

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Adilson Roberto Gonçalves e aprovada pela comissão julgadora.



Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt
29 de agosto de 1991

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

OBTENÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS E
FARMACÊUTICOS A PARTIR DA LIGNINA
HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO

Tese de Mestrado

ADILSON ROBERTO GONÇALVES

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt
agosto de 1991

BC/S109497

Aos meus pais, João
e Zenaide: sem eles
não poderia ser.
À Priscila: sem ela
poderia não ser nada.

Agradecimentos

Ao amigo Ulf pela orientação deste trabalho.

Aos amigos Macedo e André que me ensinaram a "pôr a mão na biomassa".

À Pri, pela leitura crítica deste trabalho.

À Equiporreta (Cris, Mary, Pri e Valéria): juntos rimos, choramos, brigamos e amamos.

Ao Prof. Fernando Lanças (USP-São Carlos) pelas análises de CG-EM.

À ETECAP, onde aprendi a gostar da Química.

À FAPESP, pela bolsa concedida e pelo financiamento do projeto.

Ao Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades na realização deste trabalho.

Aos amigos.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
Abreviações	iii
INTRODUÇÃO	1
1. Constituição da biomassa	1
1.1. Celulose	2
1.2. Polioses	2
1.3. Lignina	2
2. Principais fontes de lignina	6
3. Produtos químicos de baixa massa molecular obtidos a partir da lignina	7
OBJETIVOS	11
PARTE EXPERIMENTAL	12
1. Aparentagem utilizada	12
2. Materiais	16
3. Procedimentos	17
3.1. Determinação do teor de lignina na lignina hidrolítica	17
3.2. Hidrogenólise	18
3.3. Hidrólise alcalina	21
3.4. Oxidação	22
RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
1. Caracterização das ligninas	24
2. Hidrogenólise	26
2.1. Espectros no infravermelho (IV) dos óleos obtidos	28
2.2. Espectroscopia de ressonância magnética protônica	30
2.3. Balanço de massa	31
3. Hidrólise alcalina	31
3.1. Efeito da pressão	32
3.2. Efeito da composição do solvente	34
3.3. Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	34
3.4. Espectros no infravermelho (IV) dos óleos	40
3.5. Massa molecular média numérica do óleo obtido	40
3.6. Espectroscopia de ressonância magnética protônica	41

3.7. Mecanismo da hidrólise	42
4. Oxidação	44
4.1. Oxidação em água	44
4.1.1. Análises de IV e UV	45
4.2. Oxidação em ácido acético, utilizando acetilacetato de cobalto(III) como catalisador	46
4.2.1. Variação da pressão	46
4.2.2. Variação da quantidade de catalisador	47
4.2.3. Variação da quantidade de solvente	50
4.2.4. Efeito da temperatura	51
4.2.5. Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	53
4.3. Oxidação em ácido acético, utilizando acetato de cobalto(II) como catalisador	57
4.3.1. Reações utilizando brometo de sódio como promotor	59
4.3.2. Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	60
CONCLUSÕES	63
RESULTADOS APRESENTADOS	64
BIBLIOGRAFIA	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Precursores da lignina	3
Figura 2. Formação de radicais fenóxi a partir do álcool <i>trans</i> -coniferílico	4
Figura 3. Dilignol típico, formado por acoplamento β -0-4 de duas moléculas de <u>2</u>	4
Figura 4. Modelo estrutural da lignina de <i>Fagus sylvatica</i>	6
Figura 5. Produtos químicos obtidos a partir da lignina	8
Figura 6. Equipamentos de alta pressão	12
Figura 7. Calibração do pirômetro	13
Figura 8. Sistema para destilação do óleo	14
Figura 9. Gráfico da temperatura x tempo de aquecimento (reação de hidrogenólise)	20
Figura 10. Espectro IV da lignina hidrolítica de eucalipto da FTI	25
Figura 11. Termograma da lignina hidrolítica de eucalipto da FTI	25
Figura 12. Espectro IV do óleo obtido na reação 4 de hidrogenólise	29
Figura 13. Espectro RMN ¹ H 60 MHz do óleo obtido na reação 4 ..	30
Figura 14. Cromatograma do destilado da reação 11	35
Figura 15. Espectro de massas dos picos 1 e 2 do cromatograma da figura 14 e o espectro de massas do guaiacol ...	36
Figura 16. Esquema de fragmentação do guaiacol, do 2,6-dimetoxifenol e do fenol	37
Figura 17. Cromatograma do destilado obtido na reação 12	38
Figura 18. Espectros de massas dos picos 2, 4, 5 e 7 do cromato- grama da figura 17 e o espectro de massas do fenol.	39
Figura 19. Espectro IV do óleo obtido na reação 8	41
Figura 20. Espectro RMN ¹ H 90 MHz do óleo obtido na reação 8 ..	42
Figura 21. Espectro IV do óleo obtido na reação 25	45
Figura 22. Espectro UV da fase aquosa obtida na reação 25	46
Figura 23. Espectro IV do óleo obtido na reação 28	48
Figura 24. Espectro IV do óleo obtido na reação 35	49

Figura 25. Cromatograma do destilado da reação 39 e espectros de massas dos picos principais	54
Figura 26. Espectro de massas do aldeído salicílico	57
Figura 27. Cromatograma dos voláteis obtidos na reação 42	61
Figura 28. Espectro de massas do pico 1 do cromatograma da reação 42 e espectro de massas do furfural	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização das ligninas hidrolíticas da Coalbra e da FTI utilizadas nos experimentos	24
Tabela 2. Efeito do pré-tratamento utilizado nas reações de hidrogenólise	27
Tabela 3. Atribuição das principais bandas de absorção de ligninas e seus derivados na região do infravermelho	29
Tabela 4. Balanço de massa para a hidrogenólise da lignina FTI	31
Tabela 5. Efeito da pressão, da relação lignina/solvente, da quantidade de base e do pH de extração nas reações de hidrólise alcalina	32
Tabela 6. Efeito da pressão nas reações de hidrólise alcalina	33
Tabela 7. Efeito da variação da relação dioxano/água nas reações de hidrólise alcalina	34
Tabela 8. Porcentagem em área e principais fragmentos do espectro de massas dos picos do cromatograma da figura 12	38
Tabela 9. Efeito da pressão na oxidação em água	44
Tabela 10. Efeito da pressão na oxidação em ácido acético	47
Tabela 11. Estudo da variação da massa de catalisador empregada nas reações de oxidação	48
Tabela 12. Absorbâncias relativas dos espectros de IV para os óleos e resíduos obtidos nas reações de oxidação com diferentes quantidades de catalisador	50
Tabela 13. Estudo da variação da quantidade de solvente	51
Tabela 14. Absorbâncias relativas dos espectros de IV para os óleos e resíduos obtidos nas reações de oxidação com diferentes volumes de solvente	52
Tabela 15. Estudo da variação da temperatura nas reações de oxidação	52
Tabela 16. Porcentagem em área e principais fragmentos do espectro de massas dos picos do cromatograma da figura 25	53
Tabela 17. Estudo da variação da massa de acetilacetato de cobalto(II) empregada nas reações de oxidação	57

Tabela 18. Absorbâncias relativas dos espectros de IV para os óleos obtidos nas reações de oxidação da tabela 17	58
Tabela 19. Estudo da variação da temperatura, na presença e na ausência de promotor, nas reações de oxidação.....	59
Tabela 20. Estudo da variação da massa de NaBr nas reações de oxidação	60
Tabela 21. Porcentagem em área e principais fragmentos do espectro de massas dos picos do cromatograma da reação 42	61

OBTENÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS E FARMACÊUTICOS A PARTIR DA LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO

Autor: Adilson Roberto Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 - 13081 Campinas - SP

Estudamos a conversão da lignina hidrolítica de eucalipto por hidrogenólise, hidrólise alcalina e oxidação com o objetivo de produzir substâncias de baixo peso molecular. A lignina, obtida por hidrólise ácida de eucalipto, foi fornecida pela Coalbra e pela Fundação de Tecnologia Industrial de Lorena (FTI). A lignina foi submetida à hidrogenólise com formiato de sódio em água sob pressão, utilizando irradiações com microondas e ultra-som como pré-tratamento. As reações de hidrogenólise não produziram bons rendimentos em óleos, mesmo após pré-tratamento com irradiações. O rendimento máximo obtido foi de 30%.

A hidrólise alcalina com hidróxido de sódio em uma mistura dioxano/água foi feita sob atmosfera de argônio, variando-se a composição do solvente, a pressão de reação e a relação solvente/lignina. Constatamos que o rendimento em óleos aumentou com pressões entre 40 e 60 bar. Obtivemos conversão acima de 70% e rendimento em óleos da ordem de 50%, quando a relação solvente/lignina foi 40:1. Identificamos os produtos de interesse industrial guaiacol, fenol e 2,6-dimetoxifenol, com rendimentos em relação à lignina inicial de 5,9%, 1,6% e 3,4%, respectivamente. O mecanismo de hidrólise é discutido com base nos produtos obtidos.

As reações de oxidação foram feitas inicialmente com ar em água, utilizando-se acetilacetato de cobalto(III) como catalisador. Posteriormente, a lignina foi convertida com oxigênio puro e acetilacetato de cobalto(III) em ácido acético. Após otimização das reações de oxidação, utilizamos acetato de cobalto(II) como catalisador e brometo de sódio como promotor. Nestas reações, verificamos que a água impede reações radicalares, diminuindo o rendimento em óleos. Na oxidação da lignina em ácido acético obtivemos rendimento em óleos de 37% e conversão da ordem de 70%. No entanto, a pressão de oxigênio e a temperatura das reações devem ser controladas porque podem ocorrer explosões. Utilizando acetato de cobalto(II) como catalisador os resultados foram melhorados em cerca de 10% e as reações feitas a 210°C forneceram melhores rendimentos em óleos que a 240°C. O brometo de sódio funciona como promotor da oxidação. Utilizando-se uma quantidade de brometo de sódio cinco vezes maior que a de catalisador, chegou-se à conversão de 75,6% e rendimento em óleos de 67,2%, que consideramos excelentes. A análise por CG-EM dos voláteis mostrou que foram obtidos cerca de 10 compostos principais que ainda não puderam ser identificados pois os espectros de massas não apresentaram íon molecular.

PRODUCTION OF CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL FEEDSTOCKS
FROM HYDROLYTIC EUCALYPTUS LIGNIN

Author: Adilson Roberto Gonçalves
Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 - 13081 Campinas - SP

The conversion of hydrolytic eucalyptus lignin by hydrogenolysis, alkaline hydrolysis and oxidation was studied with the objective to produce low molecular weight substances. The lignin was obtained by acid hydrolysis of eucalyptus wood at Coalbra Company and at the Foundation of Industrial Technology (FTI) in Lorena. The lignin was submitted to hydrogenolysis with sodium formate in water under pressure, using microwave and ultrasound irradiations for pretreatment. The reactions did not give good oil yields even after pretreatment, reaching a maximum of 30%.

Alkaline hydrolysis with sodium hydroxide in a dioxane/water mixture was performed under an argon atmosphere, varying the solvent composition, the reaction pressure and the solvent/lignin ratio. We found that the oil yield increased if pressures between 40 and 60 bar were used. A conversion better than 70% and an oil yield of approximately 50% was obtained when a solvent/lignin ratio of 40:1 was used. Among the reactions products, guaiacol, phenol and 2,6-dimethoxyphenol were identified with 5.9%, 1.6% and 3.4% yields with respect to the starting lignin. The mechanism is discussed based on the products obtained.

The oxidation reactions were initially performed in water under air utilizing cobalt(III) acetylacetonate as a catalyst. The lignin was then converted in acetic acid with pure oxygen and the same cobalt catalyst. After optimization of the oxidation reactions, cobalt(II) acetate was used as a catalyst and sodium bromide as a promoter. In these reactions it was verified that water reduced the oil yield by hindering radical reactions. In acetic acid an oil yield of 37% and a conversion of 70% was obtained. On the other hand, the oxygen pressure and the temperature have to be well controlled as explosions may occur. Using cobalt(II) acetate the results improved approximately 10% and the reactions performed at 210°C gave better oil yields than that at 240°C. Sodium bromide acts as a promoter of the oxidation. Using a quantity of sodium bromide five times higher than that of the catalyst, we achieved a conversion of 75.6% and a oil yield of 67.2%, which we consider excellent. The GC-MS analysis of the volatiles showed ten principal compounds which have not yet been identified as their mass spectra do not show the molecular ion.

Abreviações

acac	: acetilacetato
A_i	: absorvância no comprimento de onda i
bar	: $1,0 \times 10^5$ Pa = $1,0 \times 10^5$ N m ⁻²
ca.	: cerca de
CG-EM	: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
Coalbra:	Coque e Álcool da Madeira S.A.
ê	: elétron
FTI	: Fundação de Tecnologia Industrial
IV	: espectroscopia na região do infravermelho
\bar{M}_n	: massa molecular média numérica
m/e	: relação massa/carga
Oac	: acetato
RMN ¹ H	: ressonância magnética nuclear protônica
t_R	: tempo de retenção
UV	: espectrofotometria na região do ultravioleta

INTRODUÇÃO

Após a crise energética de 1973 a pesquisa relacionada com fontes alternativas de combustíveis e matérias-primas foi intensificada. Os trabalhos se voltaram para a biomassa, devido à sua grande disponibilidade e por ser renovável [1]. O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de biomassa, destacando-se o bagaço de cana (60 milhões de toneladas produzidas em 1989 [2]) e a lignina obtida da indústria de papel (6,4 milhões de toneladas produzidas em 1988 [3]).

A utilização de biomassas seria muito vantajosa para o país, com possibilidades de substituir matérias-primas obtidas do petróleo. Apesar do Brasil estar cada vez mais perto da autonomia na produção de petróleo, esta é uma fonte não renovável. Hoje a produção mundial de petróleo supera o consumo, mas as previsões são que, daqui a dez anos, os custos de investimento e de produção serão aproximadamente três vezes maiores que os atuais [4].

1. Constituição da biomassa

A biomassa pode ser definida como qualquer matéria de origem vegetal e renovável. Quanto à origem, os vegetais são classificados em vegetais madeira e vegetais não-madeira. Entre os vegetais não-madeira encontram-se a cana-de-açúcar e o bambu [5].

As madeiras são classificadas em duras e moles. Madeira dura é o termo genérico aplicado às madeiras de árvores da classe Angiosperma, que possuem folhas largas que geralmente caem no inverno; como exemplo temos o eucalipto. Madeira mole, ou madeira de coníferas, é o termo usado para designar as madeiras de árvores da classe Gimnosperma. Suas folhas têm formato afilado e não caem no inverno; como exemplo temos o pinheiro [6].

A biomassa é formada por três constituintes macromoleculares: celulose, polioses e lignina, que compõem a parede das células vegetais e são responsáveis pela estrutura da planta [6]. Compostos orgânicos de peso molecular mais baixo constituem os extrativos, que chegam a 10% da massa do vegetal. Os extrativos

mais importantes são terpenos, flavonóides, estilbenos, graxas, ceras e esteróides. A biomassa possui também uma grande quantidade de ácido acético, incorporado quimicamente na forma de acetatos [7]. Ainda estão presentes cinzas em pequenas quantidades.

1.1. Celulose

A celulose é o componente mais abundante da madeira, constituindo cerca de 45% de sua massa, tanto para madeiras duras como madeiras moles. É um polímero linear de alto peso molecular (ca. 10^6) formado exclusivamente por unidades β -D-glicose. Devido a suas propriedades químicas, físicas e estrutura supramolecular, a celulose é o principal componente da parede celular [7]. O principal uso industrial da celulose é na fabricação de papel e fibras têxteis [8], podendo também ser hidrolisada para a obtenção de glicose [9,10,11] que fornece etanol por fermentação.

1.2. Polioses

As polioses estão em associação à celulose na parede celular. Os principais precursores das polioses são cinco açúcares: glicose, xilose, manose, galactose, e arabinose. Algumas polioses contêm também ácidos urônicos. As cadeias moleculares são mais curtas que as da celulose, sendo ramificadas em alguns casos. Madeiras duras contêm ca. 30% de polioses, constituídas principalmente de xilose, e madeiras moles contêm ca. 25% de polioses formadas principalmente por manose [7]. As polioses são utilizadas industrialmente para a obtenção de furfural e derivados e podem ser utilizadas na produção de açúcares e proteínas [12].

1.3 Lignina

A lignina é o terceiro componente macromolecular da biomassa, constituindo de 20 a 30% da massa da madeira [7]. A lignina é uma matriz polimérica tridimensional complexa formada por unidades fenilpropano. Nestas moléculas cerca de 70% das unidades fe-

nilpropano estão ligadas entre si por ligações tipo éter [13]. As funções da lignina nas células são bastante diversas; ela funciona como um cimento entre as fibras de celulose, conferindo resistência mecânica ao vegetal, e atua também no transporte de nutrientes, metabólitos e água, além de proteger a holocelulose do ataque enzimático [13].

Os três álcoois aromáticos, que são precursores da lignina, estão representados na figura 1 [14]: álcool *trans*-*p*-cumarílico 1, álcool *trans*-coniferílico 2 e álcool *trans*-sinapílico 3.

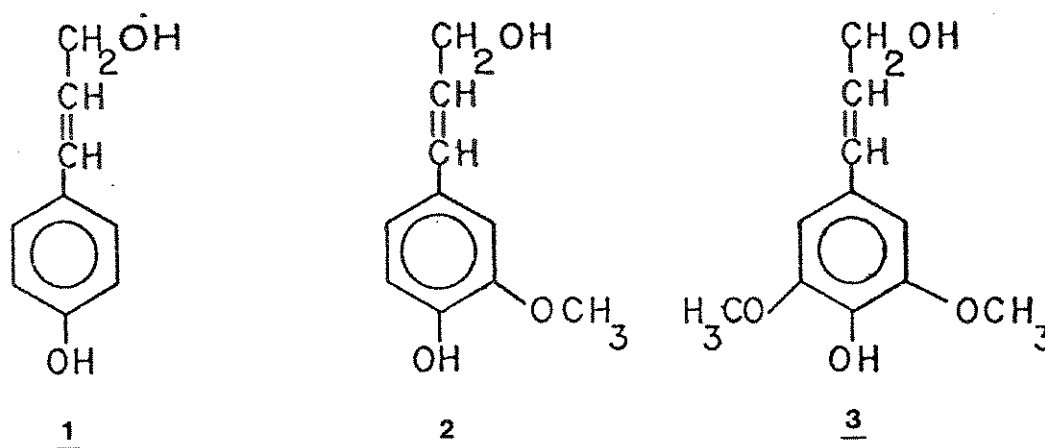


Figura 1. Precursores da lignina [14]

A primeira etapa na formação das macromoléculas de lignina é a desidrogenação enzimática destes precursores, como mostrado na figura 2 para o precursor 2. Ocorre a abstração de um próton e de um elétron formando radicais fenóxi, que são estabilizados pela deslocalização do elétron não emparelhado pelo anel aromático e pela cadeia propânica.

Apenas as espécies I a IV do precursor 2 estão realmente envolvidas na biossíntese pois as reações da espécie V são estericamente impedidas ou desfavorecidas termodinamicamente [15]. Para o precursor 3 somente as espécies I, II e IV são envolvidas. A segunda etapa da polimerização é a formação de dilignóis (dímeros das unidades fenilpropano), regida pelas densidades eletrônicas dos sítios envolvidos nas reações de acoplamento. A figura 3 mos-

tra um dilignol (éter guaiacilgliceral- β -coniferflico) obtido pelo acoplamento de duas moléculas de $\underline{2}$ [16].

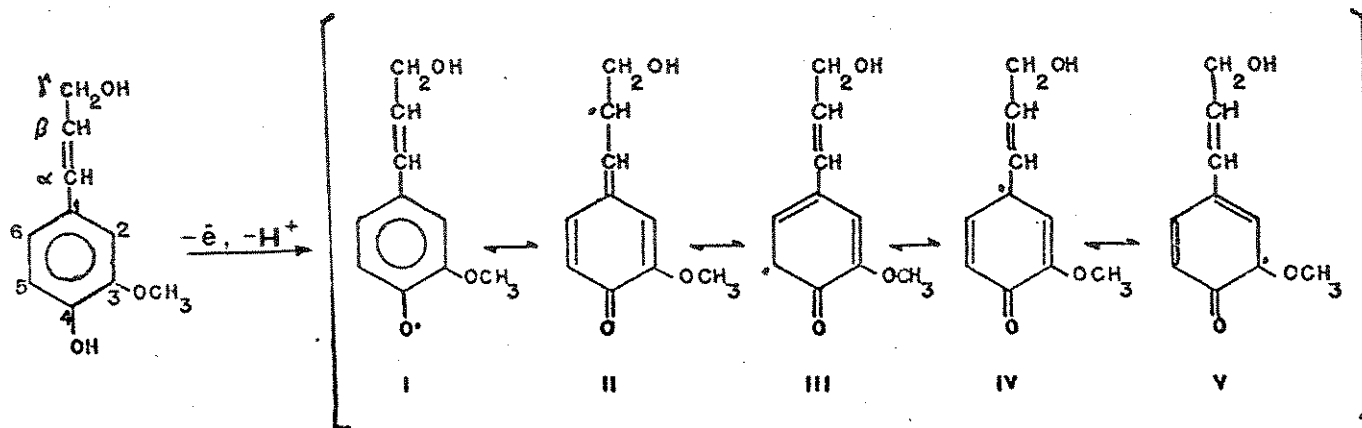


Figura 2. Formação de radicais fenóxi a partir do álcool *trans*-coniferflico $\underline{2}$ [15]

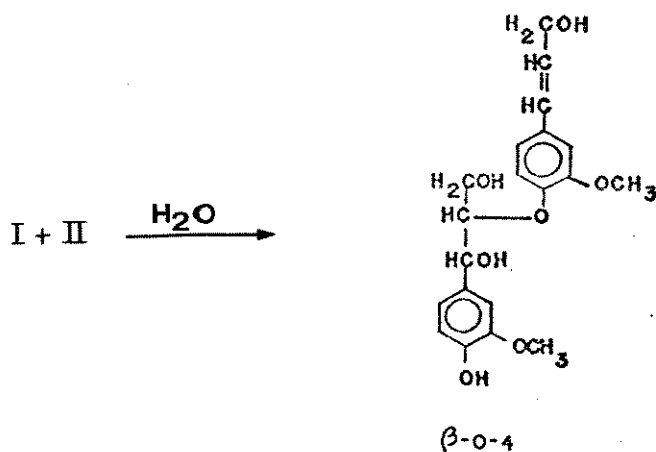


Figura 3. Dilignol típico, formado por acoplamento β -O-4 de duas moléculas de $\underline{2}$ [16]

Este tipo de acoplamento é chamado β -O-4, pois é uma ligação tipo éter entre o carbono β de $\underline{2}$ e o oxigênio ligado ao carbono da posição 4 do anel aromático de outra molécula de $\underline{2}$. É o tipo de acoplamento mais freqüente, encontrado tanto em ligninas de madeiras duras como de madeiras moles. Porém existem muitos outros tipos de acoplamento dos precursores. A etapa posterior da polimerização envolve o acoplamento dos lignóis para formar oligolignóis, dando origem ao polímero ramificado [14,15].

