares, indicando que a reação é de 1ª ordem em relação a concentração de H_2O_2 .

V.3.4. Parâmetros Termodinâmicos e Cinéticos de Ativação

O estudo dos parâmetros de ativação das reações entre os compostos modelo para as unidades fenólicas da lignina e o peróxido de hidrogênio aquoso, em pH alcalino, é fundamental para esclarecer os mecanismos de reação que atuam neste processo de oxidação, visando os aspectos industriais envolvidos no branqueamento da polpa celulósica.

Foram calculadas as energias, $E_a^\#$, entalpias, $\Delta H^\#$, entropias, $\Delta S^\#$ e energia livre de Gibbs, $\Delta G^\#_{(298)}$ de ativação, para as reações de decomposição do H_2O_2 e para a oxidação dos substratos de lignina (seringaldeído e guaiacol) nas temperaturas de 15,0; 25,0 e 35,0°C. Utilizamos 9 concentrações de $[H_2O_2]$ de $2,08 \times 10^{-3}$ a 208×10^{-3} moles/l. Os cálculos e resultados se encontram nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6, foram obtidos por método gráfico, através das relações matemáticas de Arrhenius e Eyring, conforme Atkins. Os valores médios dos parâmetros de ativação são mostrados na tabela 5.1, a seguir::

Tabela 5.1. Valor médio dos Parâmetros Termodinâmicos de Ativação das reações do peróxido de hidrogênio com os compostos modelos de lignina citados, sem íons metálicos.

Compostos	$E_a^\#$ kJ/mol	$\Delta H^\#$ kJ/mol	$\Delta S^\#$ J/mol K	$\Delta G^\#_{(298)}$ kJ/mol
Sem Substrato	68,4 ($\pm 1,5$)	66,7 ($\pm 1,7$)	-105,5 ($\pm 10,2$)	96,6 ($\pm 2,4$)
Seringaldeído	33,7 ($\pm 2,2$)	31,3 ($\pm 2,1$)	-194,6 ($\pm 6,5$)	89,3 ($\pm 3,6$)
Guaiacol	87,1 ($\pm 1,9$)	84,6 ($\pm 1,8$)	-44,0 ($\pm 6,5$)	97,4 ($\pm 3,1$)

V.3.4.1 Energias de Ativação de Arrhenius

Neste estudo verificou-se que as energias de ativação obtidas para as reações de decomposição do H_2O_2 e nas oxidações dos substratos sem presença de metal e em $pH=10,2$, segue a seguinte ordem:

$$E_a^\#_{(seringaldeído)} < E_a^\#_{(dec./H_2O_2)} < E_a^\#_{(guaiacol)}$$

Por definição, tem-se que a $E_a^\#$ é energia necessária para atingir o estado de transição, de modo que a reação ocorra.

Nota-se, através dos resultados, que a $E_a^\#$ (seringaldeído) é 2,6 vezes menor em relação ao $E_a^\#$ (guaiacol) e 2,0 vezes menor em relação à reação de decomposição do H_2O_2 .

Devido a $E_a^\#_{(dec. H_2O_2)}$ ser menor que a $E_a^\#_{(guaiacol)}$, a oxidação do guaiacol deve ocorrer simultaneamente com a decomposição do H_2O_2 , como havíamos concluído anteriormente.

V.3.4.2. Entalpias e Entropias de Ativação

Comparando-se os valores médios de $\Delta H^\#$, observa-se, também, que o sistema com o seringaldeído é mais favorável. As entalpias médias de ativação das reações seguem a mesma tendência da energias de ativação, vide tabela 5.1, o que era de esperar já que,

$$\Delta H^\ddagger = E_a^\ddagger - 2RT. \quad \text{Equação(48)}$$

$$\Delta H^\ddagger_{(\text{seringaldeído})} < \Delta H^\ddagger_{(\text{dec./H}_2\text{O}_2)} < \Delta H^\ddagger_{(\text{guaiacol})}$$

Observando-se os resultados da tabela 5.1, podemos verificar facilmente que as reações são principalmente comandadas pelo ΔH^\ddagger .

As variações de entropia, ΔS^\ddagger , são altamente desfavoráveis e evidenciam a formação de estados de transição muito organizados. Isto leva à conclusão que o mecanismo destas reações é associativo, principalmente no caso do seringaldeído.

$$\Delta S^\ddagger_{(\text{seringaldeído})} < \Delta S^\ddagger_{(\text{dec./H}_2\text{O}_2)} < \Delta S^\ddagger_{(\text{guaiacol})}$$

Portanto, a reação de oxidação do seringaldeído é a mais afetada pelo parâmetro entrópico, devido ao seu grande valor negativo ($\Delta S^\ddagger_{(\text{seringaldeído})} = -194,6 (\pm 6,5) \text{ J/mol.K}$), o que indica grande ordenação no estado de transição.

V.3.4.3 Energia livre de Ativação de Gibbs

A energia livre de ativação de Gibbs foi calculada na temperatura absoluta de 298,17 K (25,0°C), através da equação(26), a seguir.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{Equação(49)}$$

Os resultados se encontram na tabela 5.1. Sendo o $\Delta G^\ddagger_{(298)}$ um compromisso entre ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , pode-se perceber, para estas reações, há um certo balanceamento entre o decréscimo do ΔH^\ddagger com um aumento no valor negativo de ΔS^\ddagger .

V.4. Reatividade dos Compostos Modelos de Lignina Frente ao H_2O_2 em Solução Alcalina

Em função dos resultados obtidos, pode-se supor que na macromolécula de lignina os grupos seringila sejam mais reativos do que os grupos guaiacila (Tsutsumi et al. 1995). A maior reatividade do seringila pode ser explicada devido a presença de um grupo metoxila a mais no anel, o que aumenta sua

reatividade por torna-lo mais eletrofílico (Kempf e Dence 1975; Kratzl 1967; Gratzl 1980). Existem outras evidências para esta grande diferença de reatividade (Pereira et al. 1995). Esta observação pode ser uma explicação para o melhor comportamento na deslignificação e branqueamento da madeira de folhosas (*Eucalyptus sp*) em relação às coníferas (*Pinus sp*), pois o eucalipto contém uma maior proporção de unidades de grupos fenólicos derivados de seringila do que guaiacila.

V.5. Comparação do Efeito do Catalítico de Íons de Metais de Transição na Oxidação dos Substratos e na Decomposição do Peróxido

V.5.1. Efeito Catalítico Positivo do Cobre e Crômio

Foi realizado o monitoramento das reações de oxidação do guaiacol e do seringaldeído com peróxido de hidrogênio e decomposição do peróxido, em função da concentração de cobre(II). Obteve-se os seguintes resultados, vide a tabela 4.2, na parte de cálculos.

Na oxidação dos substratos em função da variação da concentração de cobre(II), observa-se um aumento das constantes de velocidade de oxidação.

O aumento na concentração de cobre(II) não afetou a decomposição do peróxido de modo significativo, não apresentando efeito catalítico.

Nota-se, em valores baixos da concentração de cobre de $[Cu^{2+}] = 2,5 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L, que quase não há a catálise positiva para ambos os substratos de lignina. Por outro lado, observa-se que a partir de $[Cu^{2+}] = 5,0 \times 10^{-5}$ mol/L ppm há um aumento significativo nas constantes de reação, principalmente para o seringaldeído.

O mesmo desempenho acontece com o crômio, mas só em relação ao seringaldeído, vide tabela 4.2. Resultados semelhantes foram descritos por Abbot e Hobbs (1991) em relação ao branqueamento da polpa com crômio.

Pode-se concluir por estes dados que, no processo de branqueamento da polpa celulósica com peróxido de hidrogênio é interessante ter crômio e cobre presentes, dentro das condições estudadas.

Por outro lado o manganês(II) e o cobalto(II), são deletérios a decomposição do peróxido.

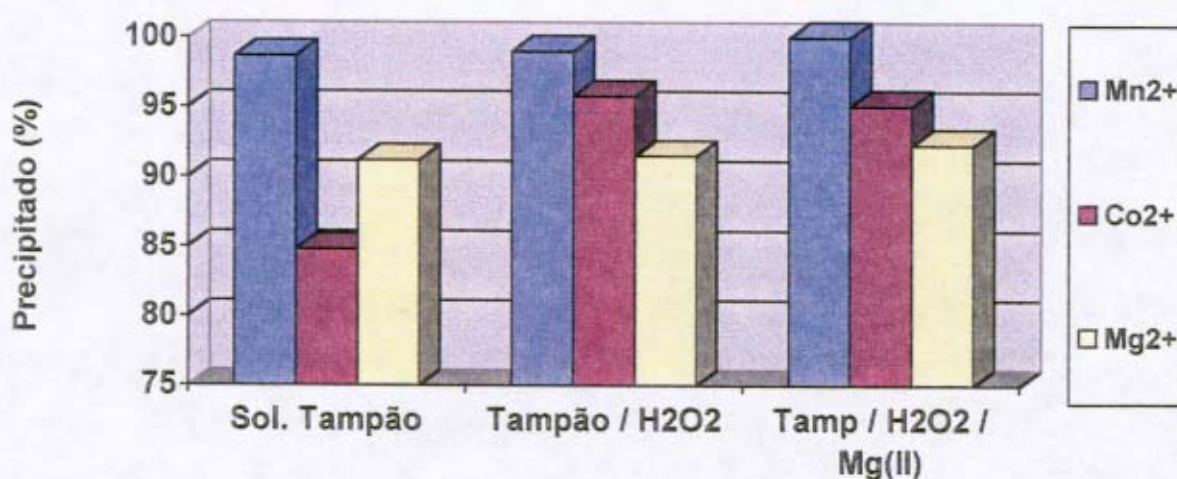
V.6. Precipitação dos Íons de Metais de Transição e do Magnésio em Solução Alcalina com e sem a presença de H_2O_2 (sem substrato).

