



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química



M011
54
L596/
TES/MEM

“Síntese de compostos-modelo de lignina e estudos fotoquímicos do composto 4,4',5,5'-tetrametoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol (12) e do 3,3',5,5'-tetrametoxi-1,1'-bifenil-4,4'-diol (14), visando auxiliar na compreensão dos processos de fotobranqueamento de polpas celulósicas”

KATYÚSCYA VELOSO LEÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Orgânica.

Orientador: Wellington de Oliveira Cruz

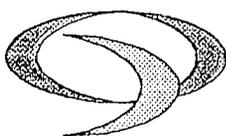
Co-Orientador: Reinaldo Ruggiero

Uberlândia
2004

SISBI/UFU



1000220663



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

e-mail: cpgquimica@ufu.br

Fone/Fax: 3239-4385

ALUNA: KATYUSCYA VELOSO LEÃO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5021443-5

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ORGÂNICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Síntese de compostos-modelo de lignina e estudos fotoquímicos do composto 4,4',5,5'-tetrametoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol (12) e do 3,3',5,5'-tetrametoxi-1,1'-bifenil-4,4'-diol (14), visando auxiliar na compreensão dos processos de fotobranqueamento de polpas celulósicas”

ORIENTADOR: PROF. DR. WELINGTON DE OLIVEIRA CRUZ

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica no dia 20 de dezembro de 2004 às 09:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Welington de Oliveira Cruz
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof. Dr. Massami Yonashiro
(Universidade Federal de São Carlos/SP)

Uberlândia, 20 de dezembro de 2004.

*H*á momentos onde o cansaço excede a esperança de estar em paz.

*H*á momentos onde a tristeza alcança a doce alegria que nos acompanha.

*H*á momentos onde a desistência fala mais alto, restando-nos o vazio, a espera.

*H*á momentos onde somos obrigados a dar limites, quando na realidade gostaríamos de seguir livres pelos caminhos que escolhemos.

*H*á momentos onde falar mais alto parece ser mais importante que calarmos na doçura do silêncio e da compreensão.

A paz não é vazia, anterior a ela existe um longo aprendizado, por isto a necessidade de tantos momentos vividos...

*D*á alívio saber que nada é para sempre. *D*á alegria saber que tudo é passível de mudanças.

*D*á tranqüilidade saber que podemos aprender e re-aprender, lapidando dia a dia a pedra bruta que oculta o diamante que trazemos dentro de nós.

*R*enascer a cada momento, eis a fonte de onde brota o conhecimento tão necessário para que possamos seguir cada vez mais confiantes e serenos.

(autor desconhecido)

Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus avós Maria Jesuína Machado (*“in memoriam”*) e José Machado Veloso (*“in memoriam”*), os quais me apoiaram e incentivaram independente das circunstâncias...

Agradecimentos

A Deus, por sua presença em tudo e em todos e pelo Dom da vida.

Ao meu irmão Junior, por sua amizade e companheirismo e pela paciência, nos momentos em que fui mal-humorada, nervosa e “chata”.

Ao professor Dr. Welington de Oliveira Cruz pela orientação, atenção, incentivo, confiança, paciência e principalmente pela amizade, e também por ter me ensinado que a humildade pode estar presente no meio científico.

Ao professor Dr. Reinaldo Ruggiero pela co-orientação.

Ao Osmair (DQ/UFSCAR), pela coleta de dados do cálculo teórico de distribuição de carga .

Ao Divinomar Severino, pela colaboração e paciência durante a parte experimental e também pelos espectros de infravermelho registrados.

A Miriam Cristina Covre de Souza (DQ/UFSCAR), pelos espectros de RMN e pela atenção.

Aos professores do Instituto de Química (UFU), pelos ensinamentos e colaboração sempre que foi necessário.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial a Isabel e Ângela, pela amizade, solidariedade e pelos momentos de descontração.

A Denise por ter gasto seu tempo, sem tê-lo, lendo minha dissertação.

A todos aqueles que passaram pelo laboratório e deixaram suas contribuições na forma de conhecimento e garra.

Em especial aos amigos: Daniela, Renata e Fernando, que além de mostrarem o verdadeiro significado da palavra amizade, me ensinaram que é possível conciliar o lazer o e trabalho.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À FAPEMIG e CAPES pelas bolsas concedidas.

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas.....	i
Lista de figuras.....	ii
Lista de tabelas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
Capítulo I	
I - Introdução.....	2
I.1 - A história do papel.....	2
I.2 - Indústria de papel.....	3
I.2.1 - Processos da produção de celulose.....	6
I.2.1.1 - Preparação da matéria-prima (madeira).....	6
I.2.1.2 - Cozimento.....	7
I.2.1.3 - Lavagem Alcalina.....	7
I.2.1.4 - Branqueamento.....	7
I.2.1.5 - Secagem, corte e embalagem.....	8
I.2.2 - Mercado de papel e celulose.....	8
I.2.3 - Indústria e meio ambiente.....	9
I.3 - Aspectos gerais da madeira.....	10
I.3.1 - Meio ambiente x lignina.....	13
I.4 - Síntese de compostos-modelo.....	14
I.5 - Processos fotoquímicos.....	16
I.5.1 - Aspectos gerais da fotoquímica.....	16
I.5.2 - Tipos de reações fotoquímicas.....	18
I.5.3 - Utilização de TiO ₂ como fotocatalisador.....	21
Capítulo II	
II - Objetivos.....	26
II.1 - Proposta sintética.....	27
Capítulo III	
III - Resultados e discussão.....	29
III.1 - Síntese de compostos-modelo bifenílicos.....	29
III.1.1 - Síntese do dímero da vanilina (2).....	31

IV.2.1 - Sistema aerado.....	57
IV.2.2 - Sistema desaerado.....	57
IV.2.3 - Sistemas na presença de um fotocatalisador.....	57
Capítulo V	58
V - Conclusão.....	59
Capítulo VI	60
VI - Perspectivas	61
Capítulo VII	62
VII - Referências Bibliográficas.....	63
Capítulo VIII	71
VIII - Espectros selecionados.....	72
VIII.1 - Espectros no IV obtidos na literatura dos fenóis utilizados para a síntese dos compostos-modelo bifenílicos.....	72
VIII.2 - Espectros no IV dos dímeros obtidos.....	78
VIII.3 - Espectros no IV e fluorescência.....	86
VIII.4 - Cromatografias obtidas em HPLC.....	91

Lista de abreviaturas

- CCD – Cromatografia em camada delgada.
CCS – Cromatografia em coluna simples.
CTDC – Cálculos teóricos de densidade de carga.
Esq. – Esquema
Fig. – Figura.
hv – Luz.
HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência.
IV – Infravermelho.
Lit. – Literatura.
m/m – Relação massa/massa.
min. – Minutos.
nm – Nanômetros.
RMN ^1H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.
RMN ^{13}C – Ressonância magnética nuclear de carbono.
 R_f – Fator de deslocamento.
p.f. – Ponto de fusão.
t.a. – Temperatura ambiente.
UV – Ultravioleta.
p. – Página.

Lista de Figuras

Figura 1 - Processo de produção da celulose.....	6
Figura 2 - Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na macromolécula de lignina.....	11
Figura 3 - Principais unidades aromáticas presentes na macromolécula de lignina.....	11
Figura 4 - Modelo de estrutura proposto para lignina do abeto vermelho (<i>Picea abies</i> , madeira mole) segundo Freudenberg. a: fenilcumarinas; b: α -O-4; c: β -O-4; d: 5-5' bifenil; e: α -O- γ pinosresinol (guaiacila) siringoresinol (siringila); f: grupo -OH fenólico; g: grupo metoxila; h: β -1; i: metileno-quinona.....	12
Figura 5 - Modelos de sub-estruturas mais comuns presentes na lignina.....	13
Figura 6 - Processo fotoquímico de geração de radicais fenoxi utilizando luz UV.....	18
Figura 7 - Rotas gerais para perda da excitação eletrônica.....	19
Figura 8 - Representação dos orbitais moleculares π_x^* e π_y^* relativos às formas $^1\Delta_x$ e $^1\Delta_y$ do oxigênio singlete: os lóbulos sombreados representam o orbital molecular antiligante que possui o par de elétrons.....	21
Figura 9 - Cella unitária de TiO ₂ (a) rutilo e (b) anatase.....	23

Figura 10 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (1); (b) Densidade de carga do radical do composto (1)	32
Figura 11 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (3) (b) Densidade de carga do radical do composto (3).....	33
Figura 12 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (5) (b) Densidade de carga do radical do composto (5).....	36
Figura 13 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (7) (b) Densidade de carga do radical do composto (7).....	37
Figura 14 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (9) (b) Densidade de carga do radical do composto (9).....	39
Figura 15 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (11) (b) Densidade de carga do radical do composto (11).....	40
Figura 16 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (13) (b) Densidade de carga do radical do composto (13).....	42
Figura 17 - Espectros no UV em soluções aerada (a) composto 12 e (b) composto 14.....	45
Figura 18 - Espectros de fluorescência (a) do composto 12 e (b) do composto 14 (excitados em $\lambda = 280$ nm), em soluções aerada, irradiadas com luz de $\lambda = 365$ nm	46
Figura 19 - Espectros de fluorescência para o composto 14 quando irradiado (a) $\lambda = 365$ nm e (b) $\lambda = 254$ nm.....	46

Figura 20 - Gráficos da tendência de variação de oxigênio em relação ao tempo de fotólise para (a) composto (12) e (b) composto (14)	47
Figura 21 - Gráficos da tendência de variação de oxigênio em relação ao tempo de fotólise na presença de TiO ₂ para (a) composto (12) e (b) composto (14)	48
Figura 22 - Espectros de fluorescência da solução aerada contendo o composto (12) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm (a) sem catalisador e (b) com catalisador.....	50
Figura 23 - Espectro no infravermelho da vanilina (1)	72
Figura 24 - Espectro no infravermelho do 4-metoxifenol (3)	73
Figura 25 - Espectro no infravermelho do 3-metoxifenol (5)	74
Figura 26 - Espectro no infravermelho do 2-metoxifenol (7)	75
Figura 27 - Espectro no infravermelho do eugenol (9)	76
Figura 28 - Espectro no infravermelho do 2,6-dimetoxifenol (13)	77
Figura 29 - Espectro no IV do dímero da vanilina (2)	78
Figura 30 - Espectro no IV do dímero do 4-metoxifenol (4)	79
Figura 31 - Espectro no IV do dímero do 3-metoxifenol (6)	80
Figura 32 - Espectro no IV do dímero do 2-metoxifenol (8a)	81

- Figura 33** - Espectro no IV do dímero do 2-metoxifenol (**8b**)..... 82
- Figura 34** - Espectro no IV do dímero do eugenol (**10**)..... 83
- Figura 35** - Espectro no IV do dímero do 3,4-dimetoxifenol (**12**)..... 84
- Figura 36** - Espectro no IV do dímero do 2,6-dimetoxifenol (**14**)..... 85
- Figura 37** - (a) e (b) Espectro de UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (**12**) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm; (c) e (d) Espectro no UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (**12**) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 365$ nm..... 86
- Figura 38** - (a) e (b) Espectro de UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (**12**) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm.; (c) e (d) Espectro no UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (**12**) e TiO_2 irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm..... 87
- Figura 39** - (a) e (b) Espectro no UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (**14**) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm.; (c) e (d) Espectro no UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (**14**) e TiO_2 irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm..... 88
- Figura 40** - (a) e (b) Espectro no UV e de fluorescência da solução desaerada contendo o composto (**12**) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm; (c) e (d) Espectro no UV e de fluorescência da solução desaerada contendo o composto (**12**) e TiO_2 , irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm 89

Figura 41 - (a) e (b) Espectro no UV e de fluorescência da solução desaerada contendo o composto **(14)** irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm; **(c) e (d)** Espectro no U.V. e de fluorescência da solução desaerada contendo o composto **(14)** e TiO_2 , irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm..... 90

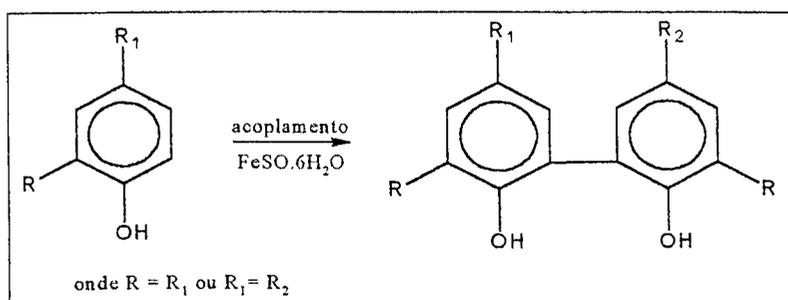
Figura 42 - Cromatograma líquido do **(a)** composto **(12)** e **(b)** composto **(14)**.. 91

Lista de tabelas

Tabela 1 - Produção Mundial de Celulose e Pastas de Mercado.....	4
Tabela 2 - Maiores Empresas Produtoras de Celuloses e Pastas no Brasil	5
Tabela 3 - Crescimento da Produção de Papel e Celulose.....	5
Tabela 4 - Ocupação dos orbitais moleculares antiligantes para os estados eletrônicos do O ₂	21

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados compostos-modelo de lignina a partir do acoplamento oxidativo de fenóis tendo o Fe(II) como catalisador, conforme esquema I, utilizando-se como materiais de partida fenóis monossustituídos e dissustituídos.



Esquema I

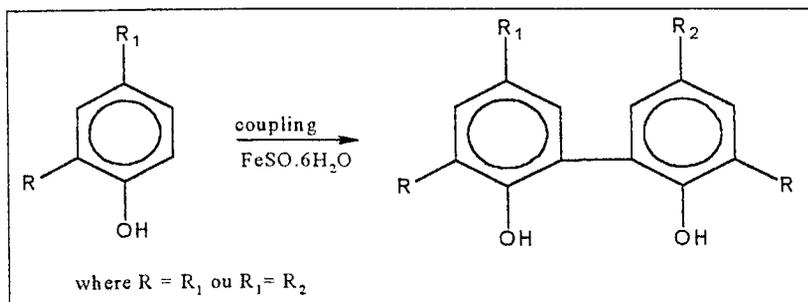
Em alguns casos, o estudo das variáveis do meio reacional, como temperatura e solvente melhorou o rendimento global destas reações.

O estudo fotoquímico dos produtos 4,4',5,5'-tetrametoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol (**12**) e o 3,3',5,5'-tetrametoxi-1,1'-bifenil-4,4'-diol (**14**), mostrou que estes dímeros foram melhor degradados, quando o sistema foi irradiado com $\lambda = 254 \text{ nm}$ e na presença do catalisador (TiO_2). Com altas concentrações de O_2 apenas o composto **12** é melhor degradado.

Ao final do trabalho foi possível avaliar que o estudo fotoquímico é uma ferramenta importante para o entendimento dos processos de fotobranqueamento de polpas celulósicas e da reversão de cor do papel.

Abstract

In this work, it was synthesized the lignin compound-model from oxidative phenol-coupling catalyzed by Fe(II) using, as starting material, the phenol unit one-substituted and bi-substituted. The reaction scheme is shown in figure 1. In some cases, the study of the reaction media, i. e., temperature and solvent, increase the yield of the reactions.



Scheme 1. Chemical scheme of the lignin compost-model.

The photochemical study of 4,4',5,5'-tetramethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diol (12) and 3,3',5,5'-tetramethoxy-1,1'-biphenyl-4,4'-diol (14) shows a decrease in the photodegradation process for the dimmers when the samples were irradiated using the 254 nm and in the presence of TiO₂ as catalyst.

Finally, we conclude that the photochemical study is a fundamental tool to understand the photowhiteness of the cellulose pulp and the photoyellowing of the paper.

Capítulo I:

Introdução

I - Introdução

- I.1 - A história do papel
- I.2 - Indústria de papel
- I.3 - Aspectos gerais da madeira
- I.4 - Síntese de compostos-modelo.
- I.5 - Processos fotoquímicos

I - INTRODUÇÃO:

I.1- A história do papel¹

Vários materiais, como, pedra, madeira, placas de barro, pergaminho, cânhamo, capim, palha e trapos velhos foram utilizados para a escrita, durante séculos. A denominação “papel” surgiu a 2.400 anos antes de Cristo, originária do latim “*papyrus*”, que era o nome dado a uma espécie de folha plana obtida da entrecasca do arbusto “*cyberus papyrus*”, que os egípcios usavam como suporte de suas escritas.

Desde a Idade Média até meados do século XIX, farrapos de pano constituíram o insumo básico para a fabricação do papel, mas quando a demanda desse material passou a exceder a oferta, em decorrência da Revolução Industrial, houve a necessidade de se buscar novas fontes de matéria-prima.

Então, neste mesmo período, descobriu-se que a madeira poderia ser utilizada como fonte de fibras para a produção do papel, e graças a esta descoberta, este produto deixou de ser um artigo de luxo, utilizado por poucos, para ser um produto acessível, de baixo custo e com um alto padrão de qualidade.

Hoje praticamente qualquer árvore pode ser utilizada como matéria-prima pela indústria (por exemplo: *o vidoeiro, a faia, o choupo preto e o bordo*, nos Estados Unidos, Europa central e ocidental; *o pinheiro*, no Chile e Nova Zelândia; *o eucalipto*, no Brasil, Espanha, Portugal, Chile e na África do Sul), sendo que cada espécie produz fibras de celulose com características específicas, o que confere ao papel propriedades especiais.

Linha do tempo

O homem começou a registrar sua história por volta de 6000 a.C., desde então, os materiais utilizados para gravar informações evoluíram de forma extraordinária e culminaram hoje com o aproveitamento de espécies florestais de rápido crescimento que se transformam em papéis de alta qualidade. Eis alguns dos mais importantes eventos da história do papel¹:

105 d.C. - A invenção de papel é atribuída a T'sai Lun, na China, que o fabricou a partir de fibras de cânhamo trituradas e revestidas de uma fina camada de cálcio, alumínio e sílica.

1000 até cerca de 1830 - Trapos velhos eram o insumo básico da indústria de papel até meados do século XIX (costume interrompido, apenas, em meados do século XVII, quando se acreditava que os restos de pano contribuíam para a propagação da peste).

1719 - O naturalista francês Reaumur sugere o uso da madeira como matéria-prima para a fabricação do papel, ao observar que as vespas mastigavam madeira podre e empregavam a pasta resultante para produzir uma substância semelhante ao papel na confecção de seus ninhos.

1838 - Produção de pasta branqueada.

1840 - Na Alemanha, desenvolve-se um processo para trituração da madeira. As fibras são separadas e transformadas no que passou a ser conhecido como "pasta mecânica" de celulose.

1854 - É patenteado na Inglaterra o primeiro processo de produção de pasta celulósica através de tratamento químico utilizando a soda cáustica que dissolve e remove a lignina, cimento orgânico que une as fibras.

1860 - Invenção do papel couchê. Lançamento do papel higiênico em forma de rolo. Surgem na Finlândia as primeiras leis sobre práticas de silvicultura.

1878 - Foi criada a primeira máquina capaz de produzir folhas contínuas de papel, sendo que até então, elas eram feitas folha a folha em moldes individuais.

1888 - Foi fundada em Salto de Itu, no estado de São Paulo, a primeira fábrica de papel no Brasil, que pertencia à firma Melchert & Cia. Atualmente há cerca de 220 empresas de papel e celulose no país.

1.2- Indústria de papel

Um dos objetivos da indústria papeleira é fabricar polpas de celulose com propriedades mecânicas elevadas, com boa qualidade, com custos reduzidos e com o mínimo de impacto sobre o meio ambiente.

Em 2000 o Brasil produziu mais de 7 milhões de toneladas de celulose. O país figura como o sétimo maior fabricante mundial de celulose (4% do total)². A indústria nacional produz principalmente dois tipos básicos de pastas celulósicas: a de fibra curta, utilizada na fabricação de papéis de imprensa, cartões e papéis para fins sanitários (5,4 milhões de toneladas); e a de fibra longa, utilizada na fabricação de embalagens, como caixas de papelão (1,3 milhão de toneladas), conforme mostra a tabela 1.

A demanda mundial por celulose e “pastas de mercado” (nome dado a celulose seca sem tratamento químico) deverá crescer, em média, à taxa anual de 2,7% entre 2002 e 2015. O aumento, no entanto deverá continuar sendo diferenciado entre os dois tipos de fibra, sendo maior para as fibras curtas, que deverá crescer 4,6% ao ano, do que para as fibras longas, que deverá aumentar 2% ao ano².

Tabela 1. Produção Mundial de Celulose e Pastas de Mercado (dados de 1999, em milhões de toneladas)².

<i>Categorias</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Participação</i>
Celulose Branqueada Sulfato	34,2	38%
Fibra Longa	18,5	21%
Fibra Curta	15,7	17%
Eucalipto	6,9	8%
Demais	8,8	10%
Celulose Não Branqueada Sulfato	1,8	2%
Celulose Sulfito	1,4	1%
Pastas de Alto Rendimento	2,7	3%
Total	90	100%

Fontes: PPI e BNDES

A produção brasileira de celulose está concentrada em cinco grandes grupos, os quais representam cerca de 70% da produção total, conforme descrito na tabela 2. Em termos regionais, a produção de celulose está localizada principalmente nas regiões Sudeste (60,25%) e Sul (25,9%), apresentando também fábricas nos estados do Norte e Nordeste, tais como na Bahia (8,6%), Pará (4,3%), Maranhão (0,65%) e Pernambuco (0,4%).

Tabela 2. Maiores Empresas Produtoras de Celuloses e Pastas no Brasil (dados de 2001, em mil de toneladas)².

<i>Produtores</i>	<i>Produção</i>	<i>Participação</i>
Grupo Klabin	1.450,2	19,3%
Aracruz Celulose	1.272,4	16,9%
Grupo Suzano	996,2	13,3%
Grupo Votorantim	800,7	10,7%
Celulose Nipo-Brasileira S. A. Cenibra	792,3	10,5%
Jari Celulose S. A.	326,3	4,3%
Ripasa S. A. Celulose e Papel	303,2	4,0%
Rigesa Celulose, Papel e Embs. Ltda.	200,6	2,7%
Pisa - Papel de Imprensa	154,1	2,1%
Lwarcel Celulose e Papel Ltda.	91,3	1,2%
Total	7.516,1	100,0%

Fonte: Bracelpa

A projeção do crescimento neste setor para 2004 é de cerca de 3% (Tabela 3). Esse crescimento é influenciado principalmente pelo aumento da produção de celulose, devido ao aumento de produtividade e ampliação da capacidade de produção, sendo que os preços favoráveis continuarão incentivando a concretização dos investimentos programados³.

Tabela 3. Crescimento da Produção de Papel e Celulose².

1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004*
2,9%	2,9%	0,3%	6,3%	4,1%	2,1%	2,8%	3,0%

Fonte: IBGE (Projeções: MCM Consultores Associados)

I.2.1- Processos da produção de celulose

O processo de produção de celulose mais comum no Brasil consiste em 5 etapas, conforme a figura 1, a qual está disponível no site da *Aracruz Celulose*⁴.

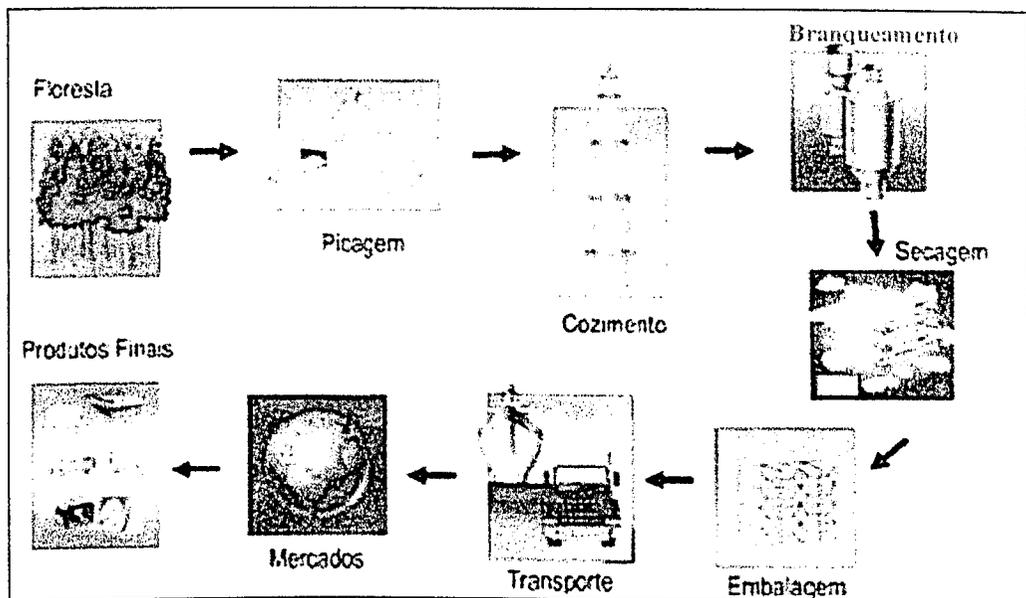


Figura 1- Processo de produção da celulose⁴.

I.2.1.1 - Preparação da matéria-prima (madeira)

O início do processo de fabricação de celulose é o manuseio da matéria-prima que acontece no pátio da madeira, onde as toras são recebidas da floresta, descarregadas dos caminhões, lavadas, descascadas e cortadas em dimensões de 2,5 m de comprimento e diâmetro variável de 10 a 40 cm.

Em seguida, por esteiras, são levadas ao picador, o qual consiste em um disco rotativo de oito facas que transforma, em poucos segundos, a tora em pequenos cavacos. Logo após, estes passam por uma peneira vibratória que desclassifica os cavacos muito grandes ou muito pequenos, descartando-os para serem utilizados na caldeira auxiliar como biomassa. Este procedimento visa buscar um tamanho ideal que facilite a ação do cozimento.

Os cavacos selecionados são empilhados em um grande pátio e na sequência são levados para dentro dos digestores onde é realizado o cozimento.

1.2.1.2- Cozimento

Os cavacos são submetidos a uma ação química (soda cáustica mais sulfeto de sódio) e vapor de água, dentro dos digestores, onde permanecem por cerca de duas horas numa temperatura de até 180 °C. Nessa etapa o objetivo é dissociar a lignina existente entre as fibras da madeira. Essas fibras seriam a celulose propriamente dita.

O processo de cozimento é realizado por bateladas que são, na realidade, grandes digestores de pressão. Após o cozimento, descarrega-se a massa em tanques de agitação chamados de "Blow-Tank", de onde é mandada para a depuração (ação de peneiramento) grossa. Nesta etapa, são retirados os nós e cavacos não cozidos, seguindo para a lavagem alcalina, onde a massa é separada do "licor negro" (licor branco transformado pela presença da lignina e extrativos da madeira).

1.2.1.3 - Lavagem alcalina

Nesta etapa a massa é lavada em contracorrente, em 7 estágios, passando por 7 filtros seqüenciais. A massa entra no filtro 1 e a água limpa no filtro 7. Após o filtro 3 a massa passa por uma depuração fina para retirada de impurezas, aglomerados de fibras, etc., seguindo para o filtro 4, onde o pH é ajustado com NaOH. Em seguida, a massa é aquecida numa rosca com vapor direto, e então é oxidada com oxigênio.

O produto bruto oxidado é passado pelos filtros 5, 6 e 7. O licor negro retirado no filtro 1 é mandado, parte para o cozimento, parte para a diluição no "Blow-Tank" e depuração grossa e o restante é enviado para a evaporação.

Após a lavagem, a celulose, livre de impurezas, segue para a etapa de branqueamento.

1.2.1.4 - Branqueamento

A cor da celulose na natureza é branca, porém durante o processo de produção, sua coloração é alterada para marrom-claro devido à oxidação de metais e produtos orgânicos existentes na madeira. Para remover esta coloração e torná-la branca novamente, a celulose é submetida a um tratamento químico com agentes oxidantes em reatores com temperatura, pH e tempos de reação controlados. Esta

operação é feita em vários estágios e no final de cada um deles a celulose é lavada em filtros rotativos à vácuo para remover os compostos coloridos oxidados.

1.2.1.5 - Secagem, corte e embalagem

Esse setor é responsável pela formação da folha de celulose e retirada de água da mesma. A polpa estocada na torre é bombeada para as máquinas de secagem. A mesa plana é responsável pela formação da folha e extração de parte da água. As prensas e os cilindros secadores têm a função de secar a folha de celulose até um teor de aproximadamente 90%. Após a secagem, a folha é enrolada e posteriormente cortada em um formato padrão. As folhas cortadas são empilhadas formando um "pallet" de aproximadamente 2,00 metros de altura e peso de 900 Kg. Os "pallets" formados seguem para a expedição, onde serão carregados em caminhões que levam o produto para os clientes⁵.

De acordo com as etapas apresentadas observa-se que os processos de cozimento e lavagem alcalina são as etapas mais poluentes, nas quais o objetivo principal é a extração da lignina.

1.2.2- Mercado de papel e celulose

A produção e o consumo mundial de papel vêm crescendo há mais de quinze anos. A taxa média verificada, na década de 80, para o crescimento dessa demanda, foi de 3,6% a.a. e de 3,3% a.a. para o período 1990/95. As perspectivas para os horizontes de 1995/2005 são de taxas anuais médias ao redor de 3,3%. Entre todas as categorias de papel, os papéis usados para impressão e escrita são os que vêm apresentando as maiores taxas de crescimento devido ao uso cada vez mais intensivo de, por exemplo, propaganda (mala direta), além das tecnologias desenvolvidas para escritórios (fax, copiadoras, impressoras, computadores pessoais, etc.) e o barateamento da impressão, permitindo uma maior diversidade de títulos de revistas, jornais e periódicos.

Os maiores produtores e também consumidores de papel são os países desenvolvidos. Por exemplo, EUA, Japão e Canadá respondem por cerca de 47% da produção mundial e os EUA, Japão e Alemanha consomem 50% de todo o papel produzido.

O Brasil ocupa o 11^o lugar entre os países produtores e o 12^o entre os consumidores de papel. No entanto, em relação ao consumo *per capita*, o nível brasileiro é de 34 Kg/habitante, o que é muito baixo quando comparado aos trinta maiores consumidores, cujos números variam entre os limites de 332 Kg (EUA) e 97 Kg (Grécia). Entre os países participantes do Mercosul, o Brasil fica em desvantagem em relação à Argentina e ao Chile, cujo consumo *per capita* em 1994 foi de 45 Kg e de 42 Kg respectivamente. O Uruguai apresenta consumo de 22 Kg, o Paraguai de 8 Kg /hab.