Devido a sua estrutura complexa e heterogênea e sua insolubilidade em solventes orgânicos, não é possível determinar a estrutura completa da lignina. Os modelos de Freudenberg e Adler [17,18,19] apresentam apenas vinte unidades monoméricas e não descrevem todos os detalhes estruturais. Em 1983, Sakakibara et al. [20] propuseram um outro modelo estrutural para a lignina de madeiras moles, com vinte e oito unidades, baseados em dados analíticos e nos estudos realizados em reações de hidrólise e hidrogenólise catalítica de protoligninas. Este é um modelo mais completo e melhor, apresentando detalhes estruturais.

Estudos sobre a estrutura de ligninas de madeiras duras como o eucalipto, foram realizados por Larsson e Miksche [21], tendo como base a oxidação exaustiva da lignina, que foi extraída da madeira de *Betula verrucosa* (bétula) em moinho de bolas (milled wood lignin) e por Nimz [22], que utilizou tioacetólise para extrair a lignina de *Fagus sylvatica* (faia). Através da análise dos produtos de oxidação foi possível calcular as proporções de dez tipos de ligações entre as unidades fenilpropânicas [21]. Nimz propôs em 1974 [22] o primeiro modelo estrutural para uma lignina de madeira dura com 25 unidades fenilpropânicas, das quais seis podem ser substituídas por unidades modificadas (figura 4). Além das conhecidas unidades de madeiras moles, Nimz introduziu uma unidade adicional de dibenziltetraidrofurano (anéis 9' e 10'). Este modelo deve ser próximo à estrutura da lignina de madeira de eucalipto utilizada neste trabalho.

As características estruturais das ligninas se mantêm em todas as espécies, o que é importante para a conversão da lignina em produtos químicos. Por outro lado, a quantidade relativa de unidades guaiacila e siringila, formadas a partir dos álcoois *trans*-coniferílico e *trans*-sinapílico, varia de planta para planta, de acordo com a espécie. Nas ligninas de madeiras moles as unidades predominantes são as guaiacila, mas nas madeiras duras predominam as duas unidades [16].

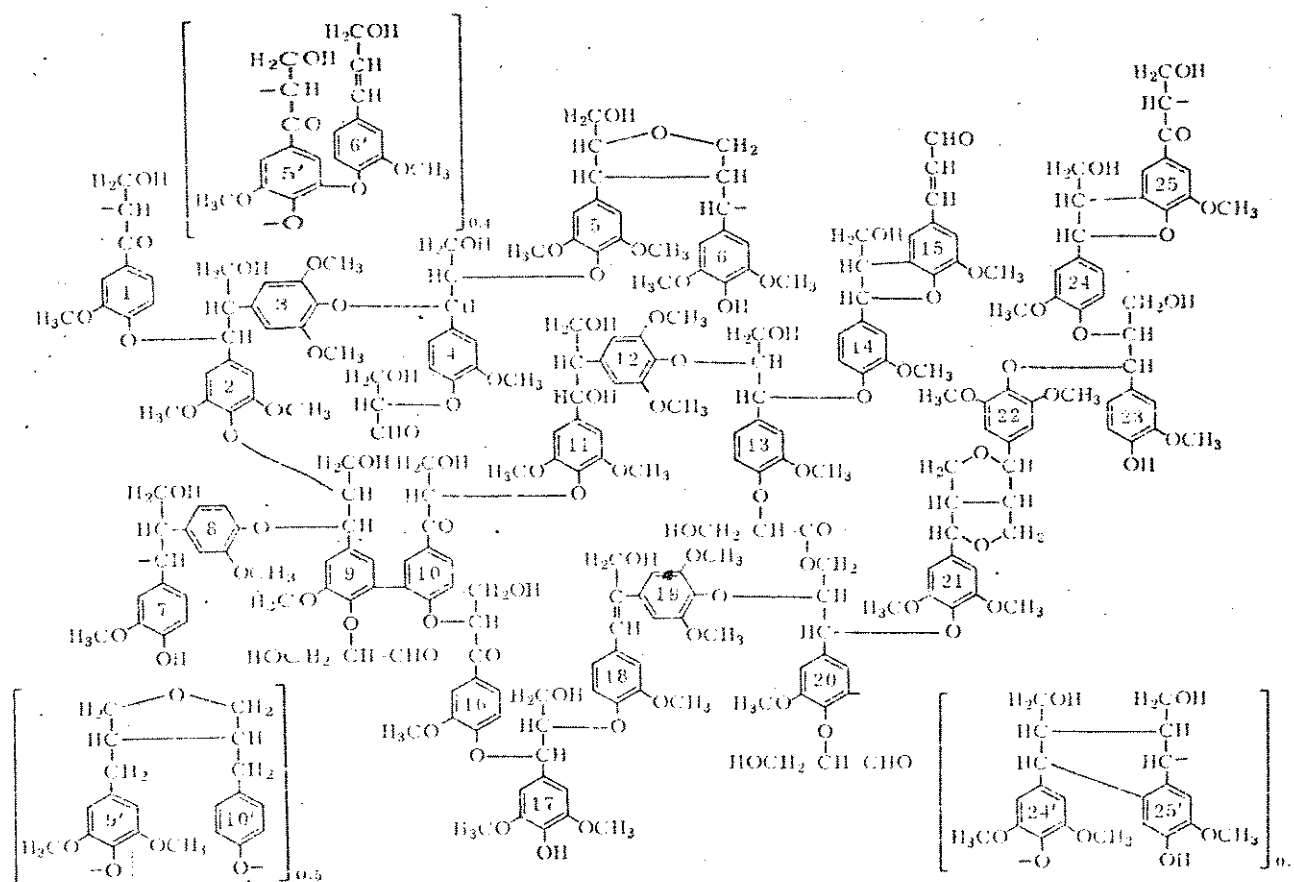


Figura 4. Modelo estrutural da lignina de *Fagus sylvatica* [22]

2. Principais fontes de lignina

Papel e açúcares são produzidos industrialmente a partir de biomassas. Nestes processos a lignina é obtida dissolvida no licor de cozimento ou como resíduo sólido da hidrólise.

Na indústria de papel, a lignina é obtida como resíduo do processo de polpeamento em solução alcalina (processo kraft) ou em solução de bissulfito (processo sulfito). Estes processos utilizados na produção de papel modificam consideravelmente a estrutura da lignina [23]. A lignina obtida pelo processo kraft (lixívia negra) é geralmente reutilizada no próprio processo para geração de energia, mas pode também ser sulfonada ou purificada para comercialização como componente de aglomerantes. O processo

sulfito produz lignossulfonatos que são purificados para sua comercialização como tensoativos, dispersantes e emulsificantes [24].

Outra fonte de lignina é a hidrólise ácida da madeira, que é normalmente realizada em ácido sulfúrico a temperaturas elevadas [25]. Este processo degrada parcialmente tanto a estrutura dos polissacarídeos não hidrolisados como a glicose formada. Devido à ação do ácido diluído a altas temperaturas, a lignina sofre condensação tornando-se mais reticulada.

Métodos menos drásticos foram utilizados para separar lignina, celulose e polioses. O processo de explosão a vapor e o processo de deslignificação com solventes orgânicos e água (processo organosolv) apresentam um grande potencial para o aproveitamento completo dos três materiais constituintes da biomassa. Nestes processos, a lignina obtida em solução (processo organosolv) ou solúvel em meio básico (explosão a vapor), apresenta uma menor massa molecular e é mais reativa, comparada à lignina de hidrólise ácida, facilitando sua conversão em combustíveis ou produtos químicos de baixa massa molecular [11,24].

3. Produtos químicos de baixa massa molecular obtidos a partir da lignina

Devido ao caráter predominantemente aromático da lignina, ela serve como fonte de produtos químicos aromáticos que atualmente são obtidos a partir do petróleo. No entanto, a produção em larga escala tem restrições de caráter econômico e tecnológico comparando-se com a petroquímica.

A degradação das macromoléculas de lignina em compostos aromáticos simples requer o uso intensivo de energia e geralmente apresenta baixos rendimentos em produtos químicos puros. Esses problemas estão relacionados com a estrutura reticulada da lignina [26]. Por outro lado, ela pode ser convertida em coque metalúrgico [27] ou usada na forma polimérica na produção de compensados, adesivos, dispersantes e surfactantes [24].

As principais técnicas usadas na obtenção de produtos químicos de baixa massa molecular foram compiladas por Goheen em 1981

[28] e são apresentadas na figura 5.

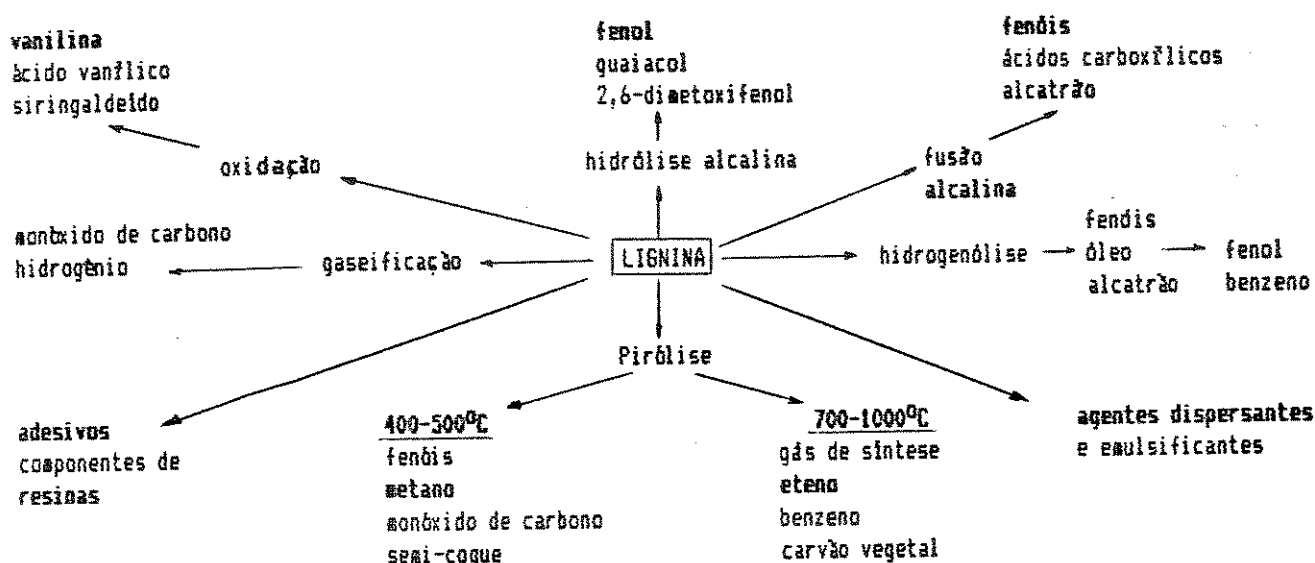


Figura 5. Produtos químicos obtidos a partir da lignina [28]

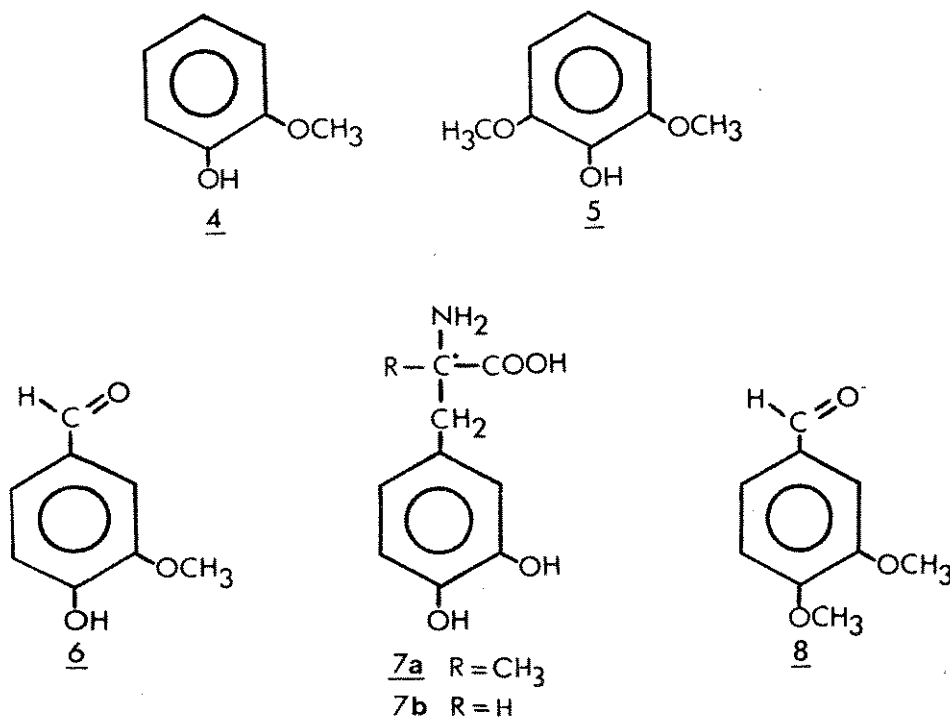
A hidrogenólise é definida como a quebra de ligações e transferência de hidrogênio para os fragmentos (ou biomassa de forma geral), em processo não radicalar. A hidrogenólise da lignina é baseada nos processos de liquefação de carvões menos nobres. Após o trabalho pioneiro na liquefação de lignito, realizado por Fischer e Schrader [29] em 1921, Appell et al. [30,31] mostraram que monóxido de carbono e água efetivamente transformam carvões menos nobres em óleos. Estas conversões são normalmente realizadas em temperaturas altas. Os melhores rendimentos são obtidos a 450°C. Entretanto, utilizando bases como catalisadores, a temperatura de conversão é significativamente reduzida para 300°C obtendo-se rendimentos da mesma ordem de grandeza. Na presença de carbonato de sódio, Appell et al. [32] mostraram que havia a formação de formiato, que transfere átomos de hidrogênio para os produtos de degradação.

A utilização direta de formiato no lugar de monóxido de carbono e base, permitiu a liquefação quantitativa do bagaço de cana a apenas 240°C em atmosfera de gás inerte [33]. O emprego deste sistema na liquefação direta da lignina hidrolítica de eucalipto forneceu um óleo rico em fenóis, com rendimentos da ordem de 60%.

em reator contínuo, e 47% em autoclave [34]. Estudos com sistemas similares mostraram que a madeira também pode ser quantitativamente liquefeita na presença de formiato e cresol, em temperaturas da ordem de 250°C a 280°C, com rendimento médio de 50% em óleo [35].

A degradação da lignina via hidrólise alcalina com hidróxido de sódio em solventes adequados pode ser utilizada para a obtenção de produtos solúveis em éter e clorofórmio. Goldstein et al. [36] chegaram a 76% de rendimento em óleos dos quais 15% são voláteis constituídos principalmente por guaiacol 4 e 2,6-dimetoxifenol 5.

A oxidação pode ser realizada na presença de oxigênio molecular, óxidos metálicos ou peróxidos orgânicos. Dependendo das condições do processo, diferentes compostos podem ser obtidos [37], dos quais o mais importante é a vanilina 6 que é comercialmente produzida desde 1937 [38]. Vários processos de obtenção têm sido descritos, principalmente usando-se lignossulfonatos de madeiras moles [37,39,40]. No passado, a oxidação da lignina foi feita com nitrobenzeno, que não é atraente devido ao alto custo deste solvente [41]. Este processo está sendo substituído pela oxidação com oxigênio molecular em meio alcalino.



O rendimento industrial da vanilina é situa-se entre 5 e 10% [38,42]. O melhor rendimento de é relatado foi de 21% em reações a 200°C com oxigênio molecular, utilizando um meio alcalino diluído [43].

Desde 1970, o uso da vanilina como intermediário na produção de produtos farmacêuticos tem superado as quantidades usadas como flavorizante na indústria de alimentos [44]. A vanilina de grau técnico é usada nestas aplicações farmacêuticas, principalmente na manufatura de Aldomet. Aldomet é o nome comercial de uma droga anti-hipertensiva fabricada pela Merck, que tem o nome químico de L-metildopa ou (-)-3-(3,4-diidroxifenil)-2-metilalanina 7a. L-Dopa e Trimethaprim são duas outras drogas que são feitas a partir da vanilina; L-Dopa ou (-)-3-(3,4-diidroxifenil)-L-alanina 7b é usada no tratamento do mal de Parkinson e na síntese do 3,4-dimetoxibenzaldeído 8 (veratraldeído), que é um intermediário importante na síntese de alcalóides e outros produtos farmacêuticos. O Trimethaprim é um medicamento patenteado pela Burroughs-Wellcome e usado no tratamento de infecções do aparelho respiratório e em algumas doenças venéreas. Papaverine, usada no tratamento de pacientes do coração, é outra droga que foi originalmente sintetizada a partir da vanilina [44].

Hidrazonas de vanilina têm mostrado uma ação herbicida similar aos compostos clorados comumente usados. Derivados como 5-hidroxi-mercurivanilina, 5-acetoxi-mercurivanilina e 5-cloro-mercurivanilina possuem propriedades desinfetantes e a própria vanilina possui propriedades bacteriológicas e é usada em formulações para tratar dermatites [44].

A oxidação da lignina por ozônio, permanganato de potássio em meio alcalino ou oxigênio sob pressão a quente provocam uma degradação intensiva da lignina, produzindo uma mistura de ácidos simples como os ácidos fórmico, acético, láctico, oxálico e outros ácidos diprotônicos [45]. No passado estas oxidações não foram consideradas como fonte comercial de ácidos. No entanto, o aumento do custo de conversão de hidrocarbonetos para ácidos faz necessária uma reavaliação econômica da produção destes ácidos a partir da lignina [41].

OBJETIVOS

A grande disponibilidade de biomassa vegetal no país faz com que a pesquisa nesta área se torne necessária. Como a celulose e as polioses já têm uma utilização imediata, procura-se descobrir formas alternativas e viáveis para a utilização da lignina. A hidrogenólise da lignina hidrolítica pelo sistema formiato/água/argônio não forneceu bons rendimentos em produtos solúveis (óleo), porém produziu guaiacol e 2,6-dimetoxifenol em rendimentos individuais razoáveis [46]. Na primeira fase do projeto procuramos melhorar estes rendimentos através da irradiação com ultra-som e microondas antes da reação de hidrogenólise, esperando que esta irradiação tornasse a lignina mais reativa.

Na segunda fase deste trabalho testamos a possibilidade de despolimerizar a lignina em condições menos drásticas com o objetivo de aumentar os rendimentos individuais dos compostos desejados. Optamos pela hidrólise alcalina em mistura dioxano/água e variamos as condições da reação com a finalidade de obter rendimento máximo em óleos.

Na terceira fase estudamos então a oxidação da lignina com oxigênio molecular em água. Após perceber que a água não é um solvente apropriado, utilizamos ácido acético e procuramos otimizar as condições de reação.

Os óleos obtidos nestas reações são caracterizados por espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear protônica. Os óleos são destilados e os voláteis analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas a fim de se identificar e quantificar os compostos individuais obtidos.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Aparelhagem utilizada

- Equipamentos de alta pressão

Foi utilizada uma autoclave de aço inox 316, com capacidade de 1000 mL, dimensionada para trabalhar sob pressões de até 300 bar, quando aquecida a 350°C. As características desta autoclave foram descritas na literatura [47]. A autoclave foi montada sobre uma manta horizontal de aquecimento de 1500 W e agitada horizontalmente com frequência de 1,8 Hz (figura 6). O controle de aquecimento foi feito através de uma chave liga-desliga. A temperatura no interior da autoclave foi monitorada por um termopar acoplado a um pirômetro previamente calibrado.

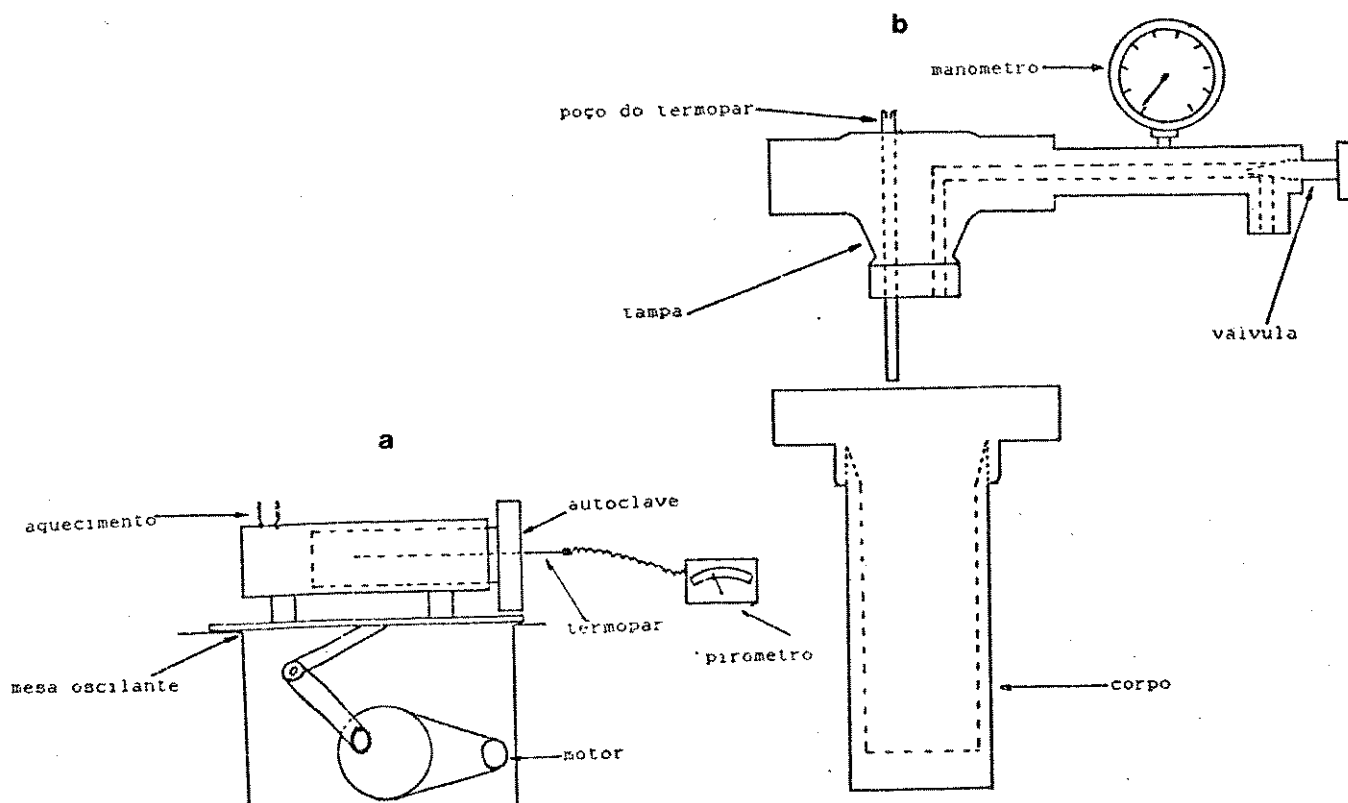


Figura 6. Equipamentos de alta pressão: a. sistema de agitação e aquecimento; b. autoclave.