Não se deve esquecer que, nos pHs usados, principalmente acima do $pH=10,2$, os íons estudados estão precipitados na forma de hidróxidos e/ou óxidos. Deste modo, apesar de discutirmos em termos dos íons adicionados, devemos considerar que os mesmos estão na forma de óxidos/hidróxidos (Sansónov 1982; Sinkey e Thompson 1974).

Este estudo foi realizado em 3 etapas, para ter-se uma idéia inicial de como ocorre o efeito catalítico, se na superfície do precipitado do hidróxido ou óxido ou com os íons restantes em solução.

Nas 3 etapas, foram preparadas as soluções iniciais dos íons, e a seguir, adicionou-se sempre o tampão: na primeira etapa, na solução I. Na segunda etapa, na Solução II - (H_2O_2). Na terceira etapa, na solução III - ($H_2O_2 + Mg^{2+}$), quando era o caso. Depois de aguardar a ocorrência de precipitação, filtrou-se e determinou-se a concentração de íons metálicos no filtrado. Os dados são apresentados na tabela 4.3 e no gráfico 5.19, a seguir.

Gráfico 5.19 – Quantidade dos metais nos precipitados em (%) em relação à quantidade adicionada de (Co^{2+} e Mn^{2+}) e Mg^{2+} nas 3 etapas do estudo, sem a presença de substratos. Em $pH = 10,2$. Temperatura de $25,0^\circ C$.



Observa-se pelos resultados um baixo conteúdo de manganês, cobalto e magnésio nos filtrados das soluções. Nota-se visualmente, que a adição de magnésio nas soluções de estudo, muda a aparência do precipitado, o que indica que houve a formação de um precipitado conjunto com o magnésio, de acordo com as reações.

O manganês foi o metal que apresentou maior precipitação (98,7; 99,0 e 100%), em relação aos outros metais nas 3 etapas do estudo, vide o gráfico 5.19 e resultados.

Observa-se na solução com água/metál/peróxido/ Mg^{2+} , que a concentração de cobalto é muito pequena no filtrado; a do manganês é zero; a do magnésio mantém-se ao redor de 8%. Estes resultados iniciais obtidos, indicam que, possivelmente, a catálise ocorre na superfície dos precipitados, isto nos leva a supor que ela é heterogênea, conforme descrito por Abbot et al (1992).

CONCLUSÕES

VI.1. Conclui-se para a Decomposição do Peróxido de Hidrogênio em Meio

Alcalino:

O Mn^{2+} e o Co^{2+} , são os que mais aceleram a reação de decomposição.

O Ni^{2+} e Cu^{2+} inibem a reação de decomposição.

Nota-se a precipitação dos íons metálicos, provavelmente, como hidróxidos e/ou óxidos.

O maior valor de $k_{(dec. H_2O_2)}$ para Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} ocorreu em $pH = 10,2$, enquanto que para o Co^{2+} aumentou, de modo linear até o $pH = 10,8$. Para o Cu^{2+} o maior efeito é observado em $pH: 10,2$ (retarda a reação de decomposição).

A decomposição da reação sem metal aumenta com o aumento do pH .

VI.2 - Conclui-se para a Oxidação do Guaiacol:

O Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{+2} , são os que mais aceleram a reação em meio alcalino.

O Cr^{3+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} inibem a reação de oxidação do Guaiacol.

Nota-se a precipitação dos íons metálicos adicionados, na forma oxidada (Mn^{4+} e Co^{3+}), provavelmente na forma de hidróxido, óxido, peróxido, superóxido metalatos.

O pH da Co^{2+} e Cu^{2+} e (sem/metal) aumentou de modo linear até o $pH = 10,8$. Para o Mn houve uma depressão em $pH = 10,8$. O maior valor de $k_{H_2O_2}$ para Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} ocorreu em $pH = 9,8$.

Na reação sem metal a constante de velocidade aumenta com o aumento do pH .

VI.3. Conclui-se para a Oxidação do Seringaldeído :

A oxidação é acelerada por catálise de íons de metais de transição, principalmente, Cu^{2+} e Cr^{3+} .

A reação de oxidação é inibida pelo Mn^{2+} e Co^{2+} .

A k_{obs} de reação aumenta quase que linearmente com o aumento da concentração de peróxido, em uma reação de pseudo 1^a ordem em relação ao H_2O_2 .

Na reação sem metal a $K_{(obs)}$ diminui com o aumento do pH .

VI.4 - Diferenças entre as Constantes de Velocidade dos Substratos

As k_{obs} para as oxidações dos substratos, tem se que :

$$k \text{ seringaldeído} \gg k \text{ guaiacol} > k \text{ (dec. H}_2\text{O}_2\text{)}$$

VI.5 - Parâmetros de Ativação das Reações Estudadas

Os valores das energias de ativação E_a^* no seringaldeído é 2,6 vezes menor em relação ao guaiacol e 2,0 vezes menor em relação à reação de decomposição do H_2O_2 :

$$E_a^* \text{ (seringaldeído)} < E_a^* \text{ (dec./ H}_2\text{O}_2\text{)} < E_a^* \text{ (guaiacol)}$$

As entalpias médias de ativação das reações seguem a mesma tendência da energias de ativação, como era de se esperar.

Nota-se uma grande entropia de ativação negativa nos sistemas estudados:

$$\Delta S^* \text{ (seringaldeído)} < \Delta S^* \text{ (dec./ H}_2\text{O}_2\text{)} < \Delta S^* \text{ (guaiacol)}$$

A reação de oxidação do seringaldeído é a mais afetada pelo parâmetro entrópico, devido ao seu grande valor negativo ($\Delta S^* \text{ (seringaldeído)} = -194,6(\pm 6,5) \text{ J/mol.K}$), o que indica grande ordenação no estado de transição e um possível mecanismo associativo.

De modo geral, podemos dizer que para estas reações há um certo balanceamento entre o valor do ΔH^* e o do ΔS^* .

VI.6 - Reatividade Compostos Modelo de Lignina frente ao H_2O_2

A reatividade do seringaldeído é maior do que o guaiacol frente ao H_2O_2 em meio alcalino, devido a tendência do peróxido em reagir com grupos cromóforos.

VI.7 - Catálise do Cu (II) e Cr(III)

O aumento na concentração de cobre(II) e de crômio(III) potencializa o efeito catalítico na oxidação dos substratos (seringaldeído e guaiacol).

O aumento na concentração de cobre(II) e de crômio(III) não afetou a decomposição do peróxido de modo significativo, não apresentando efeito catalítico.

VI.8 – Precipitados de Mn^{2+} , Co^{2+} e Mg^{2+}

A presença de magnésio nas soluções estudadas muda a aparência do precipitado, indicando haver a formação de um precipitado misto.

O manganês foi o metal que mais precipitou (98,7; 99,0 e 100%) em relação ao cobalto e magnésio.

A catálise de Mn^{2+} e Co^{2+} ocorrem na superfície dos hidróxidos, óxidos e peroxometalatos precipitados, o que indica que a catálise é provavelmente heterogênea.

Recomendações

A continuidade deste trabalho, está intimamente ligada à aplicação prática das novas informações e conceitos adquiridos aqui. Temos algumas sugestões de continuidade destes estudos que recomendamos segui-las nas próximas fases:

Remover o manganês e cobalto dos processos de branqueamento, minimizando os seus efeitos.

Aplicar o cobre e o crômio nos níveis indicados nesta tese nos estágios de branqueamento da polpa celulósica com peróxido de hidrogênio, potencializando os efeitos catalíticos. A aplicação destes metais, no entanto, deve ser seguida de cuidados ambientais, principalmente do crômio.

Em relação à reatividade da lignina frente ao peróxido, pode-se trabalhar no desenvolvimento genético das matérias primas, melhorando assim a performance de atuação deste reagente químico oxigenado frente à lignina residual na polpa.

Atividades Geradas no Período de Tese

PUBLICAÇÕES

CONGRESSOS

Congresso: 20ª. Reunião Anual da SBQ

Entidade : SBQ – Livro de Resumos, volume 3, TC - O3

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: Poços de Caldas –MG - de 24 a 27 de maio de 1997

Título: “CINÉTICA E MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS MODELO LIGNOCELULÓSICOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA PRESENÇA DE ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO”.

Congresso: 20ª. Reunião Anual da SBQ

Entidade : SBQ – Livro de Resumos, volume 3, TC - O2

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: Poços de Caldas –MG - de 24 a 27 de maio de 1997

Título: “PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: CINÉTICA E MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO EM PH ALCALINO NA PRESENÇA DE ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO”.