A exportação do tipo fibra longa é liderada pelos EUA, Suécia, Brasil, Finlândia e Chile. No caso do tipo fibra curta o Brasil é o 2^o maior exportador e o primeiro no caso de eucalipto, detendo 45% das vendas desta fibra².

1.2.3 - Indústria e meio ambiente

A competição neste tipo de indústria se dá por preço e qualidade. As escalas de produção das novas plantas são cada vez maiores proporcionando menores custos unitários, mas exigindo vultosos investimentos que, associados à disponibilidade de matéria-prima florestal, torna esta competição muito acirrada. Assim, a diferenciação do produto torna-se cada vez mais relevante.

Por outro lado, a pressão ambientalista tem levado as empresas a investir no desenvolvimento e implantação de novas tecnologias de processo, com destaque para a área de branqueamento, além de pesados gastos com o controle ambiental. A tendência que se verifica, atualmente, é no sentido do “efluente zero”, ou seja, sistema fechado de produção. Devido a este fato e a escassez de recursos florestais de boa qualidade, o custo de produção tem-se elevado muito.

A indústria, também, vem sentindo a pressão de se substituir fibras virgens por material reciclado. A legislação dos países desenvolvidos, principalmente da União Européia, tem obrigado ao uso de percentagens crescentes de reciclados na composição dos papéis. Por trás dessas pressões, há o interesse em diminuir a quantidade de lixo produzida pelas grandes cidades. O percentual de reciclagem tem-se elevado nos últimos anos. No Brasil, estima-se que 40% do papel seja reciclado. Entretanto, este percentual, na realidade, deve ser significativamente maior, mas a falta de estatísticas impede seu correto dimensionamento.

As empresas brasileiras de celulose de mercado têm respondido rapidamente

às exigências de seus consumidores, adaptando seus processos produtivos às novas normas e credenciando-se à obtenção do certificado ISO-9000 (todas as produtoras têm o certificado). Tem-se verificado, também, a implantação de rígidos programas de redução de custos e modernização administrativa, objetivando estruturas mais leves e capazes de responder às demandas de uma competição globalizada.

Os principais produtores buscam localizar suas unidades fabris em locais onde o custo final do produto seja minimizado, o que permite uma comercialização globalizada. O Brasil, por sua localização geográfica, dimensão territorial e capacitação técnica e mercadológica, apresenta-se bastante atrativo para investimentos em celulose, papel e outros produtos florestais. Entretanto, na última década, a insegurança quanto à estabilidade econômica e as políticas trabalhistas afastaram do país, potenciais investidores, que dirigiram seus recursos para países como Chile e Indonésia².

1.3 – Aspectos gerais da madeira

A madeira é constituída de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Os extrativos constituídos principalmente de polifenóis são os componentes da madeira que fornecem os aromas característicos de cada uma delas, não causando grandes problemas no processo de polpação, por serem facilmente removidos no licor do solvente.

Um dos problemas no processo de fabricação de papel é a presença de lignina, o “cimento” que une a celulose e a hemicelulose e dá consistência e dureza à madeira^{6,7}.

O termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen⁸ para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrado. Durante um longo período, a constituição química deste resíduo permaneceu obscura. Em 1917, Peter Klason⁸ propôs que esta poderia ser classificada como uma substância macromolecular constituída de unidades do álcool coniferílico, mantidas juntas através de ligações do tipo éter. Em 1940, estudos baseados em reações clássicas da química orgânica levaram a concluir que, de uma forma geral, este polímero era constituído de unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter e carbono-carbono⁸ (figura 2).

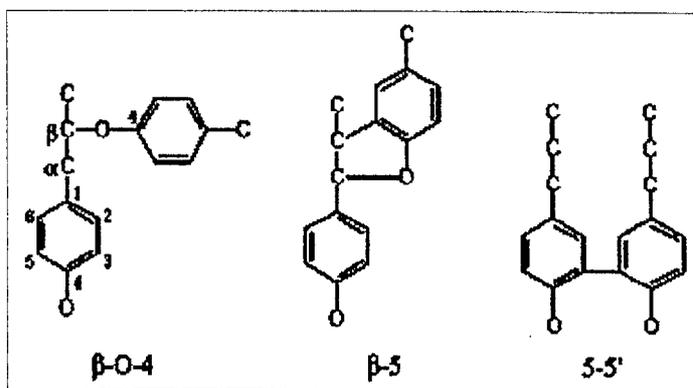


Figura 2- Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na macromolécula de lignina.

Apesar das evidências experimentais, alguns cientistas contestavam a natureza aromática da lignina no seu estado nativo. Somente em 1954, Lange⁸ mostrou que os espectros no ultravioleta (UV) de seções finas da madeira eram característicos de compostos aromáticos e, de acordo com os estudos químicos desenvolvidos na década de 40, as principais unidades aromáticas presentes na estrutura desta macromolécula foram classificadas como *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila (figura 3).

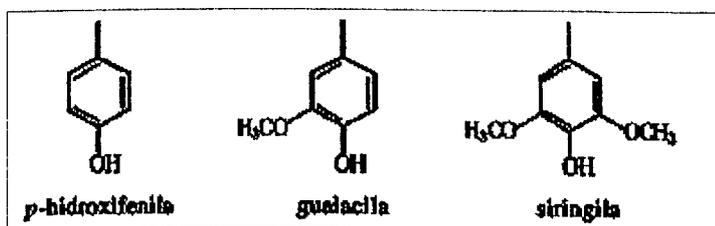


Figura 3- Principais unidades aromáticas presentes na macromolécula de lignina.

Baseando-se em informações obtidas através da análise dos tipos de ligações e grupos funcionais presentes, foram construídos modelos estruturais para a lignina. A primeira estrutura para o sistema macromolecular foi proposta por Freudenberg (Fig. 4) em 1968 e confirmada posteriormente por outros pesquisadores⁸. Atualmente, o paradigma aceito é que a macromolécula está presente na madeira na forma de uma rede polimérica tridimensional não cristalina. Entretanto, alguns pesquisadores⁹ têm sugerido uma definição menos geral, baseada nas possíveis mudanças estruturais presentes em diferentes regiões morfológicas da madeira.

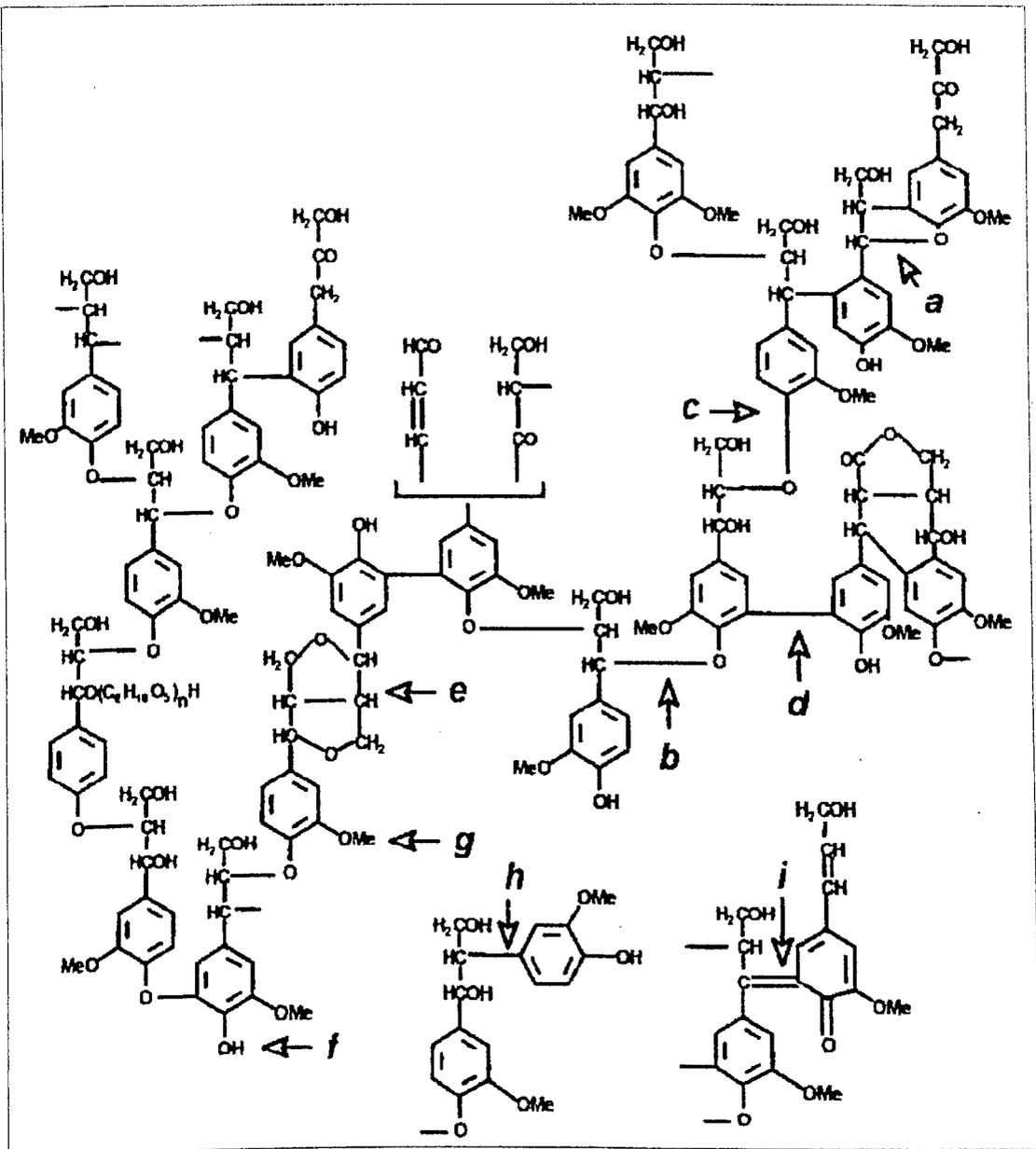


Figura 4- Modelo de estrutura proposto para lignina do abeto vermelho (*Picea abies*, madeira mole) segundo Freudenberg⁸. **a:** fenilcumarinas; **b:** α-O-4; **c:** β-O-4; **d:** 5-5' bifenil; **e:** α-O-γ pinosresinol (guaiacila) siringoresinol (siringila); **f:** grupo -OH fenólico; **g:** grupo metoxila; **h:** β-1; **i:** metileno-quinona.

A figura 5 apresenta os fragmentos mais comuns encontrados na macromolécula da lignina.

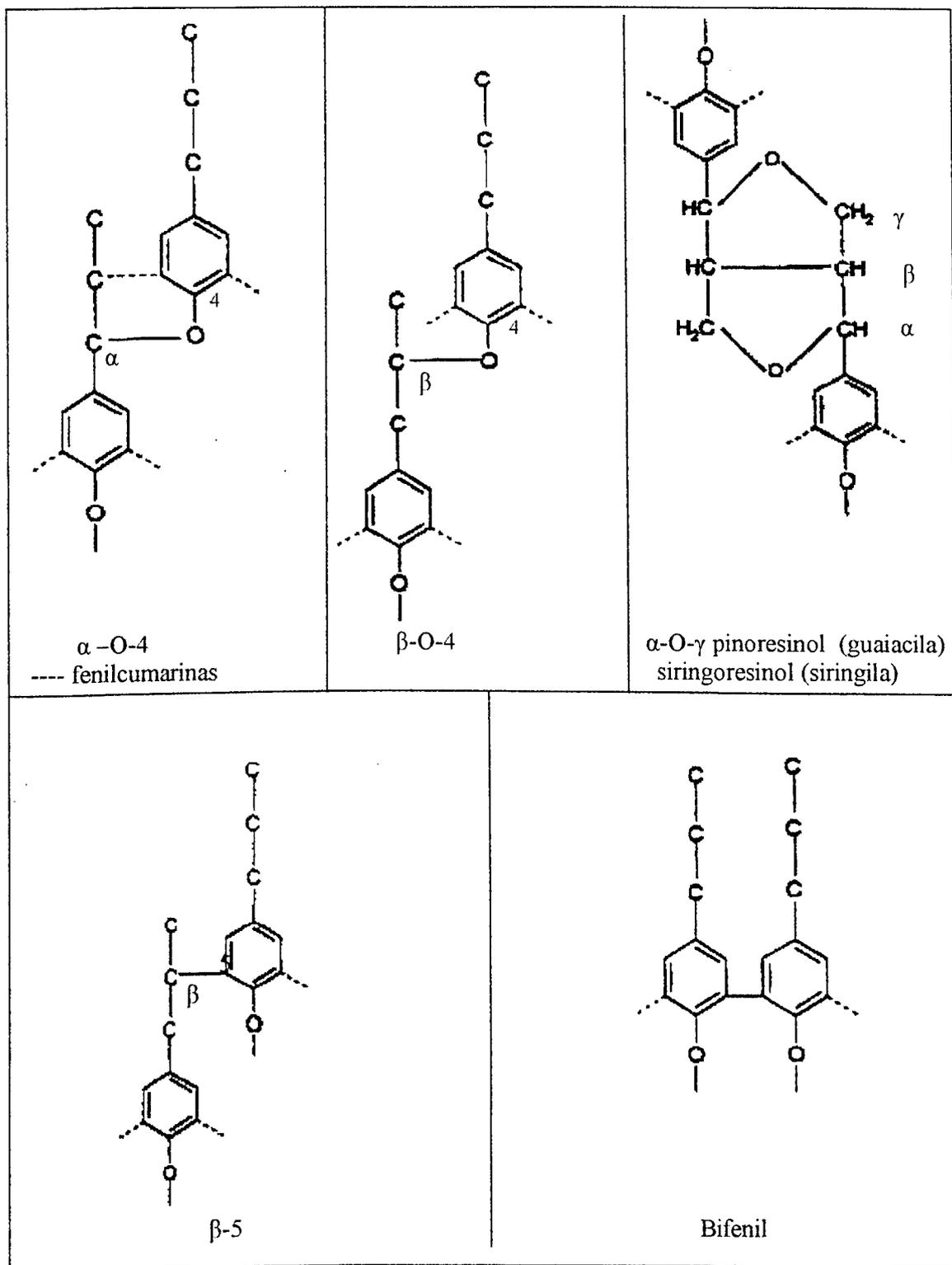


Figura 5 – Modelos de sub-estruturas mais comuns presentes na lignina.

Mesmo assim, a elucidação da estrutura natural, por ser amorfa, é ainda um desafio para a ciência, podendo variar bastante de uma madeira para a outra, dependendo da sua natureza e até mesmo das condições de cultivo do vegetal.

Nas últimas duas décadas, técnicas modernas de ressonância magnética nuclear (principalmente RMN¹³C) têm sido aplicadas na identificação e caracterização de sub-estruturas presentes na molécula de lignina¹⁰⁻¹², o que tem ajudado muito, no sentido de conhecimento e compreensão da estrutura desta¹³.

1.3.1- Meio ambiente x lignina

Muitos pesquisadores vêm se empenhando em tentar aproveitar a lignina proveniente de rejeitos industriais (indústrias de celulose, indústrias de produção de etanol e ração animal da madeira)¹⁴, para desenvolver novos processos de extração ou otimização dos já existentes, preocupando-se não só com a indústria, mas também com o meio ambiente.

Não basta apenas reaproveitar, mas também, diminuir o impacto ambiental que a maioria dos processos atuais causam, principalmente os que utilizam produtos clorados no branqueamento de polpas celulósicas^{15,16}.

Pesquisas recentes propõem substituir os produtos químicos utilizados no branqueamento, por processos baseados na eliminação do cloro (elementar chlorine free - ECF) ou na eliminação total do cloro e derivados (totally chlorine free - TCF). Em verdade, a substituição parcial ou total do cloro e do hipoclorito por dióxido de cloro reduz significativamente a geração dos organoclorados, mesmo assim a concentração destes produtos permanece ainda elevada nas águas residuais das indústrias de celulose.

Em outras, sugerem-se atitudes mais urgentes, como tratar os efluentes gerados pela indústria (principalmente nas fases de polpação e branqueamento), os quais são ricos em lignina e seus derivados, ambos considerados de elevada toxicidade ao meio ambiente. Uma das alternativas utilizadas é a introdução de alvejantes alternativos (oxigênio, peróxido de hidrogênio, ozônio, perácidos, xilanases, etc.) nos processos convencionais de branqueamento e a modificação do processo *Kraft* atual¹⁷⁻²⁵.

Na tentativa de diminuir o impacto ambiental, vários grupos de pesquisa estudam meios de degradar as macromoléculas resultantes dos processos de produção. Entre os mais estudados estão a utilização de hidrólise enzimática, degradação microbiológica (com enzimas ligninolíticas)²²⁻²⁴ e processos fotoquímicos. Estes últimos são os que vêm demonstrando maior interesse, atualmente.

A fotoquímica e a fotofísica vêm sendo utilizadas não só no tratamento dos efluentes, como também na extração e degradação de compostos lignocelulósicos. Vários estudos utilizando luz UV e agentes fotossensibilizadores e fotocatalisadores mostraram boas perspectivas, justificando assim o grande interesse por esta ciência neste trabalho²⁵⁻²⁹.

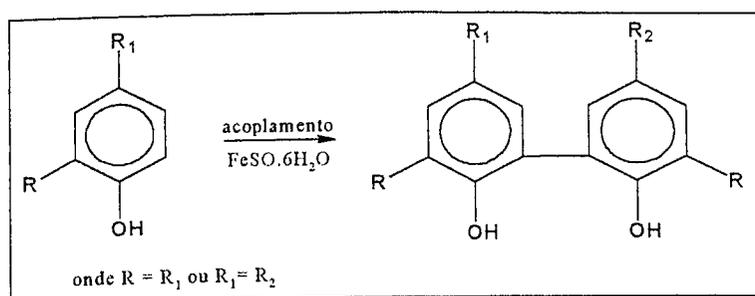
I.4- Síntese de compostos-modelo

Como visto anteriormente é de grande importância o entendimento dos problemas existentes nos processos de deslignificação de compostos lignocelulósicos, principalmente na fabricação e branqueamento de polpas, como também na reversão de cor do papel, além, destes causarem impactos ambientais.

Uma alternativa que tem sido empregada é a utilização de modelos sintéticos, ou seja, o uso de pequenas moléculas (monoméricas, diméricas, triméricas e até oligoméricas), que reproduzam o comportamento de partes da lignina.

Considerando que a estrutura deste polímero é composta principalmente de fragmentos tipo bifenílicos e β -O-4 (Fig. 4), estes vêm sendo sintetizados e estudados por muitos pesquisadores³⁰⁻³⁹.

Uma das mais conhecidas metodologias de síntese de compostos-modelo bifenílicos é a de Elbs e Lerch¹¹, a qual consiste no acoplamento oxidativo de fenóis, tendo o Fe^{2+} como catalisador, conforme esquema 1.



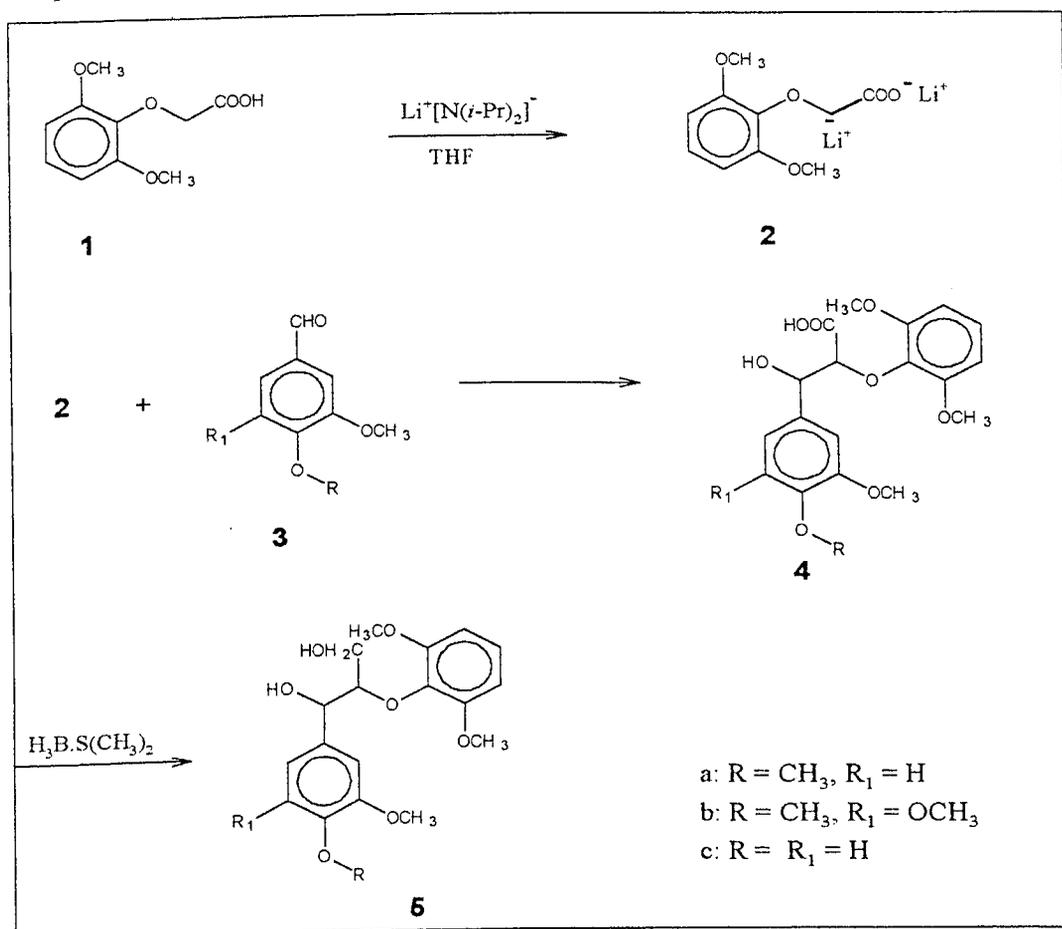
Esquema 1

Nesta reação ocorre a formação de radicais de carbono como intermediários e a orientação do acoplamento está relacionada com os substituintes do anel aromático. O uso de fenóis como material de partida é justificado por serem de fácil oxidação³¹ e formação de radicais fenoxi permitindo, assim, a obtenção de quinonas, compostos diméricos, triméricos e até poliméricos³¹.

Esta metodologia também é utilizada na obtenção do dimero da vanilina (desidrovaniлина)^{10, 11, 30 e 31}, e de compostos com propriedades antioxidantes, antiepatóxicas, antibióticos antitumoral e outros, apresentando bons resultados.

A síntese de compostos-modelo com estrutura β -O-4²⁵⁻²⁷ é relevante desde a constatação de que um dos fenômenos responsáveis pela reversão de cor é causado por reações que ocorrem nestes tipos de compostos.

Lundquist e colaboradores³² propuseram a rota sintética demonstrada no esquema 2 para obter compostos-modelo com este tipo de estrutura.



Esquema 2

A estratégia consiste primeiramente, na preparação do íon carboxilato α -litiado (2). Este reage com a vanilina (3a) formando uma mistura dos diastereoisômeros

(4a), que são reduzidos aos respectivos álcoois diastereoisoméricos (5a) utilizando-se o complexo borano-sulfeto dimetila.

Atualmente o grupo de pesquisa de Castellan e colaboradores³³⁻³⁸ vem se destacando no domínio da síntese de compostos β -O-4 e, portanto, contribuindo muito para a literatura no sentido da elucidação deste tipo de estrutura e suas reações.

I.5 – Processos fotoquímicos

O estudo fotoquímico dos compostos-modelo citados anteriormente tornou-se de grande interesse para a ciência, no sentido de compreender reações químicas ocorridas, principalmente sob influência da radiação solar, mais precisamente da radiação ultravioleta (UV).

I.5.1- Aspectos gerais da fotoquímica

Os processos fotoquímicos ocorrem induzidos pela ação direta ou indireta de fótons. A energia de um fóton é dada por $E = hc / \lambda$ (onde $h = 6.62 \times 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda). Deste modo, os fótons de alta energia podem ser encontrados na região do UV e conseqüentemente possuem alta atividade fotoquímica.

Muitos estudos têm sido feitos sobre materiais lignocelulósicos como: madeira, filmes vegetais, polpas e papel, com o objetivo de estabelecer os mecanismos de reação que envolvem a lignina e a celulose, presentes nestes compostos, na presença de luz.³⁹⁻⁴³

Neste mesmo sentido outros estudos mostraram que compostos-modelo com estruturas do tipo β -O-4, α -O-4 e compostos aromáticos contendo duas metoxilas²⁷, quando irradiados com luz UV, promovem a geração de estados excitados singlete e triplete, que levam à formação de radicais, principalmente o radical fenoxi (fig. 6).

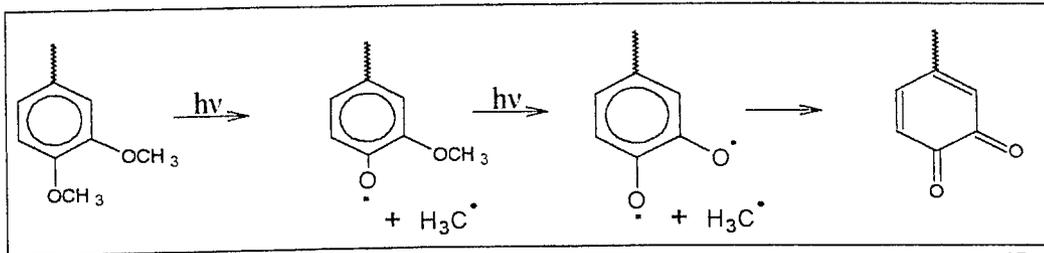
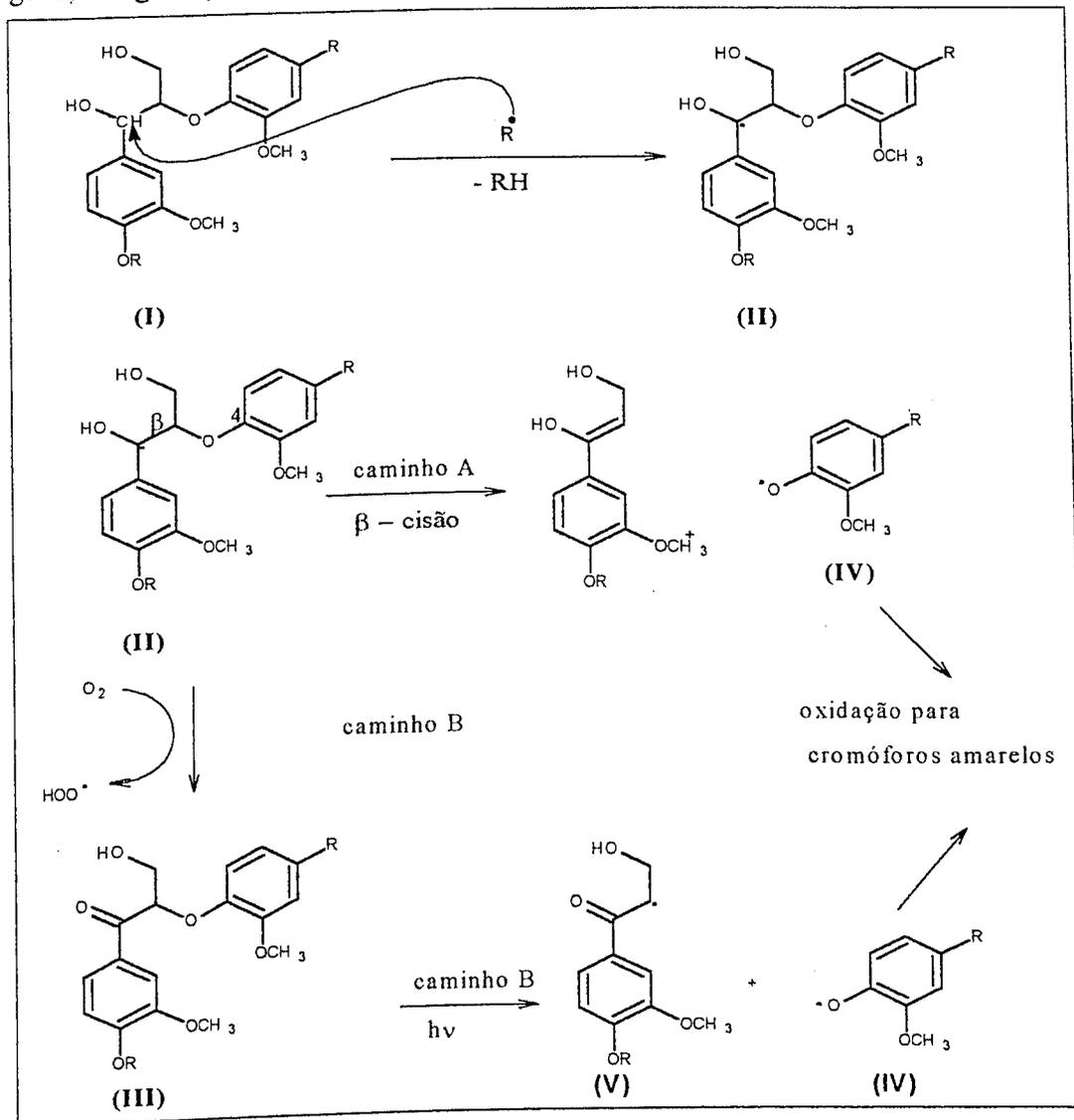


Figura 6 – Processo fotoquímico de geração de radicais fenoxi utilizando luz UV²⁷.

Outro exemplo de estudo é apresentado no esquema 3, que mostra de maneira geral, a degradação de um composto-modelo sob radiação UV.



Esquema 3

Desta forma, a fotoquímica mostra-se eficiente na proposição de alternativas que possam levar à proteção das fibras celulósicas da ação de irradiação, como por exemplo, a utilização de substâncias que absorvam no UV inibindo a formação de radicais em determinados materiais.

I.5.2- Tipos de reações fotoquímicas

Muitas reações podem ser induzidas por irradiação de luz em determinados comprimentos de onda. A Figura 7 mostra, de forma geral, as várias reações que podem ocorrer a partir da excitação de um composto qualquer.