- Medidas de temperatura

Utilizou-se um pirômetro Engro modelo 455L com escala de 20 a 300°C e divisões de 5°C com precisão de 1,5%, acoplado a um termopar de ferro constantan, para medir a temperatura interna da autoclave (figura 6). A calibração do pirômetro foi feita colocando-se 100 g de água destilada na autoclave, que foi evacuada e aquecida no sistema descrito. Foram feitas leituras da pressão no interior da autoclave através de um manômetro Willy com escala de 0 a 600 bar e precisão de 1%. Utilizando valores de pressão de vapor da água a diferentes temperaturas [48], construiu-se a curva de calibração mostrada na figura 7.

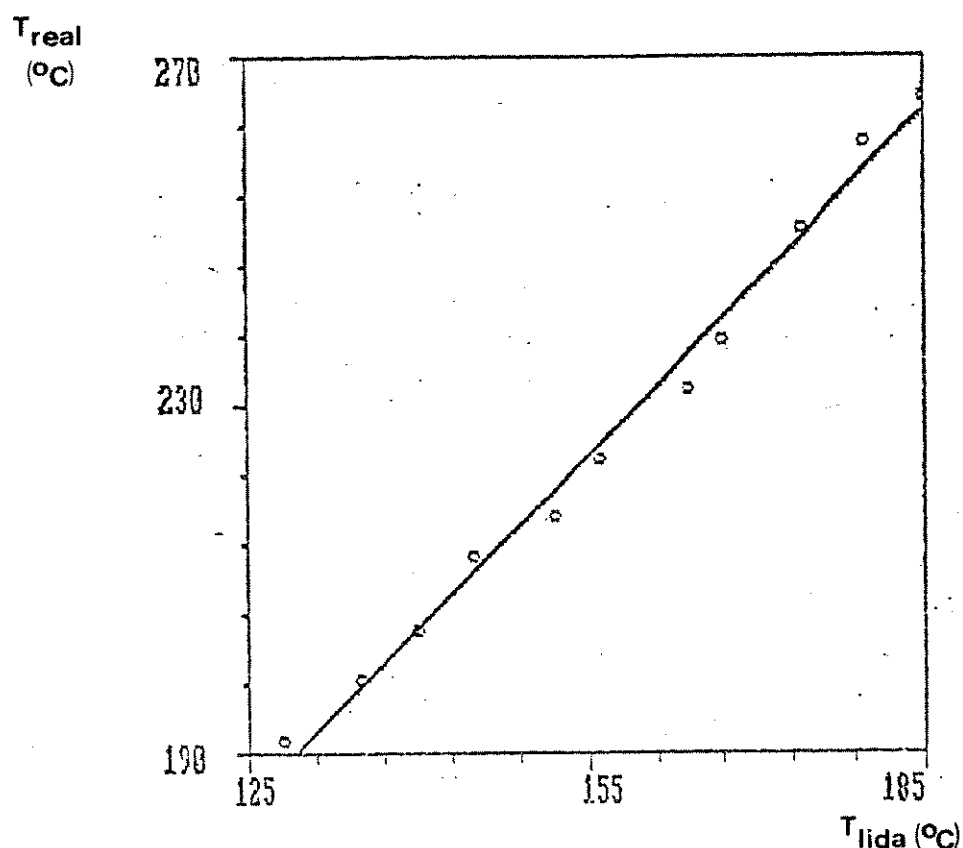


Figura 7. Calibração do pirômetro. Temperatura real em função da leitura (correlação = 0,9953)

- Irradiação ultra-sônica

Foi utilizado um banho ultra-sônico de 25 kHz com $0,8 \text{ W cm}^{-2}$ da marca Thornton.

- Irradiação com microondas

Foi utilizado um forno de microondas da marca National com prato giratório. As amostras foram irradiadas à potência de 490 W.

- Destilação dos óleos obtidos nas reações

Foi montado um sistema de destilação curta a baixa pressão. O óleo foi aquecido em um balão de 250 mL sob vácuo de ca. 0,1 mmHg e coletou-se o destilado em um balão tipo Schlenk de 250 mL sob um banho de gelo e acetona, como mostrado na figura 8. A temperatura foi elevada lentamente ($2^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até $165 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

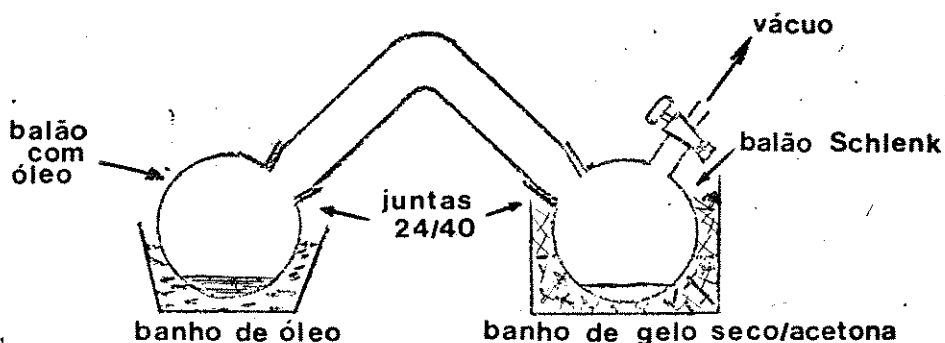


Figura 8. Sistema para destilação do óleo

- Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

O destilado obtido foi analisado por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Hewlett-Packard 5890, utilizando-se dois tipos de coluna capilar: a) 25 m x 0,25 mm, recoberta com Carbowax 20M sobre Chromosorb W-HP e b) 25 m x 0,2 mm, recoberta com DMS 5% fenil. O cromatógrafo é acoplado a um detector de massa HP 5970 A. A quantificação dos produtos foi feita pela área dos cromatogramas reconstituídos, obtidos pelo computador do aparelho. Os espectros de massas foram obtidos por impacto de elétrons de 70 eV.

- Determinação da massa molecular média numérica

Foi feita por osmometria de pressão de vapor utilizando um osmômetro Knauer 11.00 e clorofórmio como solvente. A temperatura de operação foi de 40°C e o tempo de medida de 2 min. A faixa de concentração do composto utilizado como padrão (benzil) foi de $0,743 \times 10^{-2}$ a $4,132 \times 10^{-2}$ mol kg⁻¹ e para a amostra foi de 2,819 a 6,740 g kg⁻¹ (correspondente a massas de 8,29 a 19,82 mg). Foi determinada a constante de calibração para o clorofórmio, utilizado como solvente ($k_{calib} = 2623^{\circ}\text{C mol g}^{-1}$), que expressa a variação da temperatura em função da concentração ($\Delta T/c$). Para cada concentração da amostra foi obtido um valor de variação da temperatura e, a partir deste, calculado $\Delta T/c$, que é constante numa mesma série de medidas (k_{med}). A massa molecular média numérica \bar{M}_n foi determinada pela equação 1. O erro da medida é de 3%.

$$\bar{M}_n = \frac{k_{calib}}{k_{med}} \quad (1)$$

- Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região no infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro Jasco modelo A-202 e em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1430, utilizando-se janelas ou pastilhas de KBr com concentrações de 0,8 a 2% da amostra.

- Espectrofotometria na região do ultravioleta

Os espectros de absorção na região do ultravioleta (UV) foram determinados em um espectrofotômetro Bausch & Lomb Spectronic 2000. As medidas foram efetuadas em soluções aquosas, utilizando celas de quartzo de 1 cm.

- Espectroscopia de ressonância magnética protônica

Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica (RMN¹H) foram obtidos nos espectrômetros Varian, Modelo T-60 (60 MHz) e Bruker AW-80 (80 MHz). O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado, tendo como referência interna o tetrametilsilano (TMS).

- Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica da lignina hidrolítica foi efetuada em um analisador Dupont 1090, entre 25 e 800°C, com velocidade de aquecimento de 10 K min⁻¹ e sob fluxo de argônio de 25 mL min⁻¹.

- Determinação de pH

As determinações de pH foram feitas usando-se um pHmetro B 271 da Micronal com resolução de 0,01 unidades de pH e um eletrodo de vidro combinado AG 9.100 da Metrohm. O eletrodo foi calibrado com tampões de pH 4,008 e 6,865 do National Bureau of Standards.

- Análise elementar

As análises de carbono e hidrogênio foram feitas em um equipamento Perkin-Elmer modelo PE 2400, utilizando-se 1,000±0,002 mg de amostra.

2. Materiais

- Reagentes

formiato de sódio p.a. - Vetec

hidróxido de sódio p.a. - Merck

clorofórmio comercial

clorofórmio p.a. - Merck

etanol comercial

etanol p.a. - Merck

sulfato de sódio anidro p.a. - Cinética Química

dioxano p.a. - Vetec

ácido clorídrico 37,5% p.a. - Merck

ácido sulfúrico 98% p.a. - Merck

acetilacetato de cobalto(III) para síntese - Merck

acetato de cobalto(II) tetraidratado p.a. - Carlo Erba

brometo de sódio p.a. - Carlo Erba

ácido acético fornecido pela Hoechst e destilado no laboratório

oxigênio comercial - White Martins

argônio comercial - White Martins
ar comprimido comercial - White Martins

- Ligninas hidrolíticas

A lignina hidrolítica de eucalipto foi fornecida já lavada, livre de cavacos, seca e triturada (partículas com diâmetros não maiores que 3 mm). Esta lignina foi obtida por hidrólise ácida da madeira de eucalipto com ácido sulfúrico a 170°C com cozimento de 3 horas em um reator semi-industrial da Fundação de Tecnologia Industrial, em Lorena-SP. O material foi analisado como contendo 71,9% de lignina, 1,3% de cinzas, 11,0% de umidade e 15,8% de holocelulose (obtido por diferença). Outra lignina de hidrólise ácida de eucalipto com ácido sulfúrico foi obtida a 190°C com cozimento de 4 horas em um reator industrial da extinta Coalbra (Coque e Alcool da Madeira S.A., situada em Uberlândia-MG), contendo 78,9% de lignina, 3,3% de cinzas, 12,6% de umidade e 5,2% de holocelulose (obtido por diferença). As ligninas foram utilizadas como recebidas (partículas menores que 3 mm) ou pulverizadas em almofariz (partículas menores que 0,074 mm).

3. Procedimentos

3.1. Determinação do teor de lignina na lignina hidrolítica

- Lignina insolúvel em ácido sulfúrico 72% (Lignina Klason) [49]

Uma amostra de 0,3000 g de lignina, moída e seca a 105±3°C por 24 horas, foi colocada em um tubo de ensaio de 20 mL. Adicionou-se 3 mL de ácido sulfúrico 72% e o tubo foi colocado em um banho de água a 30±1°C e agitado manualmente por 1 hora. Após esse tempo, a mistura reacional foi transferida para uma ampola de vidro de 170 mL, juntamente com 84 mL de água destilada. A ampola foi fechada e colocada numa estufa onde permaneceu por 1 hora a 120°C. Após esse tempo, a ampola foi resfriada em água e aberta. O conteúdo foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado de porosidade média, previamente tarado. A fração de lignina insolúvel

foi lavada com 100 mL de água a 60°C e seca em estufa a 105±3°C até peso constante. O filtrado foi coletado para a determinação da lignina solúvel.

- Lignina solúvel em ácido sulfúrico 72%

Uma alíquota de 2,0 mL do filtrado coletado na etapa anterior foi diluída para 25,0 mL com água destilada em um balão volumétrico. O espectro de absorção na região do ultravioleta desta solução foi registrado entre 200 e 300 nm. Como referência foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 0,024 M.

A concentração de lignina em g L⁻¹ na solução foi calculada utilizando-se a equação 2 [50].

$$C_{lig} = \frac{4,53, A_{215} - A_{280}}{300} \quad (2)$$

onde:

C_{lig} = concentração da lignina em g L⁻¹ na solução diluída
 A_{215} = valor da absorbância a 215 nm
 A_{280} = valor da absorbância a 280 nm

A equação 2 foi obtida da resolução simultânea das equações 3 e 4.

$$A_{280} = 0,68 C_d + 18 C_{lig} \quad (3)$$

$$A_{215} = 0,15 C_d + 70 C_{lig} \quad (4)$$

onde:

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

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

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

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

3.2. Hidrogenólise

- Preparo da mistura reacional

50 ou 100 g de lignina foram misturados com 200 ou 400 mL de água destilada em um béquer. Utilizando solução de NaOH a 30% o pH foi ajustado em 9. Adicionou-se 4,5 ou 9,0 g de formiato de sódio e mediu-se o pH final. A mistura foi deixada em repouso por 24 horas e, em alguns experimentos, foi levada posteriormente à irradiação ultra-sônica ou com microondas.

- Irradiação ultra-sônica

O béquer contendo a mistura reacional foi introduzido em um banho ultra-sônico de 25 kHz com $0,8 \text{ W cm}^{-2}$, já termostatizado a 50°C . O fundo do banho termostatizado foi revestido com uma folha de polietileno para evitar o contato do béquer com a superfície metálica. Após equilíbrio térmico, a irradiação foi iniciada e mantida por um período de 30 min.

- Irradiação com microondas

O béquer contendo a mistura reacional foi colocado num forno de microondas de prato giratório e irradiado a uma intensidade de 490 W por 15 min. Após o processo a quantidade de água evaporada pelo aquecimento foi completada.

- Reação de hidrogenólise

A mistura reacional foi homogeneizada e transferida para a autoclave que foi fechada, pressurizada com argônio a 60 bar, colocada no sistema de agitação e aquecida a 280°C onde permaneceu por 15 min. Após este tempo, o aquecimento foi desligado e a agitação foi mantida até o sistema atingir 100°C . A autoclave foi então retirada do sistema de aquecimento e deixada esfriar até a temperatura ambiente. A figura 9 mostra a variação da temperatura em função do tempo de aquecimento.

- Tratamento dos produtos

Após a leitura da pressão final a frio, os gases foram ventilados sem análise para o ambiente e a autoclave foi aberta. O conteúdo, constituído de líquidos e sólidos, foi retirado e transferido para um béquer. Raspou-se as paredes da autoclave com

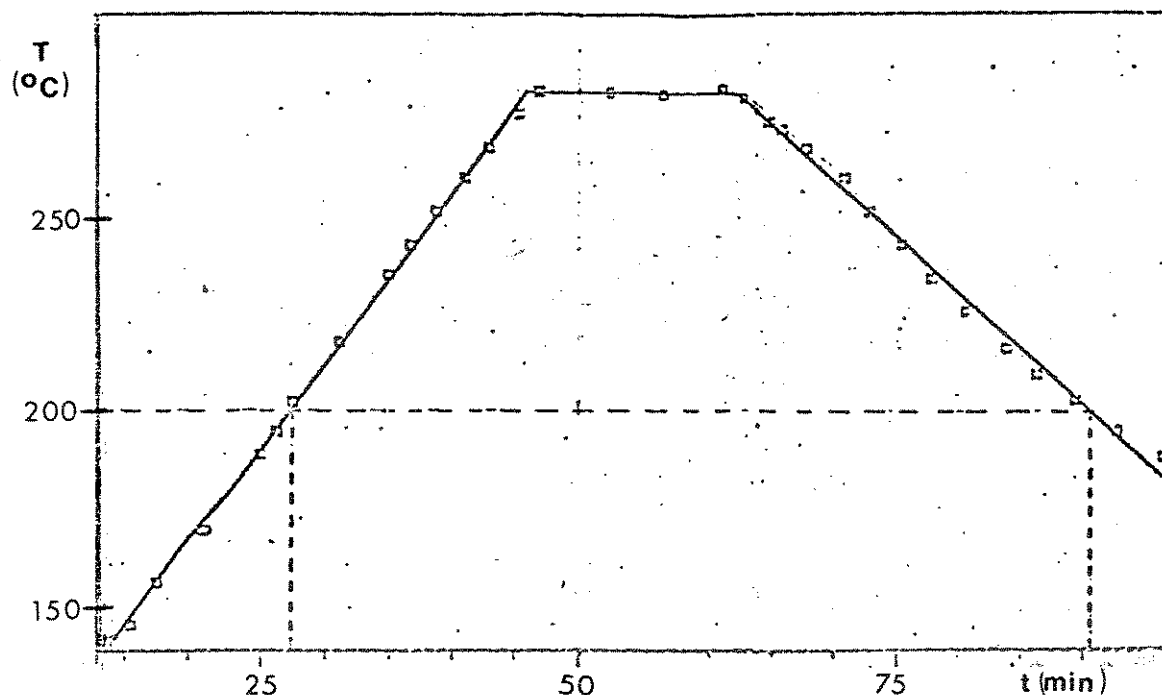


Figura 9. Gráfico da temperatura x tempo de aquecimento (reação de hidrogenólise)

uma espátula para remoção completa do material aderido às mesmas e mediu-se o pH da mistura obtida. O material foi filtrado a vácuo num funil de Büchner, obtendo-se um resíduo sólido bem escuro que foi acondicionado em um cartucho de papel de filtro e extraído num extrator Soxhlet com 600 mL de uma mistura clorofórmio/etanol 3/1 (v/v). O tempo de extração foi determinado pela coloração do extrato e variou de 20 a 40 horas. Após a extração, o cartucho foi removido, deixando escorrer o extrato impregnado. O resíduo extraído foi transferido para uma placa de Petri que foi deixada em estufa a 110°C por cerca de 24 horas para eliminação total da umidade e pesado para se determinar a conversão do processo.

O filtrado foi transferido para um funil de separação e extraído uma vez com 200 mL da mistura de solventes. Após separação das fases, coletou-se a fase inferior orgânica de coloração alaranjada.

Os extratos provenientes do Soxhlet e do funil de separação foram juntados, secos com sulfato de sódio anidro e gradualmente transferidos para um balão de fundo redondo de 250 mL. O solvente

foi evaporado em um evaporador rotativo sob vácuo de ca. 1 mmHg com banho de água a ca. 40°C. Foi obtido um óleo escuro e viscoso que foi deixado sob vácuo de ca. 0,1 mmHg à temperatura ambiente por 2 horas para completa eliminação do solvente. O óleo foi então pesado para cálculo de rendimento e caracterizado por espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética protônica e análise elementar.

- A conversão do processo (C) e o rendimento em óleos (R) foram calculados conforme as equações 5 e 6. O erro relativo em cada experimento é de cerca de 3%.

$$C = \text{Conversão} = \frac{m_{\text{lignina(waf)}} - m_{\text{resíduo(waf)}}}{m_{\text{lignina(waf)}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$R = \text{Rendimento em óleos} = \frac{m_{\text{óleos}}}{m_{\text{lignina(waf)}}} \times 100\% \quad (6)$$

waf = base seca e sem cinzas

3.3. Hidrólise alcalina

- Reação

Em um béquer de 1 L foram misturados sob constante agitação, 5 a 50 g de lignina, 100 a 200 mL de uma mistura dioxano-água (entre 0 e 52% de dioxano em volume) e 1,3 a 6,0 g de NaOH. Após um período de 24 horas, a mistura foi quantitativamente transferida para a autoclave, que foi pressurizada com argônio entre 1 e 92 bar. O sistema foi levado a 240°C e mantido nesta temperatura por 15 min. Imediatamente após ser desligado o aquecimento, a autoclave foi retirada do sistema e imersa num banho de água até resfriar à temperatura ambiente.

- Tratamento dos produtos

A retirada do material, a filtração, a extração do resíduo sólido em Soxhlet e a evaporação do solvente de extração foram feitas como descrito para a reação de hidrogenólise. O filtrado

obtido foi acidificado a pH 1 com HCl 37,5% e o resíduo sólido formado foi dissolvido em 200 mL da mistura de solventes cloroformio/etanol 3/1 (v/v). O solvente foi evaporado, obtendo-se um óleo escuro e viscoso que recebeu o mesmo tratamento descrito para a reação de hidrogenólise.

Alguns óleos obtidos foram destilados utilizando-se o sistema descrito na figura 3. Os voláteis obtidos foram analisados por CG-EM.

3.4. Oxidação

- Utilizando água como solvente

Em um bêquer de 1000 mL colocou-se 50 g de lignina e adicionou-se 200 mL de água destilada, 100 mmol de NaOH e 1,40 mmol de $\text{Co}(\text{acac})_3$. Após repouso por 24 horas, a mistura foi transferida para a autoclave, que foi fechada e pressurizada com ar comprimido entre 23 e 46 bar. A autoclave foi colocada no sistema de agitação e aquecimento e a temperatura foi levada a 250°C por 15 minutos. A retirada do material foi feita como descrito para a reação de hidrogenólise. A mistura foi acidificada a pH 1 com HCl 37,5% e filtrada em funil de Büchner. A extração do resíduo sólido obtido e a evaporação do solvente do extrato foram feitas como descrito para a reação de hidrogenólise.

- Utilizando ácido acético como solvente

Em um bêquer de 1000 mL foram misturados, sob constante agitação, 20 g de lignina, 0 a 1,68 mmol de $\text{Co}(\text{acac})_3$ ou $\text{Co}(\text{Oac})_2$, 0 a 2,91 mmol de NaBr e 105 a 300 mL de ácido acético glacial. A mistura reacional foi transferida para a autoclave que foi fechada e pressurizada com 13 a 27 bar de oxigênio. Após isto, aqueceu-se a autoclave a 180°C, 210°C ou 240°C, durante 15 min. Ao final da reação, a autoclave foi imediatamente retirada do sistema e imersa num banho de água para resfriar à temperatura ambiente.

O produto foi retirado da autoclave e filtrado a vácuo num funil de Büchner, obtendo-se um resíduo sólido bem escuro, que

foi lavado com ácido acético até remoção total do licor impregnado. Este resíduo foi posteriormente lavado com água destilada e seco em estufa a 110°C por cerca de 24 horas para eliminação completa da umidade. O filtrado foi gradualmente transferido para um balão de 250 mL e o solvente evaporado em um evaporador rotativo sob vácuo de ca. 1 mmHg e com banho de água a cerca de 40°C. Obteve-se um óleo escuro e pouco viscoso que foi deixado sob vácuo de ca. 0,1 mmHg à temperatura ambiente por 2 horas para completa eliminação do solvente. O óleo foi pesado e caracterizado como descrito para a reação de hidrogenólise.

Alguns óleos obtidos foram destilados e os voláteis analisados como descrito na reação de hidrólise alcalina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Caracterização das ligninas

Na tabela 1 são apresentados os teores de umidade, de cinzas, de lignina solúvel e insolúvel em ácido sulfúrico 72% e de holocelulose, bem como a análise elementar para as ligninas hidrolíticas da Coalbra e da FTI.

Tabela 1. Caracterização das ligninas hidrolíticas da Coalbra e da FTI utilizadas nos experimentos.

	Coalbra	FTI
umidade (%)	12,6	11,0
cinzas (%) ^a	3,8	1,4
lignina Klason (%) ^a	89,1	79,8
lignina solúvel em H ₂ SO ₄ 72% (%) ^a	1,1	1,0
holocelulose (%) ^{a,b}	6,0	17,8
análise elementar (%) ^c		
C	60,6	62,0
H	4,9	5,6
O ^b	34,5	32,4

a livre de umidade

b obtido por diferença

c base waf: livre de umidade e cinzas

A lignina da FTI apresenta alto teor residual de holocelulose que mostra que foi submetida a condições menos drásticas durante o cozimento da madeira. No processo da FTI a madeira é cozida a 170°C ao contrário de 190°C utilizado no processo da Coalbra.