Fifth Brazilian Symposium on The Chemistry of Lignins And Other Wood Components

Entidade : IEA Bioenergy / UFPR / EMBRAPA - Abstracts, pg. 149

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data : Curitiba-PR / Bourbon Hotel de 31/agosto a 04 / setembro / 1997

Título: “KINETICS AND MECHANISM OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE BY TRANSITION ION METALS IN ALKALINE PH – THE INFLUENCE IN BLEACHING”.

Congresso: 30º Congresso Anual de Celulose e Papel

Entidade: ABTCP - Proceedings, pg. 29-48

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: 03 a 07 novembro 1997 - São Paulo - SP

Título: “BRANQUEAMENTO SELETIVO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: ESTUDOS CINÉTICOS E MECANÍSTICOS VISANDO A CATÁLISE INTELIGENTE”.

Congresso: 21ª. Reunião Anual da SBQ

Entidade : SBQ , Livro de Resumos, volume 3, TC - 29.

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino.

Local e Data: Poços de Caldas –MG - de 25 a 28 de maio de 1998.

Título: “ESTUDOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DA LIGNINA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO – PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO”.

CONGRESSO: XXXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA

ENTIDADE: ABQ, LIVRO DE RESUMOS, (1998)

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: UFMA - São Luiz - MA - de 21 a 25 de setembro de 1998

Título: “INFLUENCIA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO NA CATÁLISE DE OXIDAÇÃO DO SERINGALDEÍDO (MODELO DE LIGNINA) COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO”.

CONGRESSO: XXXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA

ENTIDADE: ABQ, LIVRO DE RESUMOS, (1998)

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: UFMA - São Luiz - MA - de 21 a 25 de setembro de 1998

Título: “DIFERENÇA DE REATIVIDADE ENTRE COMPOSTOS MODELOS FENÓLICOS DA LIGNINA FRENTE AO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM SISTEMAS ALCALINOS”.

Congresso: 31º Congresso Anual de Celulose e Papel - ABTCP

Entidade: ABTCP - Proccedings, pg. 29-48 (1998)

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

Local e Data: 19 a 23 de outubro 1998 - São Paulo - SP

Título: "EM BUSCA DA SELETIVIDADE NO BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: ESTUDOS DE PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO TERMODINÂMICOS E CATÁLITICOS".

PERIÓDICOS

O Papel, 59(2), 44-54 (1998).

Título: "Branqueamento Seletivo com Peróxido de Hidrogênio: Estudos Cinéticos e Mecanísticos Visando a Catálise Inteligente".

Autores: Otávio Mambrim Filho e Matthieu Tubino

O Papel, (julho de 1999)

Mambrim Filho, Otávio; Tubino, Matthieu;

"EM BUSCA DA SELETIVIDADE NO BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: ESTUDOS DE PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO TERMODINÂMICOS E CATÁLITICOS".

PRÊMIOS RECEBIDOS

1. Melhor trabalho apresentado sobre o assunto de branqueamento na polpa celulósica nos 30º Congressos Anuais de Celulose e Papel da Associação Brasileira Técnica de Celulose Papel.

"PRÊMIO PERÓXIDO DO BRASIL"- ANO DE 1997.

2. Melhor trabalho apresentado sobre o assunto de branqueamento na polpa celulósica nos 31º Congressos Anuais de Celulose e Papel da Associação Brasileira Técnica de Celulose Papel.

"PRÊMIO PERÓXIDO DO BRASIL"- ANO DE 1998.

Referências Bibliográficas

1. Abbot, J.; Brown D.G. (1995). "Effects of Metal-Ions and Stabilizers on Peroxide Decomposition During Bleaching". *J. Wood Chem. Technol.*, 15: (1), 85-111.
2. Abbot, J.; Hobbs, G.C. (1994) "The Role of the Hydroxyl Radical in Peroxide Bleaching Processes". *J. Wood Chem. Technol.*, 14: (2), 195-225.
3. Abbot, J.; Brown, D.G.; Hobbs, G.C.; Jewell, I.J.; Wright, P.J. (1992). "The Influence of Manganese and Magnesium on Alkaline Peroxide Bleaching of Radiata Pine Thermomechanical Pulp". *Appita Journal*, 45: (2), 109-113.
4. Abbot, J.; Hobbs, G.C. (1991). "2nd-Stage Peroxide Bleaching of Eucalypt-SGW with Chromium Catalysts". *J. Wood Chem. Technol.*, 11: (3), 329-347.
5. Abbot J.; Hobbs, G.C. (1991). "Peroxide Bleaching Reactions under Alkaline and Acidic Conditions". *J. Wood Chem. Technol.*, 11: (2), 225-246.
6. Abbot, J. (1991). "Catalytic Decomposition of Alkaline Hydrogen-Peroxide in the Presence of Metal Ions Binuclear Complex Formation". *J. Pulp Pap. Sci.*, 17: (1), J10-J17.
7. Abbot, J.; Brown, D.G. (1990). "Stabilization of Iron Catalyzed Hydrogen Peroxide Decomposition by Magnesium". *Can. J. Chem.*, 68: (9), 1537-1543.
8. Abbot, J.; Brown, D.G. (1990). "Kinetics of Iron Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide in Alkaline Solution". *Int. J. Chem. Kinet.*, 22: (9), 983-974.
9. Abbot, J. (1989). "Simulation and Interpretation of Kinetic Phenomena for Soda Additive Delignification". *J. Wood Chem. Technol.*, 9: (4), 467-489.
10. Adler, E.; Lundquist, K. (1961). "Estimation of Uncondensed Phenolic Units in Spruce Lignin". *Acta. Chem. Scand.*, 15: (1), 223-224.
11. Adler, E. (1977). "Lignin Chemistry. - Past, Present and Future". *J Wood Chem Technol.*, 11, 169-218.
12. Andrews, D.H. (1968). *Pulp Paper Mag. Can.*, 69: (11), T274.
13. Annergren, G.; Sandström, P. (1996). "A Bleach Plant Designed for Closure". *Papier*, 50: (10A), V12-V16.
14. Annergren, G.; Boman, M.; Olsson, E.; Wikman, B. (1995). "Elimination of Chromophoric Structures in Modern Kraft Pulp Bleaching Sequences". *8th Int. Symp. Wood. Pulping Chem.*, Gummerus Kirjapaino Oy: Jyväskylä, Finland, vol. 1, 745-752..
15. Argyropoulos, D.S.; Menachem, S.B. (1997). "Lignin". *Adv. Bloch. Eng. Biotech.*, vol 57, 127-158.
16. Argyropoulos, D.S.; Sun, Y.J. (1995) "A Comparison of the Reactivity and Efficiency of Ozone, Chlorine Dioxide, Dimethyldioxirane and Hydrogen Peroxide with Residual Kraft Lignin". *Int. Symp. Wood. Pulping Chem.*, 8th, Gummerus Kirjapaino, Oy: Jyväskylä, Finland, Volume 1, 361-368.
17. Atkins, P.W. (1995). "Physical Chemistry". Fifth Editon, *Oxford University Press*, Wasiton Street, Oxford, 1031 pgs.
18. Baccan, N.; Godinho, O.E.S.; Aleixo, L.M.; Stein, E. (1985). "Introdução à Semicroanálise Qualitativa", 2^a. ed., *Ed. UNICAMP*, Campinas, SP, Brasil, 259 pgs.