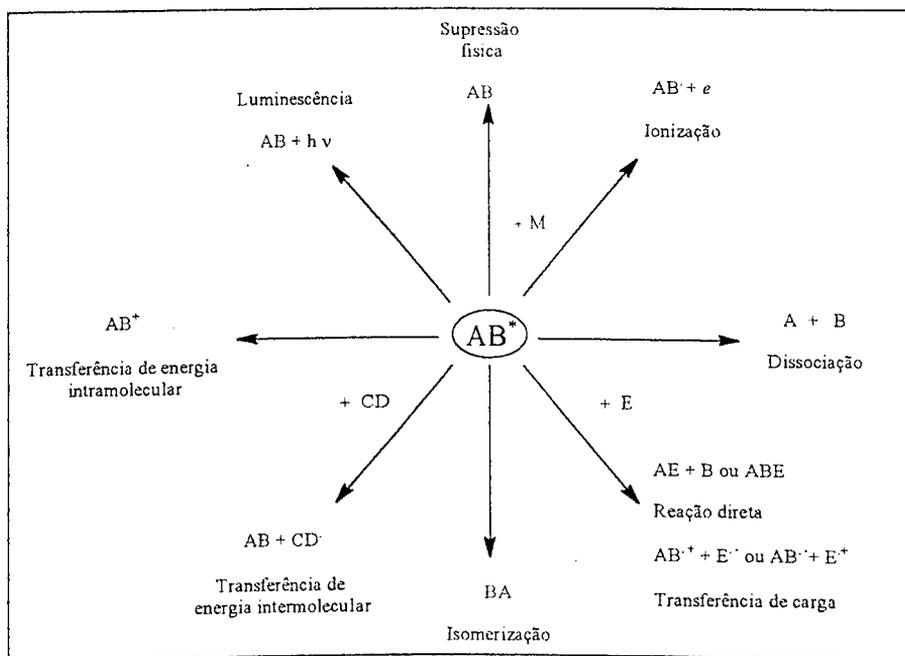
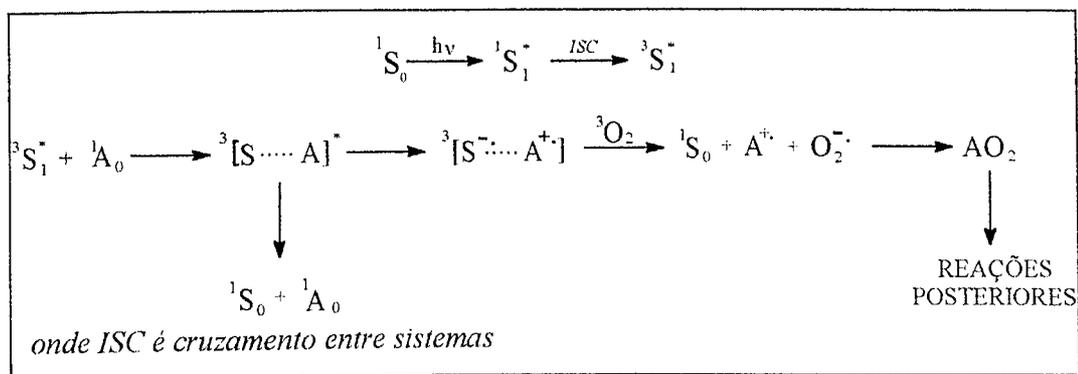


Figura 7 – Rotas gerais para perda da excitação eletrônica⁴⁴.

Em alguns casos, estas reações ocorrem de forma indireta, onde se utilizam espécies (fotossensibilização ou fotocatalisador) que transferem energia ou elétrons para induzir a reação.

As reações fotoquímicas podem ser divididas em dois grupos:

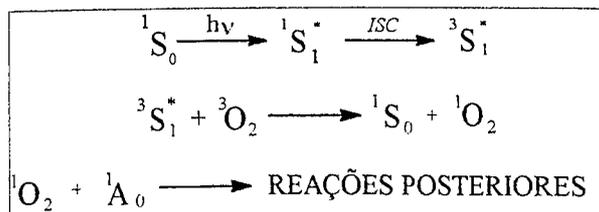
- Transferência de elétron (mecanismo tipo I) entre o fotossensibilizador no estado triplete excitado e componentes do sistema, gerando íons-radicais que tendem a reagir com o oxigênio no estado fundamental, resultando em produtos oxidados, como mostra o esquema 4.



Esquema 4

Em geral, processos de transferência de elétrons tendem a ser muito rápidos, porque a sobreposição dos orbitais envolvidos, durante a formação do complexo excitado, é máxima. A natureza exata do processo (se serão formados S^+ e $A^{\cdot-}$ ou $S^{\cdot-}$ e A^+) dependerá das propriedades redóxi de ${}^3S^*$ e de 1A .^{45,46}

- Transferência de energia (mecanismo tipo II) do fotossensibilizador no estado tripleto, com a geração de oxigênio singleto. Este processo é mostrado no esquema 5.



Esquema 5

O oxigênio singleto é uma das espécies mais reativas do oxigênio. Este elemento no estado fundamental, segundo a Teoria do Orbital Molecular, possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares degenerados π_x^* e π_y^* razão pela qual é um tripleto. Os três estados eletronicamente excitados imediatamente superiores ao oxigênio molecular no estado fundamental (${}^3\Sigma$) são conhecidos como oxigênio singleto^{47,48}. A tabela 4 apresenta as formas de ocupação nos orbitais moleculares antiligantes, para o oxigênio no estado fundamental, assim como para os estados excitados imediatamente superiores.

Tabela 4 - Ocupação dos orbitais moleculares antiligantes para os estados eletrônicos do oxigênio (O_2).

Estado	Orbital molecular antiligante	Energia*, kJmol^{-1}
$^3\Sigma_g$	$[\uparrow]\pi_x^* [\uparrow]\pi_y^*$	0
$^1\Delta_x$	$[\uparrow\downarrow]\pi_x^* []\pi_y^*$	92,4
$^1\Delta_y$	$[]\pi_x^* [\uparrow\downarrow]\pi_y^*$	92,4
$^1\Sigma_g$	$[\uparrow]\pi_x^* [\downarrow]\pi_y^*$	159,6

* relativa ao estado fundamental

Os estados $^1\Delta_x$ e $^1\Delta_y$ são degenerados e, por conveniência, representados como sendo o estado $^1\Delta_g$. Como o estado $^1\Delta_g$ possui orbital molecular vazio, isto lhe garante caráter eletrofílico, favorecendo sua participação em reações químicas. Os estados $^1\Delta_x$ e $^1\Delta_y$ possuem energia intermediária ($92,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) e simetria favorável, onde os elétrons que ocupam um dos orbitais antiligantes π^* , se encontram em um dos planos mutuamente perpendiculares. Por isso, eles são os responsáveis pela reatividade química do oxigênio singleto e possuem considerável tempo de vida (Figura 8).

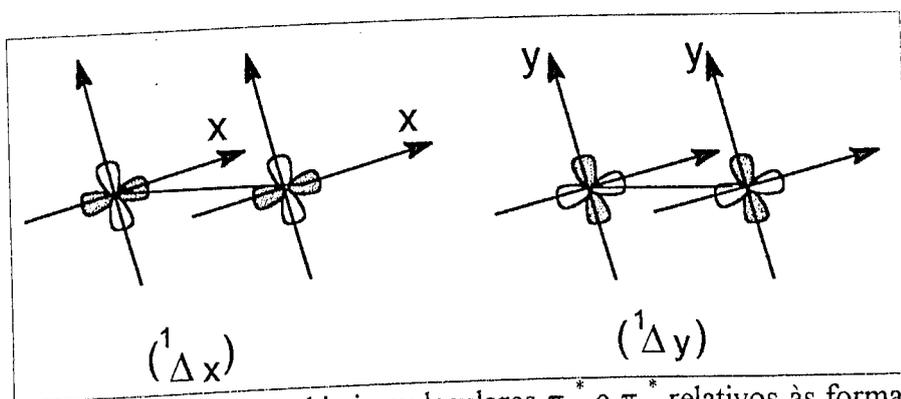


Figura 8- Representação dos orbitais moleculares π_x^* e π_y^* relativos às formas $^1\Delta_x$ e $^1\Delta_y$ do oxigênio singleto: os lóbulos sombreados representam o orbital molecular antiligante que possui o par de elétrons.

I.5.3- Utilização de TiO_2 como fotocatalisador

Dentre as soluções apontadas para o problema ambiental, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), os quais são baseados na geração de radical hidroxila como oxidante. A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POAs e é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental.

O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador presente no meio, geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO_2 , ZnO , ou CdS , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do "band gap" do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes²⁹.

Esta tecnologia teve início aproximadamente há duas décadas⁴⁸⁻⁵⁰ sendo reconhecida pela primeira vez em 1983, como tecnologia que poderia ser aplicada à recuperação ambiental⁵¹. Desde então, a fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos.

A maior dificuldade enfrentada para que este método atinja níveis de comercialização está centrada no problema de sua aplicação em larga escala.

Enquanto muitos estudos têm sido feitos sobre a cinética de fotodegradação de compostos orgânicos, o mecanismo de reação destes processos é ainda obscuro, existindo muitas divergências entre os pesquisadores. A principal controvérsia é com relação à identificação da espécie iniciadora do processo de oxidação, ou seja, se a etapa inicial ocorre através da lacuna (do inglês "hole", que também tem sido traduzido como buraco) fotogerada ou via radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$).

Publicações mais recentes têm proposto a possibilidade de outras espécies como oxigênio singleto ou ânion superóxido serem os iniciadores dos processos fotocatalíticos. Outra questão, que tem sido discutida é a fase em que ocorre a fotooxidação, sendo que pode-se utilizar uma única fase (solução), mantendo as espécies próximas do catalisador, ou duas fases, estando as mesmas adsorvidas na própria superfície do semicondutor.

O óxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise e por esta razão, várias propriedades já foram exaustivamente estudadas^{20,22,23}. Foi mostrado que a sua atividade fotocatalítica e o seu mecanismo de reação são influenciados pela presença de defeitos e impurezas em sua estrutura, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores. O TiO_2 apresenta-se em duas formas cristalinas: rutilo e anatase (fig.9), sendo que muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a forma anatase, ou até mesmo, que esta não possui atividade fotocatalítica, enquanto que outros atribuem uma atividade seletiva, junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada.

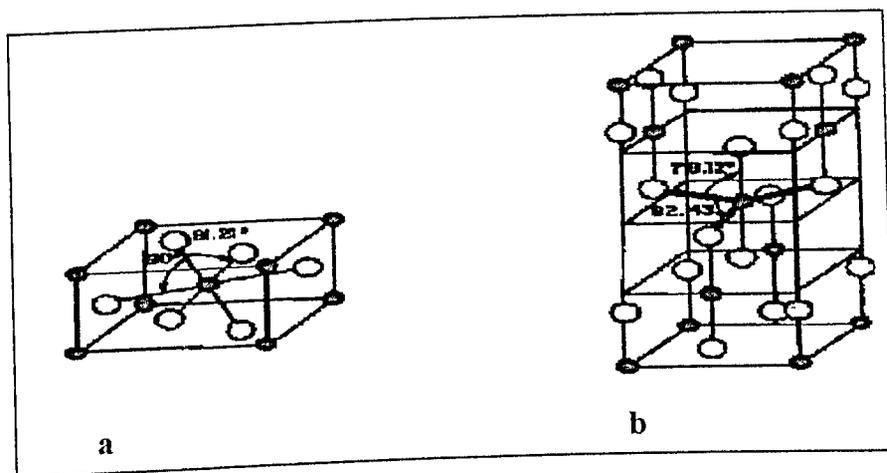


Figura 9 – Cella unitária de TiO_2 (a) rutilo e (b) anatase.

O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações do esquema 6⁵².

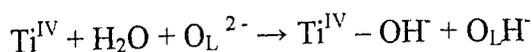
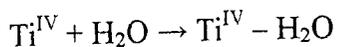
O primeiro passo da fotocatalise heterogênea inicia-se quando o sistema é irradiado, ocorrendo a absorção de um fóton de energia maior ou igual a energia do "band gap" do TiO_2 (3,2 eV) para produzir elétrons (e^-) na banda de condução (BC) e lacunas (h^+) na banda de valência do semicondutor como mostra a equação 2. Estas duas espécies podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície (equação 4), desativando o fotocatalisador através da liberação de energia térmica.

As lacunas fotogeradas (h^+) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos sobre a superfície do óxido, para produzirem radicais hidroxila. Os elétrons fotogerados podem interagir com centros de Ti^{IV} reduzindo-os a Ti^{III} (equação 3).

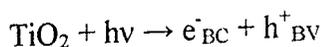
A formação de $\cdot\text{OH}$ na superfície requer a abstração de um elétron do adsorbato alterando a ligação $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{OH}$. Imediatamente depois de sua formação, a recombinação do par e^-/h^+ e transferência interfacial de cargas são competitivos e a

prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semicondutor. Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação.

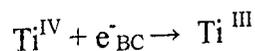
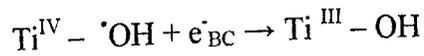
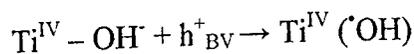
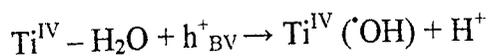
Equação 1: Adsorção na partícula do catalisador (aqui usando o TiO_2 como exemplo):



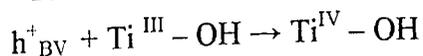
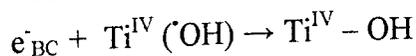
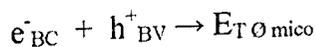
Equação 2: Excitação do semicondutor



Equação 3: Manutenção das cargas



Equação 4: Recombinação das cargas



Onde:

h^+ = lacuna fotogerada;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor;

O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2

R_1 = um substrato

Esquema 6

No que se refere à adsorção, excitação, recombinação e captação pela superfície do catalisador há um consenso entre os pesquisadores. No entanto, muitas divergências existem tanto com relação às entidades que iniciam a oxidação do composto orgânico como em que fase esta ocorre.

Independentemente do mecanismo seguido, a fotocatalise tem se mostrado uma tecnologia bastante promissora na eliminação de poluentes. Somada a novos tipos de processos oxidativos, deverá substituir a médio prazo, muitas das chamadas tecnologias convencionais.

Capítulo II :

Objetivos e proposta sintética

II - Objetivos e proposta sintética

II.1 - Objetivo

II.2 - Proposta sintética

II – OBJETIVOS E PROPOSTA SINTÉTICA

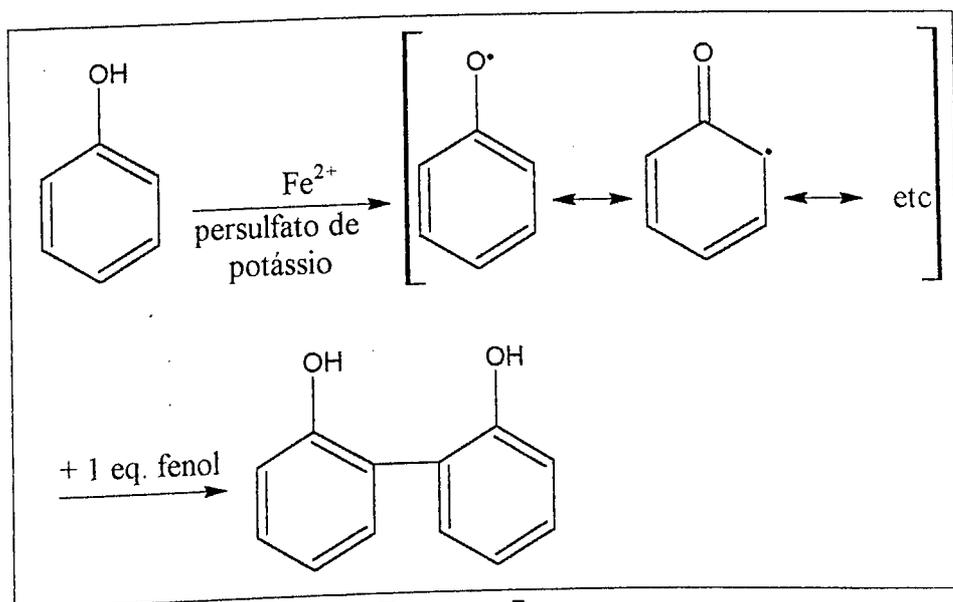
II.1- Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

- ↳ Sintetizar compostos-modelo de lignina diméricos, com estrutura tipo bifenilica;
- ↳ Caracterizar os produtos de reação;
- ↳ Realizar o estudo fotoquímico dos compostos-modelo sintetizados.

II.2- Proposta sintética

A proposta sintética está baseada na metodologia utilizada por Morais em seus trabalhos¹¹. Os compostos-modelo bifenilicos foram preparados através do acoplamento oxidativo de fenóis, utilizando-se sulfato ferroso hexaidratado e persulfato de potássio conforme apresentado no esquema 7.



Foram utilizados como materiais de partida fenóis monossustituídos (2-metoxifenol, 3-metoxifenol, 4-metoxifenol) e dissustituídos (vanilina, eugenol, 3,4-dimetoxifenol e 2,6-dimetoxifenol) com o intuito de preparar compostos-modelo diméricos com estrutura básica semelhante, mas com substituintes distintos.

A preparação destes compostos teve como objetivo final estudar seu comportamento frente às reações fotoquímicas para compreender os fenômenos, tais como oxidação e reversão de cor, que ocorrem na estrutura da lignina e tentar propor alternativas para a degradação desta.

Capítulo III:

Resultados e discussão

III – Resultados e discussão

III.1 - Síntese de compostos-modelo de lignina

III.2 - Estudo fotoquímico

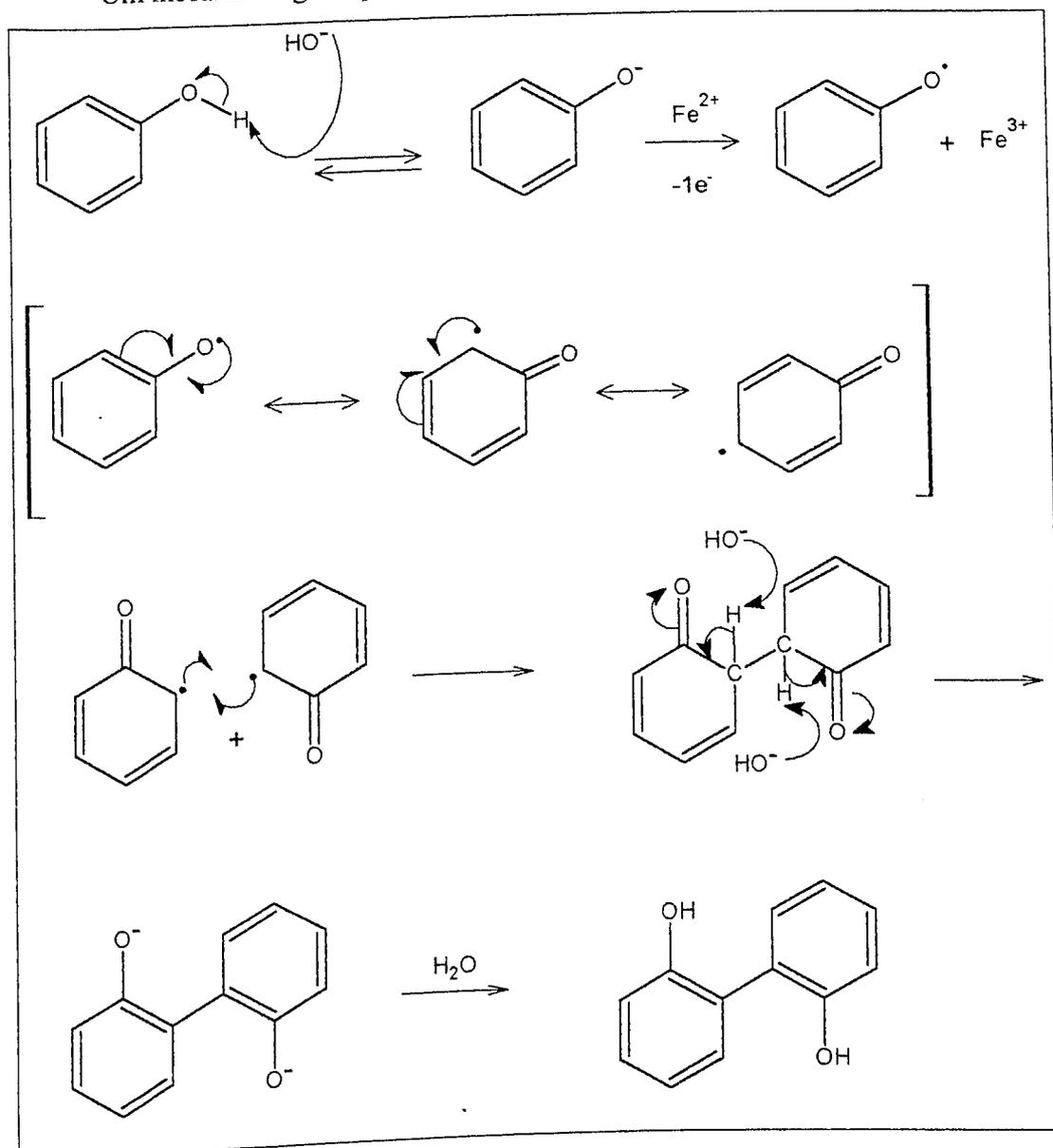
III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1- Síntese de compostos-modelo bifenílicos

O início do trabalho consistiu em reproduzir a metodologia utilizada por Moraes¹¹, através da qual foram obtidos compostos bifenílicos por acoplamento oxidativo do fenol correspondente (vanilina), como já citado.

A fim de aplicar a mesma estratégia sintética e obter um maior número de compostos-modelo bifenílicos foram utilizados os seguintes fenóis monossustituídos: 2-metoxifenol, 3-metoxifenol, 4-metoxifenol e dissubstituídos: eugenol, 3,4-dimetoxifenol e 2,6-dimetoxifenol.

Um mecanismo geral para estas sínteses é apresentado no esquema 8.



Esquema 8

Conforme demonstra o esquema 8 a maioria das reações é via radicais livres, que geralmente são moléculas pequenas, de vida curta e altamente reativas. Para estimar a estabilidade relativa destas espécies, considera-se a energia de dissociação homolítica das ligações, onde observa-se que mesmo não possuindo carga, os radicais livres apresentam uma deficiência de elétrons, portanto, de maneira geral, a ordem de estabilidade relativa é a seguinte: terciário > secundário > primário, sendo semelhante à dos carbocátions⁵³.

Considerando os compostos aromáticos, sabe-se que são necessárias altas energias para que haja a formação do radical. Utilizando-se o postulado de *Hammond-Leffler* o qual afirma que: “A estrutura de um estado de transição se assemelha com as espécies estáveis que tiverem energia livre mais próxima”⁵⁴, pode-se assumir que a geometria do estado de transição é semelhante ao intermediário. Desta forma a energia de ativação necessária para a formação deste sofre uma diminuição, facilitando a formação do radical livre.

Formado o radical, pode-se fazer o mesmo tratamento utilizado para as reações de adição eletrofílica em aromáticos, ou seja, a estabilidade relativa dos intermediários serve como um guia para prever os produtos das reações.

No caso dos compostos aromáticos substituídos, a interação do substituinte com o anel por ressonância e/ou por seu efeito indutivo determina a influência sobre a reatividade do anel e seu respectivo efeito orientador. Os grupos que tornam o anel mais reativo que o benzeno são os chamados ativadores e os que tornam menos reativos são os desativadores. Quanto à posição de entrada de um novo substituinte no anel, os grupos são classificados como orientadores *orto/para* ou *meta*⁵⁵.

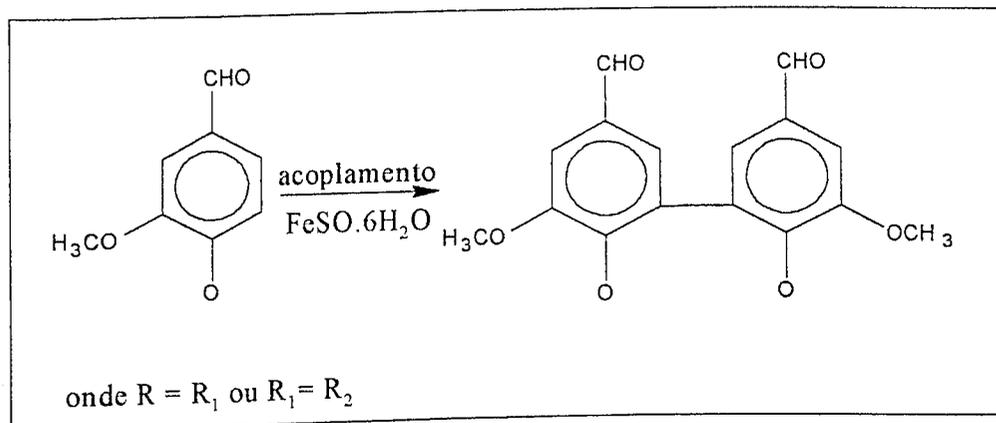
Como os compostos utilizados neste estudo possuíam dois substituintes, recorreu-se ao auxílio da Química Teórica para obter uma indicação das posições favoráveis de acoplamento.

Desta forma, com a colaboração do grupo de Química Teórica da UFSCar, fez-se o cálculo de densidade de carga (CTDC) dos monômeros utilizados, na forma de radical livre, ou seja, do radical fenoxi, com o intuito de auxiliar na previsão da melhor posição de acoplamento.

Obtido os resultados, pôde-se conhecer os sítios de maior densidade de carga negativa e conseqüentemente prever o sítio do acoplamento. Para realizar os cálculos teóricos foram empregados os métodos semi-empíricos PM3 e AM1 (Hyperchemistry V.5.11 e MOPAC 93 R2) baseando-se em cálculos RHF.

III.1.1- Síntese do dímero da vanilina (2)

A vanilina (1) foi submetida às mesmas condições reacionais descritas anteriormente (esq. 9) por Morais¹¹, para a obtenção do primeiro composto-modelo.



Esquema 9

Após a reação obteve-se uma mistura, que ao ser analisada por cromatografia em camada delgada em sílica gel (CCD), verificou-se que a mesma era constituída do material de partida e de um outro composto com R_f diferente deste. Realizada a purificação, obteve-se um sólido de coloração castanho-clara, com p.f. = 300 °C, e rendimento de 75%.

O produto foi analisado por infravermelho (IV) onde observou-se que as características principais da vanilina se mantiveram, ou seja, banda larga em 3270 cm^{-1} típica de deformação axial de O-H fenólico; absorção em 2964 e 1670 cm^{-1} correspondente a deformação axial de C-H de alifático e à deformação axial de C=O de aldeído; banda em 1590 e 1490 cm^{-1} de deformação axial de C=C do anel aromático; 1430 cm^{-1} de deformação angular assimétrica de CH_3 ; banda 1253 cm^{-1} de uma deformação axial assimétrica de C-O-C e deformação axial de C-O em 1150 cm^{-1} da metoxila e deformação axial simétrica de C-O-C em 1040 cm^{-1} .

O CTDC do radical fenoxi mostrou que a maior densidade de carga negativa está no carbono 6 (-0,150) (fig. 10b), indicando que esta posição é a mais favorável para ocorrer o acoplamento oxidativo.

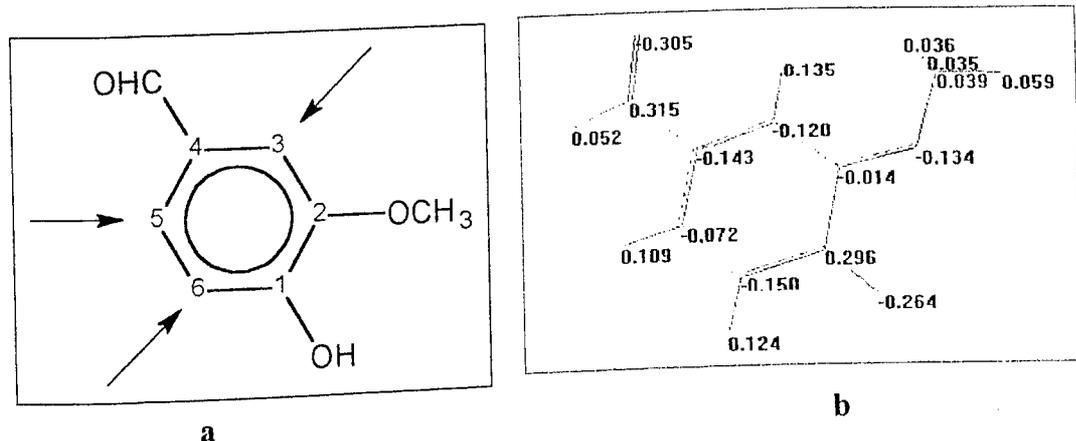
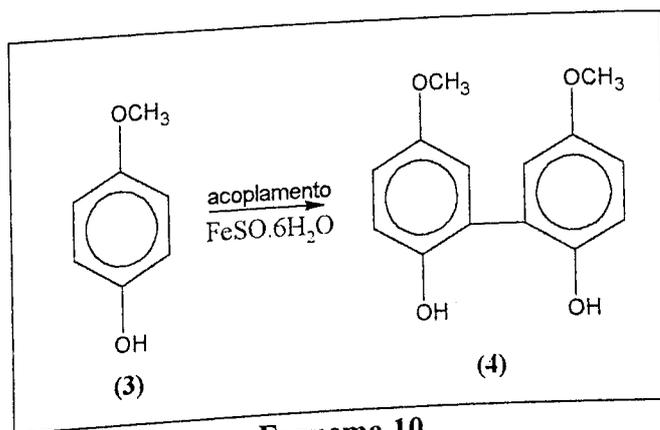


Figura 10 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (1);
(b) Densidade de carga do radical do composto (1)

Os resultados obtidos em relação ao IV, p.f. e aspecto do sólido são muito semelhantes com os dados apresentados pela literatura: p.f. em 303 °C, sólido de coloração clara e IV ν cm⁻¹ (KBr): 3200, 1680, 1580, 1450, 1420, 1270, 1150, 1050, 850 e 720 ³¹. Assim, devido a estes fatos observou-se que esta metodologia foi eficiente, o que possibilitou sua aplicação para outros fenóis.

III.1.2- Síntese do dímero do 4-metoxifenol (4)

O 4-metoxifenol (3) foi submetido às condições reacionais já descritas, porém o meio reacional foi mantido à temperatura ambiente (t.a.) (esq. 10).



Esquema 10

O produto bruto da reação foi obtido em rendimento global de 64 %. Em seguida fez-se a análise em CCD e verificou-se que este era constituído de três compostos com R_f distintos além do material de partida.

Os compostos foram separados utilizando-se uma coluna cromatográfica simples (CCS) e como eluente uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (7:3). Ao final foram obtidos dois dos compostos citados, como óleos viscosos castanho-escuro e em rendimento de 6 e 3% respectivamente, recuperando-se 53 % do material de partida.