O espectro IV da lignina da FTI é apresentado na figura 10. As bandas largas são devidas aos acoplamentos vibracionais no polímero tri-dimensional. A atribuição das bandas principais é apresentada na tabela 3.

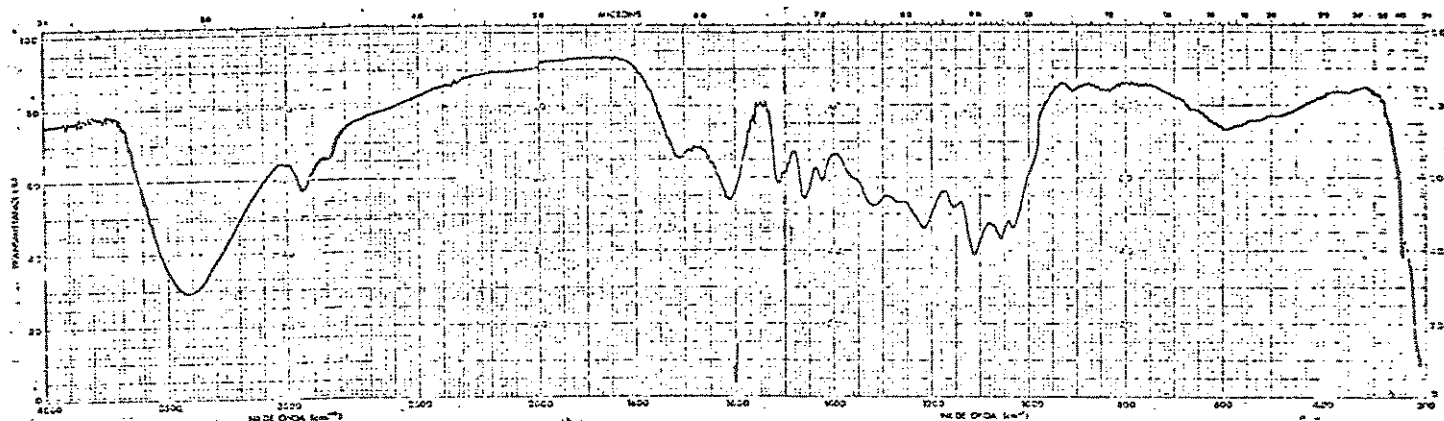


Figura 10. Espectro IV da lignina hidrolítica de eucalipto da FTI.

O termograma da lignina hidrolítica está apresentado na figura 11.

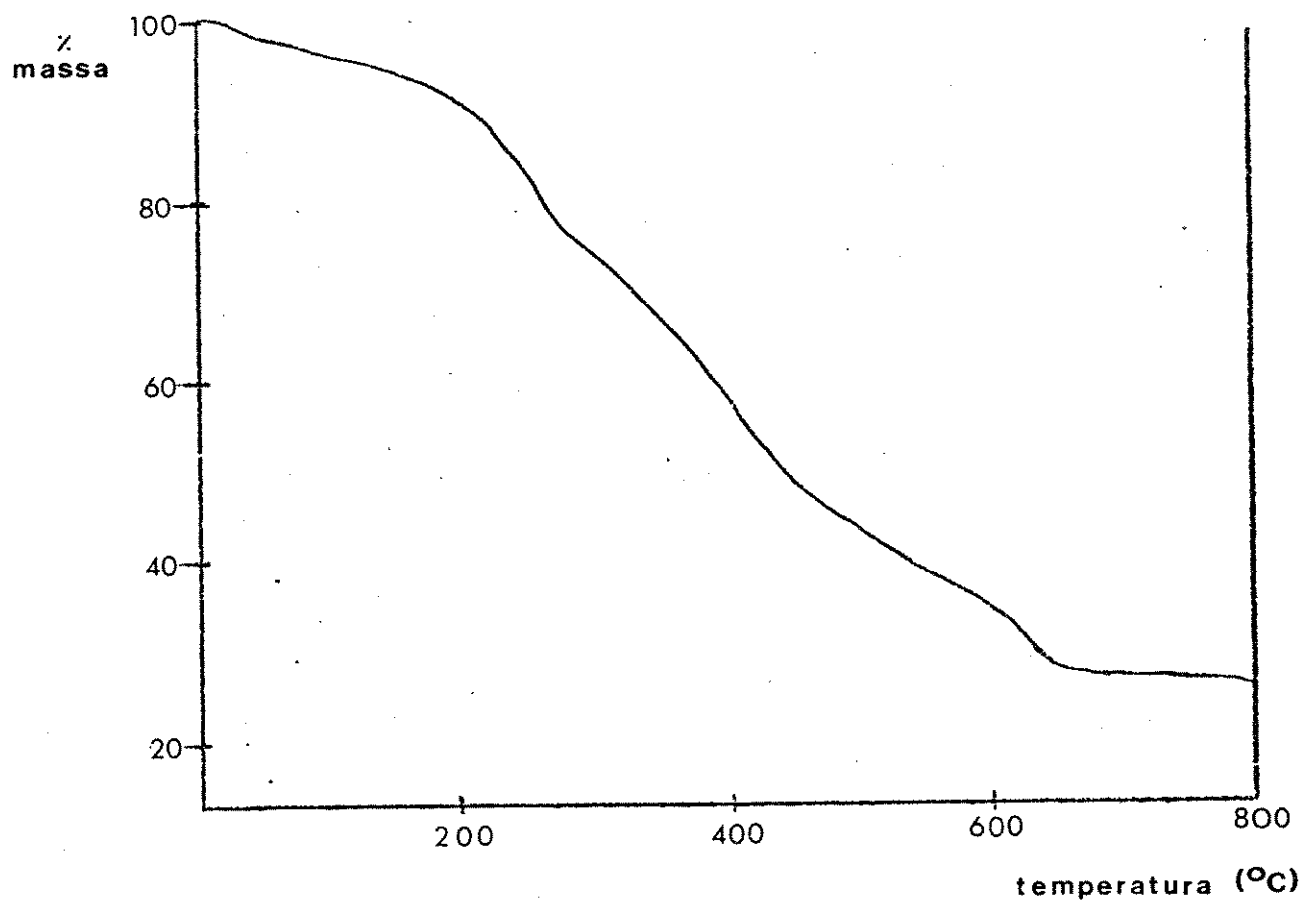


Figura 11. Termograma da lignina hidrolítica de eucalipto da FTI.

A faixa de temperatura até 200°C corresponde à perda de produtos de baixo peso molecular incorporados à lignina (principalmente água). Entre 200 e 350°C observa-se a perda de monóxido e dióxido de carbono originados de grupos carbonílicos e carboxílicos. Nesta faixa ocorre também desidratação química [34]. Fengel e Wegener [12] citam que acima de 240°C a condensação da lignina aumenta, acompanhada de outras mudanças e que acima de 270°C são rompidas ligações C-O de alquil(aril)éter e iniciadas clivagens não homolíticas C-C. As clivagens homolíticas de ligações C-C (com formação de radicais) ocorrem entre 350°C e 500°C. Acima de 500°C ocorre a coqueificação da lignina.

2. Hidrogenólise

Antes de cada experimento a mistura reacional é deixada em repouso durante 24 horas para garantir a percolação da solução reacional pela lignina (inchamento). Nos experimentos as variáveis envolvidas são consideradas independentes entre si. É uma aproximação para viabilizar a comparação entre os resultados.

Utilizamos inicialmente um sistema reacional já conhecido para estudar a conversão da lignina. Estudamos a influência do pré-tratamento na conversão de ligninas com o sistema reacional formiato de sódio/água/gás inerte [33]. Os demais parâmetros reacionais, relação lignina/água, pressão, temperatura, tempo e pH de reação, foram estabelecidos conforme estudos de outros autores [33, 34, 46].

O formiato utilizado na hidrogenólise rompe ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio em posição α aos anéis aromáticos produzindo compostos de peso molecular mais baixo [34].

Segundo Schuchardt [51], a faixa ótima de temperatura para realizar estas conversões é de 200 a 300°C. Abaixo de 200°C a formação dos produtos é muito lenta e acima de 300°C ocorre a decomposição do formiato a CO_2 e H_2 . O tempo de permanência do sistema na faixa de 200 a 300°C é de cerca de 1 hora, como pode ser visto pelo gráfico da figura 9.

Todas as conversões são feitas em meio alcalino para solubilizar os produtos formados, constituídos principalmente de fenóis e ácidos carboxílicos. Em condições não alcalinas estes produtos de degradação tendem a ficar aderidos à parte intacta da lignina, formando uma borra de difícil remoção e tratamento.

Os resultados obtidos para as ligninas da Coalbra e da FTI estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Efeito do pré-tratamento utilizado nas reações de hidrogenólise (relação lignina/água 1:4 (m/v); 60 bar de pressão inicial de argônio; 15 min a 280°C)

nº	lignina fonte	massa*(g)	pré-tratamento	formiato (g)	Conv. (%)	Rend. (%)
1	Coalbra	84,16	nenhum	9,03	41,3	27,6
2	Coalbra	84,13	microondas	9,03	41,6	31,4
3	Coalbra	84,16	ultra-som	9,02	35,2	22,0
4	FTI	43,86	nenhum	4,53	47,9	22,7
5	FTI	43,88	microondas	4,54	50,5	25,2
6	FTI	87,72	microondas	9,01	50,2	28,0
7	FTI	87,75	ultra-som	9,08	46,9	27,1

* base waf : livre de cinzas e umidade

Os resultados são insatisfatórios. Outros autores haviam conseguido resultados semelhantes, igualmente menos eficientes (conversão de 55,2% e rendimento de 33,1% a 280°C [46] e conversão de 49,3% e rendimento de 34,0% a 270°C [52]). O sistema formiato de sódio/água/gás inerte se mostrou muito bom para o bagaço de cana [33], mas é inadequado para uma boa conversão da lignina hidrolítica.

Comparando os rendimentos em óleos obtidos na tabela 2 podemos constatar que o pré-tratamento com microondas proporciona uma produção maior de óleo pesado (reações 1 e 2). A vantagem adicional com o uso de microondas é o aquecimento do sistema durante a irradiação. A temperatura se eleva com facilidade e atinge o ponto de ebulição da água. A água que se encontra absorvida na lignina se expande rapidamente, causando rompimento da sua estrutura polimérica. Formam-se assim fragmentos menores da lignina que são mais facilmente convertidos em óleos.

Comparando as reações 1 e 3 podemos constatar que a irradiação ultra-sônica desfavorece a degradação da lignina. Devido ao fato desta forma de irradiação ter sido utilizada com sucesso na promoção da hidrólise da celulose por descristalização de sua estrutura [9], acreditava-se que pudesse ser utilizada para favorecer o rompimento de ligações C-C em posição α aos anéis aromáticos da estrutura da lignina. Porém, os fragmentos formados inicialmente se recombinaam para estruturas mais estáveis de peso molecular maior que não são mais extraíveis, o que diminui o rendimento em óleos.

Nas reações com a lignina da FTI as conversões são melhores (reações 4 e 5). O uso de microondas melhora tanto a conversão como o rendimento em óleos. Por outro lado, o uso de ultra-som (reação 7) diminui ligeiramente a conversão mas praticamente não altera o rendimento em óleos. O fato da lignina da FTI sofrer um efeito do ultra-som menor que a lignina da Coalbra indica uma menor reticulação da lignina da FTI. A alta reticulação da lignina da Coalbra já havia sido evidenciada em trabalhos anteriores [53].

2.1. Espectros no infravermelho (IV) dos óleos obtidos

Os óleos obtidos nas reações de hidrogenólise apresentam espectro no IV semelhantes. O espectro IV do óleo obtido na reação 4 é mostrado na figura 12. As principais bandas e as atribuições são dadas na tabela 3.

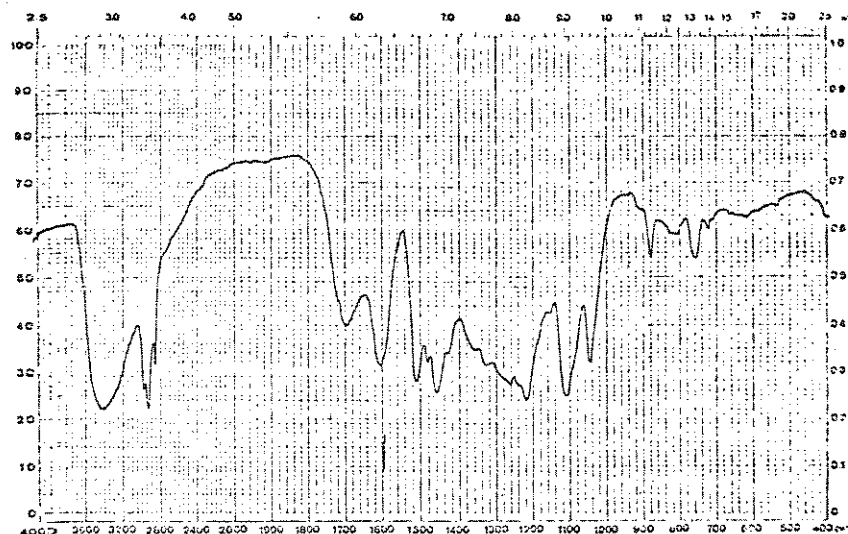


Figura 12. Espectro IV do óleo obtido na reação 4 de hidrogenólise

Tabela 3. Atribuição das principais bandas de absorção de ligninas e seus derivados na região do infravermelho [16, 54]

Região (cm^{-1})	Atribuição
3400-3450	Estiramento O-H
2920-3020	Estiramento C-H em grupos metila, metilênicos e aromáticos
2850	Estiramento C-H de grupos aromáticas
1710	Estiramento C=O de cetonas não conjugadas e grupos carboxílicos
1670	Estiramento C=O de cetonas conjugadas
1610	Vibrações de anéis aromáticos, fortemente influenciadas por grupos carbonílicos
1530-1605	Estiramento de carboxilatos
1500	Vibrações do esqueleto aromático
1460	Deformação assimétrica de grupos CH_3
1420	Vibrações do esqueleto aromático em ligninas.
1400	Deformação simétrica de grupos CH_3
1360	Estiramento C-O-R em ésteres ou éteres
1325	Respiração do anel siringílico com estiram. C-O
1280	Respiração do anel guaiacílico com estiram. C-O
1145	Deformação C-H (aromático-guaiacil) no plano
1110	Estiramento C-OH em álcoois, C-OR em éteres alifáticos e deformação C-H (aromático) no plano
1070	Deformação C-O em álcoois secundários
1030	Deformação C-H (aromático-guaiacil) no plano e deformação C-O em álcoois primários
810-820	Deformação C-H (aromático)
710-770	Deformação C-H (aromático) fora do plano

2.2. Espectroscopia de ressonância magnética protônica (RMN¹H)

Os espectros foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado, com cerca de 0,2% de tetrametilsilano. A interpretação completa destes espectros (figura 13) é difícil, pois trata-se de misturas bastante complexas, com sinais arredondados, dificultando a determinação exata do deslocamento químico, bem como a integração dos sinais.

O grupamento de sinais na região de 0,5 a 1,5 ppm (a) é atribuído a prótons de grupos metilas ligados a carbonos saturados. Na região de 1,5 a 3,0 ppm observa-se os sinais dos prótons metilênicos e -CH saturados nos mais variados tipos de estrutura, bem como os prótons dos grupos acetila e metila ligado ao anel aromático (b). Em 3,5 ppm aproximadamente aparecem os sinais dos prótons das metoxilas (c). Os prótons olefínicos que normalmente aparecem por volta de 5,0 ppm são pouco evidentes (d), enquanto os prótons de grupos aromáticos são observados na região de 6,0 a 7,4 ppm (e).

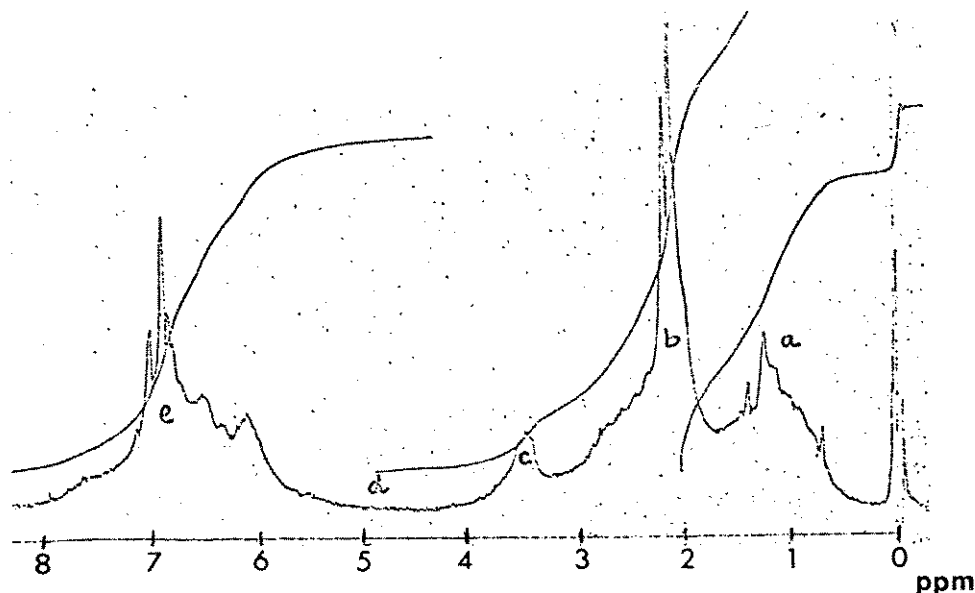


Figura 13. Espectro RMN¹H 60 MHz do óleo obtido na reação 4.

2.3. Balanço de massa

O balanço de massa para a reação 4 é mostrado na tabela 4. Vemos que boa parte dos produtos de conversão fica solúvel em água, não sendo extraída. Formam-se muitos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. A formação de ácidos pode ser inferida pelo abaixamento do pH do sistema durante a reação (de pH 9 para pH 7). A diferença de massa entre saída e entrada (acima de 10 g) é devido à água formada por desidratação [34] e, em menor extensão a gases, principalmente monóxido e dióxido de carbono, que não foram analisados.

Tabela 4. Balanço de massa para a hidrogenólise da lignina FTI (reação 4).

Entrada (g)		Saída (g)	
lignina seca	= 43,86	óleo	= 9,95
NaOH total*	= 8,52	resíduo principal	= 22,88
formiato de sódio	= 4,53	resíduo a pH 1,0	= 1,62
HCl	= 4,40	resíduo de evaporação**	= 16,41
total	= 61,31	total	= 50,83

* incluindo o que foi usado para neutralizar a fase aquosa.

** obtido após neutralização da fase aquosa e evaporação da água.

3. Hidrólise alcalina

Estudamos condições menos drásticas para a despolimerização da lignina. Passamos a trabalhar exclusivamente com a lignina hidrolítica da FTI, utilizando hidrólise alcalina com hidróxido de sódio e uma mistura dioxano/água como solvente. O dioxano é utilizado por ser um solvente apropriado para ligninas e seus produtos de degradação [55].

Fizemos inicialmente a variação da pressão, da relação lignina/solvente, da quantidade de base e do pH de extração. Os resultados são mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Efeito da pressão, da relação lignina/solvente, da quantidade de base e do pH de extração nas reações de hidrólise alcalina (200 mL do solvente água/dioxano 1:1 (v/v), 15 min a 250°C).

nº	massa de lignina* (g)	NaOH (g)	Pressão inicial (bar)	Conv. (%)	Rend. (%)	pH extração
8	4,39	3,02	1**	70,4	61,3	1,0
9	43,89	3,06	1**	48,9	23,5	1,0
10	42,92	3,09	1**	43,5	20,2	7,0
11	43,87	3,05	60	47,6	36,8	0,8
12	43,87	6,07	57	40,6	35,2	0,9

* base waf: livre de cinzas e umidade

** o sistema foi apenas purgado com argônio

A reação 8 foi feita exatamente como indicado na literatura [36] utilizando-se apenas 5 g de lignina bruta (relação lignina/solvente 1:40) e uma relação dioxano/água de 1:1. Foram obtidos os maiores valores de conversão (70,4%) e rendimento em óleo (61,3%). Isto mostra claramente que a lignina é dissolvida por um processo de hidrólise. A alta diluição evita a recombinação dos fragmentos formados durante a dissolução. Se a relação lignina/solvente for aumentada para 1:4 (reação 9), que é mais apropriada para conversões em grande escala, a conversão cai para 48,9% e o rendimento em óleo para 23,5%.

Nas reações 9 e 10, realizadas sob condições iguais, estudamos também a influência do pH de extração sobre o rendimento em óleos. Constatamos que a pH 1 (reação 9) ocorre uma protonação dos ácidos que assim são transferidos para a fase orgânica e podem ser extraídos. Assim há um ligeiro aumento no rendimento em óleos (de 20 para 23%).

3.1. Efeito da pressão

A reação 11, com relação lignina/solvente 1:4 e sob pressão, apresentou uma conversão igual à reação 9 mas um rendimento melhor em óleos (36,8%), mostrando que pressões maiores favorecem a formação do óleo a partir dos fragmentos.

A reação 12 foi feita sob as mesmas condições da reação 11, variando-se apenas a quantidade de base, o que forneceu rendimentos em óleos semelhantes, apesar da conversão diminuir. No entanto, a análise dos voláteis obtidos destes óleos mostrou que têm composições diferentes, como discutido no item 3.3.

O efeito da pressão nas reações de hidrólise foi melhor estudado fazendo-se a variação da pressão inicial de argônio de 40 a 92 bar. Os resultados estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Efeito da pressão nas reações de hidrólise alcalina (17,55 g de lignina, 1,3 g de NaOH, relação lignina/solvente 1:5, relação dioxano/água 42/58 (v:v), 15 min a 250°C).

n ^o	Pressão inicial (bar)	Pressão de reação (bar)	Conv. (%)	a pH saída (%)	Rend. a pH 1 (%)	total (%)
13	41	108	42,7	11,5	4,3	15,8
14	49	120	41,6	12,3	3,6	15,9
15	58	140	38,4	7,4	5,1	12,5
16	65	162	34,3	8,0	8,3	16,3
17	78	183	34,8	9,8	6,1	15,9
18	92	208	34,7	8,9	6,3	15,2

As reações da tabela 6 são menos eficientes que os da tabela 5 porque a quantidade de solvente utilizada foi muito pequena (100 mL). Tendo em vista que boa parte do solvente está na fase gasosa durante a reação, a relação lignina/solvente é maior, o que dificulta o processo da dissolução por hidrólise.

Vemos que o rendimento em óleos totais permanece constante (cerca de 16%). A conversão no entanto diminui cerca de 20% da reação 13 para a reação 18. É muito difícil explicar o fato de que a conversão diminua com o aumento da pressão (acima de 40 bar inicial). Uma possível explicação é que a difusão dos fragmentos formados para fora das partículas de lignina seja dificultada com o aumento da pressão.