19. Backa, S.K.J.; Reitberger, T. (1997). "Detection of Hydroxyl Radicals by a Chemiluminescence Method. - A Critical Review". *Holzforschung*, 51, 557-564.
 20. Bakac, A. (1995). "Mechanistic and Kinetic Aspects of Transition Metal Oxygen Chemistry". *Prog. in Inorg. Chem.*, vol. 43, 267-351.
 21. Bailey, J.H.E.; Reeve, D.W. (1994). "Spatial-Distribution of Trace Elements in Black Spruce by Imaging Microprobe Secondary Ion Mass Spectrometry". *J. Pulp Pap. Sci.*, 20: (3), J83-J86.
 22. Bailey, J.H.E.; Reeve, D.W. (1996). "Determination of the Spatial Distribution of Trace Elements in Jack Pine, *Pinus banksiana* Lamb, by Imaging Microprobe Secondary Ion Mass Spectrometry". *J. Pulp and Pap. Sci.*, 22: (8), J274-J278.
 23. Bailey, C.W.; Dence, C.W. (1969). "Reactions of Alkaline Hydrogen Peroxide with Softwood Lignin Model Compounds, Spruce Milled-Groundwood Lignin and Spruce Groundwood". *Tappi*, 52: (3), 491-500.
 24. Baral, S.; Pereira, C.L.; Henglein, A.; Janata, E. (1985). "Chemistry of Colloidal Manganese Dioxide. - Part 1. Mechanism of Reduction by an Organic Radical (A Radiation Chemical Study)". *J. Phys. Chem.*, 89:(26), 5772-5778.
 25. Baral, S.; Pereira, C.L.; Janata E.; Henglein A. (1985). "Chemistry of Colloidal Manganese Dioxide. - Part 2. Reaction With O_2^- and H_2O_2 (Pulse-Radiolysis and Stop Flow Studies)". *J. Phys. Chem.*, 89: (26) 5779-5783.
 26. Barb, W.G.; Baxendale, J.H.; George, P.; Hargrave, K.R. (1949). *Nature*, 163, 692.
 27. Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J. (1985). "Standard Potentials in Aqueous Solution", *IUPAC, M. Dekker*, New York, USA.
 28. Basta, J.; Wane, G.; Herstad-Svard, S.; Lundgren, P.; Johansson, N.; Edwards, L.; Gu, Y. (1996). "Partial Closure in Modern Bleaching Sequences". In Proc.: *International Pulp Bleaching Conference*, TAPPI Press: Atlanta, Ga, vol. 1, 341-346.
 29. Basta, J.; Holtinger, L.; Hook, J. (1991). "Controlling The Profile of Metals in Pulp Before Hydrogen Peroxide Treatment", In Proc.: *6th Intl. Symp Wood and Pulping Chem.*, TAPPI Proceedings, 237-244.
 30. Bielanski, A.; Haber, J. (1991). "Oxygen in Catalysis". *Chemical Industries - 43*, Marcel Dekker Inc, New York, USA, 1-420.
 31. Bielski, B.H.J.; Allen, A.O. (1977). "Mechanism of Disproportionation of Superoxide Radicals". *J. Phys. Chem.*, 81: (11), 1048-1050.
 32. Bielski, B.H. (1985). "Fast Kinetic Studies of Dioxygen-Derived Species and Their Metal Complexes". *Philos. Trans. R. Soc. Lond. [Biol]*, 17: (1152), 473-482.
 33. Bielski B.H.J.; Cabelli, D.E.; Arudi, R.L.; Ross, A.B. (1985). "Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in Aqueous-Solution". *J. Phys. Chem. Refer. Data*, 14: (4), 1041-1100.
 34. Bobier, W.D.; Poniatowski, S.E.; Walkinshaw, J.W. (1981) "Establishment of Ultra-Violet Absorption Analysis of (2050-A) as a Viable Indicator of Delignification Rate". *Tappi J.*, 64: (10), 122-123.
 35. Boman, R.; Mellander, P.; Norden, S. (1996). "Transition Metal Removal Before a (PO) Stage in ECF Sequences". *Int. Pulp Bleaching Conf.*, TAPPI Press: Atlanta, Ga, vol. 1, 281-285.
-

36. Bouchard, J., Nugent, H. M. and Berry, R.M. (1995). "A Comparacion Between Acid Treatment and Chelation Prior to Hydrogen Peroxide Bleaching of Kraft Pulps". *J. Pulp Pap. Sci.*, 21: (6), J203-J208
 37. Breid H.; Friberg T.; Simonson R. (1998). "TCF Bleaching of Softwood Kraft Pulp. - Part 4. Removal of Manganese from Wood Shavings Prior to Cooking". *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 13: (1), 50-56.
 38. Brégon, B. (1973). "Étude Electrochimique et Preparative de L'Eau Oxygénée et des Peroxydes Minéraux". *C.R. Acad. Sci.* 276 (18): 1433 / *Chem. Abstract.* 79:26517 (1973).
 39. Bryant P.S.; Edwards L.L.; Rorbage, K. (1993). "Transition-Metal Profile in Open and Closed Kraft Fiber Lines". *Tappi J.*, 77: (2), 148-159.
 40. Bryant P.S.; Edwards L.L. (1994). "Manganese Removal in Closed Kraft Mill Bleach Plants". *Tappi J.*, 77: (2), 137-148.
 41. Burton, J.T.; Campbell, L.L. (1985). "Hydrogen Peroxide Decomposition by Metal Catalyst: Bad Actors in a Bleaching Stage". *3rd Intl. Symp. Wood and Pulping Chem.*, Tech. Section, CPPA, Vancouver, Proceedings, 255-259.
 42. Burton, J.T.; Campbell, L.L.; Donnini, G.P. (1987). "Improving Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp - The Effect of Silicate Dose and Other Additives". *Pulp Pap. Can.*, 88: (6), 144-147.
 43. Buxton, G.V.; Grenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. (1988). "Critical Review of Rate for Contants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in Aqueous Solution". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17: (2), 513-885.
 44. Carey, F.A. (1992). "Organic Chemistry", *MacGrawHill Inc*, 2nd ed., New York, USA, 1247 pgs.
 45. Carey, Francis A. (1993). Sundenberg, R.J.; "Advanced Organic Chemistry", *Plenum Publishing Corporation*, 3rd ed., New York, USA, 179-711.
 46. Chase, M.W.Jr. (1998). "NIST-JANAF Thermochemical Tables", Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1-1951.
 47. Chirat, C.; Lachenal, D. (1994). "Beneficial and Adverse Effects of Metal Ions in ZP Bleaching Sequences". *TAPPI Pulping Conf.*, Proceedings, 1239-1244.
 48. Chirat, C.; Lachenal, D. (1995). "Minimizing Pulp Degradation During Totally Chlorine Free Bleaching Sequences Including on Ozone Stage". *J. Pulp Pap. Sci.*, 21: (9), J3-J10.
 49. Colodette, J.; Fairbank, M.G.; Whiting, P. (1990). "The Effect of pH Control on Peroxide Brightening of Stonegroundwood Pulp". *J. Pulp Pap. Sci.*, 16: (2), J53-J57.
 50. Colodette, J.L.; Dence, C.W. (1989). "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. -Part 4: The Effect of Transition Metals in Norway Spruce TMP on Hydrogen Peroxide Stability". *J. Pulp Pap. Sci.*, 15: (3), J79-J83.
 51. Colodette, J.L.; Rothenberg, S.; Dence, C.W. (1989). "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening Mechanical and Chemimechanical Pulps. -Part 2: Hydrogen Peroxide Stability in the Presence of Sodium Silicate". *J. Pulp Pap. Sci.*, 15: (1), J3-J10.
 52. Colodette, J.L.; Rothenberg, S.; Dence, C.W. (1988). "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. -Part 1. Hydrogen Peroxide Stability in the Absence of Stabilizing Systems. *J. Pulp Pap. Sci.*, 14: (6), J126-J132.
-

53. Colodette, J.L. (1986). "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening Mechanical and Chemimechanical Pulps". *Thesis of Ph D, State University of New York*, Syracuse, New York, pgs:273.
 54. Cook, G.K.; Mayer, J.M. (1995). *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7139-7156.
 55. D'Almeida, M.L.O. edit. (1988). "Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulosica". *Publicação IPT*, 2ª edição, vol. 1, 599 pgs.
 56. Dakin, H.D. (1901). "The Oxidation of Hydroxy Derivatives of Benzaldehyde, Acetophenone and Related Substances". *Am. Chem. J.*, 42, 477-498.
 57. Degussa (1995). "Peróxido de Hidrogênio - Manual de Propriedades e Manuseio". *Printed in Germany*, 32 pgs e todas literaturas citadas.
 58. Dence, CW. (1996). *Proceedings Pulp Bleaching*, Tappi, Atlanta, GA, 118 pgs.
 59. Duke, F.R.; Haas, T.D. (1961). "The Homogeneous Base Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide". *J. Phys. Chem.*, 65, 304-306.
 60. Duran, N.; Paiva, T.C.B.; Ferraz, A.; Da Silva, F.T. (1998); "Toxicity and Chemical Characterization of TCF Bleaching Effluent". *7th Int. Conf. on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*, CPPA Press, Montréal, QC, volume B, C211-C214.
 61. Erdey, L.; Inczed, I. (1955). *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 7: (1-2),:93 / *Chem. Abstr.* 50 : 3855h (1956).
 62. Ericsson, B.; Lindgren, B. O.; Theander, O. (1971). *Sven. Papperstidn.*, 74, 757.
 63. Evans, D.F.; Upton, M.W. (1985). "Studies on Singlet Oxygen in Aqueous Solution. Part 4: The Spontaneous and Catalyzed Decomposition of Hydrogen-Peroxide". *J. Chem. Soc. Dalton*, 12, 2525-2529.
 64. Fengel, D.; Wegener, G. (1984). "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions". *Walter de Gruyter*. New York, USA, 634 pgs.
 65. Finnegan, D.; Stack, K.; Dunn, L. (1998). "Peroxide Bleaching Using Zeolites - Part I: Peroxide Decomposition". *Applta Journal*, 51: (3), 219-223.
 66. Fiskari, J.; Jokela, V.; Gullichsen, J.; Ruohoniemi, K. (1997). "Effluent Closure of Hardwood Pulp Hydrogen Peroxide Bleaching. - Focus on Influence of Metal Ions". *Pulping Conf.*, TAPPI Press: Atlanta, Ga, volume 2, 1069-1073.
 67. Francis, R.C. (1989). "Hydrogen Peroxide Delignification & Brightening of Chemical Pulp". *Bleaching : TAPPI PRESS*, Anthology, 418-429.
 68. Francis, R.C. (1995). "Delignification and Brightening with Peroxygen Compounds" *Non Chlorine Bleaching Conference*: R. Singh ed., proceedings, 1-31.
 69. Galbacs, Z.M.; Csanyi, L.J., (1985) "Carbon Dioxide Mediated Decomposition of Hydrogen Peroxide in Alkaline Solutions – Comment". *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1: (81), 113-116.
 70. Galbacs, Z.M.; Csanyi, L.J.; Nagy L. (1983). "Alkali Induced Generation of Superoxide and Hydroxyl Radicals from Aqueous Hydrogen Peroxide Solution". *Z. Phys. Chem. Neue. Fol.*, 138: (1), 107-116.
-