Foram realizadas diversas tentativas para recristalizar os produtos obtidos, tais como: mistura de solventes (H_2O , etanol, hexano, acetato de etila), resfriamentos bruscos e lentos, utilização de soluções ligeiramente ácidas (HCl à 1%), entre outras. Entretanto ao final dos processos não foi possível obter os produtos como sólidos.

O CTDC para este radical fenoxi apresentou três posições com densidades de carga negativa nos seguintes valores: -0,150, -0,140 e -0,126 respectivamente nos carbonos 6, 2 e 3 (fig. 11a e b) o que indica a possibilidade de ocorrer a dimerização em qualquer uma destas posições.

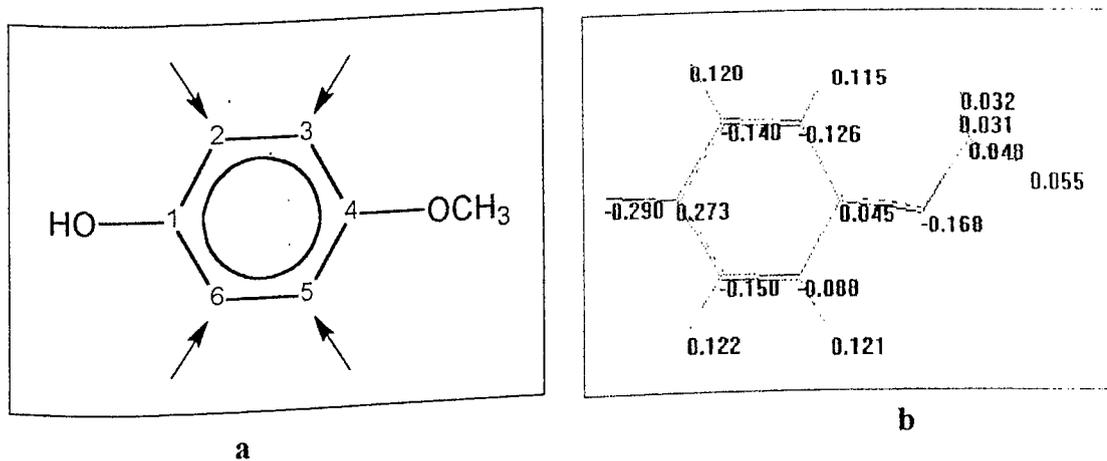


Figura 11 -(a) Prováveis posições de acoplamento no composto (3);
(b) Densidade de carga do radical do composto (3)

Os compostos obtidos foram analisados por IV, e ambos os espectros apresentavam as mesmas bandas e picos, correspondendo às características principais do 4-metoxifenol, ou seja, banda larga em 3430 cm^{-1} típica de deformação axial de O-H fenólico; banda em 2980 cm^{-1} correspondente a deformação axial de C-H alifático; banda em 1557 e 1620 cm^{-1} de deformação axial de C=C do anel aromático;

banda em 1260 cm^{-1} de uma deformação axial assimétrica de C-O-C; banda em 1110 cm^{-1} de deformação axial de C-O de fenol e em 845 cm^{-1} de C-H de aromático.

Como houve dimerização em mais de uma posição, fez-se um estudo das principais variáveis (temperatura e solvente), com o intuito de otimizar o acoplamento a uma única posição, possibilitando a obtenção de melhores rendimentos do composto desejado.

III.1.2.1- Variação de temperatura:

Sabendo-se que reações com compostos orgânicos geralmente são influenciadas pela quantidade de energia fornecida, fez-se um estudo utilizando-se diferentes temperaturas a fim de conhecer o comportamento do fenol (3) nestas condições.

Realizou-se um primeiro experimento mantendo-se o meio reacional a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao final, foram obtidos os mesmos compostos do item III.1.2, porém com rendimento menor.

No segundo, manteve-se o meio a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao término observou-se que o resultado foi semelhante ao experimento realizado a t.a., ou seja, foram obtidos 3 compostos com rendimentos próximos ao descrito no item III.1.2. Assim, optou-se por realizar a síntese a temperatura ambiente.

III.1.2.2-Variação de solvente:

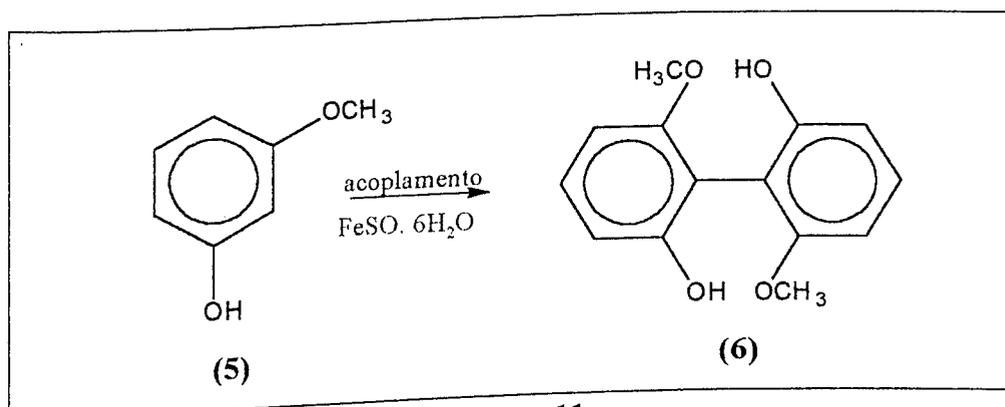
De acordo com a literatura⁵⁶, o 4-metoxifenol (3) é um sólido que em temperatura ambiente apresenta solubilidade intermediária em água. Assim, com o objetivo de otimizar os resultados, fez-se um estudo com misturas de solventes. Aplicou-se a mesma metodologia sintética descrita anteriormente, utilizando-se uma mistura de água e metanol nas seguintes proporções: 1:1 e 2:1.

Ao final, observou-se que com a mistura de água/metanol na proporção 1:1 não houve reação, pois o catalisador (persulfato de potássio) não apresentou uma solubilidade detectável. Já na proporção 2:1 obteve-se o composto em rendimento de 67%, demonstrando um ligeiro aumento comparado com o item III.1.2 (60%) e também observou-se um aumento significativo na velocidade da reação (de 90 para

15 minutos). Assim, optou-se por utilizar como solvente a mistura de água/metanol na proporção 2:1.

III.1.3- Síntese do dímero do 3-metoxifenol (6)

Utilizando-se a mesma metodologia aplicada anteriormente (Morais¹¹) e tendo o 3-metoxifenol (5) como material de partida, realizou-se a preparação do dímero desejado (esq. 11).



Esquema 11

Ao término da síntese obteve-se uma mistura que após ser analisada por CCD, verificou-se ser constituída do material de partida e de três compostos com R_f distintos.

Os compostos foram separados, utilizando-se CCS e como eluente uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (7:3). Após a recristalização em água/etanol, foram obtidos os três compostos como sólidos de coloração castanho-escura e em rendimentos de 6, 3 e 2%, respectivamente, recuperando-se 80% do material de partida. O p.f do composto majoritário foi de 288 °C.

Os produtos foram analisados por infravermelho (IV) no qual observou-se que as características principais do 3-metoxifenol se mantiveram, ou seja, banda larga em 3435 cm^{-1} típica de deformação axial de O-H fenólico; banda em 2929 cm^{-1} correspondente a deformação axial de C-H alifático; banda em 1453 e 1638 cm^{-1} de uma deformação axial de C=C do anel aromático; banda em 1179 cm^{-1} de uma deformação axial assimétrica de C-O-C; banda em 1113 cm^{-1} de deformação axial de C-O de fenol.

O CTDC do radical fenoxi mostrou que há a possibilidade de acoplamento nas três posições, ou seja, nos carbonos 6, 2 e 4, que possuem, respectivamente os

seguintes valores de densidade de carga negativa: -0,223, -0,085 e -0,084 (fig 12a e b). O acoplamento, portanto, deve ser mais efetivo no carbono 6, o qual apresenta o maior valor de densidade de carga negativa.

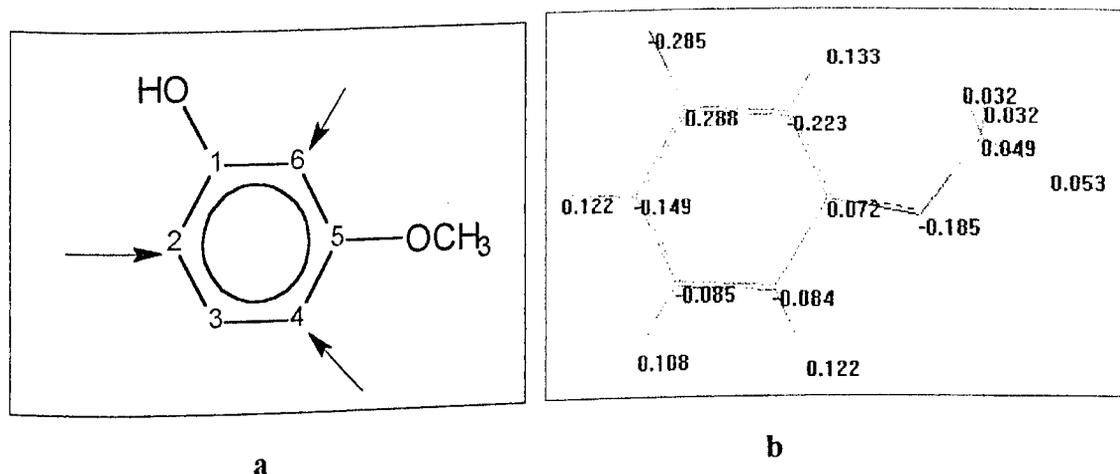
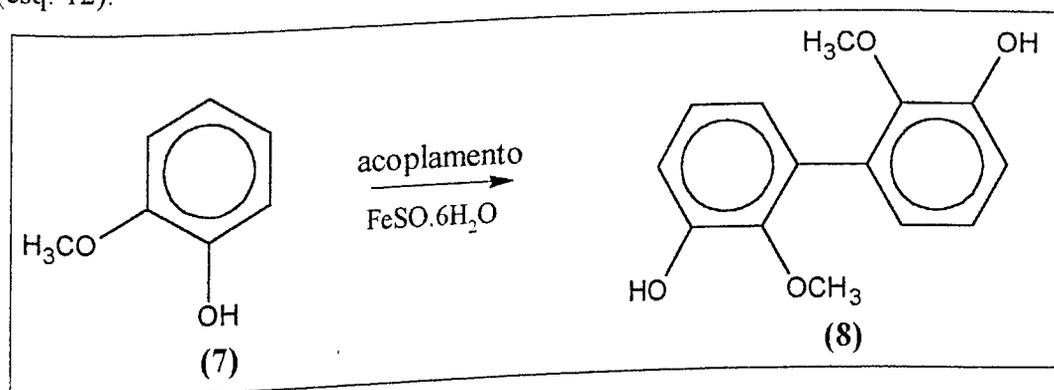


Figura 12 -- (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (5);
(b) Densidade de carga do radical do composto (5)

III.1.4- Síntese do dímero do 2-metoxifenol (guaiacol) (8)

O 2-metoxifenol (7) foi submetido às condições reacionais já descritas (esq. 12).



Esquema 12

Ao final desta síntese foi obtido o produto bruto da reação em rendimento global de 33 %. Fez-se a análise em CCD, verificando-se a presença de quatro compostos com R_f distintos além do material de partida.

Os compostos foram separados utilizando-se CCS e como eluente uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (7:3), obtendo-se os quatro compostos

como óleos viscosos castanho-escuro, em rendimentos de 8, 8, 6 e 3% respectivamente.

Foram realizadas diversas tentativas para recristalizar os produtos obtidos, tais como: mistura de solventes (H_2O , etanol, hexano, acetato de etila), resfriamentos bruscos e lentos, utilização de soluções ligeiramente ácidas (HCl à 1%) entre outras. Entretanto ao final dos processos não foi possível obter os produtos como sólidos.

O CTDC para este radical fenoxi apresentou 2 posições mais favoráveis para o acoplamento, com densidades de carga negativa: -0,159, -0,153, nos respectivos carbonos 6 e 3 (figura 13a e b).

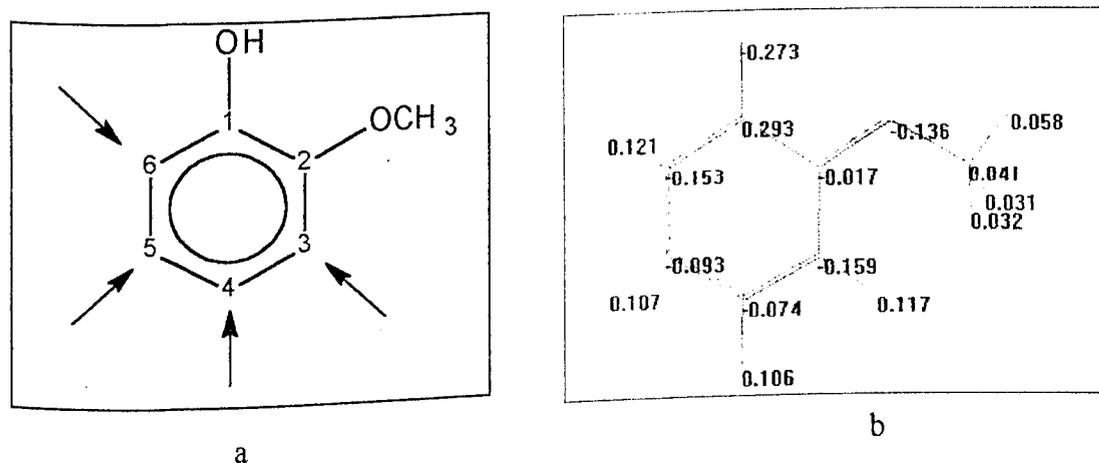


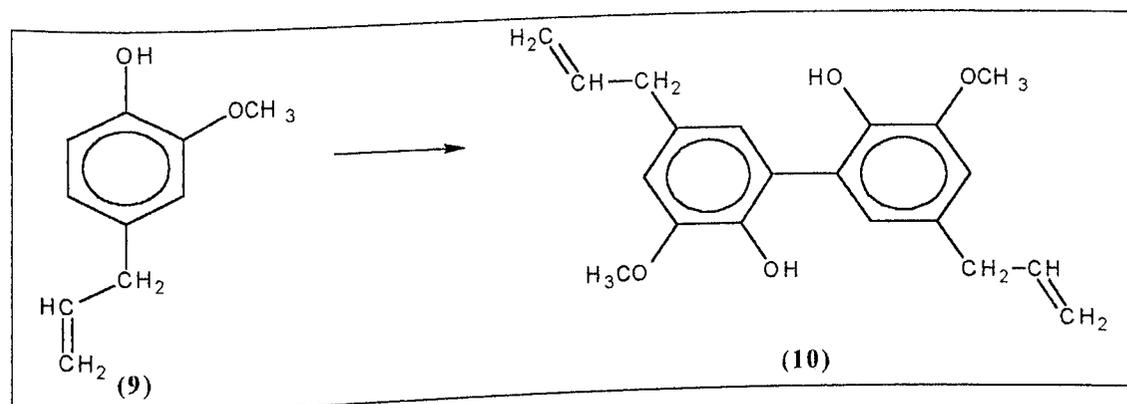
Figura 13 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (7);
(b) Densidade de carga do radical do composto (7)

O produto foi analisado por infravermelho (IV) onde observou-se que as características principais do guaiacol se mantiveram, ou seja, banda larga em 3435 cm^{-1} típica de hidroxilas fenólicas; banda em 2927 cm^{-1} correspondente à deformação axial de C-H; banda em 1462 e 1647 cm^{-1} de deformação axial de C=C do anel aromático; banda em 1234 cm^{-1} de uma deformação axial assimétrica de C-O-C; banda em 1113 cm^{-1} de deformação axial de C-O de fenol.

De acordo com a literatura, o guaiacol (7) é um fenol líquido que à temperatura ambiente é pouco solúvel em água⁵⁶, assim com o objetivo de minimizar a influência da solubilidade realizou-se um estudo com misturas de solventes. Ao final deste, verificou-se que a mistura de água/metanol (2:1) proporcionou uma melhor solubilidade do fenol, porém o rendimento obtido foi análogo ao da síntese anterior.

III.1.5- Síntese do dímero do eugenol (10)

Utilizando-se a mesma metodologia empregada para os outros fenóis, realizou-se a preparação do dímero do eugenol (10) (esq.13). Considerando a baixa solubilidade deste em água⁵⁶, utilizou-se como solvente uma mistura de água/metanol (2:1).



Esquema 13

Ao final da síntese obteve-se uma mistura que ao ser analisada por CCD mostrou dois compostos com R_f diferentes, além do material de partida. Estes foram separados utilizando-se CCS e como eluente uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (7:3) e em seguida recristalizados em hexano/acetato de etila. Foram obtidos 2 compostos como sólidos de coloração castanho-clara e com rendimentos de 10 e 4 % respectivamente. O p.f do primeiro produto foi de 308 °C. Recuperou-se 50 % do material de partida.

Fez-se a análise dos espectros obtidos no IV e em ambos foram observadas as seguintes características: banda larga em 3397 cm^{-1} típica de deformação axial de O-H fenólico; banda em 2932 cm^{-1} correspondente a deformação axial de C-H alifático; pico em 1675 cm^{-1} de deformação axial de C=C de alceno; banda em 1459 e 1602 cm^{-1} de deformação axial de C=C do anel aromático; 1262 cm^{-1} de uma deformação axial assimétrica de C-O-C e deformação axial de C-O em 1141 cm^{-1} da metoxila e uma deformação angular simétrica de C-H de alcenos em torno 919 cm^{-1} .

O CTDC para este radical fenoxi apresentou 2 posições favoráveis de acoplamento, com os seguintes valores de densidade de carga negativa: -0,158, -0,158 nos respectivos carbonos 3 e 6 (figura 14 a e b).

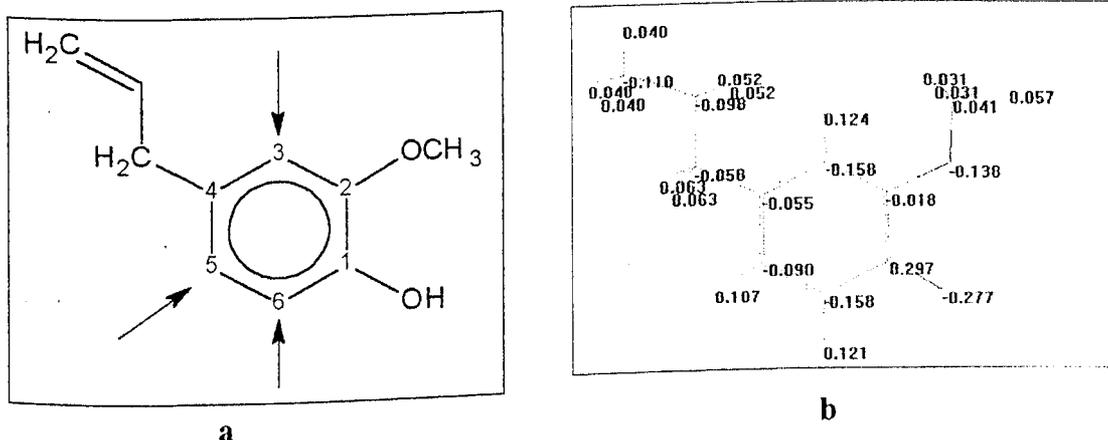
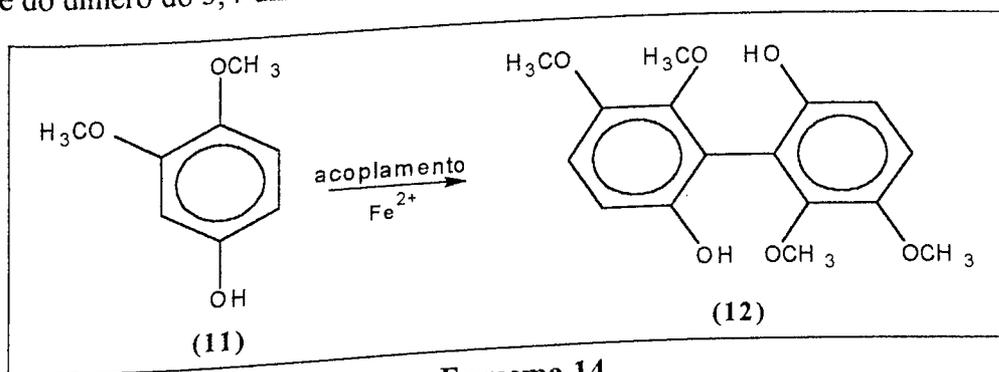


Figura 14 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (9);
(b) Densidade de carga do radical do composto (9)

De acordo com a literatura⁵⁷ este composto pode sofrer diversas mudanças estruturais nestas condições, pois além do radical fenoxi, pode-se formar o radical alila que, também, é bastante reativo, podendo ocorrer rearranjos internos e/ou acoplamento com uma outra molécula através da dupla ligação. Entretanto, baseando-se no IV, no qual pode-se observar o sinal de absorção em 1675 cm⁻¹ de deformação axial de C=C de alceno e no RMN ¹H que apresenta o sinal de prótons de dupla ligação em 5,87 ppm, pode-se concluir que houve a formação do dímero bifenílico.

III.1.6- Síntese do dímero do 3,4-dimetoxifenol (12)

Utilizando-se a mesma metodologia aplicada anteriormente, realizou-se a síntese do dímero do 3,4-dimetoxifenol (esq. 14).



Esquema 14

Após a reação obteve-se uma mistura, na qual, ao ser analisada por CCD, verificou-se a presença do material de partida e de um composto com R_f diferente.

O produto bruto foi separado utilizando-se CCS e como eluente uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (7:3). Após a remoção do solvente, o dímero foi recristalizado em água/etanol obtendo-se um sólido de coloração violeta com p.f. = 253 °C e em rendimento de 85%.

O estudo das variáveis (temperatura e solvente) não apresentou nenhuma melhora significativa no rendimento, somente um ligeiro aumento na solubilidade do fenol, quando utilizou-se como solvente a mistura de água/metanol 2:1.

O CTDC deste radical fenoxi apresentou os seguintes valores para os carbonos 2, 6 e 5 respectivamente: - 0,248, - 0,147 e - 0,125 (figuras 15 a e b). Observa-se, portanto, que o carbono 2 é o mais favorável para o acoplamento.

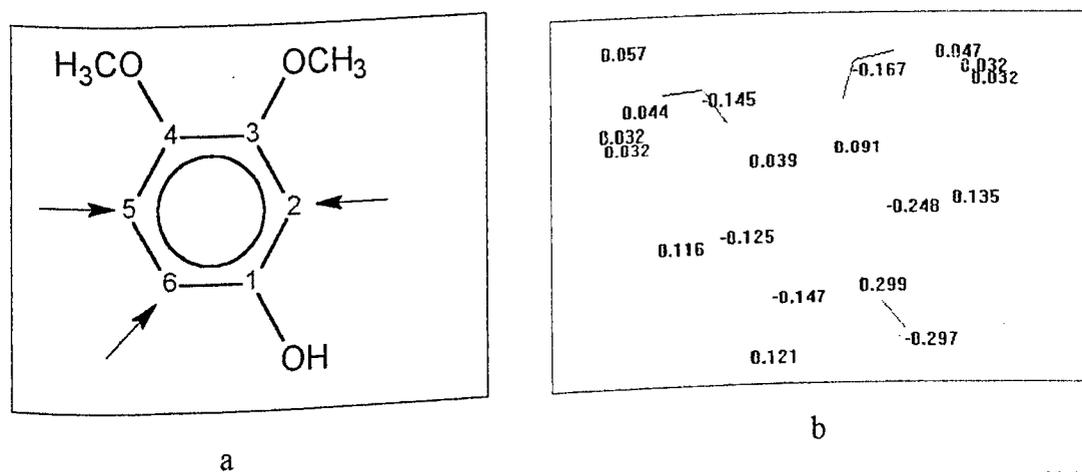


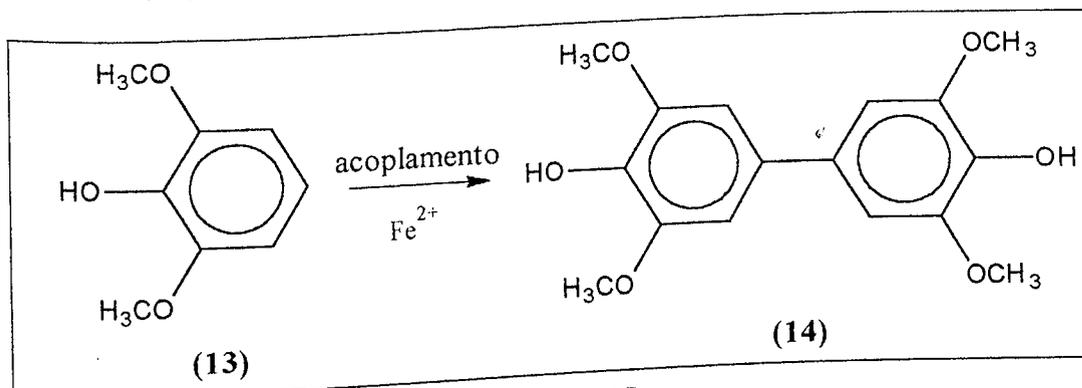
Figura 15- (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (11);
b) Densidade de carga do radical do composto (11)

O produto foi analisado no IV, onde observou-se que as características principais do 3,4-dimetoxifenol se mantiveram, ou seja, banda larga em 3440 cm⁻¹ típica de deformação axial O-H fenólico; banda em 2930 cm⁻¹ correspondente à deformação axial de C-H alifático; banda em 1518 e 1650 cm⁻¹ de deformação axial de C=C do anel aromático; banda em 1198 cm⁻¹ de uma deformação axial assimétrica de C-O-C; banda em 1024 cm⁻¹ de C-O de fenol e banda em torno de 850 cm⁻¹ que pode ser atribuída à vibrações do anel aromático polinuclear.

Após a análise deste composto por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi possível avaliar a pureza, pois observou-se apenas um sinal com tempo de retenção de 12 minutos.

III.1.7- Síntese do dímero 2,6 dimetoxifenol (14)

O 2,6-dimetoxifenol (13) foi submetido às mesmas condições reacionais anteriores (esq. 15).



Esquema 15

Ao final desta síntese verificou-se por CCD que havia um único composto com R_f diferente do material de partida. Depois de purificado, obteve-se um sólido de coloração vermelho-carmim de p.f. = 286 °C e em rendimento de 85%.

O produto foi analisado no IV observando-se as seguintes características: banda larga de deformação axial de O-H fenólico em 3430 cm^{-1} ; bandas em 2980 e 1620 cm^{-1} correspondentes à deformação axial de C-H alifático e deformação axial de C=C aromático; uma deformação axial assimétrica de C-O-C em 1260 cm^{-1} e sinal de absorção de deformação axial C-O de fenol em 1110 cm^{-1} .

O CTDC deste radical fenoxi apresentou os seguintes valores para os carbonos 3, 5 e 4 respectivamente: -0,173, -0,169 e -0,058 (figuras 16 a e b). Observa-se, portanto, que os carbonos 3 e 5 (carbonos simétricos) são mais favoráveis para o acoplamento. Pela ressonância desse radical fenoxi, observa-se que a posição 4 deve ser a do acoplamento, pois o radical está localizado nesse carbono em um dos híbridos de ressonância.

Analisando-se este composto por CLAE, observou-se apenas um pico com tempo de retenção de 23 minutos, confirmando a pureza do composto obtido.

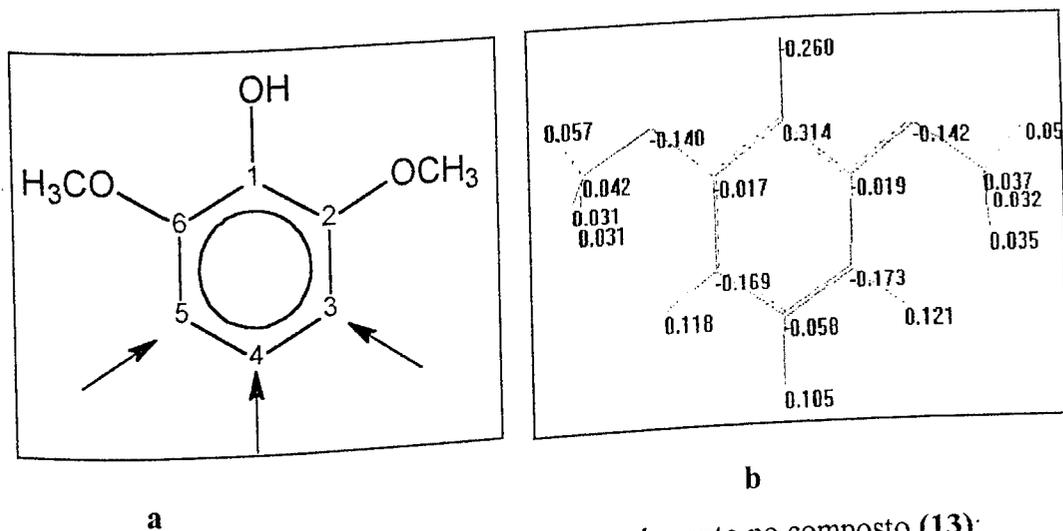


Figura 16 - (a) Prováveis posições de acoplamento no composto (13);
(b) Densidade de carga do radical do composto (13)

Ao final pode-se dizer que houve o acoplamento, porém será necessário utilizar outros recursos para afirmar em qual posição ocorreu a dimerização.

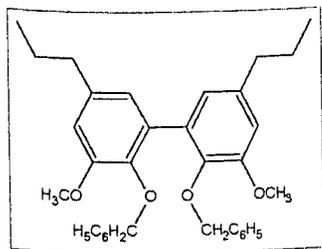
III.1.8- Análise dos dados de RMN ^1H dos compostos sintetizados.

Com o objetivo de elucidar a estrutura dos dímeros sintetizados e principalmente de se determinar a posição real do acoplamento, foram efetuadas as ressonâncias magnéticas nucleares (RMN ^1H) destes compostos.

Os espectros obtidos não puderam ser analisados da forma convencional, ou seja, identificação precisa das regiões de absorção dos prótons, análise dos acoplamentos e integração dos sinais, entre outros. Estes fatos ocorreram devido a problemas experimentais na obtenção dos espectros, tais como: presença de sinais típicos de solventes, identificação do sinal do hidrogênio do clorofórmio (7,14 ppm) (todos apresentaram este sinal, pois foi proveniente do clorofórmio deuterado) e a presença de ruídos (devido a baixa solubilidade de alguns compostos e o reduzido tempo de acúmulo dos sinais na execução dos mesmos).