3.2. Efeito da composição do solvente

Em outra série de experimentos foi variada a relação dioxano/água. As condições experimentais e os resultados obtidos estão na tabela 7.

Tabela 7. Efeito da variação da relação dioxano/água nas reações de hidrólise alcalina (17,55 g de lignina, 1,3 g de NaOH, relação lignina/solvente aprox. 1:7 (m/v), 70 bar de pressão inicial de argônio, 15 min a 250°C).

n ^o	volume de dioxano (mL)	volume de água (mL)	relação dioxano/água	Conversão (%)	Rendimento pH saída (%)	pH 1 (%)
19	0	137,8	0/100	34,4	14,1	2,3
20	27,2	121,5	18/82	36,0	15,5	2,2
21	41,4	96,6	30/70	35,7	10,3	4,4
22	58,1	79,0	42/58	43,5	20,5	5,4
23	73,5	67,1	52/48	41,7	19,2	4,3

Pelos resultados vemos que a conversão e o rendimento total em óleos aumentam até uma relação dioxano/água 42/58 e diminuem levemente com a utilização da relação 52/48, mostrando que o melhor valor se encontra entre estas duas relações. Este resultado está de acordo com a relação utilizada por Goldstein et al. [36] na hidrólise alcalina da lignina HCl.

3.3. Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

O óleo obtido na reação 11 foi destilado a 170°C/0,1 mmHg. A temperatura de destilação foi escolhida para garantir que não haja contaminação da coluna capilar do cromatógrafo com compostos de alto peso molecular. Até esta temperatura a maior parte dos fenóis mononucleares são destilados. Foram obtidos 32% de voláteis que foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Optamos por não fazer uma destilação fracionada pois o objetivo é identificar os compostos e não separá-los.

O cromatograma do destilado é mostrado na figura 14.

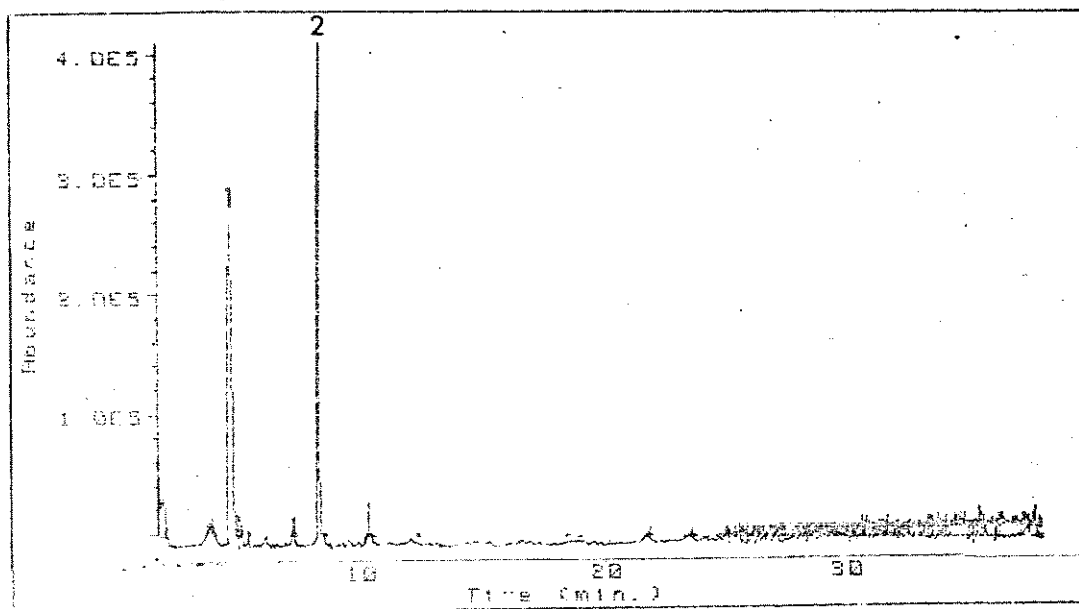
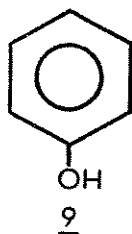


Figura 14. Cromatograma do destilado da reação 11.

Foram obtidos os espectros de massa dos 2 picos principais do cromatograma (figura 15). Pela comparação com os espectros da literatura e a análise das fragmentações (figura 16), concluímos que o destilado é constituído por cerca de 50% de guaiacol 4 (5,9% de rendimento em relação à lignina original) e cerca de 29% de 2,6-dimetoxifenol 5 (3,4% de rendimento em relação à lignina original). A formação de 2,6-dimetoxifenol em alta porcentagem confirma que a lignina de eucalipto possui natureza siringflica.



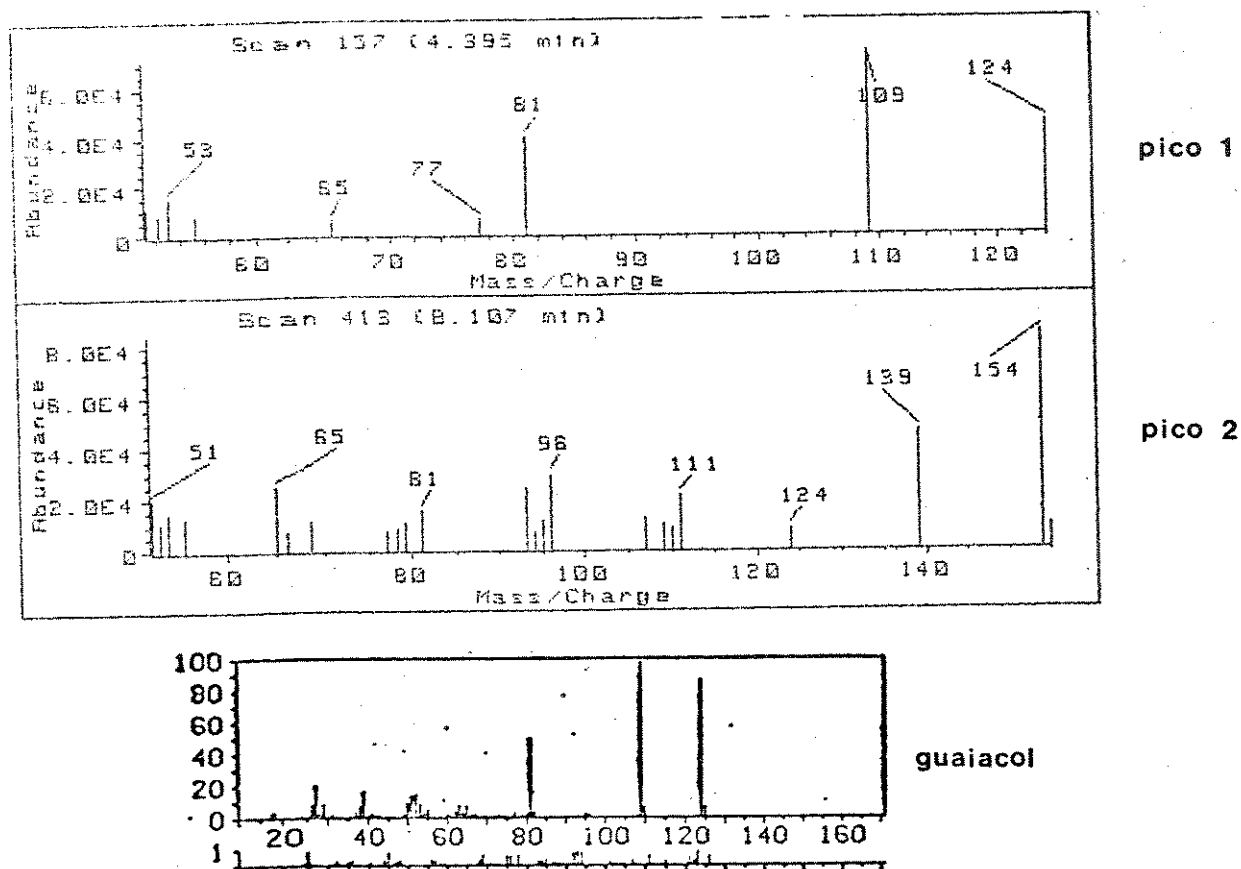


Figura 15. Espectro de massas dos picos 1 e 2 do cromatograma da figura 14 e o espectro de massas do guaiacol 4 [56]

Similarmente o óleo obtido na reação 12 foi destilado a 155°C/0,1 mmHg fornecendo 39% de voláteis. O cromatograma obtido por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas é mostrado na figura 17. Este cromatograma é muito mais complexo que o da reação anterior. Ao invés de 2 picos principais, apresenta 15 picos cujas porcentagens encontram-se na tabela 8, juntamente com os tempos de retenção e os principais fragmentos do espectro de massas. Os espectros de massas dos picos principais estão mostrados na figura 18. Por comparação com a literatura e estudo das fragmentações (figura 16), identificamos os picos 2 e 5. O destilado contém cerca de 12% de fenol 2 (1,6% de rendimento em relação à lignina original) e cerca de 35% de guaiacol 4 (4,8% de rendimento em relação à lignina original).

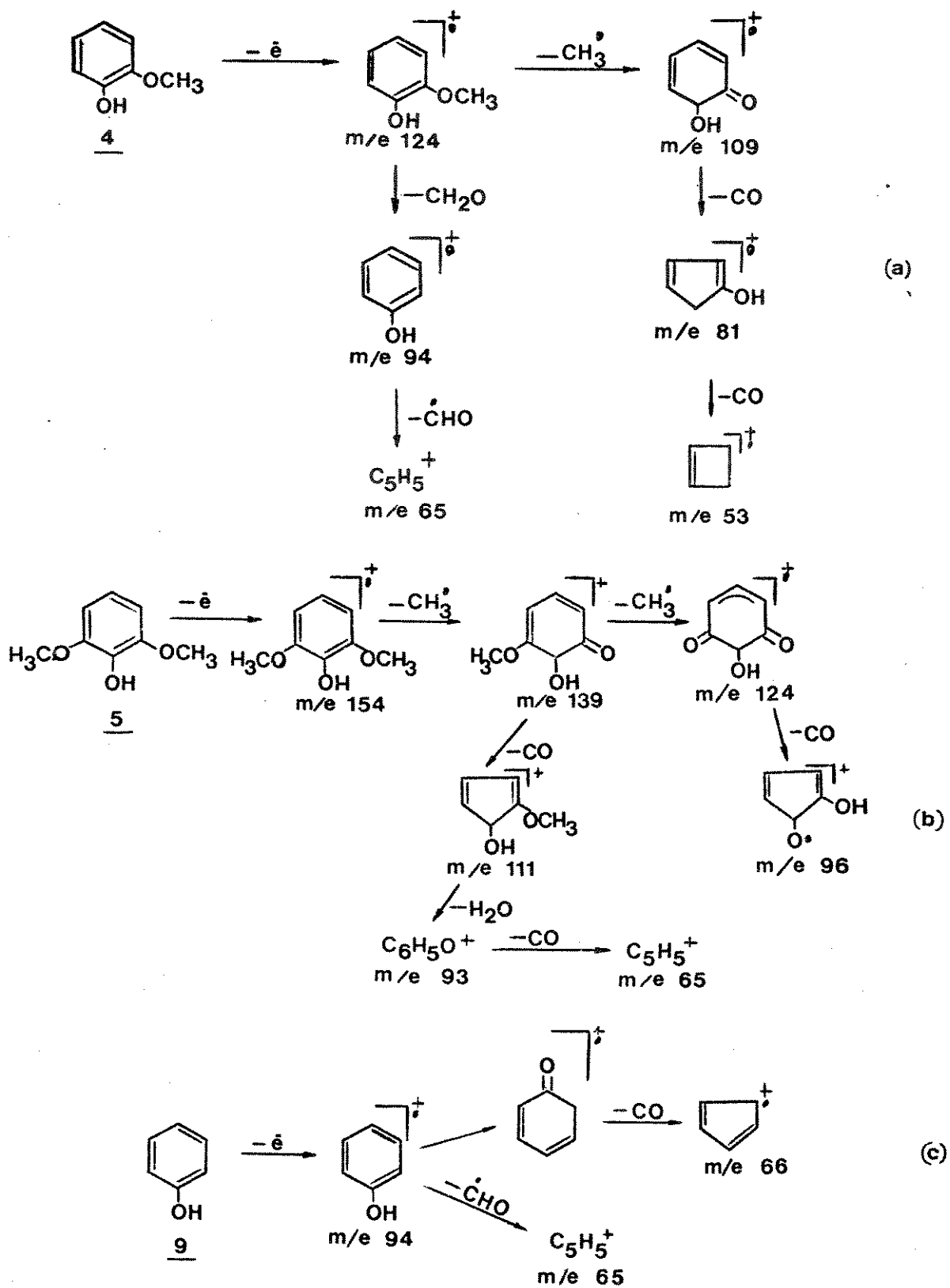


Figura 16. Esquema de fragmentação do guaiacol 4 (a), do 2,6-dimetoxifenol 5 (b) e do fenol 9 (c)

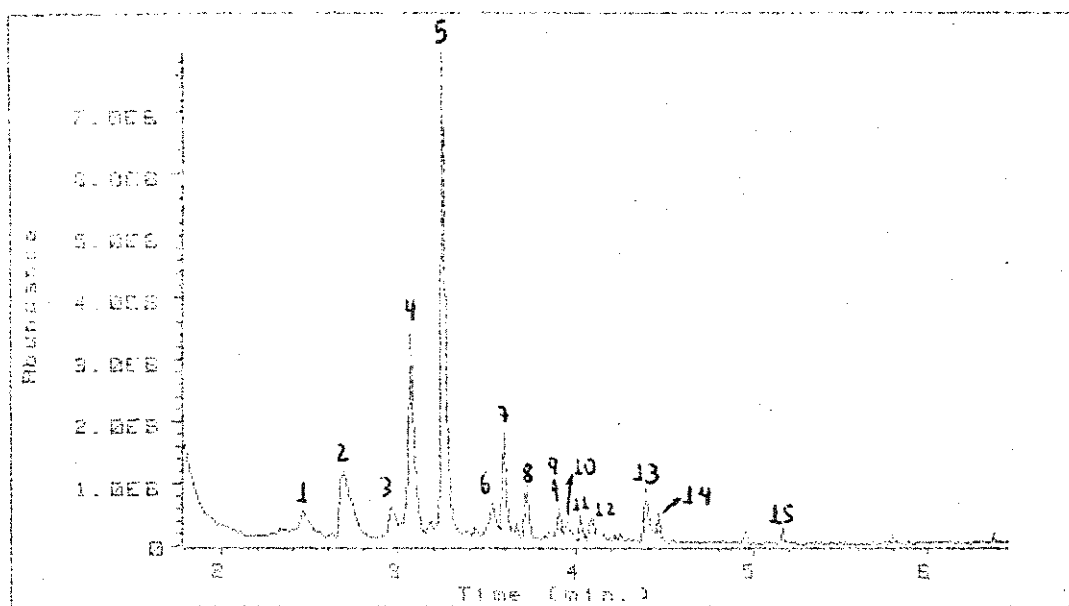
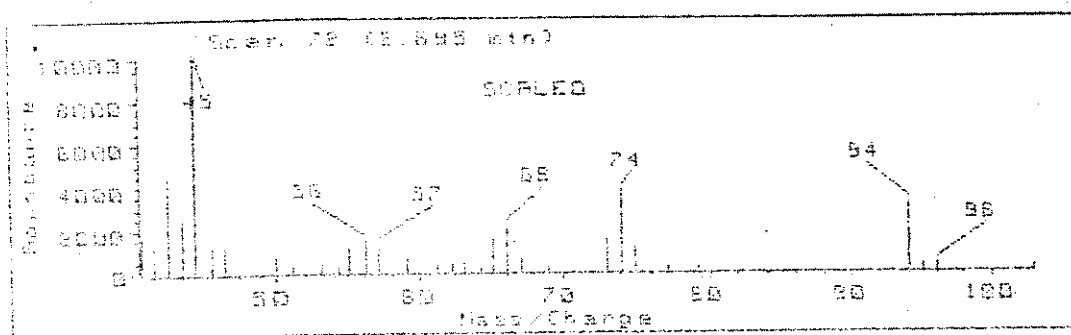


Figura 17. Cromatograma do destilado obtido na reação 12.

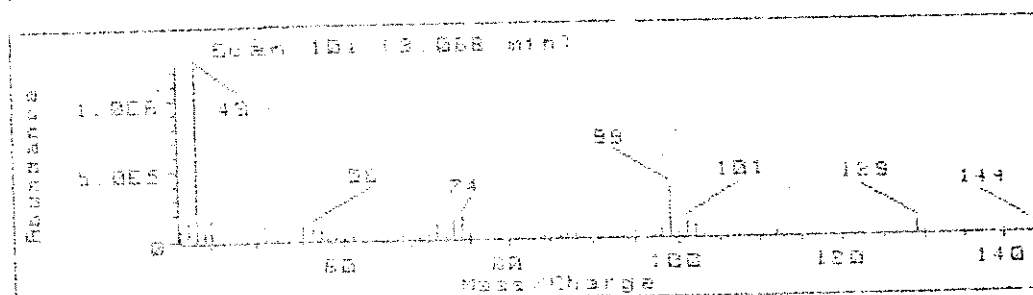
Tabela 8. Porcentagem em área e principais fragmentos do espectro de massas dos picos do cromatograma da figura 12.

pico	t _R (min)	área aprox. (%)	principais fragmentos
1	2,458	4,7	94(M ⁺ 31%), 74(38%), 66(21%), 56(14%), 45(100%) - fenol <u>9</u>
2	2,694	11,4	n.d.
3	2,962	4,2	n.d.
4	3,070	18,4	144(M ⁺ 2%), 129(7%), 101(8%), 99(28%), 74(13%), 55(11%) 43(100%) - (CH ₃ CO)(C ₅ H ₇ O ₂)
5	3,249	34,4	124(M ⁺ 71%), 109(100%), 81(86%), 77(5%) 61(14%), 53(32%) - guaiacol <u>4</u>
6	3,527	3,8	n.d.
7	3,602	7,1	129(46%), 101(100%), 73(21%), 55(32%)
8	3,727	3,8	n.d.
9	3,904	1,8	n.d.
10	3,956	1,5	n.d.
11	4,022	1,2	n.d.
12	4,091	1,9	n.d.
13	4,390	3,8	n.d.
14	4,465	1,4	n.d.
15	5,169	0,7	n.d.

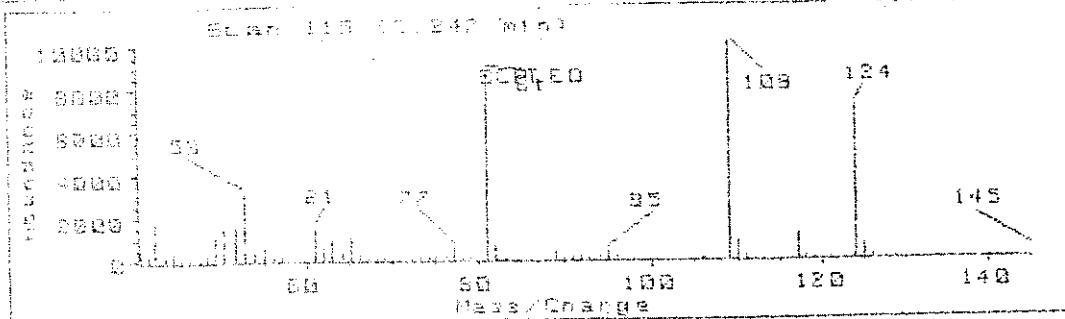
n.d. não determinado



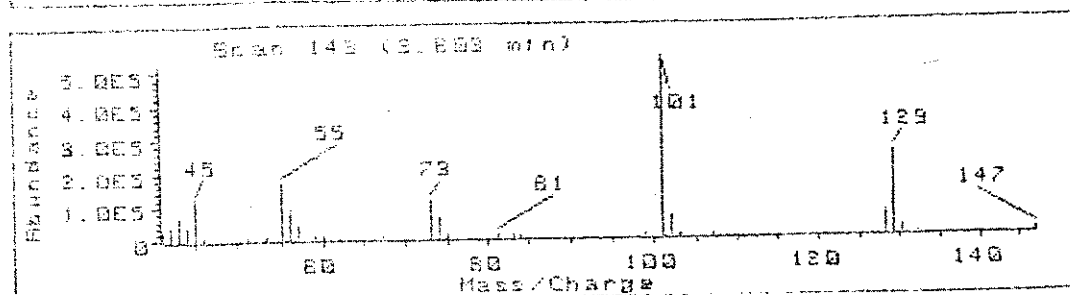
pico 2



pico 4



pico 5



pico 7

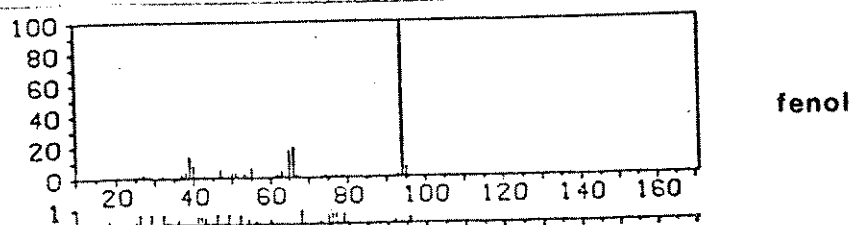


Figura 18. Espectros de massas dos picos 2, 4, 5 e 7 do cromatograma da figura 17 e o espectro de massas do fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ [57].

O espectro de massas do pico 4 mostra o íon molecular em m/e 144. O fragmento de maior abundância a m/e 43 corresponde ao grupo acetil $(CH_3C=O)^+$. No entanto, não podemos atribuir nenhuma estrutura, mas uma possível fórmula molecular seria $(CH_3CO)(C_5H_9O_2)$. O pico 7 apresenta um íon em 129 com 46% de abundância, que não pode ser o íon molecular, pois os compostos não contêm nitrogênio.

Nota-se que o aumento da concentração de base (reações 11 e 12) pouco influencia o rendimento em óleos, mas causa reações secundárias, tornando os voláteis mais complexos. Com uma concentração de base maior, a desmetoxilação dos produtos é favorecida, obtendo-se fenol e guaiacol, não sendo mais detectado 2,6-dimetoxifenol. Não encontramos uma explicação para o fato de ocorrer desmetoxilação nestas condições.

3.4. Espectros no infravermelho (IV) dos óleos

Os óleos obtidos também apresentam espectros no IV semelhantes. O espectro IV do óleo obtido na reação 8 é mostrado na figura 19. Comparando com os espectros dos óleos de hidrogenólise vemos que são muito semelhantes, com diferenças apenas na região de substituição aromática, entre 1000 e 600 cm^{-1} . As principais bandas e as atribuições são as mesmas da tabela 3.

3.5. Massa molecular média do óleo obtido

A massa molecular média numérica do óleo obtido na reação 18 foi de 539 ± 16 . A lignina de hidrólise ácida possui uma massa molecular alta e a redução para 540 evidencia a eficiência da degradação. O fato de que somente cerca de 40% destes óleos são voláteis mostra que se tem uma distribuição de massa molecular bastante larga, provavelmente desde 94 (fenol) até acima de 1000.