71. Galbacs, Z.M; Csanyi, L.J. (1983). "Alkali Induced Decomposition of Hydrogen Peroxide". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 11, 2353-2357.
 72. Garver, T. M.; Callaghan, P. T. (1991). "Hydrodynamics of Kraft Lignins". *Macromolecules*, 24, 420-430.
 73. Gellerstedt, G.; Agnemo, R. (1979). "Reactions of Lignin with Alkaline Hydrogen Peroxide. -Part 2. Factors Influencing the Decomposition of Phenolic Structures". *Acta Chem. Scand.*, Series B- Org. Chem. Bioch., 33:(5), 337-342.
 74. Gellerstedt, G; Agnemo, R.; (1979) "Reations of 1,2-Dimethylcyclohexene with Alkaline Hydrogen Peroxide". *Acta Chem. Scand.*, Series B- Org. Chem. Bioch., 33: (2), 154-156.
 75. Gellerstedt, G.; Hardell, H.L.; Lindorfors, E.L. (1980). "The Reactions of Lignin with Alkaline Hydrogen Peroxide. -Part 3. The Oxidation of Conjugated Carbonyl Strutures". *Acta Chem. Scand.*, vol.(B34), 275-280.
 76. Gellerstedt, G.; Pettersson, I. (1982). "Chemical Aspects of Hydrogen Peroxide Bleaching. -Part II: The Bleaching of Kraft Pulps". *J. Wood Chem. Technol.*, 2: (31), 231-250.
 77. Gellerstedt, G.; Backman, L. (1993). "Reactions of Kraft Pulp with Alkaline Hydrogen Peroxide". *7th Symp. Wood and Pulping Chem.*, Proceedings, vol. 1, 223-229.
 78. Gellerstedt, G. (1996). "The Struture of Residual Lignin in Pulps". *1st Latin American Delignification Conference.*, ABTCP, Vitoria, ES, Brasil, Proceedings, 89-101.
 79. Gellerstedt, G.; Gartner, A.; Heuts, L. (1996). "The Chemistry of Peroxide Bleaching of Kraft Pulps". *Int. Pulp Bleaching Conf.*, TAPPI Press: Atlanta, GA, Proceedings, Vol. 2, 505-508.
 80. Gierer, J.; Imsgard, F. (1977). "The Reactions of Lignin with Oxygen and Hydrogen Peroxide in Alkaline Media", *Svensk Papperstidning*, 16, 510-518 e todas referências citadas.
 81. Gierer, J. (1982). "The Chemistry of Delignification" - Part I. *Holzforschung*, 36, 43-51.
 82. Gierer, J. (1982). "The Chemistry of Delignification" - Part II. *Holzforschung*, 36, 55-64.
 83. Gierer, J. (1988.). "Chemistry of Delignification. -Part 2: Reactions of Lignins During Bleaching". *Wood Sci. Technology*, 20, 1-33.
 84. Gierer J.; Reitberger, T. (1988). "Chemiluminescence as a Means to Study The Role of Hydroxyl Radicals in Oxidative Process". *Holzforschung*, 42: (6), 351-356.
 85. Gierer J (1990)^A. "Basic Principles of Bleaching. -Part 2. Anionic Processes". *Holzforschung*, 44: (6), 395-400.
 86. Gierer, J. (1990)^B. "Basic Principles of Bleaching . -Part 1. Cationic and Radical Processes". *Holzforschung*, 44: (5), 387-394.
 87. Gierer, J.; Yang, E.; Reitberger, T. (1992). "The Reactions of Hydroxyl Radicals with Aromatic Rings in Lignins, Studied with Creosol and 4-Methylveratrol". *Holzforschung*, 46: (6), 495-504.
 88. Gierer, J.; Jansbo, K.; Reitberger, T. (1993). "Formation of Hydroxyl Radicals from Hydrogen Peroxide and Their Effect on Bleaching of Mechanical Pulp". *J. Wood Chem. Technol.*, 13: (4) 561-581.
-

89. Gierer, J.; Yang, E.; Reitberger, T. (1994). "On the Significance of the Superoxide Radical in Oxidative Delignification, Studied with 4-T-Butylsyringol and 4-T-Butylguaicol. -Part 4. The Mechanism of Aromatic Ring Opening". *Holzforschung*, 48: (5), 405-414.
90. Gierer, J.; Yang, E.; Reitberger, T. (1996). "The Reactions of Chromophores of the Stilbene Type with Hydroxyl Radical (HO^\cdot) and Superoxide Radical ($\text{O}_2^{\cdot-}$). -Part 1. The Cleavage of the Conjugated Double Bond". *Holzforschung*, 50: (4), 342-352.
91. Gierer, J. (1997). "Formation and Involvement of Superoxide ($\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^\cdot$) and Hydroxyl (OH^\cdot) Radicals in TCF Bleaching Processes: A Review". *Holzforschung*, 51:(1), 34-46.
92. Gilbert, A.F.; Pavlovova, E.; Rapson, W.F. (1973). "Mechanism of Magnesium Retardation of Cellulose Degradation During Oxygen Bleaching". *Tappi*, 56:(6), 95-99.
93. Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Mounteer, A. (1994). "Introdução à Biossíntese, Ocorrência, Estrutura e Reações da Lignina". *1º Congresso Latino Americano de Deslignificação*, ABTCP, Vitória, ES, proceedings, 1-177.
94. Gratzl, J.S.; Nakano, J.; Singh, R. (1980). "Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and peroxides". *International Symposium on with Oxygen, Ozone and Peroxides*, Raleigh, NC, May 27-29 (1975), UNI Publishers CO. Ltd., Tokio, Japan, 271 pgs e todas referências citadas.
95. Gratzl, J.S. (1992). "Chemical Principles of Pulp Bleaching with Oxygen, Hydrogen Peroxide and Ozone. - A Short Review". *Papier*, 46: (10A), 1-8.
96. Gronroos, A.J.; Pitkanen, M.; Vuolle, M. (1998). "Radical Formation in Peroxide Bleached Kraft Pulp". *J. Pulp Pap. Sci.*, 24: (9), 286-290.
97. Guojun, K.; Ni Y.; Van Heiningen, A. (1997) "Polyoxometalate Delignification: Study of Lignin Model Compounds". *Appita Journal*, 50: (4).
98. Haber, F.; Weiss, J. (1934). *Proc. Roy. Soc.*, A147, 332.
99. Weiss, J. (1947). *Discuss. Faraday Soc.*, 2, 212.
100. He, L.; Terashima, N. (1990). "Formation and Structure of Lignin in Monocotyledons. III. Heterogeneity of Sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) Lignin with Respect to the Composition of Structural Units in Different Morphological Regions". *J. Wood Chem. Technol.*, 10, 435-459.
101. He, L.; Terashima, N. (1991). "Formation and Structure of Lignin in Monocotyledons. IV. Deposition Process and Structural Diversity of the Lignin in the Cell Wall of Sugarcane and Rice Plant Studied by Ultraviolet Microscopic Spectroscopy". *Holz-forschung*, 45, 191-198.
102. Heijnesson, A.; Simonson, R.; Westermarck, U. (1995). "Metal Ion Content of Material Removed from the Surface of Unbleached Kraft Fibers". *Holzforschung*, 49: (1), 75-80.
103. Heijnesson, H.A.; Simonson, R.; Westermarck, U. (1997). "Effect of Removing Surface Material from Kraft Fibers on the Pulp Bleachability". *Pap. Puu*, 79:(6), 411-415.
104. Hill, R.T.; Chauveheid, E.; Presley, J.R.; Devenyns, J. (1997). "Designing for Mill Closure: New Premises in Metals Control". *Pulping Conference*, TAPPI Press: Atlanta, Ga, proceedings, volume 2, 1075-1079.
105. Hintz, H.L. (1993). "Pulp and Paper Mill of the Futures an Information Exchange". *U.S. Department of Energy*, Office of Industrial Technologies: Orono, ME..