Entretanto, realizando-se uma análise dos espectros, pôde-se observar os sinais característicos de compostos fenólicos. Por exemplo, na região de 6,20-6,90 foram observados sinais de prótons aromáticos, na região de 4,50-4,90, sinais de prótons de hidroxila fenólicas e em 3,60-3,90 sinais de prótons de carbono metoxílico.

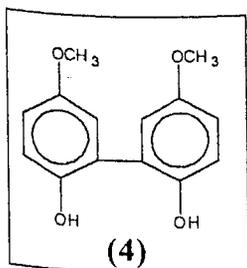
Alain Castellan e colaboradores⁵⁸, em seus trabalhos, sintetizaram compostos bifenílicos com estrutura ligeiramente análogas aos obtidos neste estudo. Por exemplo, o 2,2'-bis-benziloxi-3,3'-dimetoxi-5,5'-dipropil-bifenil apresenta o RMN ¹H com os seguintes sinais:



RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,97 (m, CH₃, 6H), 1,55-1,76 (m, CH₂, 4H), 2,59 (t, CH₂, 4H), 3,91 (s, OCH₃, 6H), 4,78 (s, OCH₂, 4H), 6,6-6,9 (m, ArH, 4H), 7,05-7,45 (m, ArH, 10H)

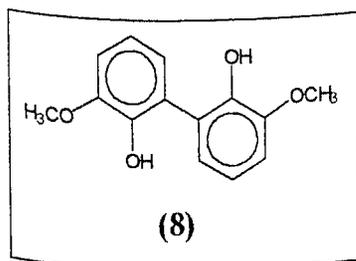
Através da semelhança entres os dados, os resultados indicam que os compostos obtidos possuem estrutura dimérica, porém não foi possível determinar a posição da dimerização, sendo necessário tratar melhor as amostras e realizar novos experimentos. Os dados de IV apresentados no texto corroboram com o afirmado.

Não foi possível analisar os espectros RMN ¹H dos dímeros da vanilina (2), do 2,6-dimetoxifenol (14) e do 3-metoxifenol (6), pois os mesmos apresentavam muitos ruídos devido a baixa solubilidade destes em clorofórmio. Para os demais foram obtidos os seguintes valores:



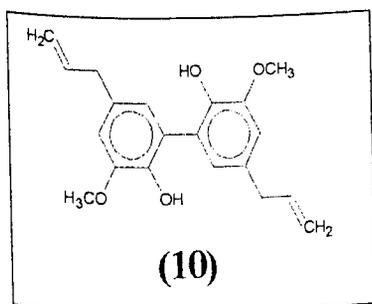
Dímero do 4-metoxifenol (4):

RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 3,66 (s, OMe); 3,89 (s, OH); 6,28-6,9 (m, ArH)



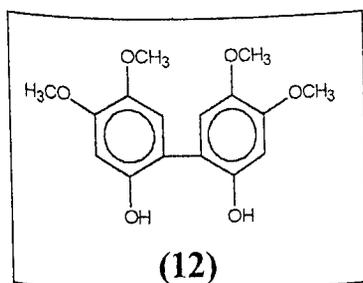
Dímero do 2-metoxifenol (8):

RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 3,83 (s, OMe); 6,82-6,9 (m, ArH)



Dímero do eugenol (10):

RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 3,80 (s, OMe); 4,99(s,OH);
5,52-5,87 (m, H₂C=CH-CAr); 6,68-6,82 (m, ArH)



Dímero do 3,4-dimetoxifenol (12):

RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 3,90 (s,OMe); 6,56-6,71
(m, ArH)

III.2- Estudo Fotoquímico

O estudo fotoquímico foi realizado com o intuito de observar o comportamento dos modelos bifenílicos nas mesmas condições usadas no processo de degradação de compostos lignocelulósicos, e de compreender o fotobranqueamento de polpas celulósicas e a reversão de cor do papel.

Para iniciar o estudo, foram preparadas duas soluções ($\cong 10^{-5}$ mol. L⁻¹), uma contendo o dímero do 3,4- dimetoxifenol (12) e outra o dímero do 2,6-dimetoxifenol (14), e em seguida foram obtidos os espectros de UV e de fluorescências destes.

Os espectros eletrônicos de UV, (figura 17), mostraram máximos em 280 nm, que de acordo com a literatura⁴⁷ evidenciam transições $n-\pi^*$ características da banda B (banda benzenóide) e também máximos em 330 nm para o composto 12 e 470 nm para o composto 14, típicos de transições $\pi-\pi^*$, devido a presença dos substituintes metoxila e hidroxila.

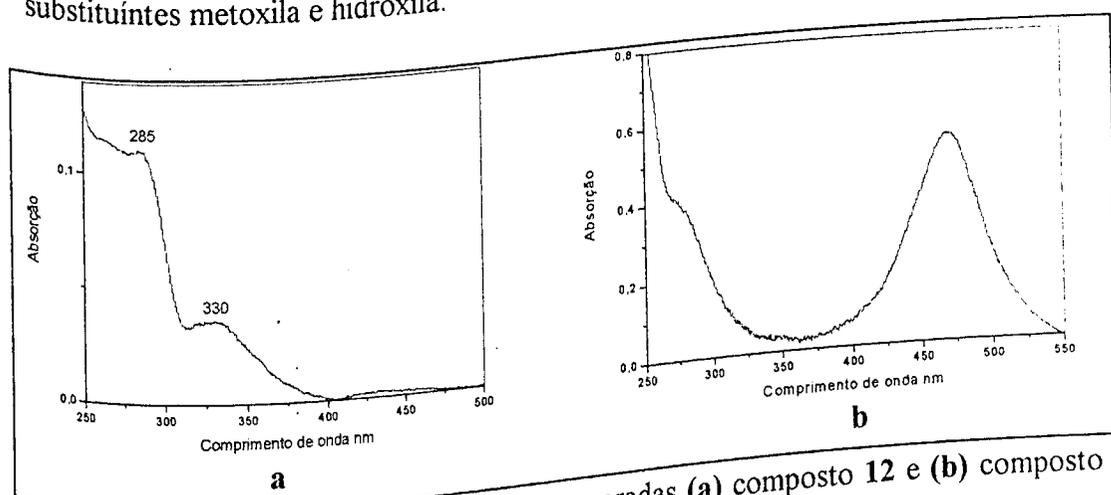


Figura 17: Espectros de UV em soluções aeradas (a) composto 12 e (b) composto 14.

Outro aspecto observado foi que no decorrer da fotólise, a segunda banda do dímero 14 (480 nm) diminui gradativamente de intensidade, provavelmente devido ao equilíbrio ceto-fenólico. Neste composto, a ressonância é mais efetiva, o que facilita o efeito de reversibilidade das quinonas formadas.

Os espectros de fluorescência apresentaram máximos em 340 e 400 nm para o dímero 12 e banda única em 340-350 nm para o dímero 14, quando estes foram excitados em $\lambda = 280$ nm (figura 18).

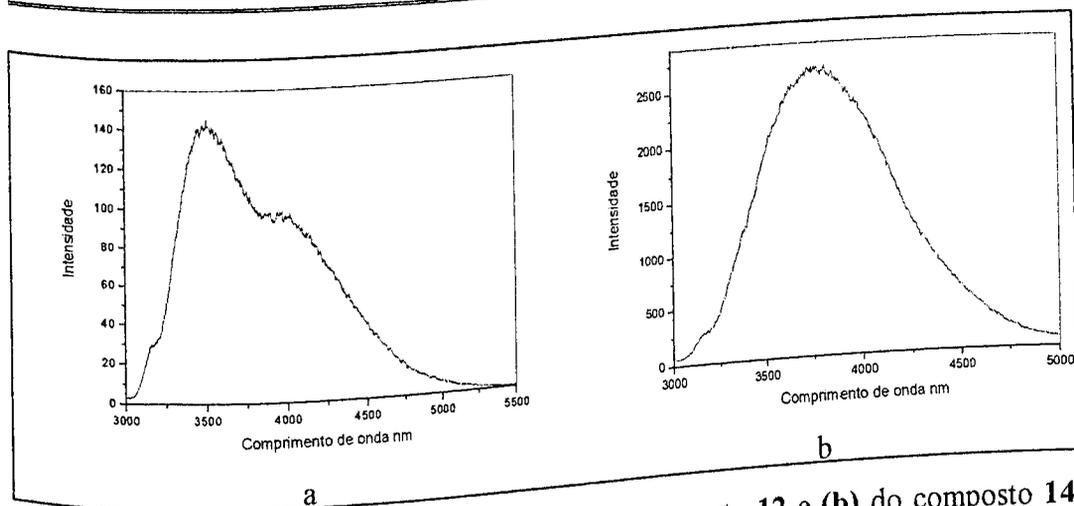


Figura 18: Espectros de fluorescência (a) do composto 12 e (b) do composto 14 (excitados em $\lambda = 280$ nm), em soluções aerada, irradiadas com luz de $\lambda = 365$ nm

Foram realizados, também, experimentos para verificar o efeito da energia irradiante, aplicando-se aos sistemas dois comprimentos de onda ($\lambda = 254$ nm e 365 nm). Ao final, verificou-se que a irradiação em menor energia ($\lambda = 365$ nm) não provocou alterações significativas nos espectros eletrônicos de absorção e de emissão de fluorescência de ambos os compostos, como demonstrado na figura 19 para o dímero 14. Desta forma a irradiação em $\lambda = 254$ nm foi tomada como referência neste estudo.

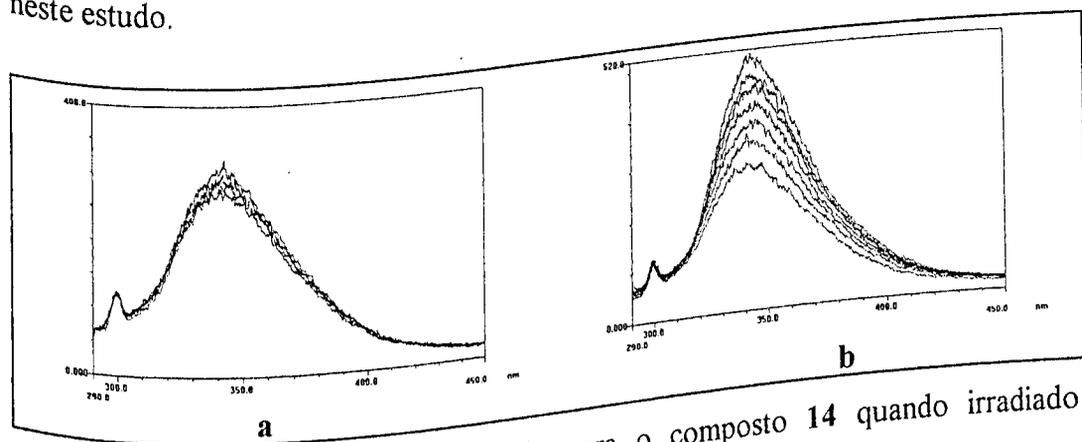


Figura 19- Espectros de fluorescência para o composto 14 quando irradiado (a) $\lambda = 365$ nm e (b) $\lambda = 254$ nm.

Obtidos estes dados verificou-se que ambos os compostos permitiam que se fizesse o acompanhamento e o estudo da fotólise através dos espectros eletrônicos de UV e de fluorescência, pois estes apresentaram máximos bem definidos.

Feitas estas observações, o estudo fotoquímico foi aprofundado avaliando-se a influência das seguintes variáveis: concentração de O_2 e presença de catalisador (TiO_2), com as soluções desaerada (borbulhando N_2) e aerada.

III.2.1- Estudo da concentração de O_2

Com este experimento foi possível demonstrar que há uma tendência mais acentuada de variação da banda principal para o composto 12 na presença de ar (sistema aerado), enquanto que para o composto 14 isto ocorre apenas na ausência de O_2 (sistema desaerado), conforme ilustram os gráficos da figura 20.

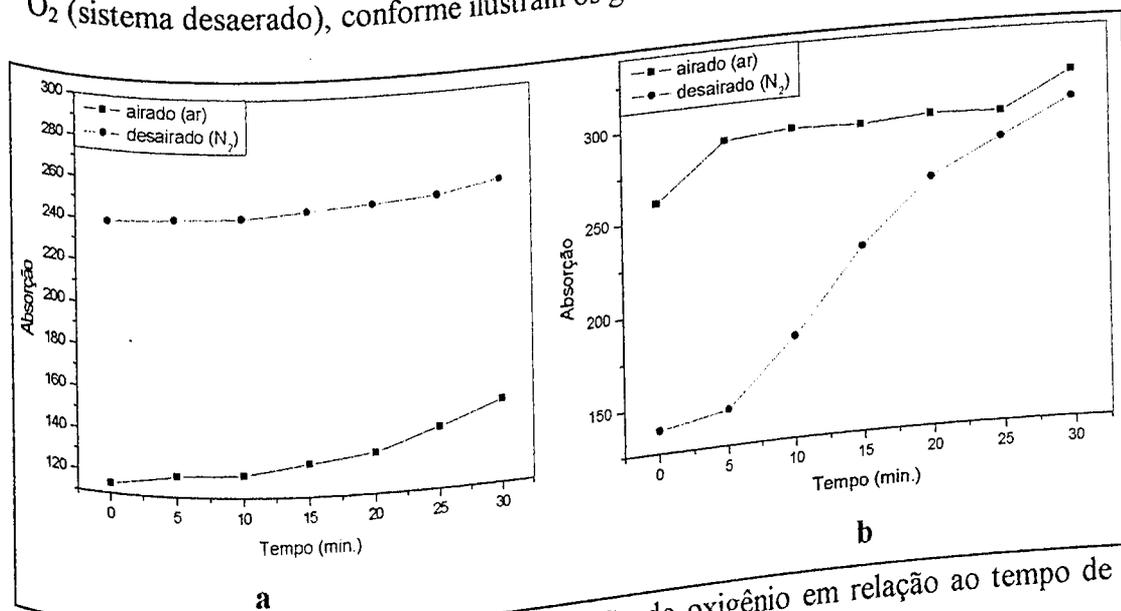
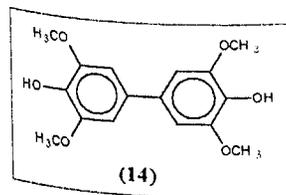
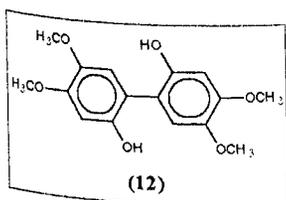


Figura 20: Gráficos da tendência de variação de oxigênio em relação ao tempo de fotólise para (a) composto (12) e (b) composto (14).



Uma possível explicação pode ser dada em função da estrutura dos modelos, ou seja, analisando-se estas, nota-se que no dímero **12** as hidroxilas estão desprotegidas, o que facilita a captura do hidrogênio pelo O_2 , enquanto que no dímero **14** as metoxilas agem como protetoras da hidroxila dificultando a mesma ação.

Portanto, observa-se que a disposição dos substituintes em relação a hidroxila influencia de maneira substancial os

processos de fotodegradação destes tipos de modelos.

Ao final deste estudo, observou-se que os compostos estudados apresentaram comportamentos contrários em relação à concentração de O_2 no sistema, ou seja, no composto **12**, nota-se a tendência de aumentar o processo de degradação com o aumento da concentração de O_2 , já para o composto **14** a tendência é de diminuir o processo.

III.2.3 - Efeito da presença do catalisador

Através dos gráficos de absorção x tempo da figura 21, observou-se que as retas apresentadas para o composto **12** se inclinam lentamente enquanto que as do **14** variam rapidamente logo nos primeiros minutos, indicando que o efeito da presença do catalisador foi mais pronunciado para o composto **14**.

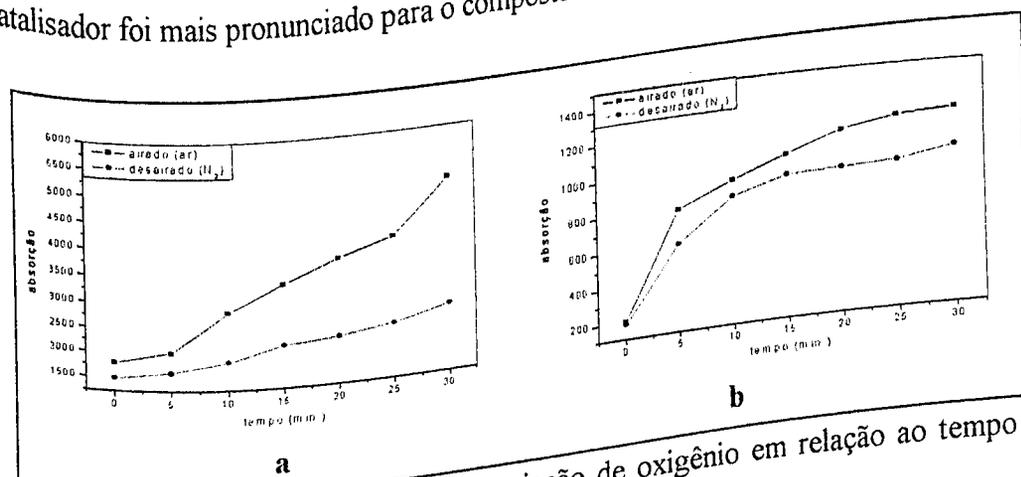
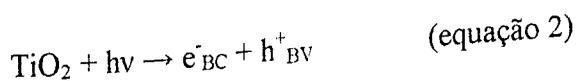
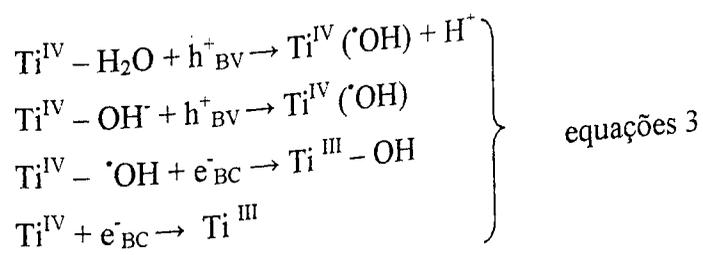


Figura 21: Gráficos da tendência de variação de absorção de oxigênio em relação ao tempo de fotólise na presença de TiO_2 para (a) composto (12) e (b) composto (14).

O comportamento apresentado já era esperado, pois de acordo com a literatura²⁹ a atividade fotocatalítica do TiO_2 é eficiente neste meio reacional produzindo elétrons (e^-) na banda de condução e lacunas (h^+) na banda de valência do semicondutor (eq. 2).



Em seguida as lacunas fotogeradas (h^+) reagem com moléculas de água e com os grupos hidroxila adsorvidos sobre a superfície do óxido produzindo radicais hidroxila. Os elétrons fotogerados interagem com centros de Ti^{IV} reduzindo-os a Ti^{III} (eqs. 3).



O fotocatalisador é desativado através da liberação de energia térmica, após a recombinação no interior da estrutura do óxido ou na superfície das duas espécies produzidas inicialmente (eqs. 3).

Este fato, também, pode ser relacionado com a posição dos substituintes do anel, principalmente no composto 14, no qual esta possibilita o contato de um maior número de substituintes com as lacunas da superfície do óxido, tornando o processo mais eficaz.

Outro comportamento de relevância, foi o deslocamento dos máximos de emissão do composto 12, que na ausência do catalisador aparecem em $\lambda = 340$ e 400 nm, com o primeiro sendo o mais importante. Já na presença de TiO_2 o segundo máximo é o mais pronunciado (figura 22).

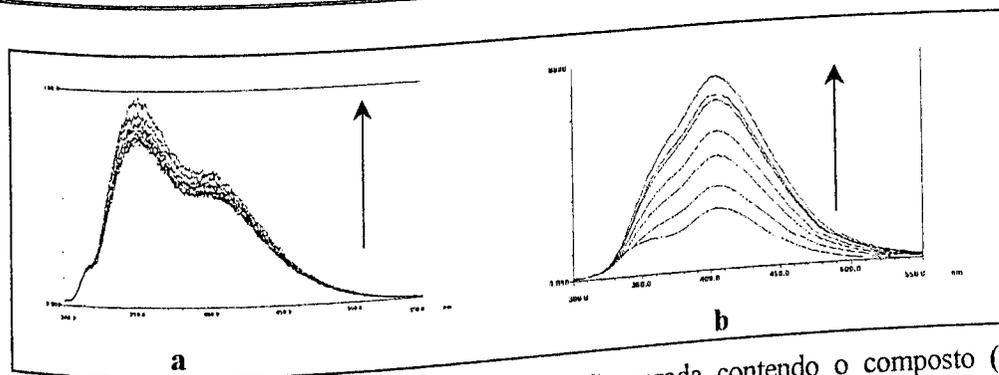


Figura 22: Espectros de fluorescência da solução aerada contendo o composto (12) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm (a) sem catalisador e (b) com catalisador.

Com este experimento foi possível verificar que a presença do catalisador no sistema provoca um aumento tanto na intensidade de emissão de fluorescência quanto na cinética do processo, melhorando consideravelmente a degradação de ambos os compostos.

Ao final do estudo fotoquímico, foi possível determinar as variáveis que influenciam o processo de degradação. Desta forma, pode-se dizer que os compostos estudados sofrem maior influência quando o sistema é irradiado com $\lambda = 254$ nm e na presença do catalisador. Porém, em relação à concentração de O_2 observou-se que os compostos apresentaram resultados opostos, sendo que em altas concentrações de O_2 apenas o composto 12 é melhor degradado.

Capítulo IV:

Parte experimental

IV – Parte experimental

IV.1 - Síntese de compostos-modelo de lignina

IV.2 - Estudo fotoquímico

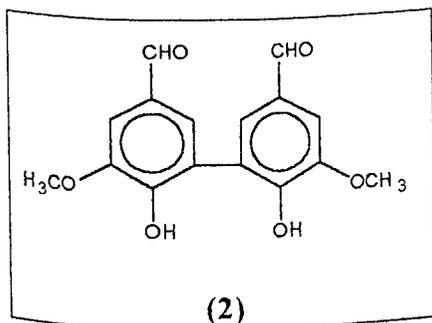
IV-Parte experimental

Generalidades:

- a) Nas colunas cromatográficas comuns utilizou-se sílica gel 60, 70-230 mesh ASTM Merck.
 - b) As análises cromatográficas em camada delgada foram utilizadas placas de vidro de 2 cm x 5 cm com sílica gel 60 G Merck Darmstadt, as quais foram reveladas sob luz ultravioleta ($\lambda = 254$ nm) e iodo.
 - c) Em todas as cromatografias de camada delgada (CCD) e respectivas colunas cromatográficas simples (CCS) utilizou-se como eluente uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (7:3), exceto na síntese do dímero 2-metoxifenol (**8**), na qual utilizou-se como eluente uma mistura de clorofórmio e hexano (10:1).
 - d) Para a obtenção de espectros no UV/Vis versus tempo de irradiação utilizou-se o espectrômetro Shimadzu UV-2501PC.
 - e) Para a obtenção de espectros de fluorescência, empregou-se espectrômetro de Fluorescência HITACHI F4500. As fendas de emissão e excitação foram fixadas em 2,5 nm.
 - f) As amostras foram irradiadas utilizando-se uma lâmpada COLE-PALMER, a qual emite luz UV com comprimento de onda $\lambda = 254$ nm e 365 nm.
 - g) Para a obtenção de espectros no infravermelho, utilizou-se um espectrofotômetro com dispositivo de Transformada de Fourier, PERKIN-ELMER PARAGON 1000.
 - h) No capítulo VIII, os espectros no IV dos monômeros foram obtidos da base de dados SDBS⁵⁹.
 - i) Os solventes utilizados nas reações receberam tratamento prévio⁶⁰.
-

IV.1- Síntese dos compostos bifenílicos.

IV.1.1-Síntese do 6,6'-dihidroxi-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-3,3'-dicarbaldeído (2)

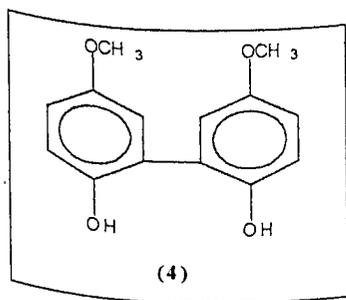


Em um béquer contendo água destilada (15 mL), foi adicionada vanilina (1) (0,152 g; 1 mmol) e por aquecimento promoveu-se a sua dissolução. Em seguida, adicionou-se acetona (0,5 mL) e à solução resultante, simultaneamente, adicionou-se sulfato ferroso hexaidratado (0,202 g; 1 mmol) e persulfato de potássio (0,242 g; 1 mmol). Logo após esta adição, observou-se a presença de uma coloração violeta intensa. A mistura foi deixada sob agitação por 30 min. A coloração violeta cedeu lugar à coloração marrom do produto no decorrer da reação. Esta foi acompanhada por cromatografia em camada delgada em sílica gel (CCD). Após o término do intervalo de 30 min, o precipitado marrom foi separado por filtração e lavado com água fervente (100 mL), para separar os produtos solúveis em água. O composto desejado foi seco e purificado, obtendo-se um rendimento de 75%.

IV ν cm^{-1} (KBr): 3270, 2964, 1670, 1430, 1254, e 1150.

p.f.: 300 °C

IV.1.2- Síntese do 5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol (4)



Empregou-se o mesmo procedimento anterior utilizando-se o 4-metoxifenol (3) (0,246 g; 1 mmol) como material de partida. O produto foi extraído com diclorometano (15 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente foi evaporado utilizando-se um evaporador rotativo. Através de CCD observou-se a presença de dois compostos diferentes do material de partida. Em seguida, foram separados através de CCS. Após a evaporação do solvente foram obtidos os 2 compostos, como óleos viscosos castanho-escuro com rendimentos de 6 e 3% e recuperou-se 53% do material de partida. Tentou-se recrystalizar este óleos diversas

vezes utilizando-se várias técnicas, como: misturas de solventes (água/etanol, hexano/acetato de etila), resfriamentos bruscos e lentos das soluções, emprego de metanol acidificado (1%), porém não houve sucesso.

(a) - IV ν cm^{-1} (KBr): 3430; 1647; 1234; 1113; 1021.

(b) - IV ν cm^{-1} (KBr): 3423; 1600; 1262; 1210; 1023.

RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 3,66 (s, OMe); 3,89 (s, OH); 6,28-6,9 (m, ArH) (produto majoritário).

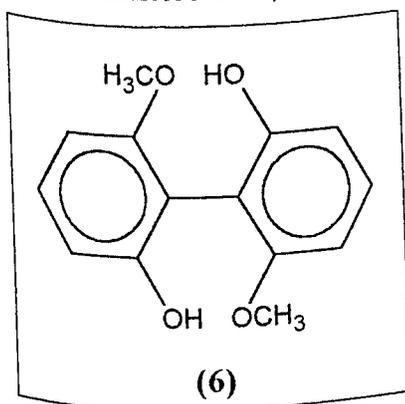
- Utilizando-se temperaturas diferentes:

Repetiu-se o procedimento utilizado anteriormente variando-se apenas a temperatura do meio reacional. Foram realizadas sínteses nas seguintes temperaturas: 0 °C e 60 °C. A 0 °C. Obteve-se o dímero com rendimento em torno de 9-10% e a 60 °C. O rendimento foi de 50%.

- Utilizando-se mistura de solventes:

Utilizando-se um procedimento análogo ao item IV.1, variando-se apenas a composição do solvente do meio reacional foram realizadas duas tentativas. Na primeira, utilizou-se uma mistura contendo água (10 mL) e metanol (10 mL) e na segunda, misturou-se água (10 mL) e metanol (5 mL). Obteve-se o dímero desejado somente na segunda tentativa, com rendimento de 55%.

IV.1.3- Síntese do 4,4'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol (6)

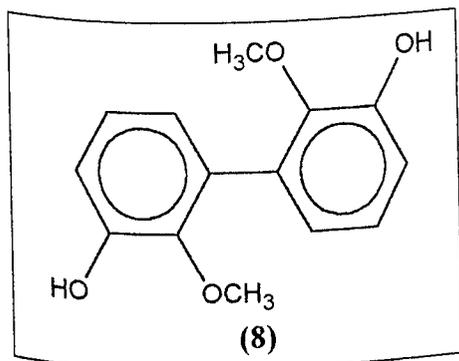


O procedimento aplicado foi análogo ao item IV.1 utilizando-se o 3-metoxifenol (5) (0,246 g; 1 mmol) como material de partida. O produto foi extraído com diclorometano. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente foi evaporado utilizando-se um evaporador rotativo. Através de CCD observou-se a presença de

três compostos diferentes do material de partida, que foram separados através de CCS. Após a evaporação do solvente foram obtidos os 3 compostos, os quais foram recristalizados em água/etanol resultando em sólidos de coloração castanho-escura e que apresentaram os seguintes rendimentos 6, 3 e 2%. A seguir dados do produto majoritário.

IV ν cm^{-1} (KBr): 3435, 1638, 1453, 1179, 1113 e 766
 p.f.: 288 °C

IV.1.4- Síntese do 3,3'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol (8)



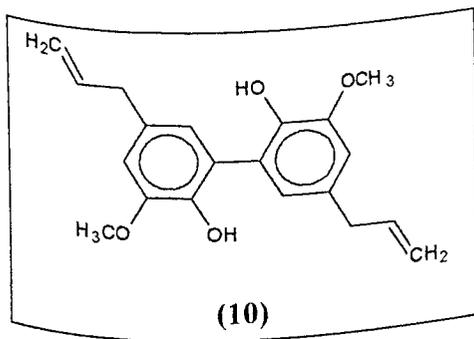
O procedimento usado foi análogo ao item IV.1, utilizando-se o 2-metoxifenol (7) (0,246 g; 1 mmol) como material de partida e a mistura de água e metanol (2:1) como solvente. Ao término do tempo reacional (30 min.), o produto obtido foi extraído com diclorometano.

A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente foi evaporado utilizando-se um evaporador rotativo, obtendo-se um óleo viscoso de coloração castanho-escura. Utilizando-se CCD, observou-se que o produto reacional consistia em uma mistura de 4 compostos, com R_f diferentes do material de partida. Em seguida, foram separados através de CCS e após a evaporação do solvente foram obtidos os 4 compostos, como óleos viscosos castanho-escuro e com rendimentos de 8, 8, 6 e 3% respectivamente. Na tentativa de recristalização utilizou-se os mesmos procedimentos aplicados no item IV.1.2 e também não houve sucesso. A seguir dados do produto majoritário

IV ν cm^{-1} (KBr): 3423, 2927, 2855, 1600, 1262, 1210, 1020, 1495 e 1510.

RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 3,83 (s, OMe); 6,82-6,9 (m, ArH)

IV.1.5- Síntese do 5,5'-dialil-3,3'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol (10)



Empregou-se o mesmo procedimento do item IV.1, utilizando-se o 4-alil-2-metoxifenol (9) (0,326 g; 1 mmol) como material de partida. Através da análise por CCD, observou-se a presença de dois compostos diferentes do material de partida.

Foram separados através de CCS. Após a evaporação do solvente foram obtidos os 2 compostos, os quais foram recristalizados em hexano/acetato de etila, resultando em

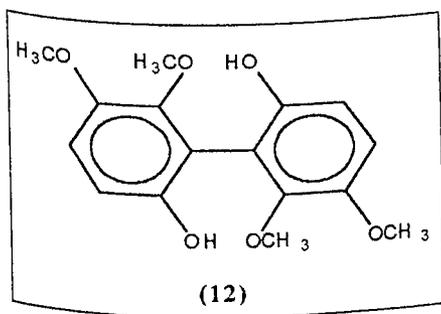
sólidos de coloração castanho-clara e com rendimento de 10 e 4%. A seguir dados do produto majoritário

IV ν cm^{-1} (KBr): 3397, 2932-2846, 1602, 1459, 1141 e 919.

RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 3,80 (s, OMe); 4,99 (s, OH); 5,52-5,87 (m, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CAr}$); 6,68-6,82 (m, ArH).

p.f.: 308 °C

IV.1.6- Síntese do dímero do 4,4',5,5'-tetrametoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol (12)



O procedimento empregado foi análogo ao item IV.1, utilizando-se o 3,4-dimetoxifenol (11) (0,306 g; 1 mmol) como material de partida. O produto obtido foi extraído com diclorometano. A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro, filtrada e o solvente foi

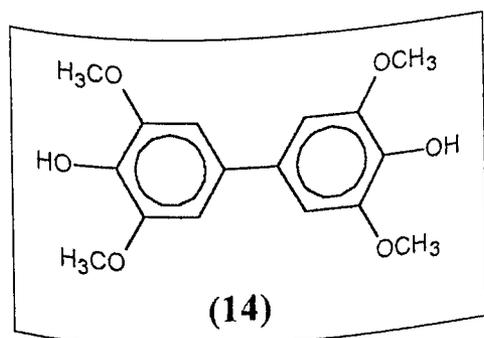
evaporado utilizando-se um evaporador rotativo, obtendo-se um material de coloração violeta. Fez-se a análise deste material em CCD, onde verificou-se que havia apenas um composto com R_f diferente do material de partida. O produto foi separado utilizando-se CCS e após a evaporação obteve-se o composto com rendimento de 85%.

IV ν cm^{-1} (KBr): 3440, 2930, 1650, 1198, e 850.

RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 3,90 (s, OMe); 6,56-6,71 (m, ArH).

p.f.: 253 °C

IV.1.7- Síntese do dímero do 3,3',5,5'-tetrametoxi-1,1'-bifenil-4,4'-diol (14)



O procedimento usado foi análogo ao item IV.1, utilizando-se o 2,6-dimetoxifenol (13) (0,306 g; 1 mmol) como material de partida. No decorrer da reação observou-se a formação de um precipitado vermelho-carmim. A reação foi

acompanhada por CCD. Após o término do tempo reacional, o precipitado foi filtrado e lavado com uma mistura de água/metanol (2:1). O composto foi seco e purificado obtendo-se um rendimento de 85%.

IV ν cm^{-1} (KBr): 3430, 2980, 1620, 1260, 1110 e 845.

p.f.: 286 °C

IV.2- Fotólise

Foram preparadas duas soluções metanólicas à 30%, uma contendo o dímero 3,4-dimetoxifenol (12) e outra o dímero 2,6-dimetoxifenol (14), ambas com concentração de 10^{-5} mol.L⁻¹.

Sobre estas soluções, foi irradiada luz UV monocromática com o comprimento de onda de 254 nm e 365 nm. Foram obtidos os espectros de emissão de fluorescência utilizando-se fenda de 0,5 mm no intervalo de comprimento de onda 300 – 550 nm para o composto (12) e no intervalo de 290 - 450 nm para o composto (14). Os espectros de UV e fluorescência foram obtidos a cada 5 min, durante 30 minutos.

Mantendo-se estas condições foram realizados alguns experimentos, variando-se o meio reacional, conforme descrito a seguir:

IV.2.1- Sistema aerado

Os espectros foram obtidos conforme descrito anteriormente, mantendo o sistema aberto, ou seja, havia ar atmosférico nas soluções.

IV.2.2- Sistema desaerado

Utilizando-se a mesma cubeta, o sistema foi desaerado, borbulhando-se nitrogênio gasoso por 5 min. Em seguida, foram obtidos os espectros conforme descrito anteriormente.

IV.2.3- Sistemas na presença de um fotocatalisador

Os experimentos IV.3.1, IV.3.2 e IV.3.4 foram repetidos adicionando-se às soluções, cerca de 1% m/m de óxido de titânio, como fotocatalisador. Durante a irradiação, a solução foi mantida sob agitação e antes da obtenção de cada espectro, aguardava-se a decantação do TiO₂.

Capítulo V:

Conclusão

V – Conclusão

V- Conclusão

Ao final do estudo, foi possível verificar que a metodologia utilizada para a obtenção de compostos-modelo bifenílicos a partir de fenóis apresentou rendimentos variáveis, ou seja, em reações, nas quais foram utilizados fenóis monossustituídos, estes se mantiveram na faixa de 3-8 % e os dissustituídos na faixa de 80-85 %.

Os baixos rendimentos obtidos (fenóis monossustituídos) podem ter sido causados, principalmente pela baixa solubilidade dos compostos utilizados como material de partida e pela quantidade de posições de acoplamento disponíveis no anel, permitindo que houvesse competição do composto desejado com vários outros dímeros. Já, os altos rendimentos (fenóis dissustituídos) podem ser explicados, através da influência exercida pelos substituintes do anel, os quais direcionam a posição do acoplamento e limitam a formação de vários dímeros.

Os compostos bifenílicos desejados foram obtidos, pois mesmo não sendo possível analisar os espectros de RMN ^1H da forma convencional, pôde-se observar os sinais característicos de compostos fenólicos e os espectros de IV também demonstraram as características principais dos fenóis. Porém, somente com estes dados, infelizmente, não foi possível determinar a posição de acoplamento no anel dos compostos-modelo bifenílicos.

Com o estudo fotoquímico, foi possível concluir que os compostos estudados sofrem maior influência quando o sistema é irradiado com luz $\lambda = 254\text{ nm}$ e na presença do catalisador. Em relação a concentração de O_2 observou-se que os compostos apresentaram resultados opostos, sendo que em altas concentrações de O_2 apenas o composto 12 é melhor degradado.

Estes estudos demonstraram que a utilização da fotoquímica pode ser viável para o estudo dos processos de fotobranqueamento de polpas celulósicas e reversão de cor do papel. Também podem auxiliar na compreensão das reações químicas destes tipos de compostos, na presença de luz e seus respectivos mecanismos.

Capítulo VI:

Perspectivas

VI- Perspectivas

Os resultados obtidos, através das metodologias aplicadas, proporcionam ao nosso grupo a possibilidade de realizar outros trabalhos utilizando compostos-modelos de lignina, para o estudo mais detalhado da fotoquímica. Sendo assim, abrem-se as seguintes perspectivas:

- otimizar os rendimentos dos compostos-modelo obtidos, bem como obter outros modelos, tanto do tipo bifenílico, β -O-4 e até mesmo trímeros;
- definir a posição dos acoplamento, através de espectroscopia de massa, RMN ^1H , ^{13}C e correlações;
- utilizar os mesmos procedimentos fotoquímicos para os demais fenóis, com o intuito de definir um padrão de comportamento dos compostos bifenílicos metoxilados;
- determinar os produtos da fotólise, através de um estudo espectroscópico mais detalhado;
- aplicar este método fotoquímico de degradação em efluentes industriais, com o intuito de propiciar uma degradação eficaz dos compostos lignocelulósicos.

Capítulo VII:

Referências Bibliográficas

VII – Referências bibliográficas

VII – Referências Bibliográficas

- 1 - "História do papel". Disponível em <www.barbero.com.br/historiapapel.html>, acessado em 14/10/2004.
 - 2 - Juvenal T. L. e Mattos R. L. G.; *A Questão Florestal e o Desenvolvimento BNDES 50 Anos - Histórias Setoriais: O Setor de Celulose e Papel*; disponível em: <www.bndes.gov.br/conhecimento/resposta.asp?setorTema=Produtos+Florestais>, acessado em 14/10/2004.
 - 3 - Papel e Celulose: Investimentos Permanecem Promissores; disponível em: <www.braskem.com.br/boletins/Papel_e_Celulose/boletim/3.htm>, acessado em: 06/07/2004.
 - 4 - Negócios, matéria-prima; disponível em: <www.aracruz.com.br/web/pt/negocios/negc_matprima_fluxo.html>, acessado em 06/10/2004.
 - 5 - Processo industrial, Processo de produção de celulose. Disponível em: <www.lwart.com.br/lwarcel.asp?opcao=8>, acessado em: 04/07/2004.
 - 6 - Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H.; *Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions*; John Wiley and Sons: New York, 1971.
 - 7 - Fengel, D. E. and Wegener, G.; *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reaction*; Walter de Gruyter and Co: Berlin, 1983.
 - 8 - Sjöström, E.; *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*; Academic Press, Inc.: New York, 1981, p. 71.
 - 9 - Glasser, W. G. and Sarkanen S.; *Lignin: Properties and Materials*; ACS: New York, 1989 p. 2 e p. 262.
-

- 10 - Ferreira, M. A.; *Síntese e Estudo por RMN de Dímeros 5-5' e Tetrâmeros 5-5'/[beta]-O-4, Modelos Ligninas*; Tese de Doutorado; Depto. Química, UFMG: Belo Horizonte, 1995.
- 11 - Morais, S. A. L.; *Contribuição ao Estudo Químico e Espectroscópico da Lignina de Madeira Moida do Eucalyptus grandis: Isolamento, Quantificação e Análise Estrutural*; Tese de Doutorado, Depto; Química, UFMG: Belo Horizonte, 1992.
- 12 - Garver, T. M.; Maa, K. J. and Morat, K.; *Conformational Analysis and 2D NMR Assignment Strategies for Lignin Model Compounds. The Structure of Acetoguaiacyldehydro-diisoeugenol Methyl Ether*; *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, p. 173.
- 13 - Dos Santos, H. F.; *Análise Conformacional de Modelos de Lignina*; *Quím. Nova* **2001**, *24*, nº 4, p.480-490.
- 14 - Drage, T. C.; Vane C. H.; Abbott, G. D.; *The Closed System Pyrolysis of β -O-4 Lignin Substructure Model Compounds*; *Organic Geochemistry* **2002**, *33*, p. 1523-1531.
- 15 - Perissotto, D. and Ramos, L. P.; *Estudo das Ligninas de Polpas Kraft e Kraft MCC Obtidas pelo Método de Björkman e por Acidólise com Dioxano:HCl*; Congresso Ibero Americano de Investigacion en celulosa y papel, 2002.
- 16 - Nelson, P. J.; *Elemental Chlorine Free (ECF) and Totally Chlorine Free (TCF) Bleaching of Pulps*; In *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Eds. R.A. Young, M. Akhtar, John Wiley & Sons Inc., 1998, p. 215.
- 17 - Nascimento, E. A., Morais, S.A. L., Aquino, F. J. T.; *Ozonólise das Ligninas Organossolve e Kraft Eucalipto. Parte II: Cinética nos Meios Ácido e Básico*; *Quím. Nova*. **1998**, *21*, nº. 5, p. 578-583.

-
- 18 - Grundelius, N. R.; *Oxidation Equivalents, OXE - an Alternative to Active Chlorine*; *Tappi J.* **1993**, 76, 133
- 19 - Barros, M. J. and Nozaki, J.; *Pollutants Abatement from Effluents of paper and Pulp Industries by Flocculation/Coagulation and Photochemical Degradation*; *Quim. Nova* **2002**, 25, nº 5, p.736-740.
- 20 - Gabardo Filho, H.; Barros Filho, M. J.; H.G.; Reis, E.M. and Nozaki, J.; 2^a. *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, 2001.
- 21 - D'Almeida, M. L. O.; *Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica*; 2 ed., II Escola Senai Theobaldo de Nigris, Depto. Regional de São Paulo, IPT - Centro Técnico de Celulose e Papel: São Paulo, 1988.
- 22 - Kaya, F.; Heitmann, J. A. and Joyce, T. W.; *Influence of Lignin and its Degradation Products on Enzymatic Hydrolysis of Xylan*; *Journal of Biotechnology* **2000**, 80, p. 241-247.
- 23 - Kawai, S.; Asukai, M.; Okita, K.; Ito, T. and Ohashi, H.; *Degradation of a Non-phenolic β -O-4 Substructure and of Polymeric Lignin Model Compounds by Laccase of *Coriolus Versicolor* in the Presence of 1-hydroxybenzotriazole*; *Microbiology Letters* **1999**, 170, p. 51-57.
- 24 - Barreca, A. M.; Fabbrini, M.; Galli, C. and Gentili, P.; *Laccase-mediated Oxidation of a Lignin Model for Improved Delignification Procedures*; *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2003**, 26, p.105-110.
- 25 - D'Auria, M.; Bonini, C.; Emanuele, L. and Ferri, R.; *Singlet Oxygen-mediated Degradation of Lignin Isolation of Oxidation Products from Steam-exploded Lignin from Straw*; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, 147, p. 153-1563
-

-
- 26 - Lanzalunga, O. and Bietti, M.; *Photo- and Radiation Chemical Induced Degradation of Lignin Model Compounds*; *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2000**, 56, p. 85-108
- 27 - Weir, N. A. and Leach, C. M.; *Effects of Ultraviolet Absorbers on Rates of Anaerobic Coloration of Lignin Model Compounds*; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1994**, 114, p. 75-79.
- 28 - Ksibi, M.; Amor, S. B.; Cherif, S.; Elaloui, E.; Houas, A. and Elaloui, M.; *Photodegradation of Lignin from Black Liquor Using a UV/TiO₂ System*; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, 154, p. 211-218.
- 29 - Ziolli, R. L. e Jardim, W. F.; *Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisados por TiO₂*; *Quím. Nova* **1998**, vol.21, nº3, p. 319-325.
- 30 - Marques, F. A.; Simonelli, F.; Oliveira, A. R.; Gohr, G. L. and Leal P. C.; *Oxidative Coupling of 4-substitued 2-methoxy phenols Using Methyltributylammonium Permanganate in Dichloromethane*; *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, p. 943-946.
- 31 - Jaeger, C.; *Photocoloration des Patês a Papier a Haut Rendement: Etudes Photophysique et Photochimique de Molecules Phenoliques Non Carbonylees Modeles de Lignine*. These Docteur - L' Universite Bordeaux I **1993**.
- 32 - Unge, S.; Lundquist, K. and Stomberg, R.; *Synthesis of Lignin Model Compounds of the Arylycerol β -syringyl ether Type*; *Acta Chem. Scand.* **1988**, B42, p. 469-474.
- 33 - Castellan, A.; Zhu, J. H.; Colombo, N.; Davidson, A. N. R. S. and Dunn, L.; *An Approach to Understanding the Mechanism of Protection of Bleached high-yield Pulps Against Photoyellowing by Reducing Agents using the Lignin Model Dimer: 3,4-dimethoxy- α -(2'-methoxyphenoxy)-acetophenone*; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry* **1998**, 58, p. 263.
-

- 34 - Castellan, A.; Silva, D. P. and Grelier, S.; *Photochemical Bleaching of Chemical Pulps Catalyzed by Titanium Dioxide*; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *115*, p. 73.
- 35 - Castellan, A.; Trichet, V. and Grelier, S.; *Attempt to Photostabilize Paper made from High-yield Pulp by Application of UV Screens in Conjunction with Thiols*; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *95*, p. 181.
- 36 - Adler, E.; *Lignin Past, Present and Future*; *Wood Science and Technology*. **1977**, *11*, p. 169-218.
- 37 - Klein, M. T. and Virk, P. S.; *Model Pathways in Lignin Thermolysis 1-Phenethyl Phenyl Ether*; *Industrial and Engineering Chemistry and Fundamentals* **1983**, *22*, p. 35-45.
- 38 - Kandamarachchi, P. H.; Autrey, T. and Franz, J.A.; *Model Compound Studies of the β -O-4 Linkage in Lignin: Absolute Rate Expressions for Scission of Phenoxy Radical from 1-Phenyl-2-phenoxyethanol-1-yl Radical*; *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, p. 7937-7945.
- 39 - Papp, G. and Preklet, E.; *Effect of UV Laser Radiation with Different Wavelengths on the Spectrum of Lignin Extracted from Hard Wood Materials*; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**.
- 40 - Tylli, H.; Forsskahl, I. and Olkonen, C. J.; *A Spectroscopic Study of Photoirradiated Cellulose*; *Photochem. Photobiol.* **1993**, *A 76*, p. 143-149.
- 41 - Dirckx, O. G.; Masson, D. M. and Deglise, X. M.; in: *Proceedings of the Wood and Pulping Chemistry Symposium*: Paris, 1987.
- 42 - Kimura, F.; Kimura, T. and Gray, D. G.; *FTIR Study of the Effect of Irradiation Wavelength on the Color Reversion of Thermomechanical Pulps*; *Holzforschung* **1994**, *48*, p. 343-348.

- 43 - Tolvaj, L. and Faix, O.; *Artificial Aging Of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L*a*b* Color Measurements. I. Effect of UV Light; Holzforschung* 1995 49, p. 397-404.
- 44 - Wayne, R. P.; *Principles and Applications of Photochemistry*; Oxford Science Publications: Oxford, New York 1991.
- 45 - a) Frimer, A.A. (Ed.); *Singlet Oxygen*, CRC Press: Califórnia, 1989.
b) Wilkinson, F., Phillip Helman, W., Ross, A.B.; *Quenching of Triplet States of Organic Compounds by Chromium III tris(hexafluoroacetylacetonate) in Benzene Solution as a Result of Energy and Electron Transfer; J. Phys. Chem.* 1995, p. 24,63.
c) Ogilby, P.R., Foote, C.S.; *Chemistry of Singlet Oxygen. Effect of Solvent, Solvent Isotopic Substitution and Temperature on the Life Time of Singlete Molecular Oxygen ($^1\Delta_g$); J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, p. 3423.
- 46 - Kavarnos, G.J. and Turro, N.J.; *Photosensitization by Reversible Electron Transfer: Theories, Experimental Evidence, and Examples; Chem. Rev.* 1986, 86, p. 401.
- 47 - Gilbert, A., Baggott, J.; *Essentials of Molecular Photochemistry*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991.
- 48 - Childs, L. P. and Ollis, D. F.; *Photoassisted Heterogeneous Catalysis: Rate Equations for Oxidation of 2-methyl-2-butyl-alcohol and Isobutane; J. Catal.* 1981, 67, p. 35.
- 49 - Frank, S. N. and Bard, A. J.; *Photocurrent Generated on a Carotenoid-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Mesoporous Electrode; J. Phys. Chem.* 1977, 81, p. 1484.
- 50 - Serpone, N.; Borgarello, E.; Harris, R.; Cahill, P.; Borgarello, M. and Pelizzetti, E.; *Photocatalysis over TiO₂ Supported on a Glass Substrate; Sol. Energy Mater* 1986, 14, p. 121.

- 51 - Pruden, A. L. and Ollis, D. F.; *Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water*; *J. Catal.* **1983**, 82, p. 404.
- 52 - Turchi, C. S. and Ollis, D. F.; *Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack*; *J. Catal.* **1990**, 122, p. 178.
- 53 - DeLos F. DeTar, R. A. J. Long; *New Products from the Reaction of Benzoyl Peroxide with Benzene*; *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80(17), p. 4742.
- 54 - Hammond, G. S.; *A Correlation of Reaction Rates*; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77(2), p. 334.
- 55 - March, J.; *Advanced Organic Chemistry*. 3rd Edition, John Wiley & Sons: New York 1985
- 56 - *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 69th edition by CRC Press Inc. Boca Raton: Florida 1988-1989, B121; C316.
- 57 - Costa, P. R. R.; *Safrol e Eugenol: Estudo da Reatividade Química e Uso em Síntese de Produtos Naturais Biologicamente Ativos e seus Derivados*; *Química Nova* **2000**, 23(3), p. 357.
- 58 - Gardrat, C.; Ruggiero, R.; Horeau, W.; Nourmamode, A.; Grelier, S.; Siegmund, B. And Castellan, A.; *Photochemical Study of an O-Ethil Dibenzodioxocin Molecule as a Model for the Photodegradation of Non-Phenolic Lignin Units of Lignocellulosics*; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Photochemistry* **2003**, 167, p. 111-120.
- 59 - Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds (SDBS); disponível em <www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs_sea.cre_frame_sea>, acessado em 9/11/2004.

-
- 60 - Perrin, D. D. and Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*,
3rd Edition, Pergamon Press: Oxford 1988:
-

Capítulo VIII:

Espectros selecionados

VIII – Espectros selecionados

VIII.1- Espectros no IV obtidos na literatura dos fenóis utilizados para a síntese dos compostos-modelo bifenílicos.

VIII.2 - Espectros de I.V dos dímeros obtidos.

VIII.3 - Espectros de UV e fluorescência

VIII- ESPECTROS SELECIONADOS

VIII.1- Espectros no IV obtidos na literatura⁶⁰ dos fenóis utilizados para a síntese dos compostos-modelo bifenílicos.

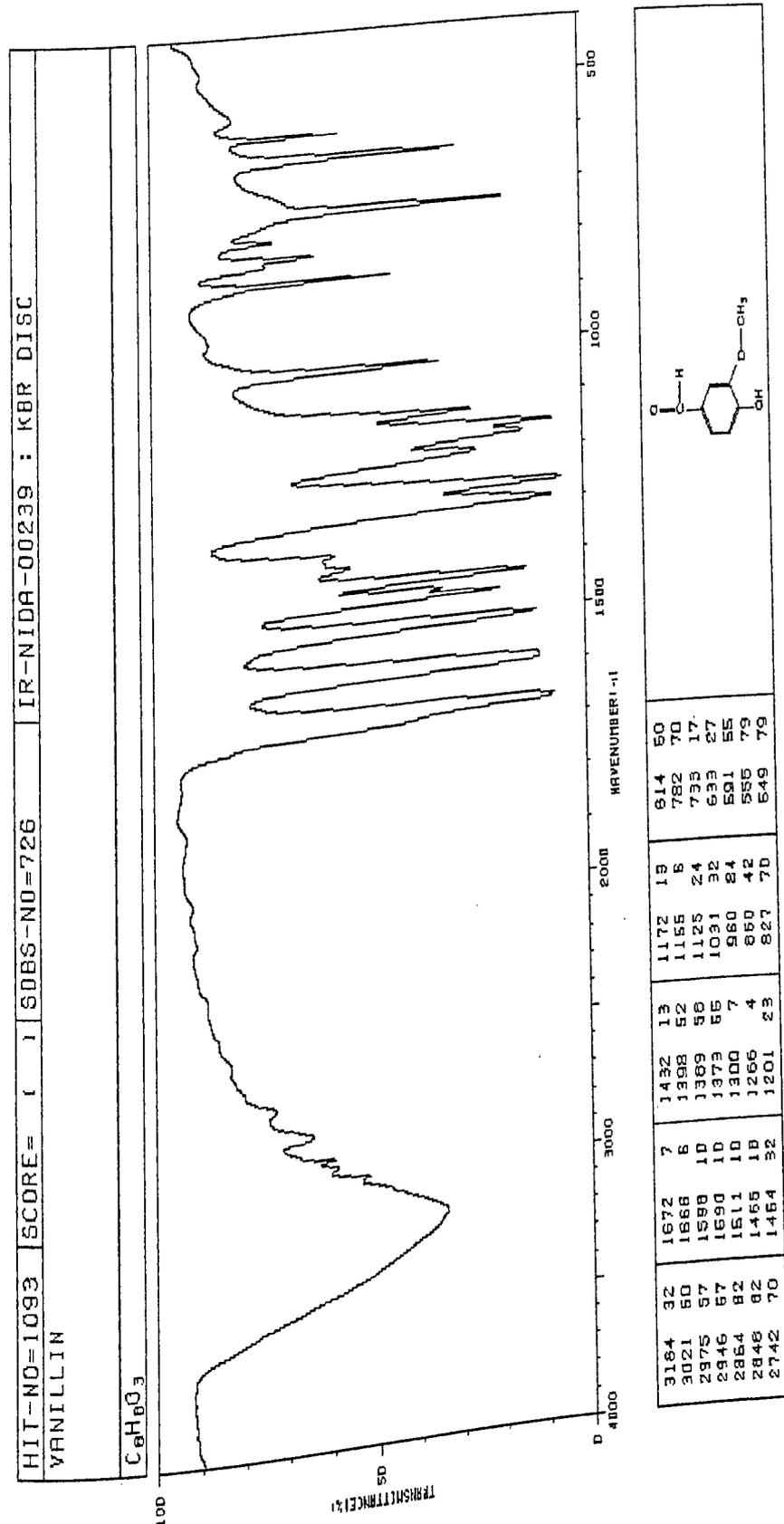


Figura 23: Espectro no infravermelho da vanilina (1).

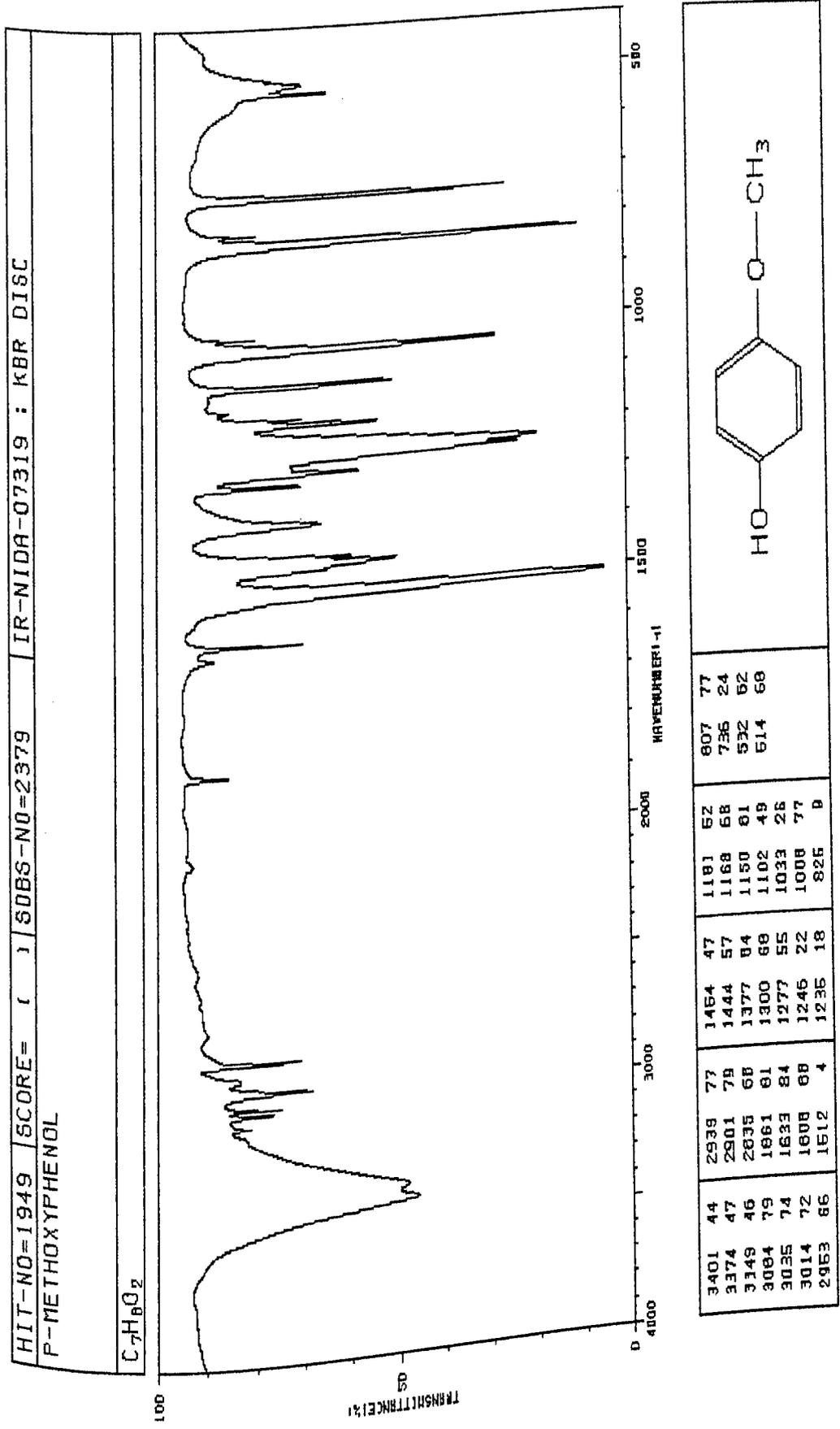


Figura 24 - Espectro no infravermelho do 4-metoxifenol (3).