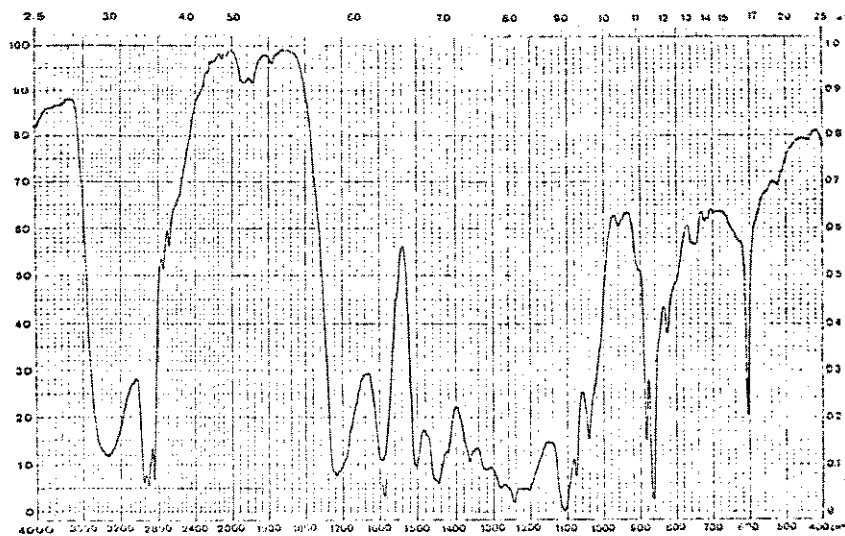


Figura 19. Espectro IV do óleo obtido na reação 8.

3.6. Espectroscopia de ressonância magnética protônica (RMN¹H)

O espectro obtido para a reação 8 é mostrado na figura 20. A obtenção e a interpretação destes espectros já foi discutida no item 2.2. Os grupamentos de sinais nas regiões a, b e c têm as mesmas atribuições já discutidas. Por volta de 6,0 ppm aparecem os prótons olefínicos (d). Os prótons de grupos aromáticos apresentam baixa intensidade na região de 6,8 a 7,4 ppm (e), evidenciando um pequeno conteúdo de estruturas benzênicas ou ainda uma alta substituição dos anéis aromáticos.

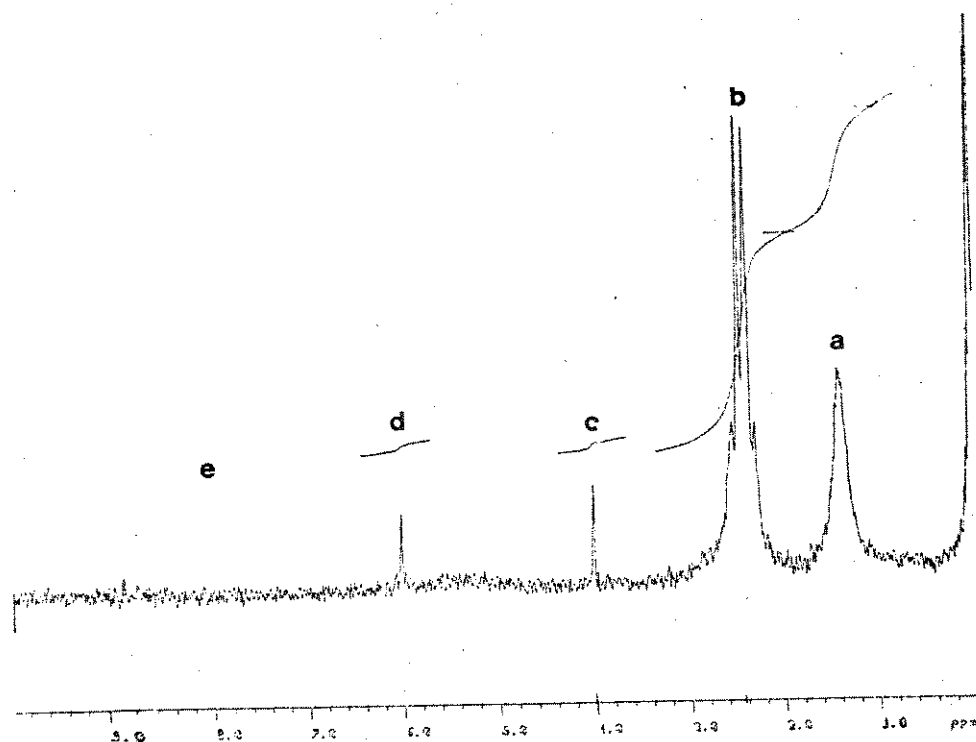
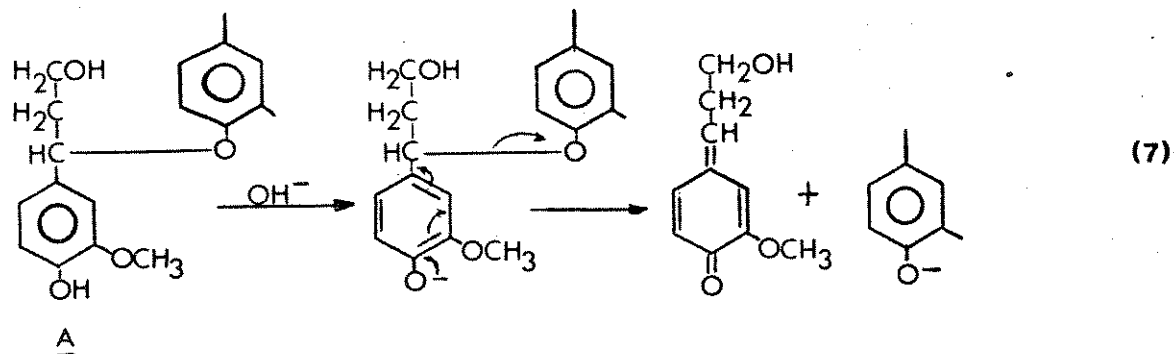


Figura 20. Espectro RMN¹H 80 MHz do óleo obtido na reação 8.

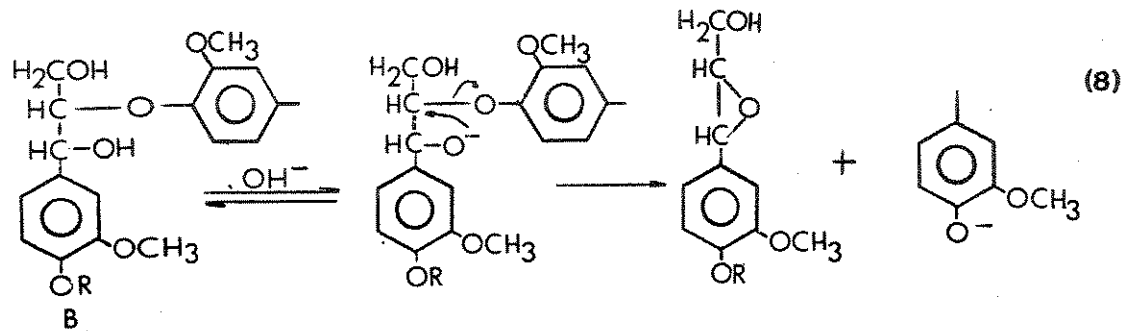
3.7. Mecanismo de hidrólise

A lignina sob a influência de reagentes alcalinos e temperaturas elevadas sofre uma série de reações que conduzem à sua dissolução. As reações de dissolução são principalmente clivagens solvolíticas das ligações tipo éter entre as unidades fenilpropânicas [58].

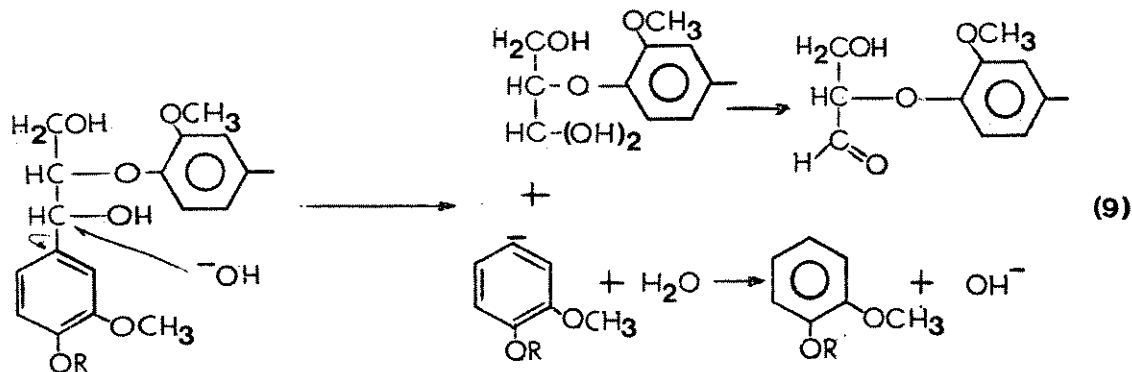
Os dois tipos principais de ligação na lignina estão representados pelas estruturas A e B. A clivagem de ligações C α -éter (estrutura A) ocorre através da formação de um intermediário metinoquinona, eliminando o substituinte em posição α , como mostrado na equação 7. É necessário haver um grupo OH (ou O⁻) em



posição para a cadeia propânica. Para ligações β -O-4 (estrutura B) a clivagem é feita por ataque nucleofílico intramolecular do alcoolato em equilíbrio com o íon hidroxila, para formar um intermediário epóxido, conforme equação 8 [58].



Doutros caminhos que não levam à quebra da ligação C-O são mais difíceis de ocorrer. No entanto obtivemos altas porcentagens de compostos sem substituintes na posição 1 (ou posição 4 em relação ao OH). Propomos que em meio alcalino possa ocorrer um ataque nucleofílico do OH^- ao carbono α , gerando um carbânion aromático e um gliceral substituído, conforme equação 9. O mesmo fa-



to é observado nas reações de hidrogenólise pelo sistema formiato, que fornece guaiacol e 2,6-dimetoxifenol [46]. O mecanismo de clivagem da ligação $\text{C}_4\text{-C}_\alpha$ deve ser o mesmo, passando por um ataque nucleofílico do íon formiato ao C_α . A literatura relata a possibilidade de clivagem $\text{C}_{\text{aril}}\text{-C}_\alpha$, sem a menção a qualquer mecanismo [58].

4. Oxidação

4.1. Oxidação em água

Os resultados das reações de hidrólise são promissores para a obtenção de monofenóis metoxilados. Para se obter compostos mais oxigenados estudamos a oxidação direta da mesma lignina.

Reações de oxidação podem ser conduzidas em diferentes sistemas e escolhemos inicialmente um sistema simples, utilizando ar comprimido e água como solvente. O catalisador foi um sal de cobalto, típico para reações de oxidação e escolhido dentro da disponibilidade de reagentes do laboratório. A tabela 9 mostra as condições experimentais, as conversões e rendimentos em óleos obtidos nas reações utilizando ar comprimido e água.

Tabela 9. Efeito da pressão na oxidação em água. (43,88 g de lignina, 200 mL de água destilada, 0,50 g de $\text{Co}(\text{acac})_3$, pH de reação 9, 15 min a 250°C)

n ^o	massa de NaOH (g)	Pressão inicial (bar)	Pressão de reação (bar)	Conv. (%)	Rend. (%)
24	3,71	20	70	35,0	16,1
25	4,35	37	106	39,3	11,9
26	4,04	40	105	35,9	14,4
27	4,00	46	113	39,8	13,8

Observamos que a pressão pouco influencia a conversão da lignina bem como o rendimento em óleos. Os resultados são pouco interessantes, semelhantes aos obtidos com a hidrólise alcalina em água (reação 19 da tabela 7). Utilizando-se água como solvente não podem ocorrer reações radicalares, o que inibe o processo de oxidação. A água age como inibidor de processos radicalares, efeito que foi verificado em outros sistemas. Na oxidação do *p*-xileno para ácido ftálico, por exemplo, um dos produtos é a água que deve ser retirada do meio pois, caso contrário, a reação pára [59,60]. Portanto a tabela 9 apresenta reações de hidrólise, sem a participação do oxigênio.

4.1.1. Análises de IV e UV

Os espectros de IV dos óleos obtidos também são semelhantes aos óleos obtidos na hidrólise. A figura 21 mostra o espectro IV do óleo obtido na reação 25.

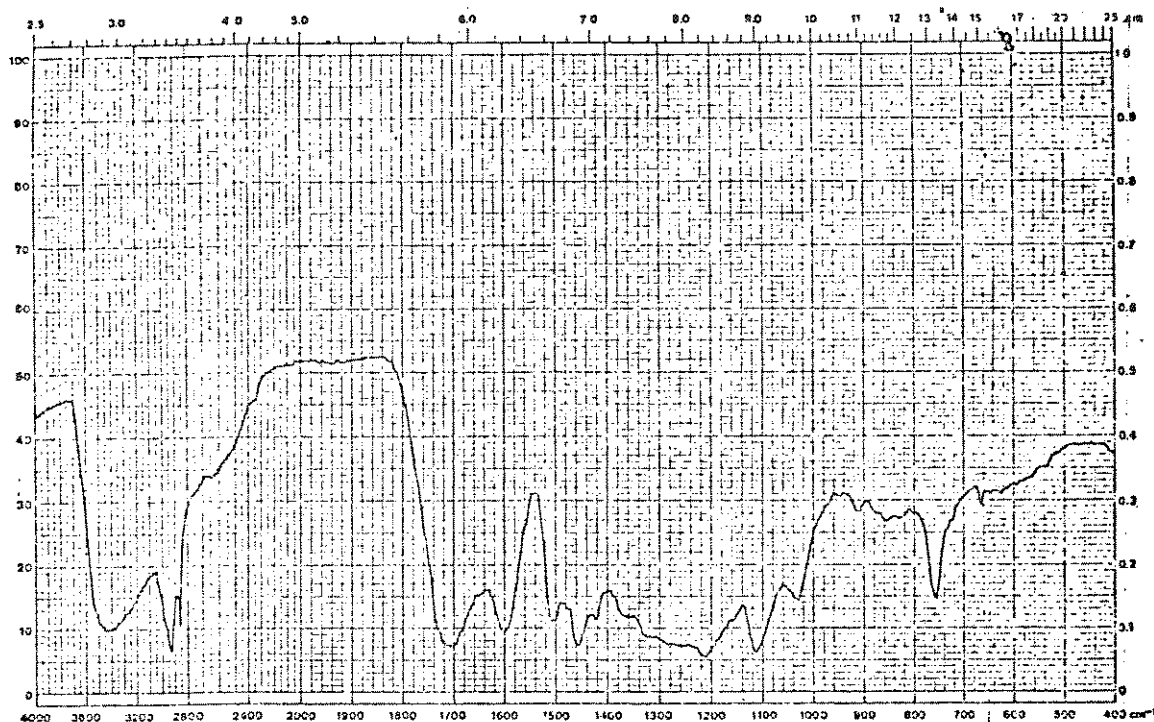


Figura 21. Espectro IV do óleo obtido na reação 25.

A figura 22 mostra o espectro no ultravioleta da fase aquosa obtida na reação 25. Podemos distinguir duas absorções principais, uma a 285 nm (na forma de ombro) e outra a 225 nm. Estas absorções coincidem com as absorções de cetonas, aldeídos e compostos aromáticos substituídos. A região próxima a 280 nm é típica de absorção de compostos aromáticos, devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ [61].

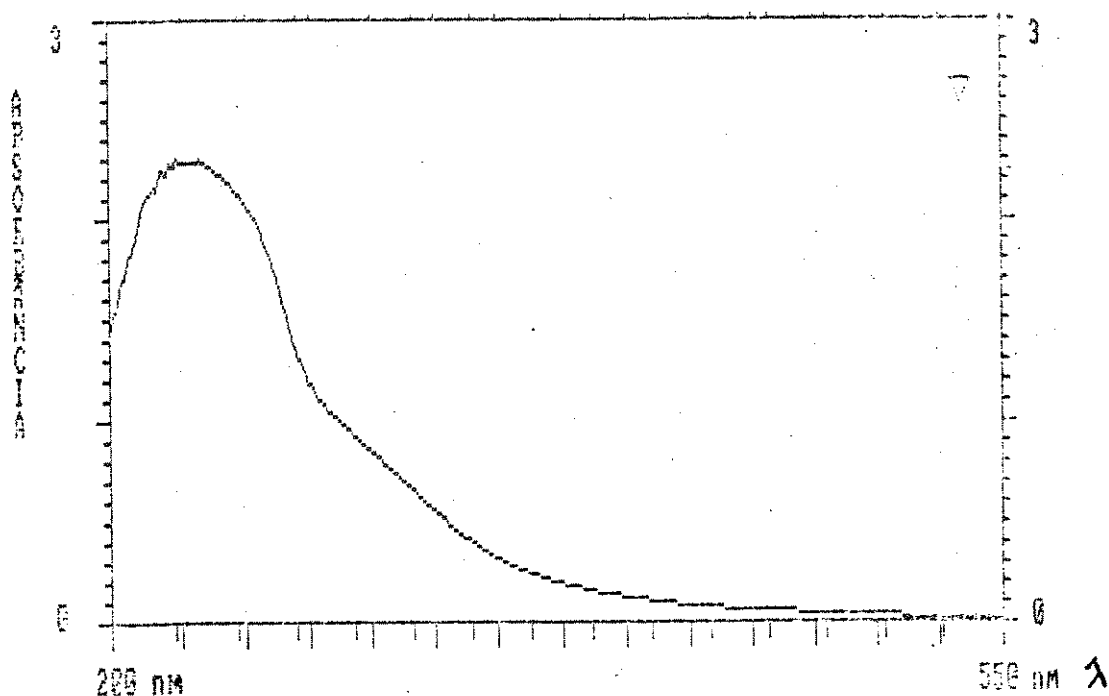


Figura 22. Espectro UV da fase aquosa obtida na reação 25.

4.2. Oxidação em ácido acético, utilizando acetilacetonato de cobalto(III) como catalisador

4.2.1 Variação da pressão

Passamos a utilizar um solvente que não inibisse reações radicalares e que não fosse oxidado durante o processo. O solvente mais indicado é o ácido acético, utilizado em vários outros processos de oxidação de derivados aromáticos [59,60].

Inicialmente fizemos uma reação de controle nas condições da reação 24 da tabela 9, mas utilizando-se ácido acético como solvente. A conversão foi de 60,0% e o rendimento em óleos de 28,7%, mostrando que o ácido acético é melhor solvente que a água. A tabela 10 mostra as condições experimentais e os resultados obtidos nas reações de oxidação em ácido acético glacial. Nesta etapa foi variada a pressão.

Tabela 10. Efeito da pressão na oxidação em ácido acético.
(17,54 g de lignina, 200 mL de ácido acético, 0,20 g
de $\text{Co}(\text{acac})_3$, 15 min a 240°C)

nº	Pressão inicial de O_2 (bar)	Pressão de reação (bar)	Pressão final (bar)	Conv. (%)	Rend. (%)
28	15	38	9	63,8	28,8
29	18	48	11	64,6	28,6
30	27	60	22	79,3	33,5
31	16*	48	19	39,3**	44,8**

* reação de controle com pressão inicial de argônio

** houve incorporação de ácido acético nos produtos.

Podemos constatar que o aumento da pressão de O_2 é favorável para a conversão da lignina, aumentando também o rendimento em óleo (reações 29 e 30). O oxigênio é consumido durante o processo e aumentando sua disponibilidade a reação é favorecida. O aumento da pressão também favorece o processo de rompimento das cadeias poliméricas da lignina. Passa a existir um número maior de sítios para a atuação do catalisador e, portanto, a reação com o oxigênio é mais favorecida.

Por outro lado, as diferenças entre conversão e rendimento são muito grandes (maiores que 30 pontos percentuais) o que evidencia que está ocorrendo sobreoxidação dos produtos formados (oxidação a ácidos carboxílicos e CO_2 , não extraíveis).

A reação 31 realizada sob pressão de argônio produziu um óleo bem diferente dos demais, com conversão mais baixa e rendimento em óleo maior devido à incorporação do ácido acético.

4.2.2. Variação da quantidade de catalisador

A tabela 11 mostra as condições experimentais e os resultados obtidos nas reações de oxidação, onde foi variada a quantidade de catalisador.

Tabela 11. Estudo da variação da massa de catalisador empregada nas reações de oxidação (17,58 g de lignina, 200 mL de ácido acético glacial, 13-15 bar de pressão inicial de oxigênio, 15 min a 240°C)

Reação nº	massa de $\text{Co}(\text{acac})_3$ (g)	Pressão de O_2 inicial/final (bar)	Conversão (%)	Rendimento (%)
32	0,0	13/8	66,2	32,2
33	0,11	13/4	62,3	32,8
28	0,20	15/6	63,8	28,8
34	0,40	15/8	68,9	38,3
35	0,60	14/5	67,7	36,8

A conversão e o rendimento em óleos variam pouco. O consumo de oxigênio é maior quando se usa catalisador, produzindo óleos mais oxigenados. Com grandes quantidades do catalisador o rendimento em óleos aumenta, como pode ser visto pelas reações 34 e 35.

O efeito do catalisador na incorporação de oxigênio pode ser melhor visualizado pelo estudo dos espectros de IV. O aspecto geral dos espectros de IV dos produtos obtidos não varia de um experimento para outro; no entanto, as intensidades de algumas bandas de absorção variam, como pode ser visto pelas figuras 23 e 24. Fizemos um estudo desta variação a fim de obter mais informações sobre a natureza dos produtos.