106. Hobbs, G.C.; Abbot, J. (1994). "The Effect of Aluminum on The 2nd Stage Peroxide Bleaching of Eucalyptus Regnans Stone Groundwood Pulp". *J. Pulp Pap. Sci.*, 20: (2), J50-J54.
107. Hon, D.N.S.; Shiraishi, N. (1991). "Wood and Cellulosic Chemistry". *Marcel Dekker Inc*, New York, USA, 113-175 pgs.
108. Hosoya, S.; Kondo, T.; Nakano, J. (1979). "Reactivity of Lignin Toward Alkaline Hydrogen Peroxide Model Experiment". *Mokuzai Gakkaishi*, 25, 777-782.
109. Isbell, H.S.; Parks, E.; Naves, R.G. (1975). "Degradation of Reducing Sugars and Related Compounds by Alkaline Hydrogen Peroxide in the Presence and Absence of Iron and Magnesium Salts". *Carbohydr. Res.*, 45, 197-204.
110. Jakubikova, G.; D'Aveni, A.; Suty, L. (1997). "Catalysis of the Decomposition of Hydrogen Peroxide by Heavy Metals". *Pap. Celul.*, 52: (10), 264-265.
111. James, A.P.; Mackirdy, I.S. (1990). "The Chemistry of Peroxygen Bleaching". *Chemistry & Industry*, 15, 641-646.
112. Janshekar, H.; Brown, C.; Flechter, A. (1981). "Determination of Biodegraded Lignin by Ultra-Violet Spectrophotometry". *Anal-Chim-Acta.*; 130:(1), 81-91.
113. Jayawant, M.D.; De Graw, E.J. (1994). "Practical Implications of Metals Management in Totally Chlorine Free (TCF) Pulp Production". *Non-Chlorine Bleaching Conference*, Hilton Head SC, R. Singh ed., proceedings, section 8: (1), 1-25.
114. Jayawant, M.D.; De Graw, E.J. (1992) "Transition Metal Management in Pulp Bleaching and Delignification by H₂O₂". *25 Congresso Anual de Celulose e Papel*, , ABTCP, São Paulo - SP, novembro, Anais do Congresso, 131-145.
115. Johansson, N.G.; Clark F.M. (1995). "Optimization of Peroxide Reinforcement". *Bleach Plant Operations Short Course* , Orange Beach, Florida, April 3-6, Proceedings.
116. Johnson, A.P.; Herschmiller, D.W.; Trepte, R.E.; S. do Amaral Santos, C.A.; Palmiere, M.J.; Purdie, D. (1996). "Successfully Producing Elemental Chlorine-Free Pulp in the Americas Now and in the Future". *Tappi Journal*, 79:(7), 61-70.
117. Jones, D.D; Johnson, D.C. (1967). *J. Org Chem.*, 32, 1402.
118. Kadla, J.F. (1997). "Oxidation of Lignin Model Compounds with Activated Hydrogen Peroxide (Superoxide)". *Dissertation North Carolina State Univ.*, Raleigh, NC, USA, 143 pgs./ CAS: 127:137220. Avail. UMI, Order No. DA9726072 From: *Diss. Abstr. Int.*, B 1997, 58:(3), 1044.
119. Kadla, J.F.; Chang, H. M.; Jameel, H. (1997). "The Reactions of Lignins with Hydrogen Peroxide at High Temperature. - Part 1. The Oxidation of Lignin Model Compounds". *Holzforschung*, 51:(5), 428-434.
120. Katsoulis, D.E. (1998); "Survey of Applications of Polyoxometalates". *Chemical Reviews*, 98: (1), 359-387.
121. Kempf, A.W.; Dence, C.W. (1975). "The Reactions of Hardwood Lignin Model Compounds with Alkaline Hydrogen Peroxide". *International Symposium on Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides*, Raleigh, NC, May 27-29, 207 pgs.

- 122.Kirk-Othmer. (1978). "Encyclopedia of chemical Technology". 3rd ed., John Wiley & Sons, Toronto, 1-89 pgs.
- 123.Kleppe, P. (1997) . "Pulping and Bleaching Practices During the Next Decades", *Das Papier*, 6A, V39-V41.
- 124.Koberstein, E.; Kurzke, H. (1987). "Decay Kinetics of Peroxo Compounds". *Tenside Detergents*, 24, 210 -213
- 125.Kolthoff, I.M.; Medalia, A.I. (1949). "The Reaction Between Ferrous Iron and Peroxides. III. Reaction With Cumene Hydroperoxide in Aqueous Solution". *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3789 - 3792.
- 126.Kratzl, K.; Schafer, W., Claus, P., Gratzl, J.; Schilling, P. (1967). "Zur Oxydation von C-Markierten Phenolen (Ligninmodellen) in Wabrig Alkalischer Losung mit Sauerstoff". *Monatsh. Chem.*, 98, 319-326.
- 127.Kremer, M.L. (1963). "Oxidation Reduction Step in Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Ferric Ions". *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2535-2337.
- 128.Kutney, G.W. (1985). "Hydrogen Peroxide; Stabilization Bleaching Liquors". *Pulp Paper Can.*, 86: (12), T402-T409.
- 129.Lachenal, D. ; Papadopoulos, A. (1988). *Cellulose Chem. Technol.*, 22, 537.
- 130.Landucci, L.L. (1978). Trans. Tech. Sect. Can. Pulp. Pap. Assoc., 4, 25.
- 131.Landucci, L.L.; Nyer, N. (1975). "Influence of Transition Metals in Oxygen Pulping". *Tappi*, 58:(2), 60-63.
- 132.Lapierre, L.; Bouchard, J.; Berry, R.M., Van Lierop, B. (1995). "Chelation Prior to Hydrogen Peroxide Bleaching of Kraft Pulps - An Overview". *J. Pulp Pap. Sci.*, 21: (8), J268-J273.
- 133.Lapierre, L.; Paleologou, M.; Berry, R.M.; Bouchard, J. (1997). "The Limits of Metal Removal from Kraft Pulp by Acid Treatment". *J. Pulp Pap. Sci.*, 23: (11), J539-J542.
- 134.Latimer, W.M. (1961). "Oxidation Potentials". 2nd. ed., *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs, N.J.
- 135.Legrini, O.E.O.; Braun, A.M. (1993). "Photochemical Process for Water Treatment". *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- 136.Liden, J.; Ohman, L.O. (1997). "Redox Stabilization of Iron and Manganese in the (+II) Oxidation State by Magnesium Precipitates and Some Anionic Polymers. Implications for the Use of Oxygen Based Bleaching Chemicals". *J. Pulp Pap. Sci.*, 23: (5), J193-J199.
- 137.Liden, J.; Ohman, L.O. (1998). "On the Prevention of Fe and Mn Catalyzed H₂O₂ Decomposition Under Bleaching Conditions". *J. Pulp Pap. Sci.*, 24: (9), 269-276.
- 138.Lide, D.R. (1990). "CRC Handbook of Chemistry and Physics". *CRC Press*, 71st ed, 9, 86 pgs.
- 139.Lim, P.K; Cha J.A.; Fagg, B.S. (1984). "Use of Manganese (II) polyol complexes to accelerate high pH peroxide oxidation reactions". *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 23: (1), 29-33.
-

140. Ljunggren, S.; Johansson, E. (1990). "The Kinetics of Lignin Reactions During Oxygen Bleaching . - Part 3. The Reactividade of 4-n-Propylguaiacol and 4,4'-di-n-Propyl-6,6'-biguaiacol". *Holzforschung*, 44:(4), 291-296.
141. Ljunggren, S.; Johansson, E. (1994). "The Kinetics of Lignin Reactions During Oxygen Bleaching. - 4. The Reactivities of Different Lignin Model Compounds and the Influence of Metal-Ions on the Rate of Degradation". *J Wood Chem Technol*, 14: (4), 507-525
142. Lundquist, K. (1973). *Sv. Papperstidn.*, 76, 704.
143. Mackay, G.I.; Bohme, D.K. (1978). *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 329.
144. Mac Isaac Jr, J.E.L.R.; Subaraman, H.H.; Subbaraman, J. (1972). "The Nucleoflic Reactivity of Peroxi-Anions". *J. Org. Chem.*, 37: (7), 1037-1041.
145. Mambrim Filho, O.; Tubino, M. (1997). "Selectivity and Flexibility Improvent in ECF Bleaching of Eucalyptus Kraft Pulp". *Fifth Brazilian Symposym on The Chemistry of Lignins and Other Wood Components*, Curitiba - Pr, setembro, Proceedings, volume VI, 265-274.
146. Mambrim Filho, O.; Suss, Hans, U.; Nimmerfroth, Norbert, F. (1998). "TCF Bleaching of Eucalyptus Kraft Pulp. The Selection of the Right Sequence and the Best Conditions". *J. Pulp Paper Sci.* 23:(11), J517-J521. And *in proceedings: Int. Pulp Bleaching Conf.*. TAPPI Press: Atlanta, Ga Volume 1, 253-260.
147. Mambrim Filho, O.; Suss, H.U.; Santos, C.A. (1998). "Flexibilização de Sequência de Branqueamento, ECF da Bahia Sul Celulose SA". *O Papel*, LVII:(01), 53-60. And *28º Congresso Anual de Celulose e Papel*, ABTCP, São Paulo - SP, novembro de (1995) *Anais do Congresso*, 69-85.
148. McCloskey, J.T.; Nkey, J.D.; Omprson, N.S. (1975). "Catalytic Influence of Iron and Magnesium Ions in Oxygen Bleaching Reactions". *TAPPI*, 58: (2), 56-59.
149. Mattusch, J.; Baran, H.; Schwedt, G. (1991). "PLC - UV-Spectrometric and Electrochemical Detection of Lignin Decomposition Products in Alcoholic Beverages". *J. Anal. Chem.*, 340:(7), 426-430.
150. Melo, S.R.; Mariani, A.S. (1998). "Comparative Study of Totally Chlorine-Free (TCF) Bleaching of Pine and Eucalyptus pulps". *Invest. Tec. Pap.*, 35: (135) 110-119.
151. Melhuish, W.H.; Sutton, H.C.J. (1978). *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22, 970.
152. Mielsch, H.J.; Kordsachia, O.; Patt, R. (1996) "Catalyzed Hydrogen Peroxide Bleaching". *Papier (Darmstadt)*, 50 :(10A), V16-V23.
153. Morita, T.; Assumpção, R.M.V. (1968). "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. Padronização - Preparação - Purificação". *Editôra Edgard Blücher Ltda*, USP, 592 pgs.
154. Moshida, I.; Yasutake, A.; Fujitsua, H.; Takeshita, K. (1982). *J. Phys. Chem.*, (86), 3468.
155. Ni, Y.; Li, Z.; Jiang, Q.; Court, G.; Burti, M.; (1998). "Improved Transition Metal Removal in a Reducing Agent Assisted Chelation Stage: a Laboratory Study. Sodium Hydrosulphite is the Ideal Reducing Agent". *Pulp & Paper-Canada*, 99: (8), 77-78.
156. Omar, S.; Dence, C.W. (1981). "The Reaction of Alkaline Hydrogen Peroxide with Lignin Model Dimers". *Wood Sci. Technol.*, (15), 113-123.