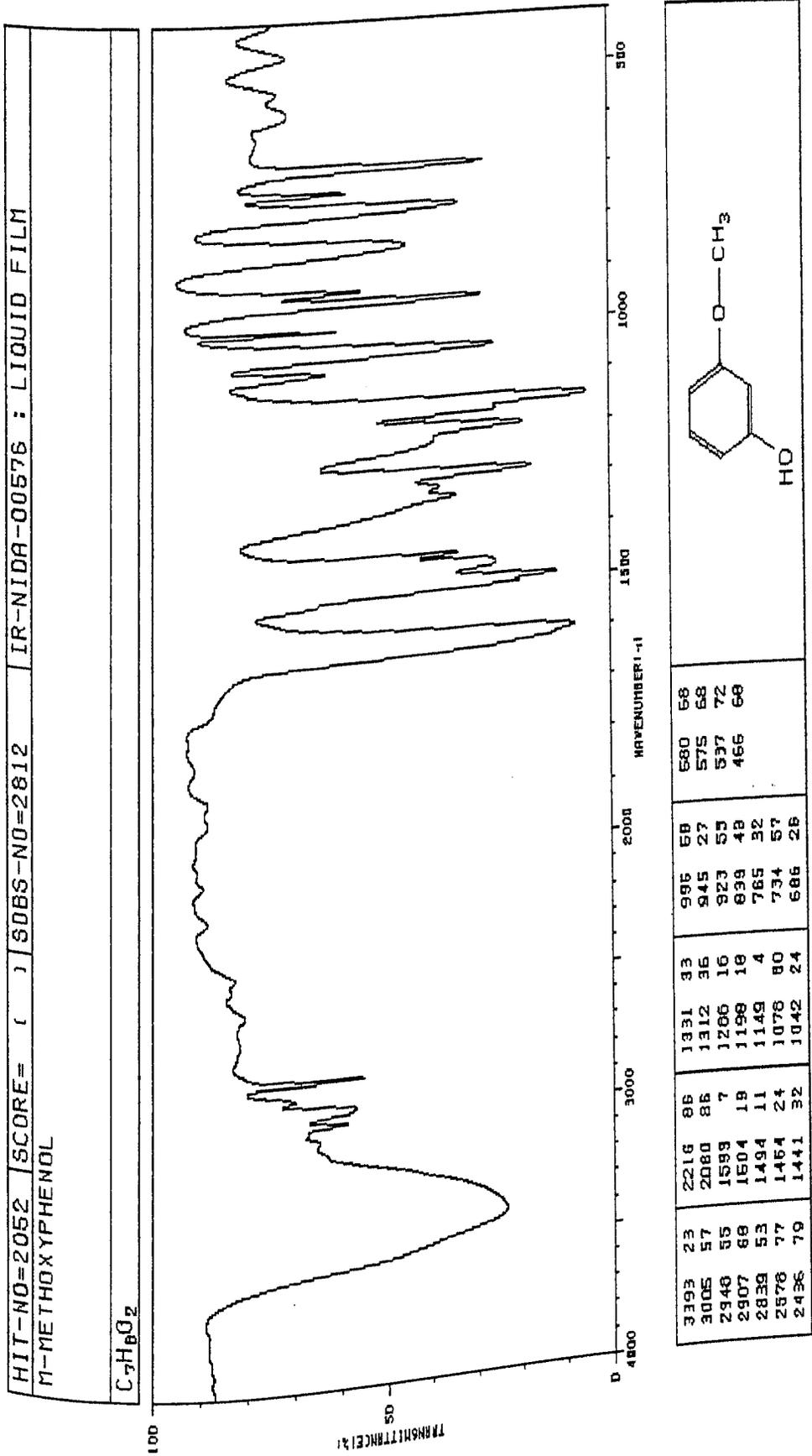


Figura 25 – Espectro no infravermelho do 3-metoxifenol (5).

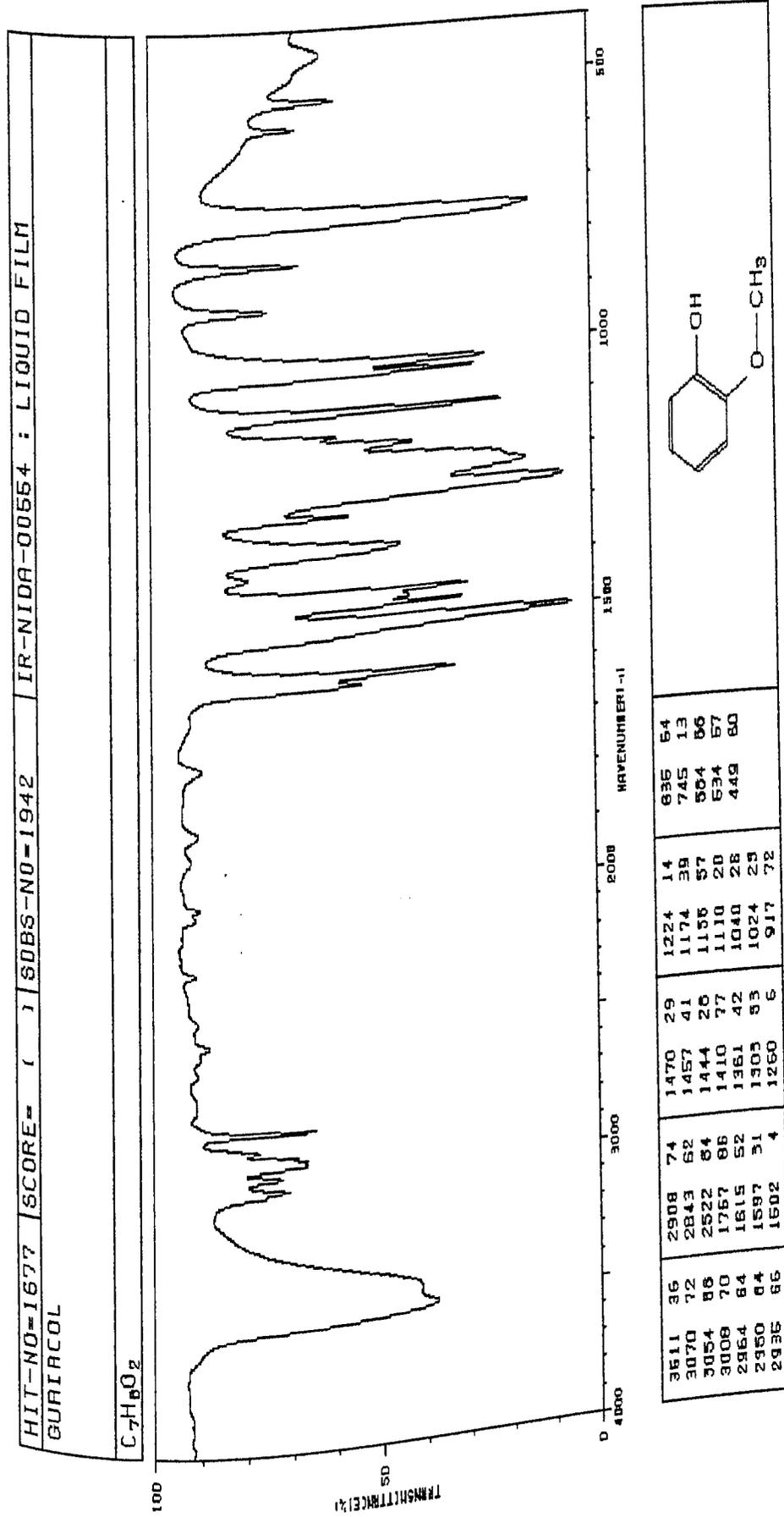


Figura 26 – Espectro no infravermelho do 2-metoxifenol (7).

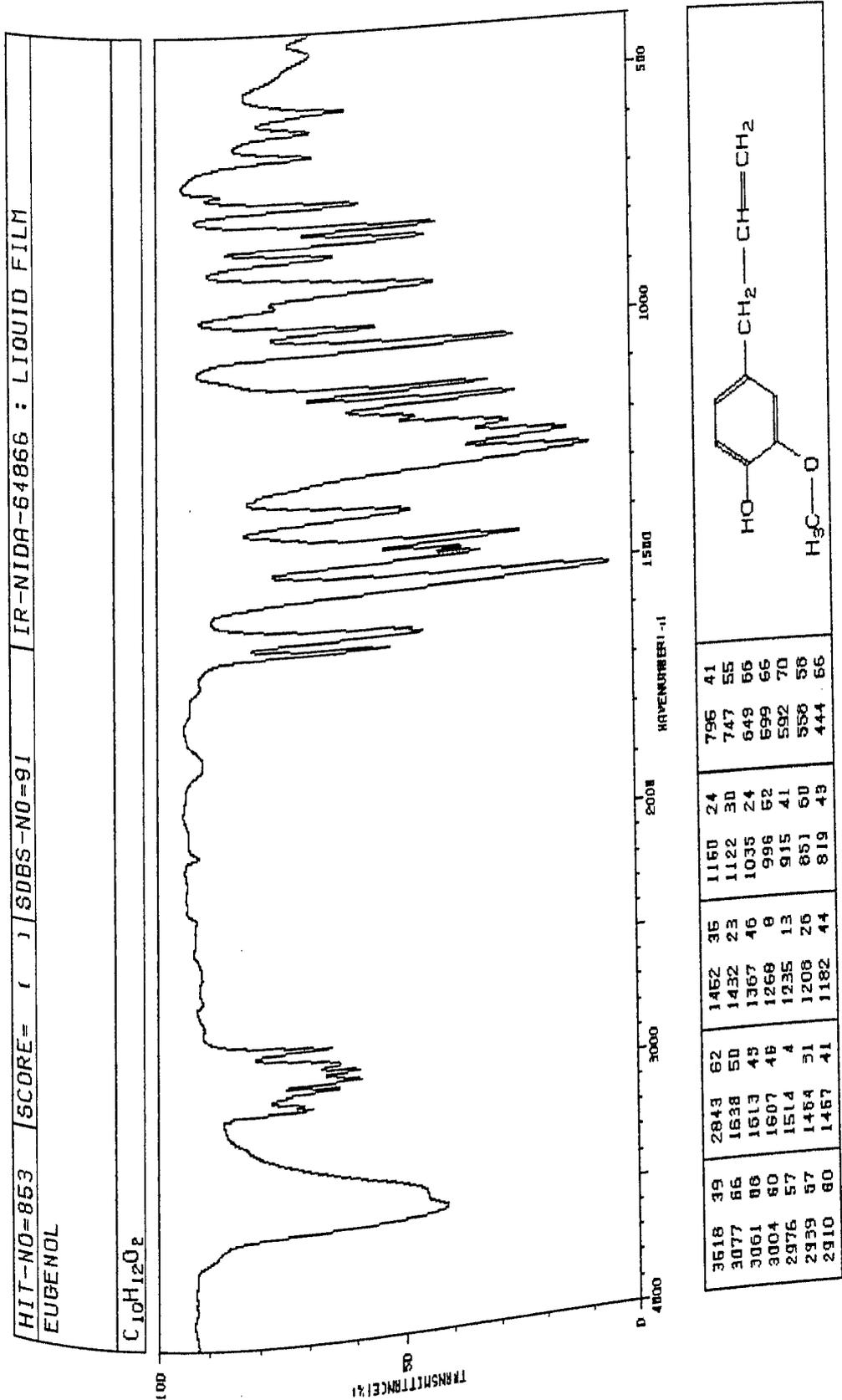


Figura 27 – Espectro no infravermelho do eugenol (9).

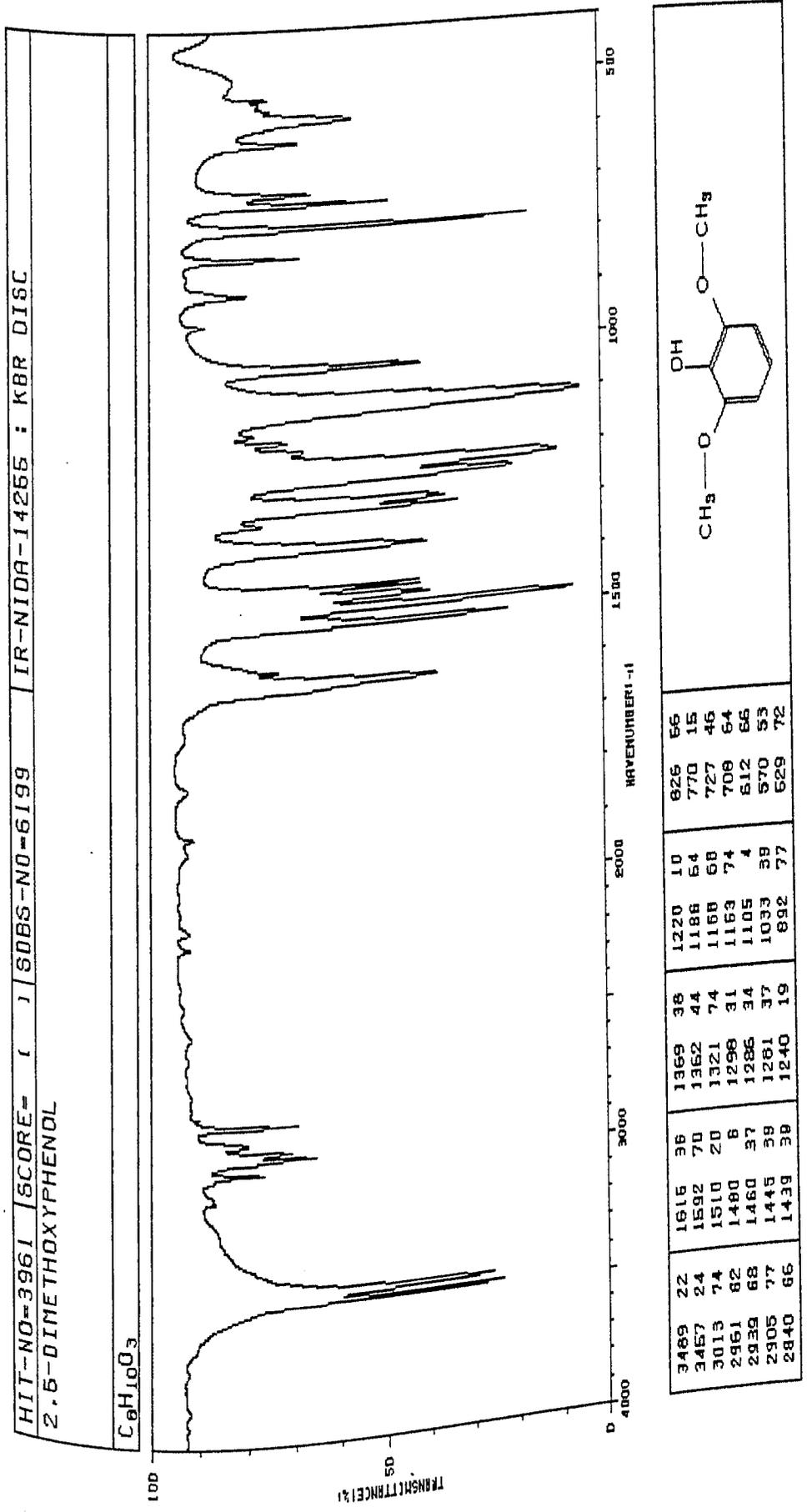


Figura 28 – Espectro no infravermelho do 2,6-dimetoxifenol (13).

VIII.2 – Espectros no I.V dos dímeros obtidos.

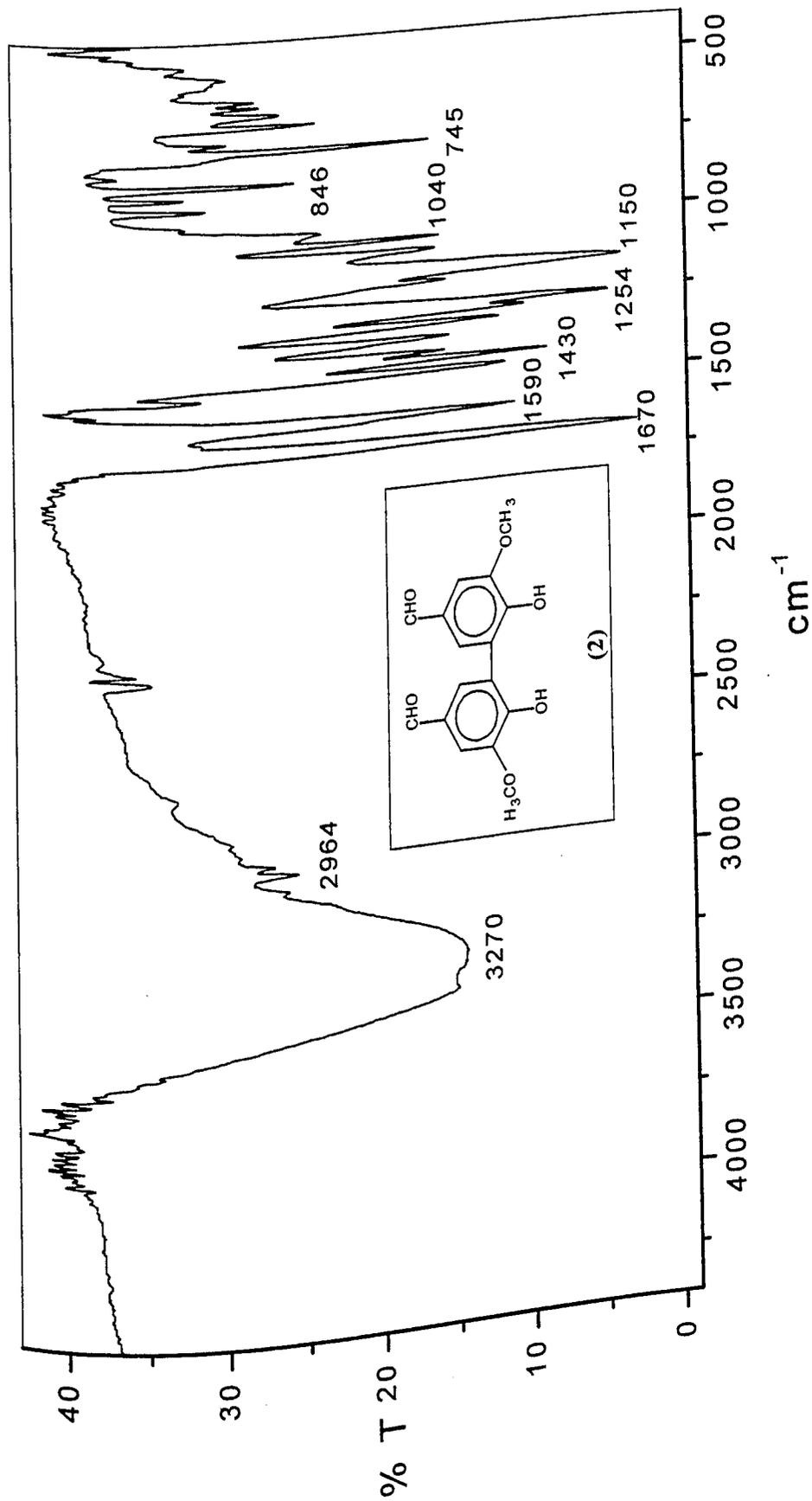


Figura 29 – Espectro no IV do dímero da vanilina (2).

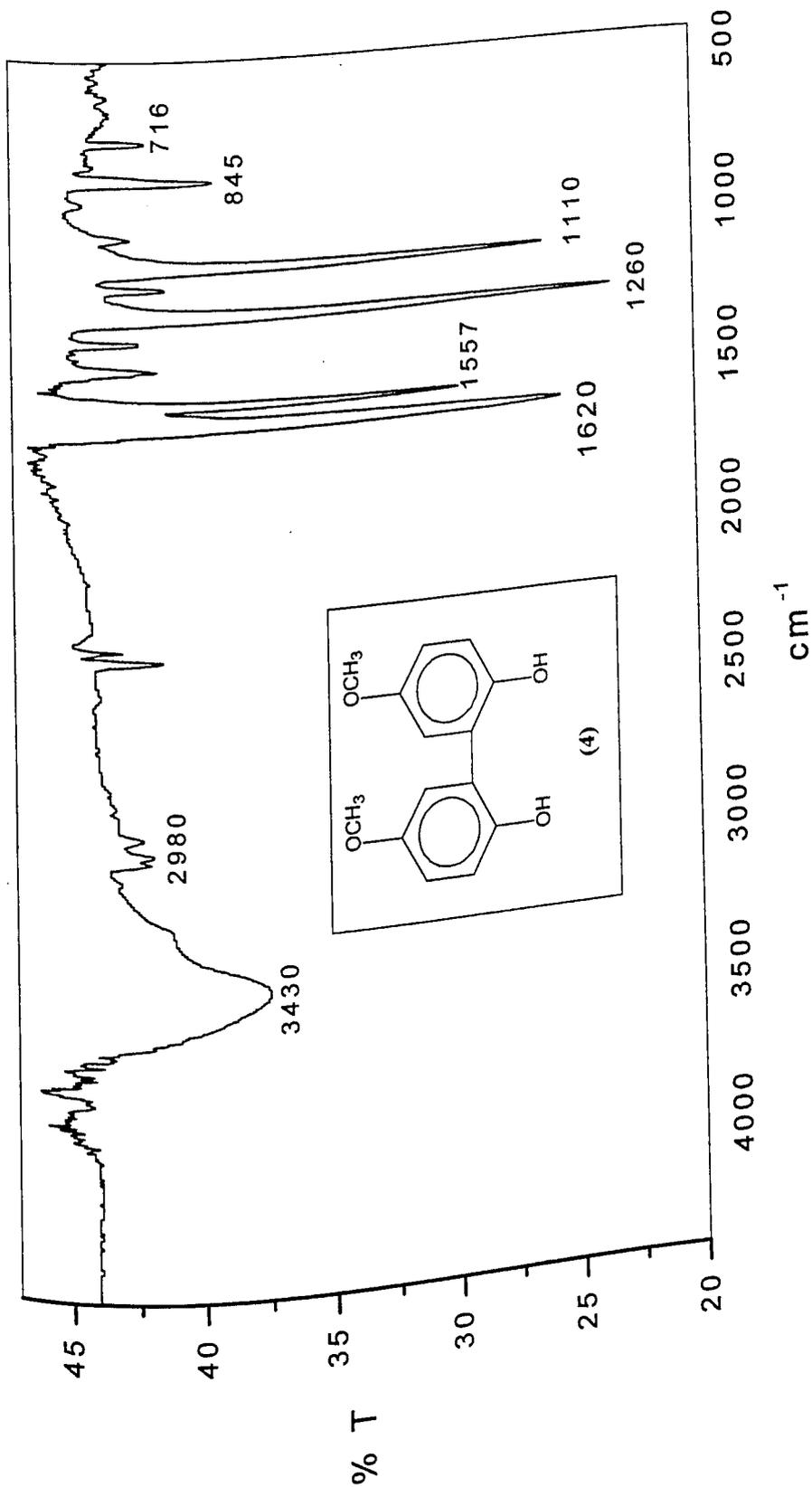


Figura 30 – Espectro no IV do dímero do 4-metoxifenol (4).

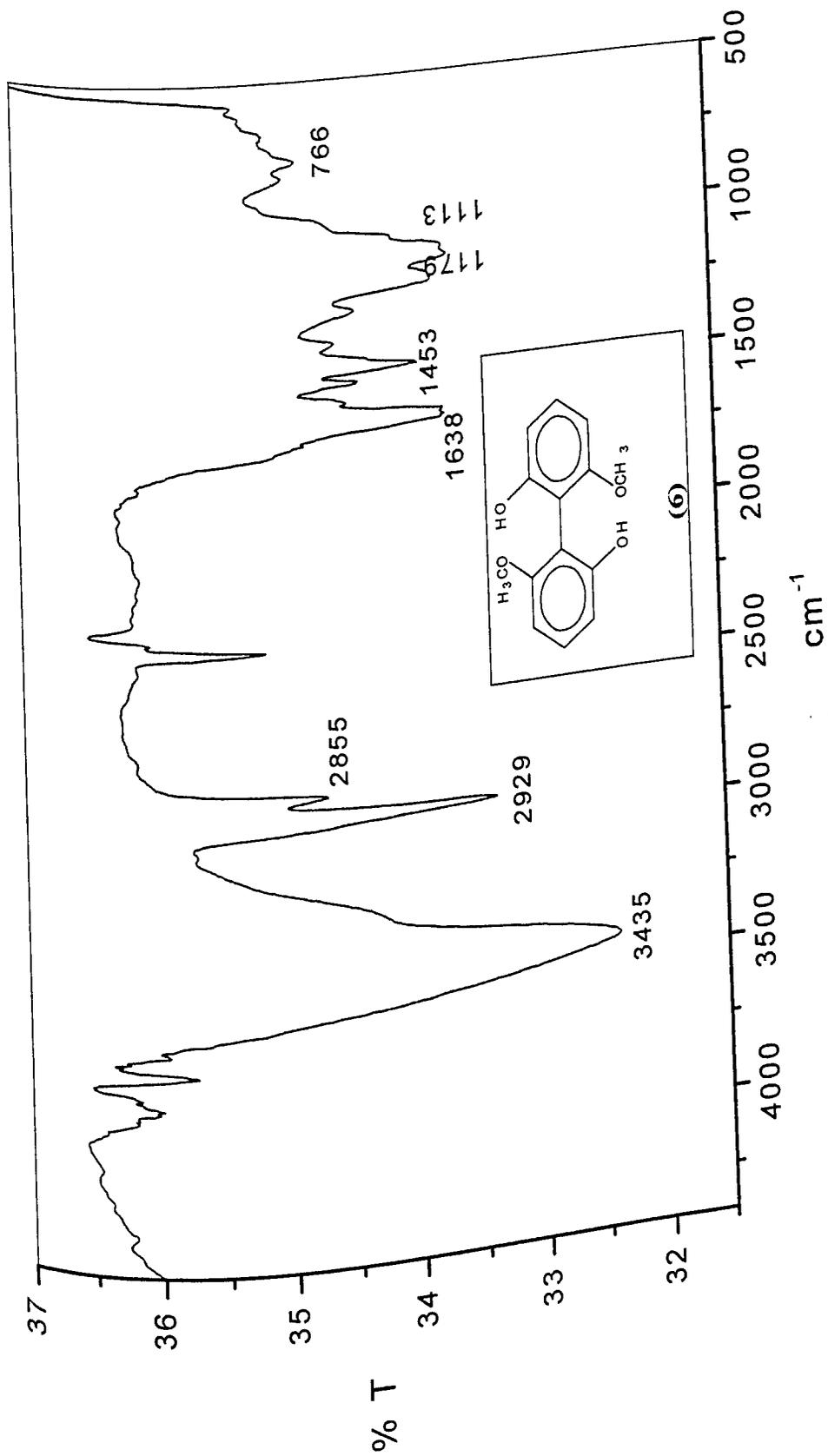


Figura 31 – Espectro no IV do dímero do 3-metoxifenol (6).

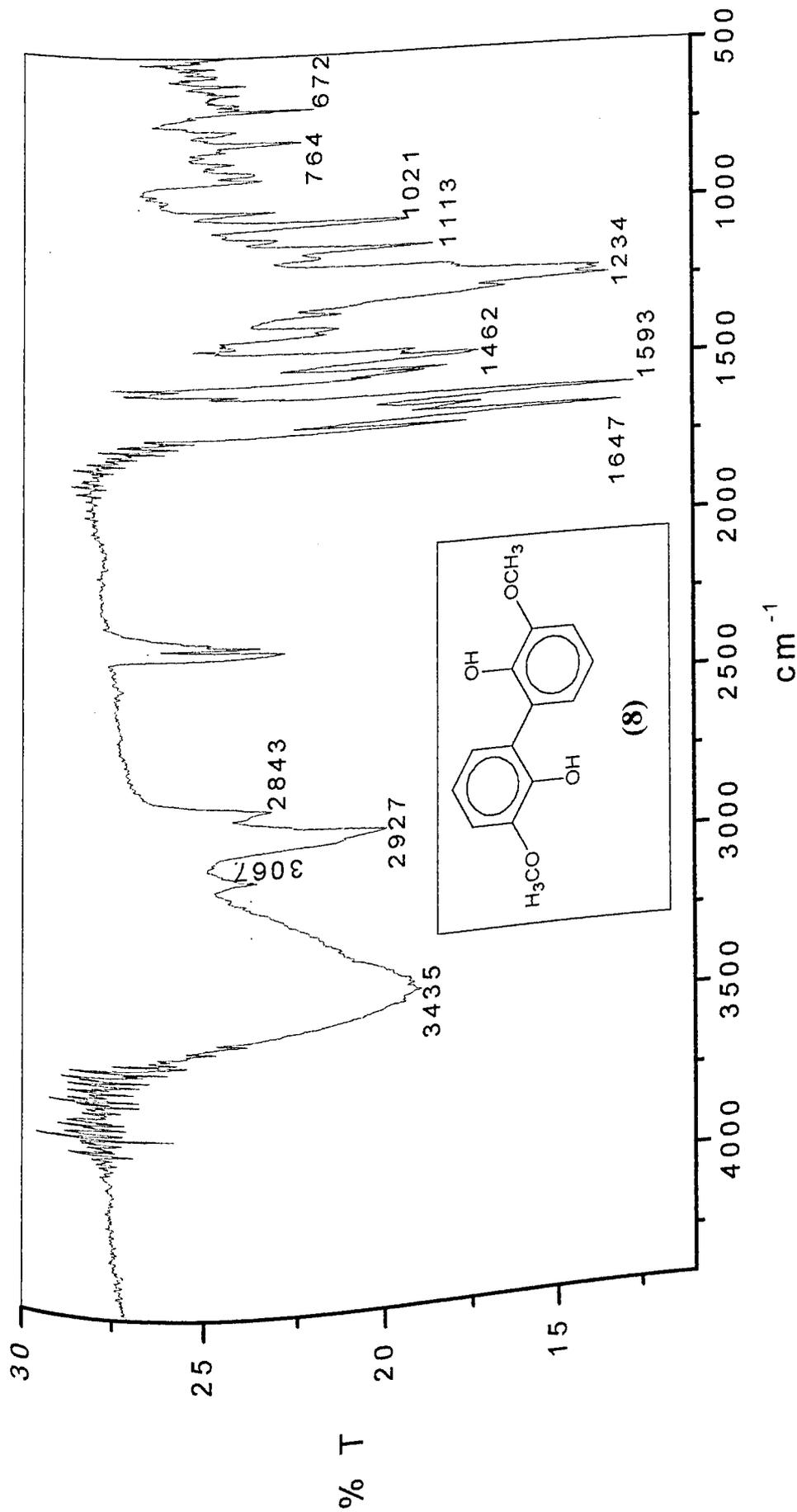


Figura 32 – Espectro no IV do dímero do 2-metoxifenol (8a).