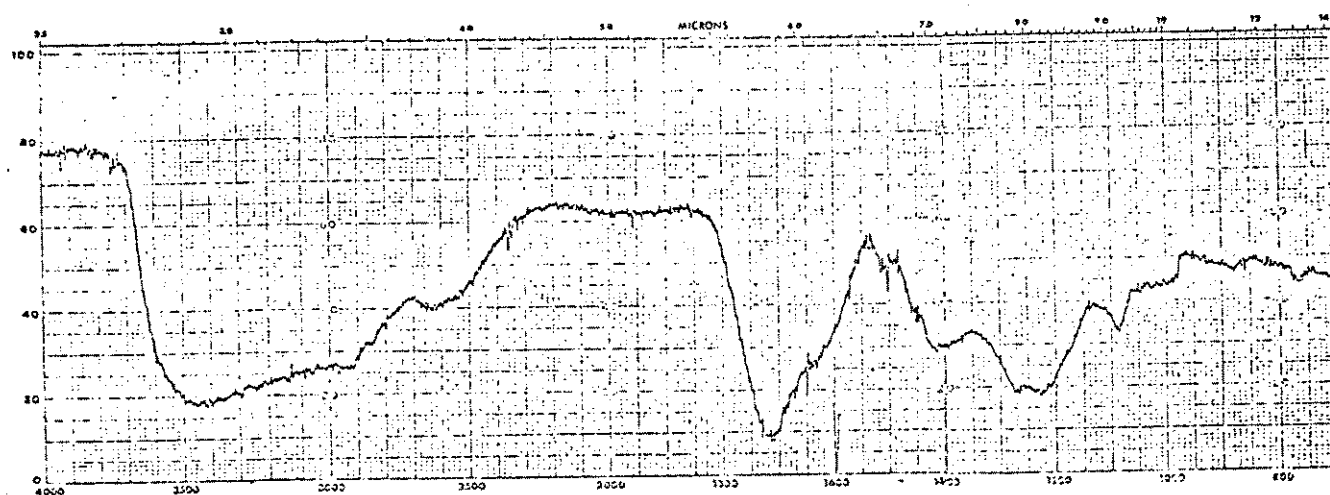


Figura 23. Espectro IV do óleo obtido na reação 28

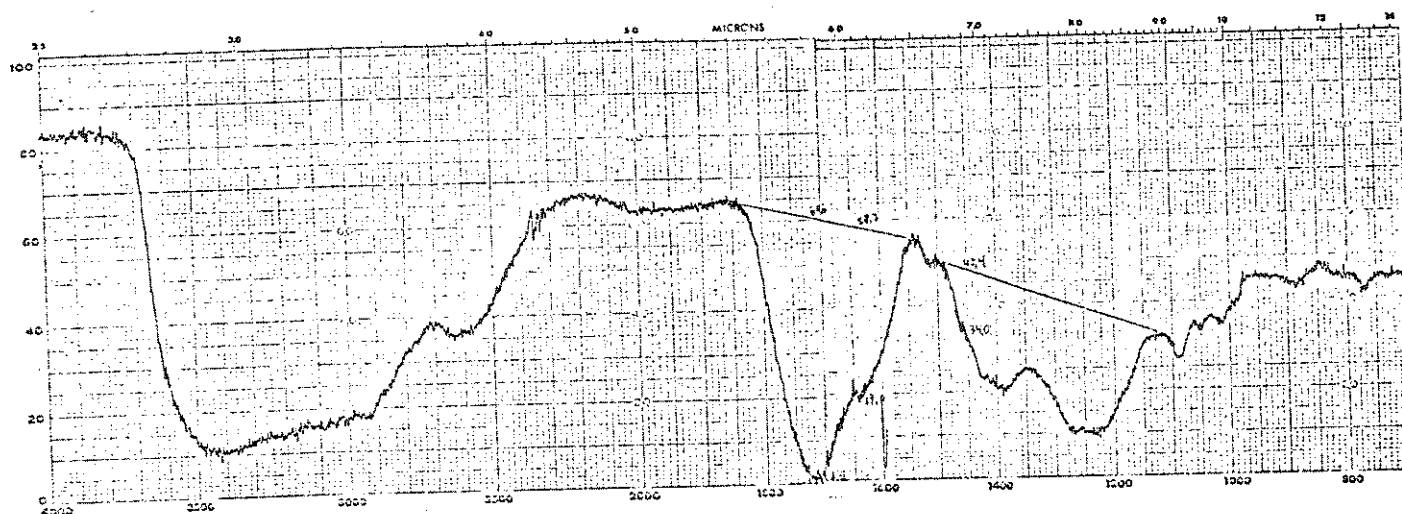


Figura 24. Espectro IV do óleo obtido na reação 35

Pela lei de Beer sabemos que a absorvância é proporcional à concentração. De forma geral, para um espectro de IV, temos que $A_i = \log T_0 - \log T_i$, onde T_0 é a transmitância da linha base, T_i a transmitância da banda de interesse e A_i a absorvância [62]. A banda a 1600 cm^{-1} corresponde à deformação axial de ligações C=C de grupos aromáticos. A intensidade desta banda é dependente do efeito da polaridade dos substituintes no anel aromático e é muito variável para cada amostra. A banda a 1700 cm^{-1} corresponde à deformação axial de ligações C=O de grupos carboxílicos e carbonílicos. No caso de ligninas, a intensidade a 1700 cm^{-1} depende do grau de oxidação sofrida pela molécula. A banda a 1460 cm^{-1} corresponde a deformações assimétricas de grupos metila. É usada como referência porque sua intensidade tem pouca influência dos substituintes ou do grau de oxidação. Este procedimento foi adotado por Faix [63]. Podemos assim obter um valor da Absorvância relativa $A_{rel} = A_i/A_{1460}$.

Os cálculos foram feitos para as bandas na região de 1700 e 1600 cm^{-1} e os resultados obtidos para as reações da tabela 11 estão apresentados na tabela 12, tanto para os óleos como para os resíduos.

Tabela 12. Absorbâncias relativas dos espectros de IV para os óleos e resíduos obtidos nas reações de oxidação com diferentes quantidades de catalisador.

massa de $\text{Co}(\text{acac})_3$ (g)	absorbância relativa	
	1700 cm^{-1}	1600 cm^{-1}
óleos		
32	8,583	2,545
33	6,366	1,896
28	6,532	2,745
34	6,248	2,425
35	11,622	3,175
resíduos		
32	4,940	3,821
33	7,009	5,363
28	4,668	4,085
34	4,764	3,852
35	4,048	3,421

Vemos pelas absorbâncias relativas na região de 1700 cm^{-1} que utilizando-se 0,60 g de catalisador (reação 35), a incorporação de oxigênio é mais efetiva, produzindo óleos mais oxigenados, que possuem maior quantidade de grupos carbonilas e carboxilas. Analogamente, o resíduo é obtido nesta reação com uma incorporação de oxigênio menor. Porém este efeito só é observado com uma quantidade relativamente grande de catalisador. De forma geral, observamos também que as absorbâncias relativas a 1700 cm^{-1} dos resíduos diminuem significativamente em relação aos óleos correspondentes, com exceção da reação 33, evidenciando uma menor incorporação de oxigênio nos resíduos. A banda a 1600 cm^{-1} correspondente a ligações $\text{C}=\text{C}$ dos grupos aromáticos, aumenta de intensidade nos resíduos. Isto está relacionado com a maior aromatização do resíduo, pois há uma remoção dos outros grupos funcionais, aumentando a quantidade relativa de anéis aromáticos.

4.2.3. Variação da quantidade de solvente

As condições experimentais e os resultados obtidos nas reações de oxidação, onde foi variada a quantidade de solvente, se

encontram na tabela 13.

Tabela 13. Estudo da variação da quantidade de solvente.
(17,58 g de lignina, 0,20 g de $\text{Co}(\text{acac})_3$, 15 bar de
pressão inicial de oxigênio, 15 min a 240°C)

Reação n ^o	Volume de ácido acético (mL)	Conversão (%)	Rendimento (%)
36	105	48,6	20,5
28	200	63,8	28,8
37	300	60,0	37,3

No estudo da variação da quantidade de solvente, vemos que um aumento da relação solvente/lignina favorece a dissolução dos produtos formados, aumentando a conversão e o rendimento em óleos. Utilizando-se 300 mL de ácido acético (relação lignina/ácido acético 1:15), o rendimento em óleo chega a 37,3% e a conversão não aumenta mais, resultando em uma diminuição da sobreoxidação.

O estudo da variação das intensidades relativas de absorção nos espectros de IV dos produtos obtidos pode ser visto na tabela 14. Novamente vemos o efeito da maior incorporação de oxigênio quando se utiliza uma quantidade de solvente maior, principalmente quando se passa de 105 para 200 mL (reações 36 e 28, respectivamente). Com pouco solvente a reação não é regular, produzindo um resíduo com baixa absorvância para as duas regiões do espectro estudadas. Nestas condições há um processo de carbonização.

4.2.4. Efeito da temperatura

A tabela 15 mostra os resultados obtidos em função da temperatura a duas pressões diferentes. Nesta tabela são colocados também os resultados da análise elementar dos óleos.

Vemos que nas reações a 210°C a conversão da lignina é mais baixa, pois as clivagens de ligações são menos favorecidas. Entretanto, o rendimento em óleos é bem menor a 240°C pois ocorre sobreoxidação dos produtos formados para produtos não mais ex-

Tabela 14. Absorbâncias relativas dos espectros de IV para os óleos e resíduos obtidos nas reações de oxidação com diferentes volumes de solvente

	volume de ácido acético (mL)	absorbâncias relativas	
		1700 cm^{-1}	1600 cm^{-1}
óleos			
36	105	3,780	1,037
28	200	6,532	2,745
37	300	7,222	1,746
resíduos			
36	105	1,393	1,487
28	200	4,668	4,085
37	300	4,252	3,533

Tabela 15. Estudo da variação da temperatura nas reações de oxidação. (17,58 g de lignina, 0,20 g de $\text{Co}(\text{acac})_3$, 200 mL de ácido acético glacial, 15 min)

Reação n ^o	pressão inicial (bar)	temperatura (°C)	Conv. (%)	Rend. (%)	análise elementar dos óleos		
					C (%)	H (%)	O*
38	26	210	68,6	54,8	44,3	5,1	50,6
30	27	240	79,3	33,5	38,4	5,1	56,6
39	14	210	56,8	46,8	52,2	5,1	42,7
28	15	240	63,8	28,8	41,5	4,6	53,9

* obtido por diferença

trafveis. Constatamos novamente que o aumento da pressão favorece a reação, obtendo-se conversões e rendimentos em óleos mais altos. Isto é devido à maior facilidade de rompimento das cadeias poliméricas causada por altas pressões. O rendimento acima de 50% obtido na reação 38 é um valor mais alto que o normalmente obtido. A pressões maiores deve-se ter muito cuidado, pois pode ocorrer oxidação profunda. Por duas vezes, observamos à pressão de 27 bar uma reação descontrolada ainda na fase de aquecimento que danificou a autoclave. Na reação 38 a diferença entre conversão e rendimento em óleos é somente de 14 pontos percentuais, mostrando

que a sobreoxidação é diminuída. A 240°C (reações 30 e 28) a diferença entre conversão e rendimento em óleos é grande (40 pontos percentuais), evidenciando condições não apropriadas para a obtenção de óleos oxigenados.

Através da análise elementar podemos ver a maior incorporação de oxigênio nos experimentos feitos com pressão de 26-27 bar (reações 38 e 30). A comparação é feita visto que o teor de hidrogênio se mantém aproximadamente inalterado nos quatro experimentos.

4.2.5. Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

O óleo obtido na reação 39 foi destilado a 162°C/0,1 mmHg produzindo 37,6% de voláteis que foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. O cromatograma do destilado é apresentado na figura 25 juntamente com os espectros de massas de seus picos principais. O cromatograma se mostra complexo, com um número elevado de picos, sendo alguns deles largos e não separados. A tabela 16 apresenta as porcentagens em área e os principais fragmentos do espectro de massas dos picos principais.

Tabela 16. Porcentagem em área e principais fragmentos do espectro de massas dos picos do cromatograma da figura 25

pico	t _R (min)	área aprox. (%)	principais fragmentos*
1	6,921	19,7	100(9%), 85(51%), 69(10%), 56(100%), 41(67%)
2	7,295	7,9	86(11%), 74(16%), 69(22%), 56(15%), 43(100%)
3	8,844	24,1	98(18%), 68(11%), 54(100%)
4	9,549	9,6	84(51%), 69(7%), 55(100%)
5	13,942	4,5	131(26%), 98(64%), 81(13%), 68(87%), 53(67%), 39(100%)
6	19,205	3,9	88(5%), 69(13%), 54(18%), 43(100%)
7	20,362	3,9	73(9%), 69(15%), 56(23%), 43(100%)
8	20,662	7,9	73(19%), 54(7%), 43(100%)
9	22,101	2,8	122(47%), 112(43%), 105(63%), 95(40%), 77(51%), 69(62%), 54(72%), 43(100%)
10	24,414	2,8	173(33%), 131(23%), 116(17%), 99(20%), 85(10%), 69(57%), 44(100%)

* os fragmentos de m/e 131 correspondem a contaminantes

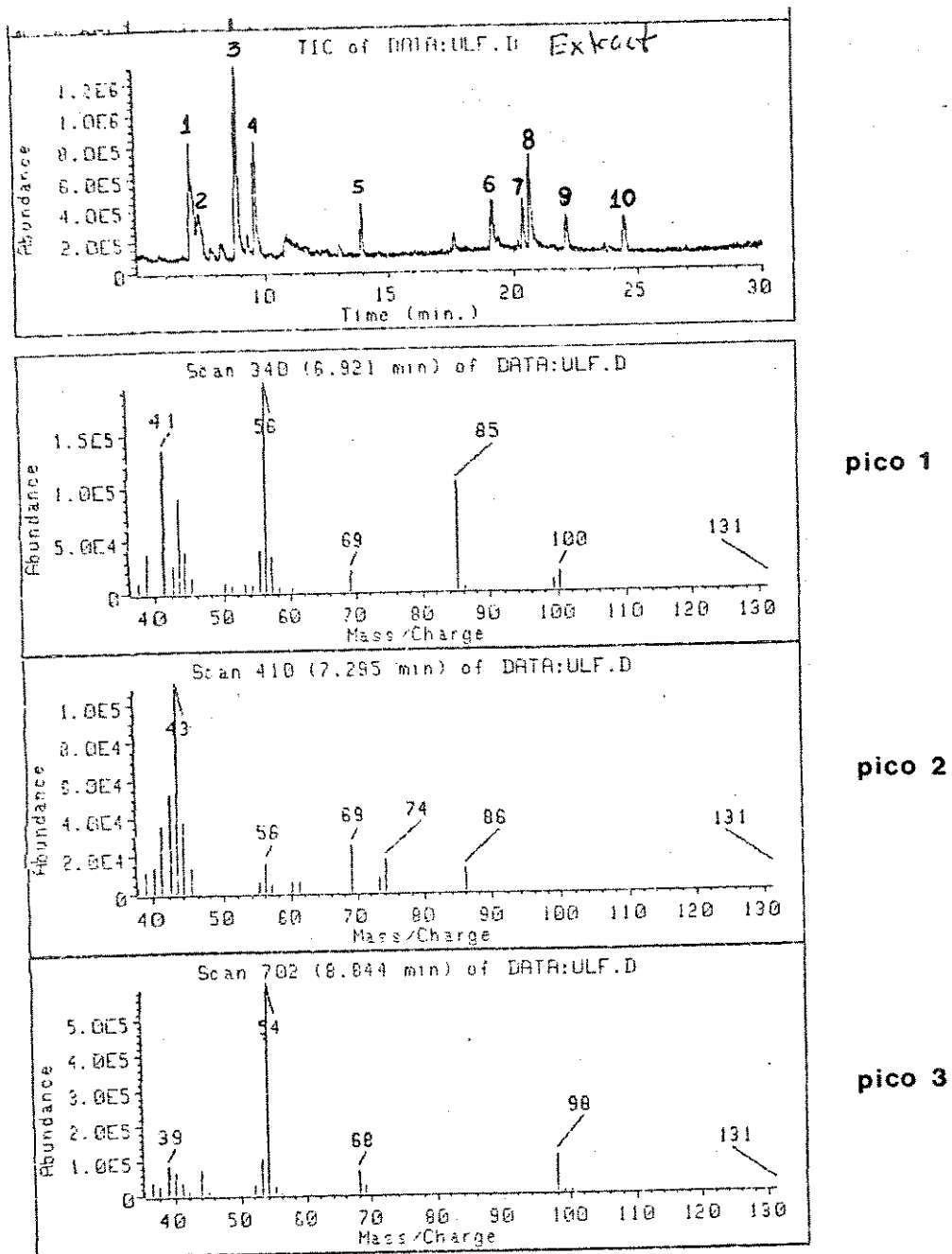
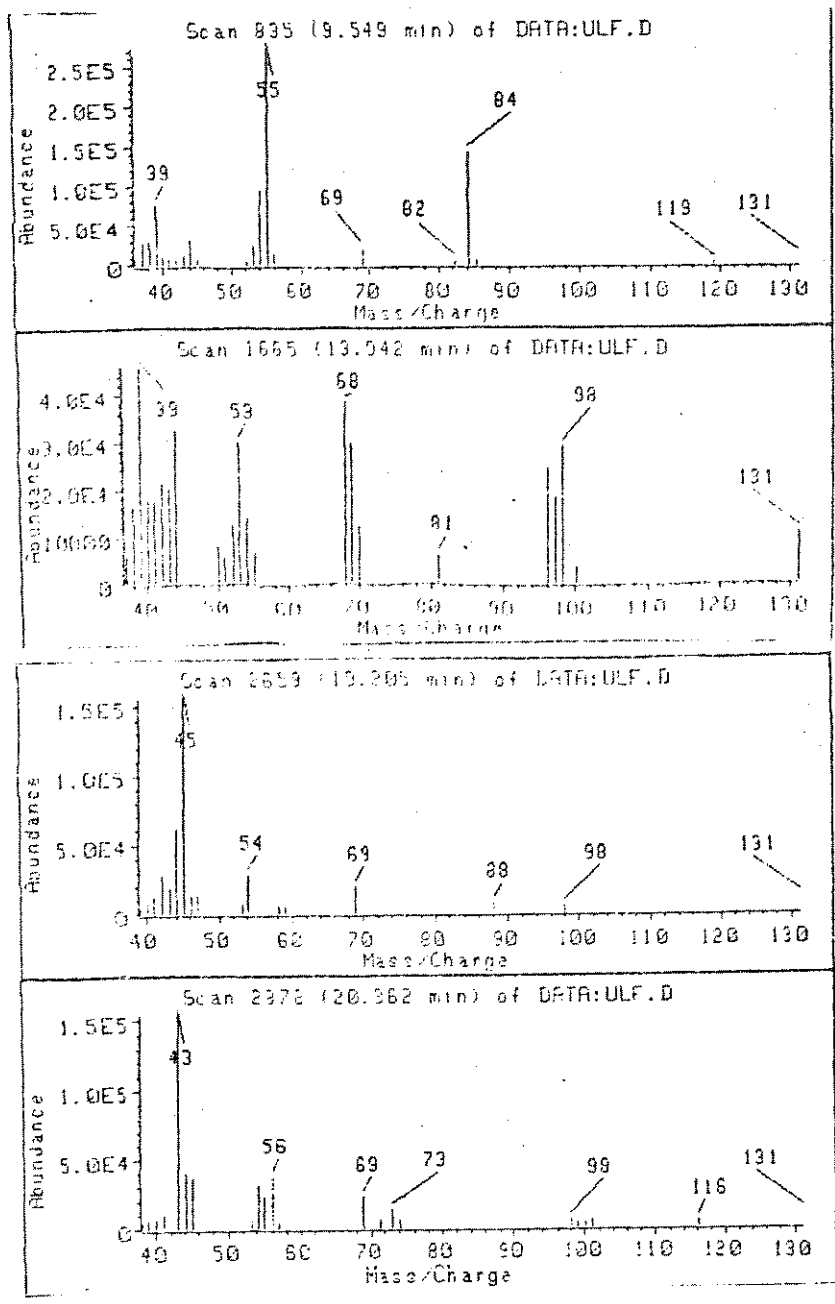


Figura 25. Cromatograma do destilado da reação 39 e espectros de massas dos picos principais



pico 4

pico 5

pico 6

pico 7

Figura 25. Continuação

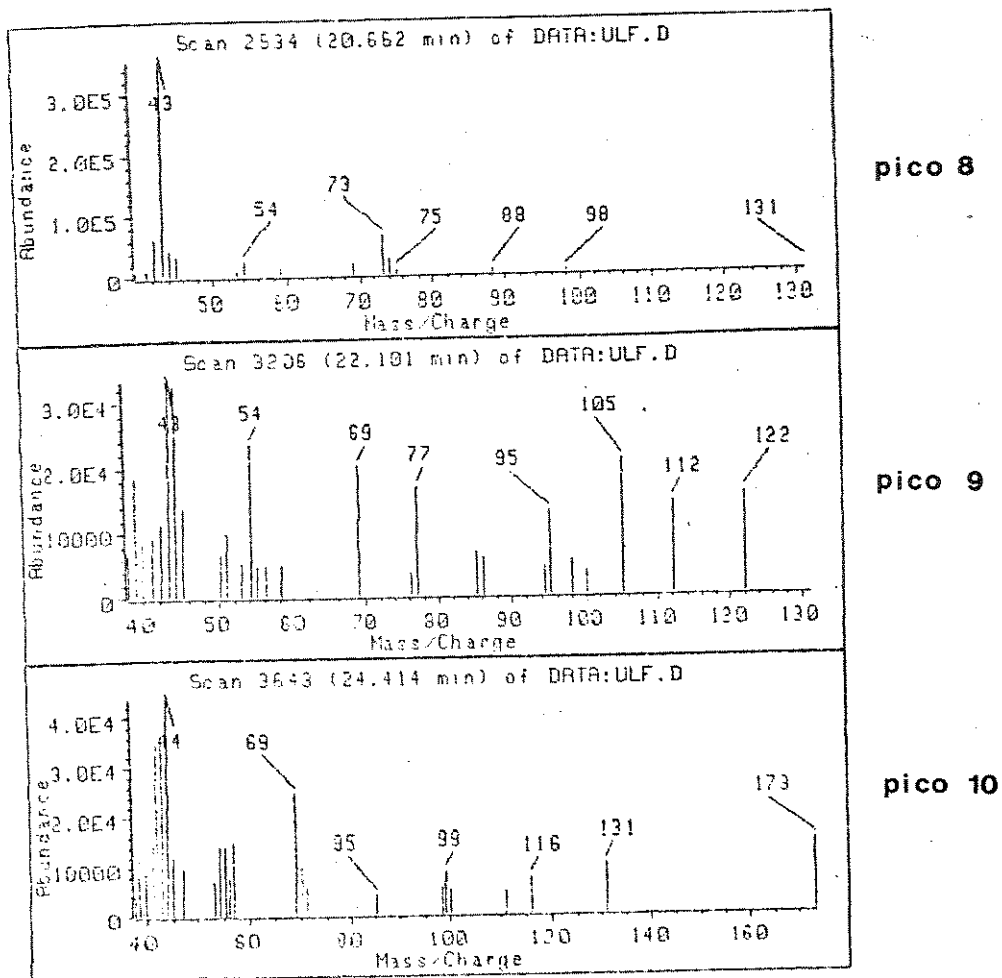


Figura 25. Continuação

A comparação dos espectros de massa obtidos com os da biblioteca do aparelho não permitiu a identificação de nenhum dos compostos. O destilado não contém fenol, guaiacol ou 2,6-dimetoxifenol, mas sim outros compostos oxigenados, provavelmente ácidos carboxílicos que não mostram íon molecular [64]. A abundância do íon molecular deste tipo de composto é baixa porque a sua fragmentação é muito fácil, dificultando a identificação. Os espectros de massas que fornecem informações razoáveis são os referentes aos picos 5 e 9 do cromatograma. A maioria dos espectros apresenta íon molecular 131, que deve ser atribuído a contaminan-

tes por não ser possível a presença de compostos nitrogenados, como já foi dito anteriormente. Os espectros dos picos 3,5,6 e 7 apresentam fragmento em m/e 98 que não identificamos. Acreditávamos que o pico 9 pudesse ser o aldeído salicílico, mas verificamos não ser, através da comparação com o espectro da literatura (figura 26). A maioria dos espectros de massas apresenta fragmento em m/e 43 com 100% de abundância, correspondente ao grupo acetil (CH_3CO^+). Há, portanto, incorporação de ácido acético que mostra a natureza radicalar do processo de oxidação. A função do íon cobalto é iniciar processos radicalares, pela ativação do oxigênio molecular, gerando espécies que podem reagir com o ácido acético [59,60].