157. Ono, Y.; Matsumura, T.; Kitajima, N.; Fukuzumi, S. (1977). *J. Phys. Chem.*, (81): 1307.
158. Ono, Y.; Kitajima, N.; Fukuzumi, S. (1978). *J. Phys. Chem.*, 82, 1505.
159. Patrick, K.L.; Young, J.; Fergusson, K.L.; Harrison, A. (1994). "Closing the Loop: The effluent free pulp and paper mill". *Pulp and Paper International, Special Report*, Closing the Loop, S1-S27.
160. Petlicki, J.; Van de Vem, T.G.M. (1998). "The Equilibrium Between the Oxidation of Hydrogen Peroxide by Oxygen and the Dismutation of Peroxyl or Superoxide Radicals in Aqueous Solutions in Contact with Oxygen". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94: (18), 2763-2767.
161. Pereira, D.D.; Demuner, B.J.; Bertolucci, F.L.G.; Claudio-Da-Silva Jr, E. (1995). "The Influence of the Variability of Lignin Characteristics of Eucalypt Species on the Delignification Rate of The Wood Pulp Process". *Proc. Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compon.*, Proceedings, 4th, 39-44.
162. Presley, J.R.; Hill, R.T.; Chauveheid, E.; Devenyns, J. (1997). "New Metals Control Technique Improves Bleaching Performance". *Adv. Bleaching Technol.*, Edited by: Ken L. Patrick, Miller Freeman, San Francisco, California, 91-95.
163. Reeves, R.H.; Pearl, I.A.. (1965). "Reaction Products Formed Upon the Alkaline Peroxide Oxidation of Lignin Related Model Compounds". *Tappi*, 48: (2), 121-125.
164. Roberts, J.L.; Morrison, M.M; Sawyer, D.T. (1978). "Base Induced Generation of Superoxide Ion and Hydroxyl Radical from Hydrogen Peroxide". *J. Am. Chem. Soc.*, 100: (1), 329-330.
165. Sarkanen, K.V.; Ludwig, C.H. (1971). "Lignin's", *Ed. Wiley*, New York.
166. Sawyer, D.T.; Gibian, M.J., Morrison, M.M. (1978). "Chemical Reactivity of Superoxide Ion". *J. Am. Chem. Soc.*, 100: (2), 627-628.
167. Sawyer, D.T.; Gibian, M.J.; "Chemistry of Superoxide Ion". (1979). *Tetrahedron*, 35: (12), 1471-1481.
168. Sawyer, D.T.; Calderwood, T.S.; Johlman, C.L.; Wilkins, C.L. (1985). "Oxidation by Superoxide Ion of Catechols, Ascorbic Acid, Dihydrophenazine, and Reduced Flavins to their Respective Anion Radicals. - A Common Mechanism Via a Sequential Proton Hydrogen-Atom Transfer", *J. Org. Chem.*, 50: (9), 1409-1412.
169. Sawyer, D.T. (1997). "Oxygen Chemistry". *The International Series of Monographs on Chemistry*, 26, Oxford University Press, New York, USA, 215 pgs.
170. Sawyer, D.T. (1997). "Metal [Fe(II), Cu(I), Co(II), Mn(III)] Hydroperoxide Induced Activation of Dioxygen for the Ketonization of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry". *Coord. Chem. Rev.*, 165, 297-313.
171. Sansonov, G.V. (1982). "The Oxide Book". *Plenum Publishing Corporation*, New York, USA, 459 pgs.
172. Scott, J.A.N.; Procter, A.R.; Fergus, B.J.; Goring, D.A.I. (1969). "The Application of Ultraviolet Microscopy to the Distribution of Lignin in wood. Description and Validity of the Technique", *Wood Sci. Technol.*, 3: (1), 73-92.
173. Senior, D.J.; Hamilton, J.; Ragauskas, A.J.; Sealey J.; Froass, P. (1998). "Interaction of Hydrogen Peroxide and Chlorine Dioxide Stages in ECF Bleaching". *Tappi J.*, 81: (6), 170-178.

174. Sinkey, J.D.; Thompson, N.S. (1974), "The Function of Magnesium Compounds in an Oxygen Alkali Carbohydrate System", *Pap. Puu.*, 5, 473-486.
175. Singh, R. P. (1979). "The Bleaching of Kraft Pulp", 3rd edition.; *TAPPI Press*, 674 pgs.
176. Sjöström, E. (1992). "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", 2nd ed.; *Academic Press, Inc.*: San Diego, CA.
177. Smith, A.L.; Morgan, M.S.; Vantrieste, P.F.; Garlick, S.M.; Mahon M.J. (1988). "Ultraviolet Molar Absorptivities of Aqueous Hydrogen Peroxide and Hydroperoxyl Ion" *Analytica Chimica Acta*, 215: (1-2) 325-329.
178. Smith, P.K.; Mc Donough, T.J. (1985) "Transition Metal Ion Catalysis of The Reaction of a Residual Lignin Related Compound with Alkaline Hydrogen Peroxide". *Sven. Papperstidn*, 88: (12) R106-R112.
179. Soini, P.; Jakara, J.; Koljonen, J.; Gullichsen, J. (1998). "Effect of Transition Metals on Oxygen Delignification and Peroxide Bleaching". *Pap. Puu.*, 80: (2), 116-121
180. Spiro, M.; Griffith, W.P. (1997). "The Mechanism of Hydrogen Peroxide Bleaching". *Text. Chem. Color.*, 29: (11), 12-13.
181. Strukul, G. (1992). "Catalytic Oxidation's with Hydrogen Peroxide as Oxidant", *Kluwer Academic Publishers, Netherlands*, 283 pgs.
182. Sun, Y.P.; Wallis, A.F.A.; Nguyen, K.L. (1997). "Reactivity of Lignin and Lignin Models Towards UV Assisted Peroxide". *J. Wood Chem. Technol.*, 17: (1 & 2), 163-178.
183. Sun, Y.P.; Wallis, A.F.A.; Nguyen, K.L. (1997). "Aromatic Products from Reaction of Lignin Model Compounds With UV Alkaline Peroxide". *J. Wood Chem. Technol.*, 17: (3), 209-222.
184. Sun, Y.P.; Wallis, A.F.A.; Nguyen, K.L. (1998). "Ring Opened Products from Reaction of Lignin Model Compounds With UV Assisted Peroxide". *Holzforschung*, 52: (1), 61-66.
185. Sun, Y.J.; Argyropoulos, D.S. (1996). "Fundamentals of High Pressure Oxygen and Low Pressure Oxygen-Peroxide (Eop) Delignification of Softwood and Hardwood Kraft Pulp: A Comparison". *Pulping Conf.*, TAPPI Press: Atlanta, GA, Volume 1, 457-467.
186. Sundara, R. (1998) "Hot Peroxide Bleaching. - Temp. Control is Vital to Maximization of the Peroxide Bleaching Process". *Can. Chem. News*, 50: (1), 15-17.
187. Troughton, N.; Sarot, P. (1992). "The Efficient Use of Hydrogen Peroxide as a Chemical Pulp Delignification Agent: The Macrox System Process", *Pulping Conference*, TAPPI Proceedings, 519-534.
188. Thompson K.M.; Griffith W.P.; Spiro, M. (1992). "Mechanism of Peroxide Bleaching at High pH". *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (21), 1600-1601.
189. Thompson K.M.; Griffith W.P.; Spiro, M. (1993). "Mechanism of Bleaching by Peroxides. 1. Kinetics of Bleaching of Phenolphthalein by Hydrogen-Peroxide at High pH". *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 89: (8), 1203-1209.
190. Thompson K.M.; Griffith W.P.; Spiro, M. (1993). "Mechanism Of Bleaching by Peroxides. 2. Kinetics of Bleaching of Alizarin and Crocetin by Hydrogen Peroxide at High pH". *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 89: (22) 4035-4043.

191. Thompson, R. (1995). "Industrial Inorganic Chemicals: Products and Uses". ed. Cap. 7, Hydrogen Peroxide, 175-198.
192. Tsutsumi, Y.; Kondo, R.; Sakai, K.; Imamura, H.; (1995) "The Difference of Reactivity Between Syringyl Lignin and Guaiacyl Lignin in Alkaline Systems". *Holzforschung*, 49: (5), 423-428.
193. Ulmgren, P. (1997). "Non Process Elements in a Bleached Kraft Pulp Mill with a High Degree of System Closure - State of the Art". *Nordic Pulp Paper Res. J.* 12: (1), 32-41.
194. Ulmgren, P. (1996) "Non Process Elements in a Bleached Kraft Pulp Mill with Increased System Closure". *Minimum Effluent Mills Symp.*, TAPPI Press: Atlanta, Ga. 17-26.
195. USEPA (1993). "United States Environmental Protection Agency". *Federal Register*, 58: (241), 666078-66216.
196. Van Lierop, B.; Liebergott, N.D.; Faubert, M. (1994) "Using Oxygen and Peroxide to Bleach Kraft Pulps". *J. Pulp Paper Sci.* 20: (7), J193-J198.
197. Watanabe, T.; Koller, K.; Messener, K. (1998). "Depolymerization of Phenolic and Non-Phenolic Lignins by Cooper/Coordination Compound/Peroxide Reactions". *Int. Conf. on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, 7th*, CPPA Press: Montréal, QC, Volume A, A157-A16.
198. Weast, R.C. (1982-1983). "Handbook of Chemistry and Physics", *CRC Press.*, 63rd ed., D-173.
199. Weaver, J.W.; Schroeder, L.R.; Thompson, N.S. (1979). "The Oxidation of Methyl β -D-Glucopyranoside and 4-O-Methyl (^{14}C)- β -D-Glucopyranoside with Alkaline Peroxide", *Pap. Puu.*, 1, 31-39.
200. Weinstock, I.A. (1998). "Homogeneous Phase Electron Transfer Reactions of Polyoxometalates". *Chemical Reviews*, 98: (1), 113-170.
201. Wolfran, E. (1964). *Ann. Chem. Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim.* 5: 33; ibi 5: 75 (1963) / *Chem. Abstract*, 61: 1307, 1308 e 1309 (1964).
202. Wright, J.D. (1998). "Future Directions and Research Needs of the Pulp and Paper Industry". *Int. Conf. on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, 7th*, CPPA Press: Montréal, QC, Volume A, A3-A6.
203. Wu, G.X.; Heitz, M. (1995). "Catalytic Mechanism of Cu^{2+} and Fe^{3+} in Alkaline O_2 Oxidation of Lignin". *J. Wood Chem. Technol.*, 15: (2), 189-202.
204. Yasumoto, M.; Matsumoto, Y.; Ishizu A. (1996). "The Role of Peroxide Species in the Carbohydrate Degradation During Oxygen Bleaching. Part 1. Factors Influencing the Reaction Selectivity Between Carbohydrate and Lignin Model Compounds". *J. Wood Chem. Technol.*, 16: (1), 95-107.
-

Apêndices

Apêndice A

DADOS TÉCNICOS E PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

O peróxido de hidrogênio é um líquido claro, incolor. É usado somente na forma de solução aquosa, podendo ser misturado com água em qualquer proporção. É inodoro em baixas concentrações mas em altas concentrações tem um cheiro ligeiramente irritante(Thompson 1995, Degussa 1995).

A tabela 1, a seguir, ilustra os dados físico-químicos (densidade; ponto de ebulição, ponto congelamento, viscosidade) de soluções de peróxido de hidrogênio aquosas(Thompson. 1995, Degussa 1995).

Tabela 1 - Dados físico-químicos para as soluções de peróxido de hidrogênio.

Concentração	Densidade (20°C)	Ponto de Ebulição	Ponto de Congelamento	Viscosidade 20°C
Massa (%)	kg/m ³	°C	°C	CP
0 (água)	1,000	100	0	1,002
35	1,132	108	-33	1,11
50	1,196	114	-52	1,17
70	1,288	126	-56	1,24

II.2.4. Propriedades Químicas do peróxido

Família química: **Peróxido inorgânico**

Fórmula química: **H₂O₂**

Massa molecular : **34,02 u**

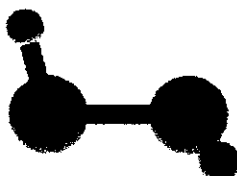


Figura 2.1. Estrutura molecular do peróxido de hidrogênio

Apêndice B

PRINCIPAIS REAÇÕES DA LIGNINA DURANTE OS PROCESSOS DE COZIMENTO

Processo Sulfito Ácido

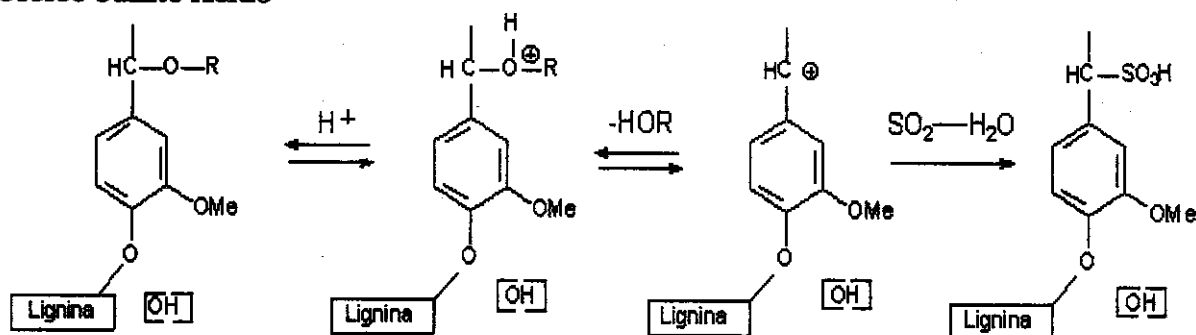


Figura 2.1. Reações de sulfonação de unidades de lignina fenólica na polpação sulfito ácido.

Processo Sulfito Neutro

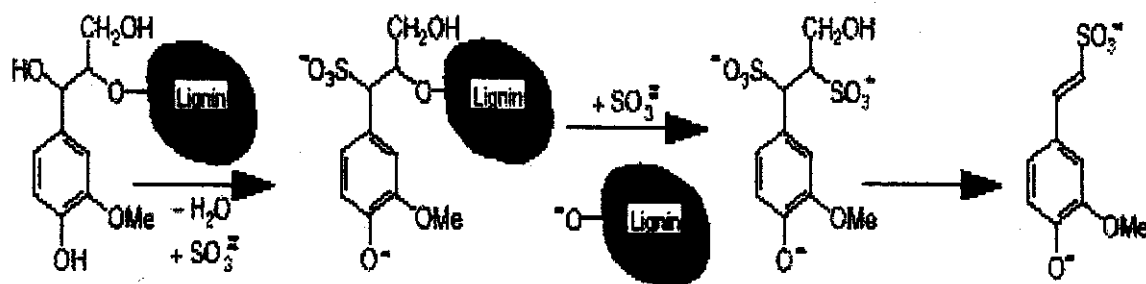


Figura 1.12. Clivagem da ligação β-éter ocorre somente nas posições fenólicas livres da lignina.

Processo Alcalino

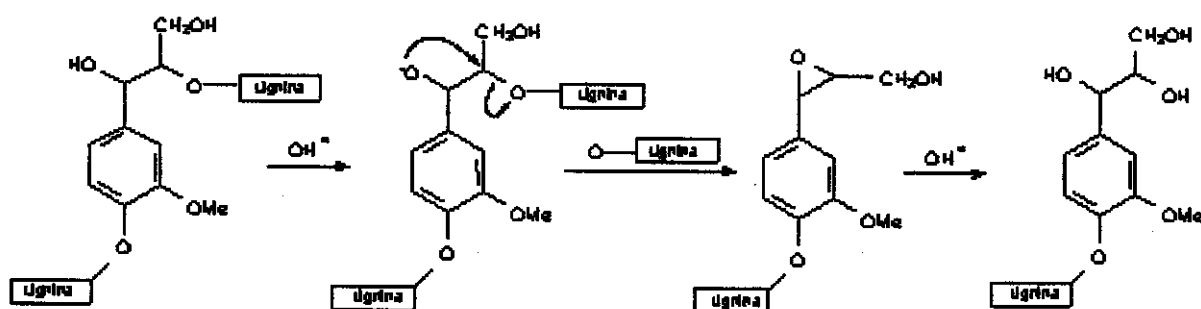


Figura 1.13. Clivagem da ligação β-éter arílico nas unidades não fenólicas da lignina.

A lignina é despolimerizada intensivamente e torna-se mais solúvel no meio alcalino que nas condições ácida e neutra (D'Almeida 1988; Fengel e Wegener 1984).