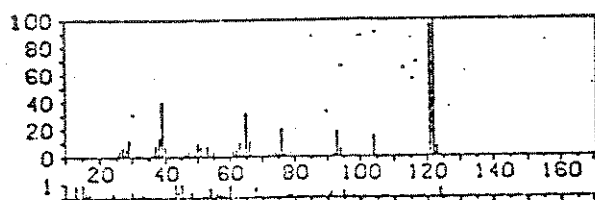


Figura 26. Espectro de massas do aldeído salicílico [65]

4.3. Oxidação em ácido acético utilizando acetato de cobalto(II) como catalisador

Os resultados das reações de oxidação com acetilacetato de cobalto(III) foram satisfatórios, mas procuramos melhorá-los utilizando acetato de cobalto(II) que não é um complexo d^6 octaédrico e portanto deve ter maior atividade como catalisador. Na tabela 17 estão as condições experimentais e os resultados obtidos nas reações de oxidação, onde foi variada a quantidade de acetato de cobalto(II). A reação 28 foi colocada nesta tabela para efeito de comparação.

O aumento da quantidade de acetato de cobalto(II) propicia um aumento na conversão e no rendimento em óleos. As quantidades molares de acetato de cobalto(II) usadas nas reações 40, 41 e 42 foram iguais às de acetilacetato de cobalto(III) utilizadas nas reações 28, 34 e 35, respectivamente. Comparando os resultados, observamos que com 1,12 mmol (reações 41 e 34), ambos os catalisadores favorecem igualmente a conversão e fornecem rendimentos

Tabela 17. Estudo da variação da massa de acetato de cobalto(II) empregada nas reações de oxidação (17,58 g de lignina, 200 mL de ácido acético glacial, 15 bar de pressão inicial de oxigênio, 15 min a 240°C).

Reação no.	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O (g)	mmol	Conv. (%)	Rend. (%)	voláteis (% do óleo).
28	0,20*	0,56	63,8	28,8	n.d.
40	0,14	0,56	66,1	31,2	41,2
41	0,28	1,12	69,0	35,2	39,5
42	0,43	1,68	73,7	41,2	39,8

* Co(acac)₃

n.d. não determinado

em óleos semelhantes. Por outro lado, com 0,56 e 1,68 mmol de catalisador a reação com acetato de cobalto(II) é favorecida, resultando em valores de conversão e rendimento cerca de 10% maiores. Isto mostra que, de forma geral, o acetato de cobalto(II) é mais ativo que acetilacetonato de cobalto(III), conforme o esperado.

O aumento na quantidade de catalisador influencia a obtenção do óleo nas reações de oxidação, mas não a porcentagem de voláteis, que não se altera nesta série de reações.

A tabela 18 mostra os resultados dos cálculos obtidos das absorbâncias relativas para os óleos da tabela 17.

Tabela 18. Absorbâncias relativas dos espectros de IV para os óleos obtidos nas reações de oxidação da tabela 17

óleo	catalisador (mmol)	Absorbância relativa	
		1700 cm ⁻¹	1600 cm ⁻¹
28	0,56	4,536	1,758
40	0,56	7,364	2,498
41	1,12	6,023	2,112
42	1,68	7,001	1,651

Vemos que a incorporação de oxigênio é mais efetiva para a reação com acetato de cobalto(II) em relação à com acetilacetonato de cobalto(III). No entanto, com maior quantidade de catalisador não foi verificado o mesmo efeito. Analisando as intensidades

a 1600 cm^{-1} vemos que o grau de aromatização no óleo diminui com o aumento da quantidade de catalisador, sendo uma indicação de maior funcionalização dos produtos obtidos.

4.3.1. Reações utilizando brometo de sódio como promotor

Tentamos aumentar a eficiência do catalisador pelo uso de um promotor. A tabela 19 mostra os resultados obtidos em função da temperatura com e sem o uso de brometo de sódio como promotor.

Tabela 19. Estudo da variação da temperatura e quantidade de promotor nas reações de oxidação (17,58 g de lignina, 200 mL de ácido acético glacial, 0,14 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 15 bar de pressão inicial de oxigênio, 15 min).

Reação no.	temperatura (°C)	massa de NaBr (mg)	Conv. (%)	Rend. (%)	voláteis (% do óleo)
40	240	--	66,1	31,2	41,2
43	210	--	60,5	46,1	33,7
44	180	--	21,0*	28,3	26,5
45	240	60	72,4	35,1	41,0
46	210	60	62,4	51,1	36,6
47	180	60	24,0*	30,7	27,0

* incorporação do ácido acético.

Em todas as temperaturas estudadas o brometo de sódio atua como promotor da reação, aumentando em cerca de 10% tanto a conversão como o rendimento em óleos. Em relação à temperatura verificamos o mesmo comportamento observado para as reações anteriores, utilizando acetilacetato de cobalto(III). A 210°C é obtido maior rendimento em óleo que a 240°C , apesar da conversão diminuir. A 180°C a conversão é muito baixa e há incorporação de ácido acético nos óleos. Em temperaturas maiores os voláteis são produzidos em maior quantidade, o que é esperado, visto que a fragmentação da lignina é favorecida.

Triuplicando-se a quantidade de brometo de sódio em relação ao acetato de cobalto(II) o rendimento é melhorado em cerca de 8%, e a conversão aumenta fortemente, como pode ser visto pela

tabela 20.

Quintuplicando a quantidade de brometo de sódio (reação 49), há forte aumento no rendimento em óleos chegando a 67,2%. Consideramos estes resultados excelentes, mesmo sendo obtidos com baixa pressão (15 bar inicial). O efeito do promotor é, portanto,

Tabela 20. Estudo da variação da massa de NaBr nas reações de oxidação (17,58 g de lignina, 200 mL de ácido acético glacial, 0,14 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 15 bar de pressão inicial de oxigênio, 15 min a 210°C).

Reação no.	NaBr (mg)	(mmol)	Conversão (%)	Rendimento (%)
43	--	--	60,5	46,1
46	60	0,58	62,4	51,1
48	180	1,74	74,2	55,1
49	300	2,40	75,6	67,2

maior que o efeito do aumento da pressão, constatado na tabela 10. Não é necessário aumentar a pressão para se obter bons resultados, o que diminui o risco das reações. A sobreoxidação é muito pequena, chegando a uma diferença de apenas 8 pontos percentuais entre a conversão e o rendimento da reação 49.

Os íons brometo promovem processos radicalares através da reação com radicais existentes formando radicais $\text{Br}\cdot$ que agem como propagadores do processo.

4.3.2. Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Os voláteis obtidos nos experimentos 40, 42, 43 e 46 foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os cromatogramas são muito semelhantes entre si e mostram picos sobrepostos. O cromatograma da reação 42 é mostrado na figura 27 e as porcentagens em área e os fragmentos principais do espectro de massas dos picos deste cromatograma são dados na tabela 21. Foi identificado apenas o pico 1 do cromatograma, correspondente ao furfural 10, cujos espectros de massas estão apresentados na figura 28. O estudo das fragmentações feito com a ajuda de um livro especializado [66] e a comparação dos espectros

de massas dos picos 2 a 8 com a biblioteca da aparelho não permitiram a identificação deste compostos.

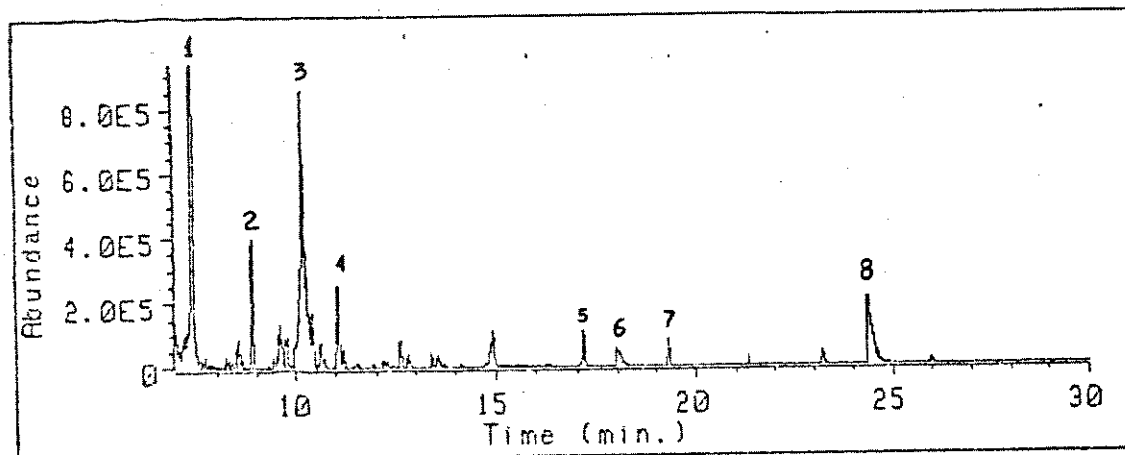
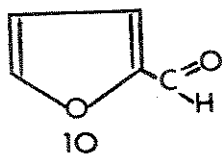


Figura 27. Cromatograma dos voláteis obtidos na reação 42

Tabela 21. Porcentagem em área e principais fragmentos do espectro de massas dos picos do cromatograma da reação 42

pico	t_R (min)	área aprox. (%)	principais fragmentos
1	7,367	25,0	96(83%), 95(100%), 67(12%), 50(7%), 43(40%), 39(90%)
2	8,884	3,4	116(34%), 103(23%), 86(100%), 73(54%), 44(48%)
3	10,151	53,4	100(2%), 85(10%), 73(24%), 60(100%), 41(62%)
4	11,048	6,5	100(4%), 61(6%), 43(100%)
5	17,128	1,8	73(31%), 70(13%), 60(100%), 55(17%)
6	17,956	1,8	124(100%), 123(93%), 95(23%), 39(44%)
7	19,276	0,7	101(20%), 84(33%), 73(41%), 80(100%), 55(44%), 41(92%)
8	24,391	7,3	73(18%), 43(100%)

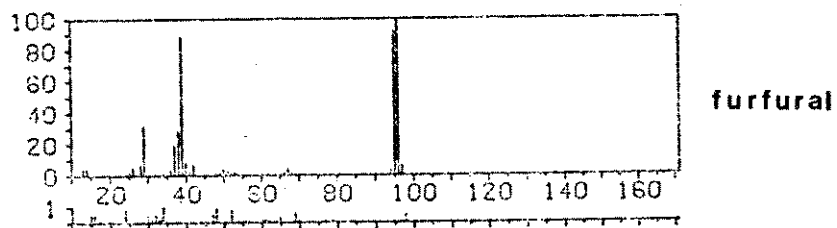
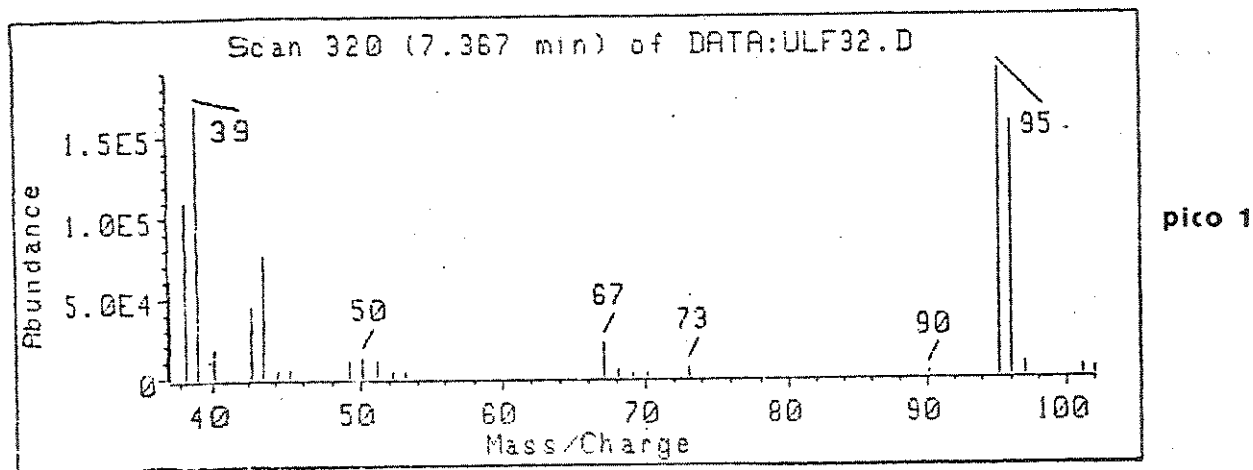


Figura 28. Espectro de massas do pico 1 do cromatograma da reação 42 e espectro de massas do furfural 10 [67]

CONCLUSÕES

A hidrogenólise não é um processo apropriado para a conversão da lignina hidrolítica em óleos, mesmo após pré-tratamento com irradiações, visto que o rendimento é relativamente baixo. Por outro lado, pode-se chegar a guaiacol e 2,6-dimetoxifenol em bons rendimentos individuais através deste processo.

A hidrólise alcalina em dioxano/água é mais apropriada para converter a lignina em óleos, obtendo-se também bons rendimentos individuais de guaiacol, 2,6-dimetoxifenol e fenol. No entanto, a relação solvente/lignina deve ser elevada.

Água não é um solvente adequado para a oxidação da lignina pois inibe a formação de radicais. Por outro lado, o sistema acetato de cobalto(II)/brometo de sódio/ácido acético a 210°C é muito eficiente na oxidação da lignina, fornecendo óleos em rendimentos altos com pequena formação de produtos de baixo peso molecular não extraíveis. Não conseguimos identificar as substâncias obtidas nas reações de oxidação pois não foi possível utilizar espectrometria de massas de baixa energia, permitindo a detecção dos íons moleculares.

Durante o doutorado as reações de oxidação serão melhor estudadas, utilizando-se reatores mais apropriados e ligninas de outras fontes, aperfeiçoando os métodos de análise para identificar os produtos formados. Este projeto será feito em colaboração com o Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburgo - Alemanha. Pretende-se obter aldeídos e ácidos aromáticos em bons rendimentos individuais a partir da lignina, que possam substituir produtos obtidos da indústria petroquímica.

RESULTADOS APRESENTADOS

Os resultados das reações de hidrogenólise foram apresentados na 39a. e na 40a. Reunião Anual da SBPC [Ciência e Cultura, 39 (supl.), 562 (1987); Ciência e Cultura, 40 (supl.), 608-609 (1988)]. Os resultados iniciais das reações de hidrólise alcalina foram apresentados na 41a. Reunião Anual da SBPC [Ciência e Cultura, 41 (supl.), 567 (1989)] e o trabalho completo foi apresentado no 5th. European Conference: Biomass for Energy and Industry, em Lisboa-Portugal e publicado em um livro [Ulf Schuchardt e Adilson R. Gonçalves, "Production of Chemical and Pharmaceutical Feedstocks from Hydrolytic Eucalyptus Lignins", in "Biomass for Energy and Industry" vol. 2 "Conversion and Utilisation of Biomass", G. Grassi, G. Gosse e G. dos Santos (eds.), Elsevier Applied Science, London-New York, 1990, p. 897-902]. No First Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components em São Carlos-SP, foram apresentados os resultados da oxidação em água [Anais, p. 372-376, (1989)]. Os resultados iniciais da oxidação em ácido acético foram apresentados na 14a. Reunião Anual da SBQ [Resumos, 00-143, (1991)]. Em setembro do corrente apresentaremos o trabalho completo sobre oxidação em ácido acético no Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components em Campinas-SP.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I.S. Goldstein (ed.), "Organic Chemicals from Biomass", CRC Press, Boca Raton, 1981.
- [2] I. Wahle, Revista DuPont, 13, 6 (1990).
- [3] A. Goes, Química Industrial, 89, 20 (1988).
- [4] T.H. Fuoco, Química Industrial, 31, 15 (1990).
- [5] M.E.T. Koga, "Matérias-Primas Fibrosas" in "Celulose e Papel", IPT-Senai, São Paulo, 1988, vol. 1, p. 15-44.
- [6] I.S. Goldstein, "Composition of Biomass", in referência 1, p. 9-18.
- [7] D. Fengel e G. Wegener, "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reaction", Walter de Gruyter, Berlin, 1989, p. 26-65.
- [8] R.N. Shreve e J.A. Brink Jr., "Indústrias de Processos Químicos", Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 4a. edição, 1980, p. 496-509.
- [9] U. Schuchardt, I. Joekes e H.C. Duarte, J. Chem. Tech. Biotechnol., 39, 115 (1987).
- [10] U. Schuchardt, I. Joekes e H.C. Duarte, "Sacarificação de Bagaço de Cana: Inovações no Processo Bergius", Anais do IV Congresso Brasileiro de Energia, 307 (1987).
- [11] U. Schuchardt, I. Joekes e H.C. Duarte, J. Chem. Tech. Biotechnol., 41, 51 (1988).
- [12] D. Fengel e G. Wegener, referência 7, p. 526-566.
- [13] E. Sjöström, "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications" Academic Press, New York-London, 1981, p. 68-82.
- [14] K.V. Sarkanen, "Precursors and Their Polymerization", in "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 95-155.
- [15] F.E. Brauns e D.A. Brauns, "The Biosynthesis of Lignin" in "The Chemistry of Lignin", volume suplementar, Academic Press, London, 1960, p. 659-727.
- [16] D. Fengel e G. Wegener, referência 7, p. 132-181.
- [17] K. Freudenberg, Science, 148, 595 (1965).

- [18] K. Freudenberg e A.C. Neish, "Constitution and Biosynthesis of Lignin", Springer-Verlag, Berlin, 1968, p. 47-139.
- [19] E. Adler, Wood Sci. Technol., 11, 169 (1977).
- [20] A. Sakakibara, "Chemical Structure of Lignin Related Mainly to Degradation Products", Proceeding of the 2nd. Int. Semin. on Recent Adv. Lignin Biodegr. Res., 1983, p. 12-33,
- [21] S. Larsson, e G.E. Miksche, Acta Chem. Scand., 25, 647 (1971).
- [22] H. Nimz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13, 313 (1974).
- [23] R.N. Detroy, "Bioconversion of Agricultural Biomass to Organic Chemicals" in referência 1, p. 19-44.
- [24] H.L. Chum, S.K. Parker, D.A. Feinberg, J.D. Wright, P.A. Rice, S.A. Sinclair e W.G. Glasser, "The Economic Contribution of Lignin to Ethanol Production from Biomass", Solar Energy Research Institute, Golden-CO, 1985, p. 1-90.
- [25] G. Filgueiras, Fontes Alternativas de Energia, 2, 15 (1980).
- [26] J. Gierer e O. Lindeberg, Acta Chem. Scand. B, 34, 161 (1980).
- [27] E.A. do Nascimento e U. Schuchardt, Quím. Nova, 10, 93 (1987).
- [28] D.W. Goheen, "Chemicals from Lignins", in referência 1, p. 143-161.
- [29] F. Fischer e H. Schrader, Brennst.-Chem. 2, 257 (1921).
- [30] H.R. Appell e I. Wender, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. 12, 220 (1968).
- [31] H.R. Appell e I. Wender, R.D. Miller, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. 13, 220 (1969).
- [32] H.R. Appell, Y.C. Fu, S. Friedmann, P.M. Yavorsky e I. Wender, Bu. Mines RI, 7560, 1971.
- [33] U. Schuchardt e F.A. Pereira Matos, Fuel, 61, 106 (1982).
- [34] J.L. Macedo Costa, "Liquefação Direta de Lixívia Negra e de Lignina da Hidrólise Ácida de Eucalipto em Reatores Batelada e Contínuo", Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1989.
- [35] D.H. White, D. Wolf e Y. Zhao, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr., 106 (1987).

- [36] I.S. Goldstein, R.J. Petro, J.L. Pittman e T.P. Schultz, "Hydrolytic Depolymerization of Hydrochloric Acid Hydrolysis Lignin", Int. Symp. Wood Pulping Chem., 4, 9 (1981).
- [37] D.W. Goheen, "Low Molecular Weight Chemicals in Lignins" in referência 14, p. 797-831.
- [38] I.A. Pearl, Tappi, 52, 1253 (1969).
- [39] J.R. Salvesen, D.L. Brink, D.G. Diddaus e P. Owzarski, "Process for Making Vanillin", US Patent 2.434.626, 1948, C.A. 42:2403h.
- [40] D.G. Craig e C.D. Logan, "Vanillin and Other Products from Sulfite Waste Liquor", Canadian Patent 615.553, 1961, C.A. 55:14916i.
- [41] H.-M. Chang e G.G. Allan, "Oxidation" in referência 14, p. 433-485.
- [42] O. Toppel, Papier, 15, 81 (1961).
- [43] F.W. Herrick e H.L. Herget, "Utilization of Chemicals from Wood", Recent Advances in Phytochemistry, vol. 11, 1977, p. 443-515.
- [44] J.H. Van Ness, "Vanillin" in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, New York, 3a. edição, 1983, vol. 23, p. 704-716,
- [45] D.H. Gangaard, "Manufacture of Celulosic Products", US Patent 2.928.868, 1960, C.A. 54:12584f.
- [46] A.R. Cotrim, "Separação e Caracterização de Óleos Provenientes da Liquefação Direta de Ligninas da Hidrólise Ácida de Eucalipto", Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1990.
- [47] U. Schuchardt, F.A.P. Matos, C. Leal e E.M.A. Peixoto, Quim. Nova, 3, 161 (1980).
- [48] F.G. Keyes, "Vapor Pressure of Water in atm" in "International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology", McGraw-Hill, New York-London, 1928, vol. III, p. 233.
- [49] X.N. Nguyen, PhD Thesis, North Carolina State University, 1980.
- [50] O. Goldschmid, "Ultraviolet Spectra" in referência 14,

p. 241.

- [51] U. Schuchardt, "Estudos sobre a Formação e Decomposição de Formiatos, em Presença de Bases e Compostos Orgânicos", Tese de Livre-Docência, Instituto de Química - UNICAMP, 1982.
- [52] U. Schuchardt, J.A.R. Rodrigues, A.R. Cotrim e J.L.M. Costa, J. Chem. Tech. Biotechnol., submetido para publicação.
- [53] U. Schuchardt e O.A.M. Borges, Catalysis Today, 5, 523 (1989).
- [54] H.L. Hergert, "Infrared Spectra", in referência 14, p. 267-297.
- [55] C. Schuerch, J. Am. Chem. Soc., 74, 5061 (1952).
- [56] E. Stenhagen, S. Abranhamsson e F. W. McLafferty, "Registry of Mass Spectral Data", John Wiley & Sons, New York, vol. 1, 1974, p. 199.
- [57] referência 56, p. 67.
- [58] A.F.A. Wallis, "Solvolysis by Acids and Bases", referência 14, p. 345-372.
- [59] R.A. Sheldon e J.K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, New York, 1981, p. 122-133.
- [60] referência 59, p. 315-339.
- [61] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 3a. edição, 1979, p. 216-220.
- [62] O.A. Ohlweiler, "Química Analítica Quantitativa", Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1976, 2a. edição, 1976, p. 684-689.
- [63] O. Faix, Holzforschung, 40, 273 (1986).
- [64] H. Budzikiewicz, C. Djerassi e D.H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, 1967, p. 214-222.
- [65] referência 56, p. 190.
- [66] F.W. McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", W.A. Benjamin, Reading, 2a. edição, 1973.
- [67] referência 56, p. 74.