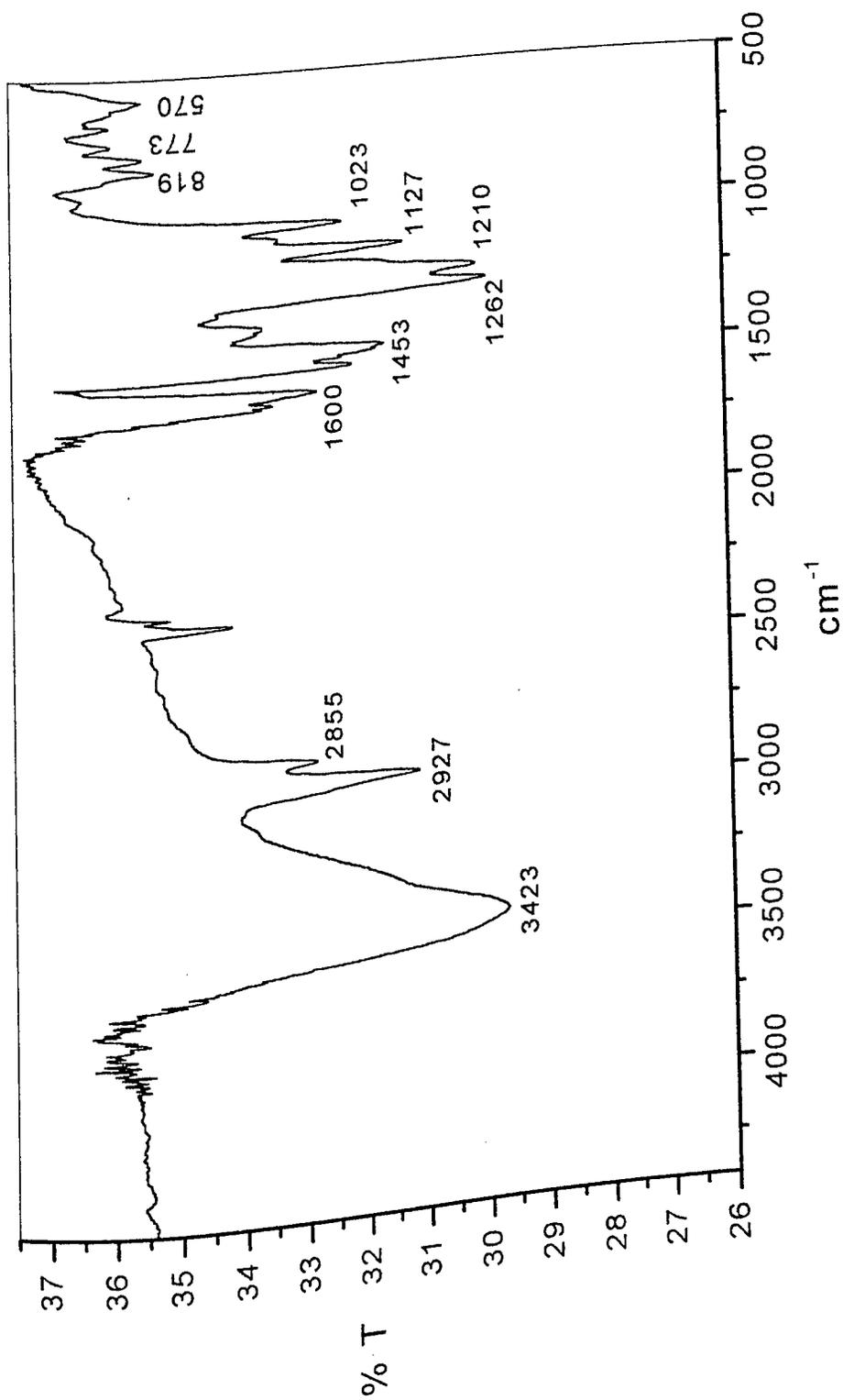


Figura 33 – Espectro no IV do dímero do 2-metoxifenol (8b).

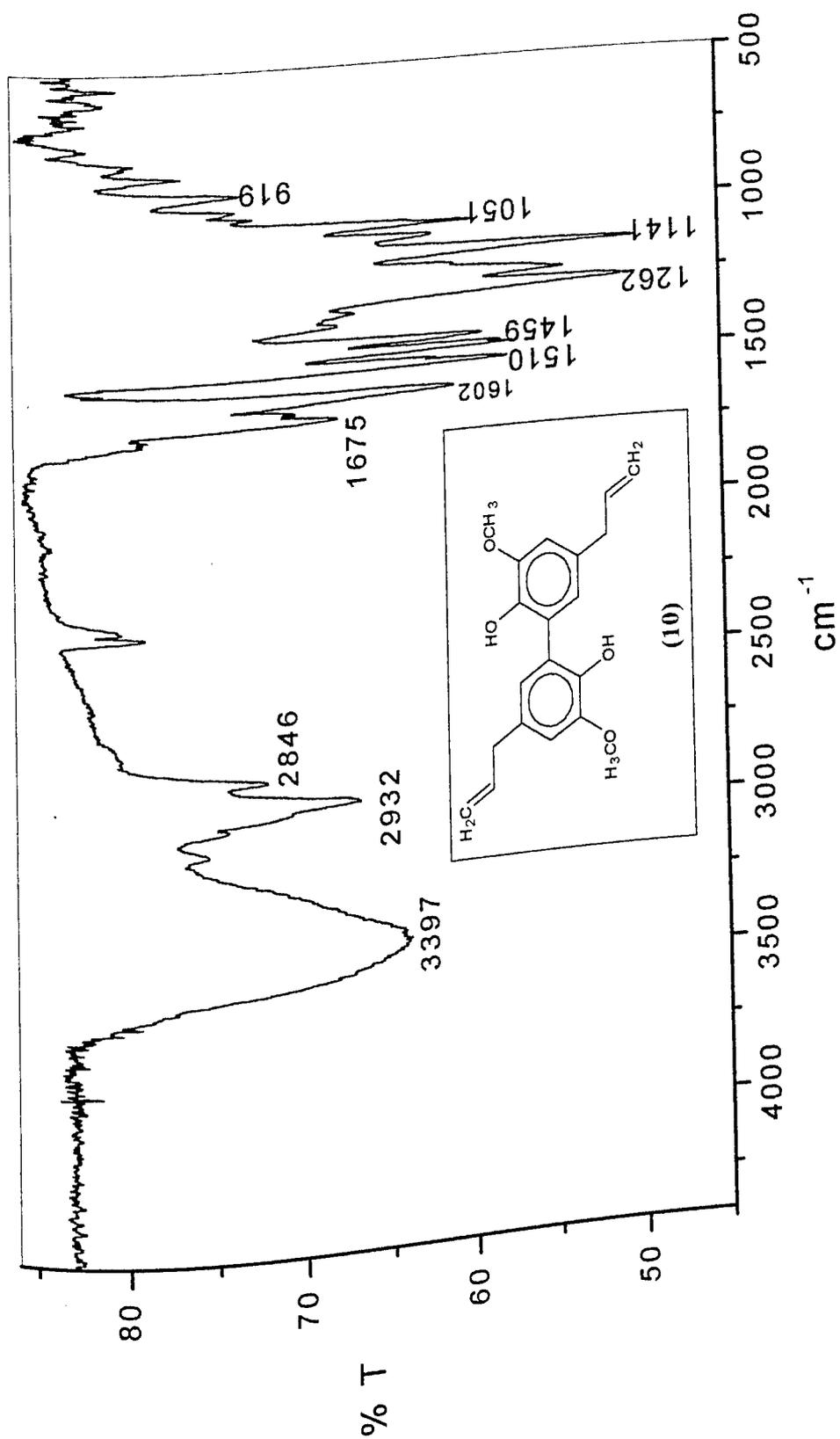


Figura 34 – Espectro no IV do dímero do eugenol (10).

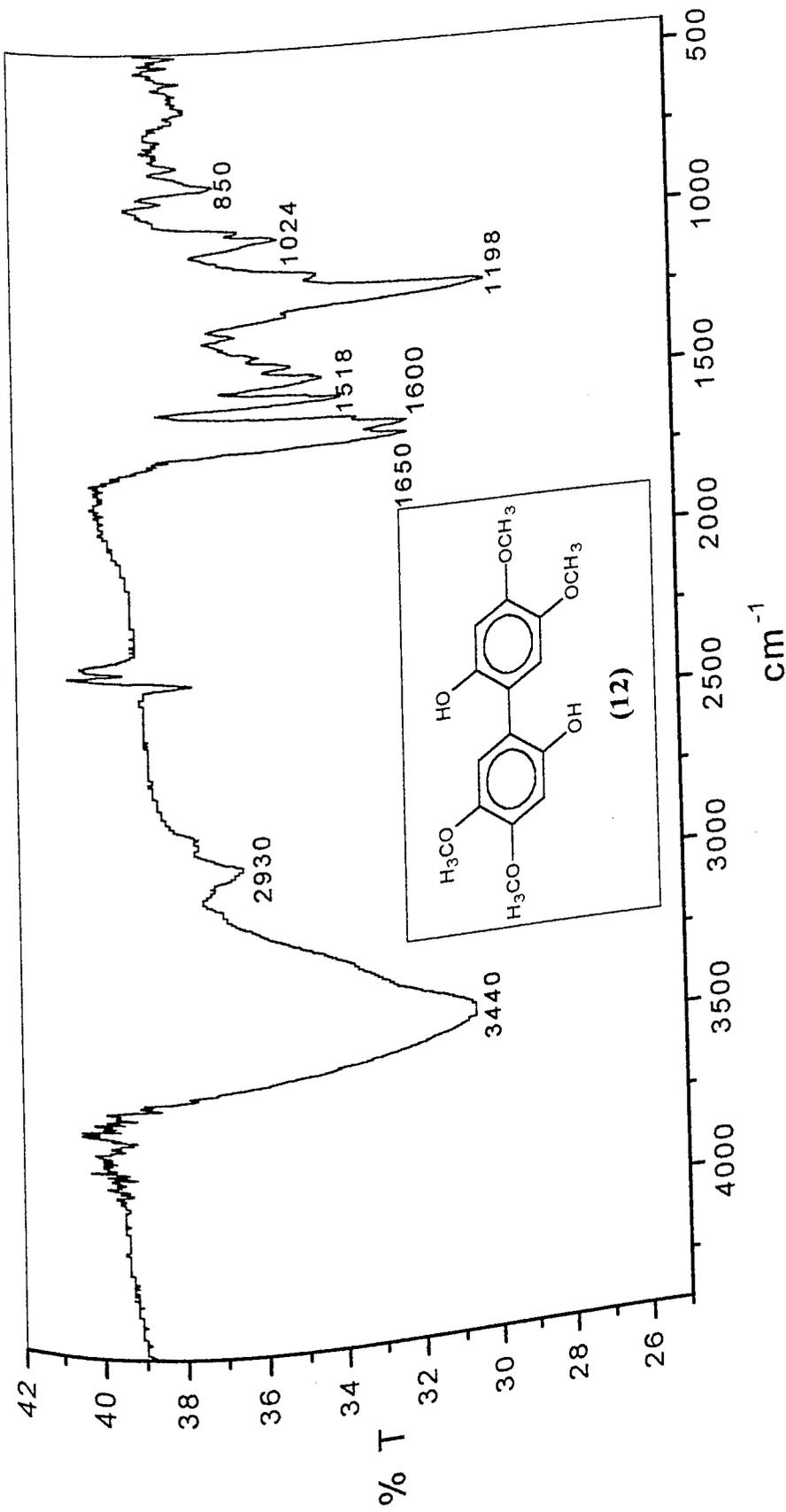


Figura 35 – Espectro no IV do dímero do 3,4-dimetoxifenol (12).

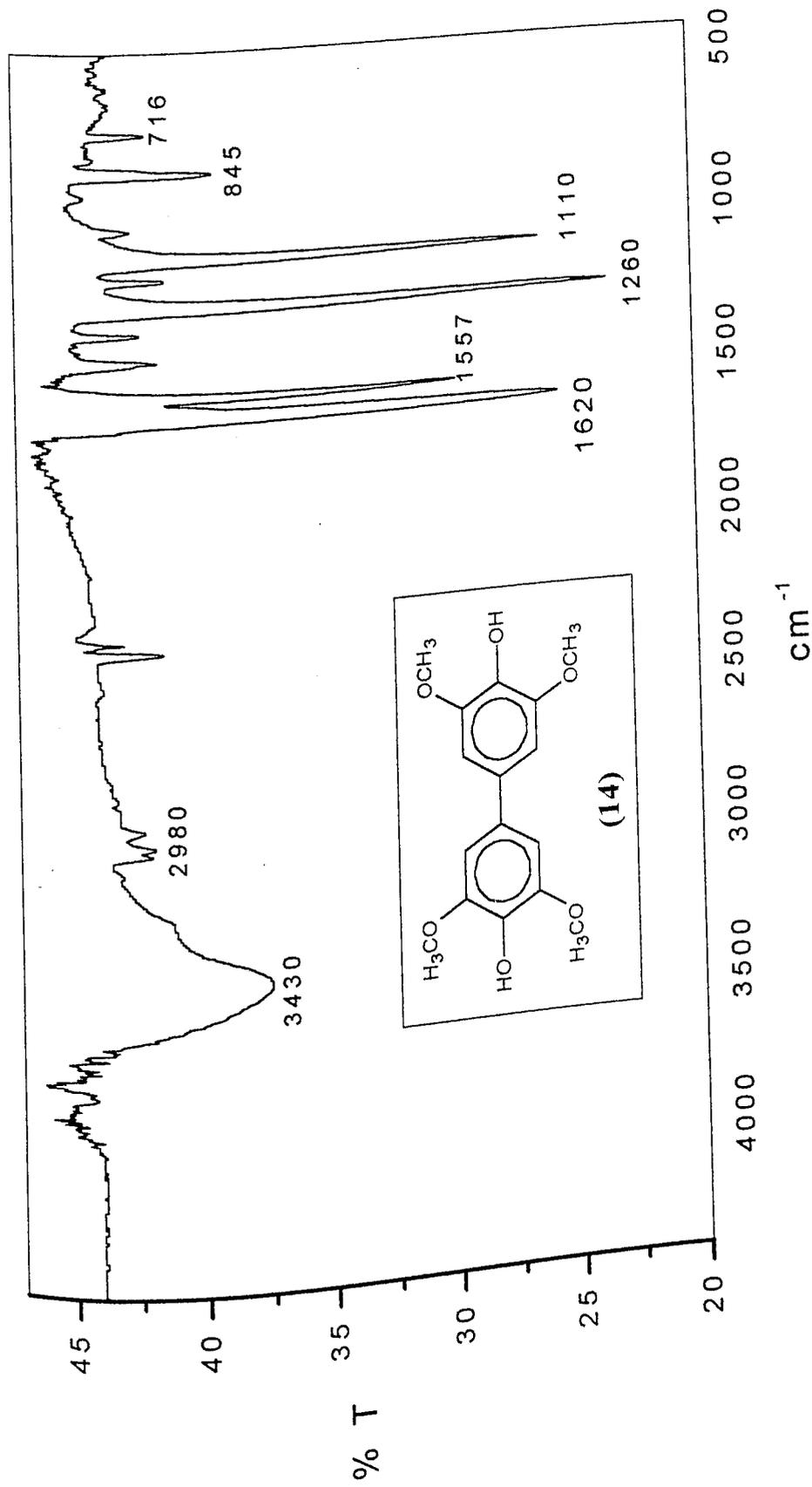


Figura 36 – Espectro no IV do dímero do 2,6-dimetoxifenol (14).

VIII.3 – Espectros no UV e fluorescência

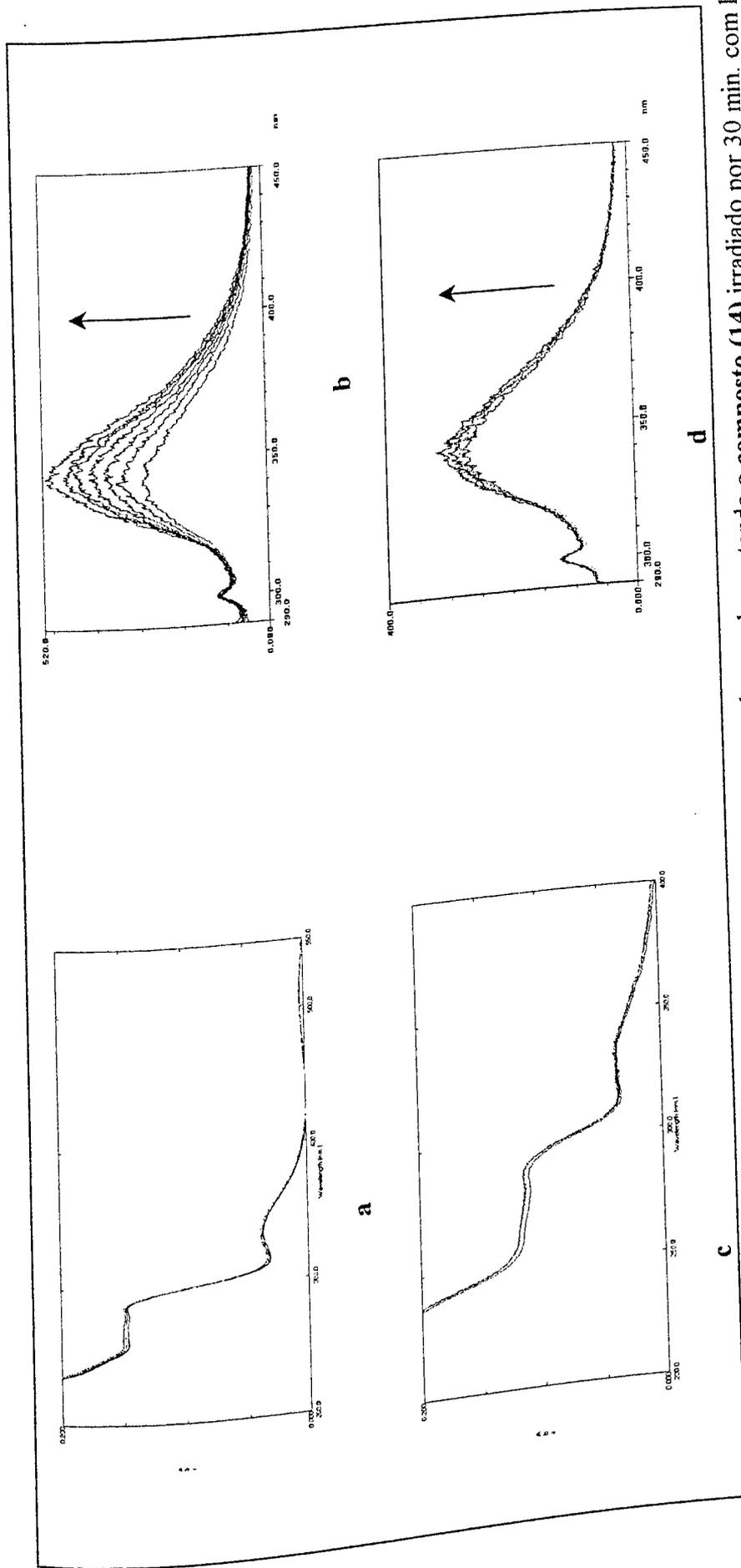


Figura 37 – (a) e (b) Espectro no UV e de fluorescência da solução desaeada contendo o composto (14) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm; (c) e (d) Espectro no UV e de fluorescência da solução desaeada contendo o composto (14) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 365$ nm.

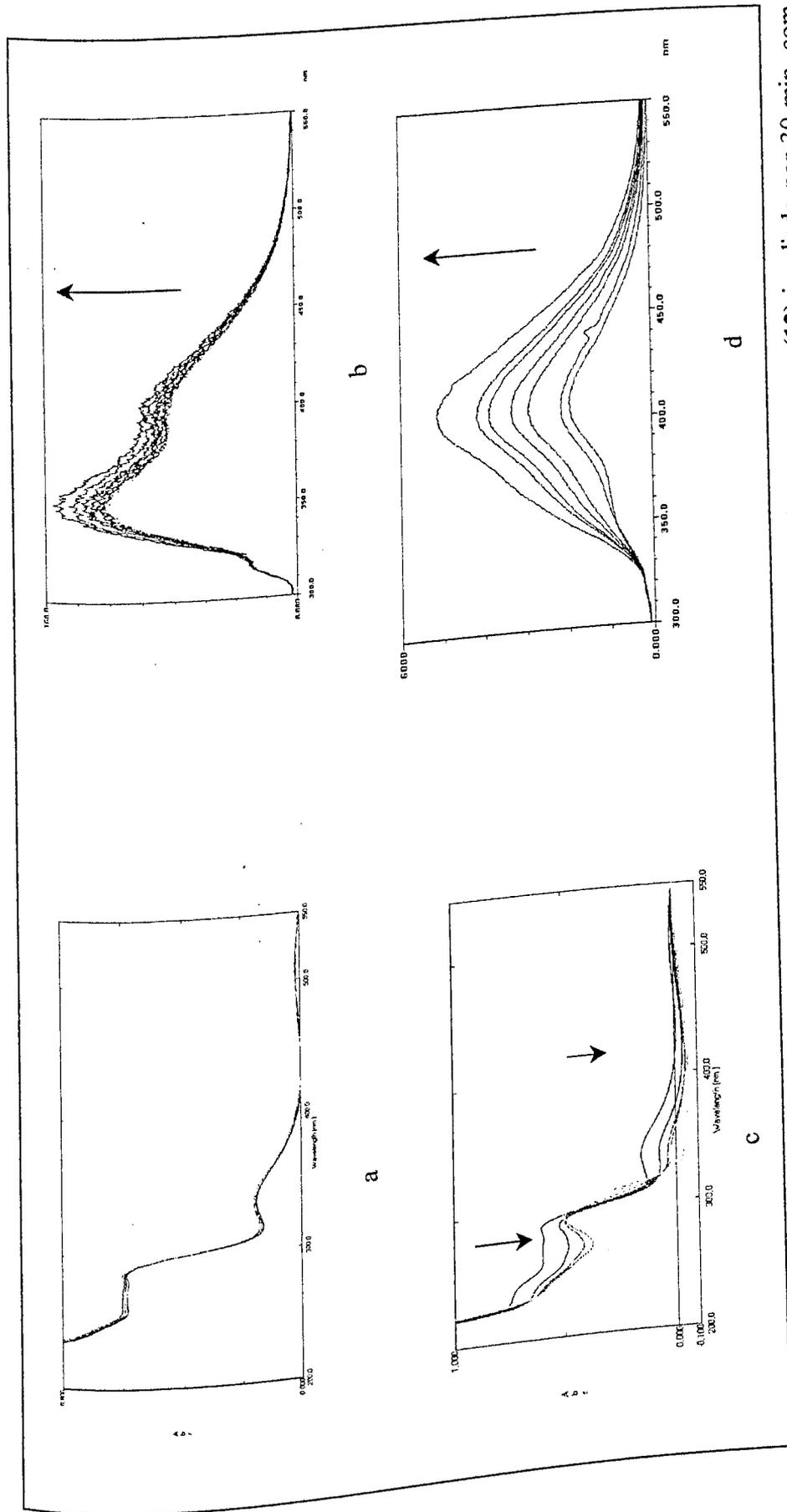


Figura 38 – (a) e (b) Espectro no UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (12) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm.; (c) e (d) Espectro no UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (12) e TiO_2 irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm.

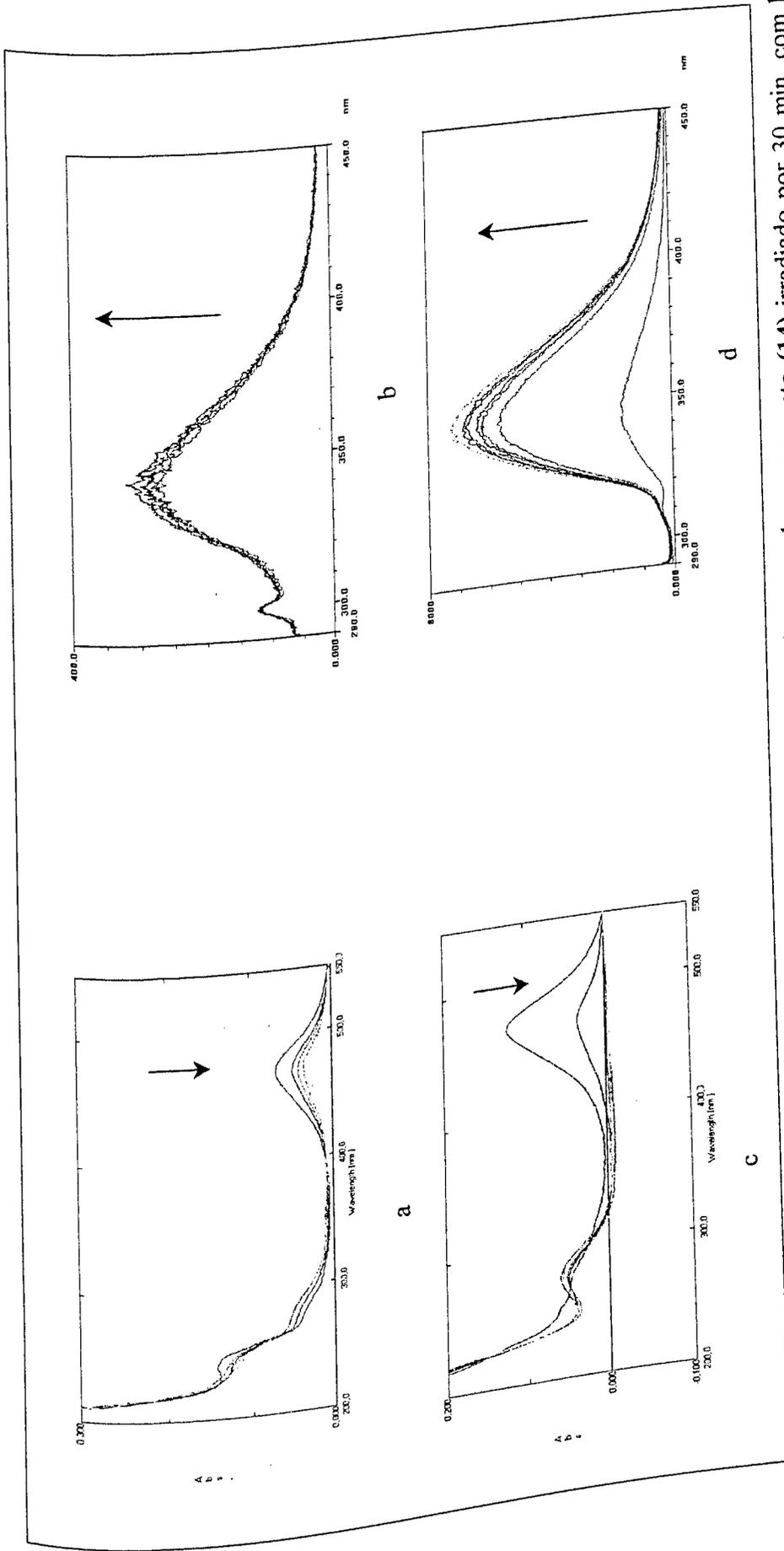


Figura 39- (a) e (b) Espectro no UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (14) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm.; (c) e (d) Espectro no UV e de fluorescência da solução aerada contendo o composto (14) e TiO_2 irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm.

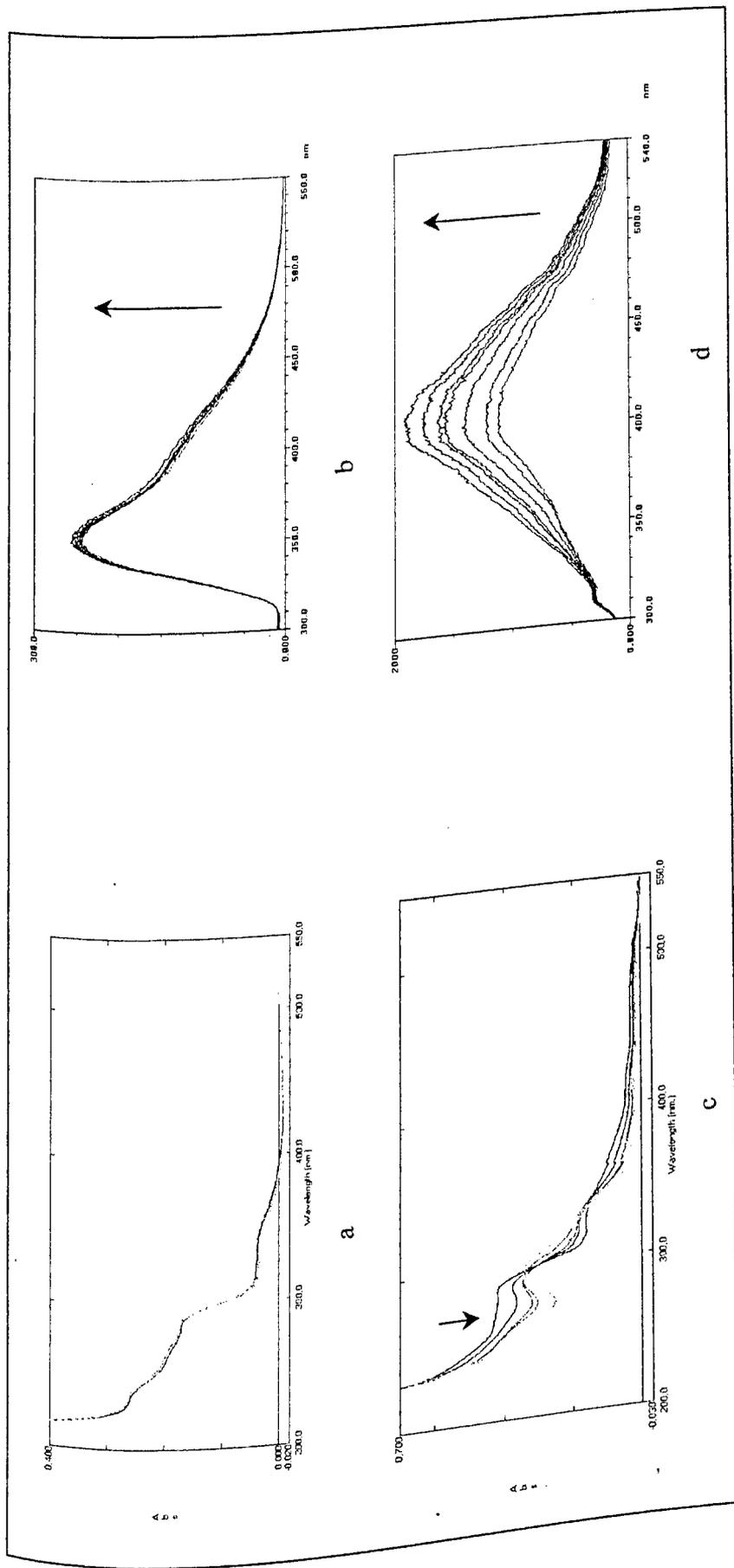


Figura 40 – (a) e (b) Espectro no UV e de fluorescência da solução desaturada contendo o composto (12) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm; (c) e (d) Espectro no UV e de fluorescência da solução desaturada contendo o composto (12) e TiO_2 , irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm.

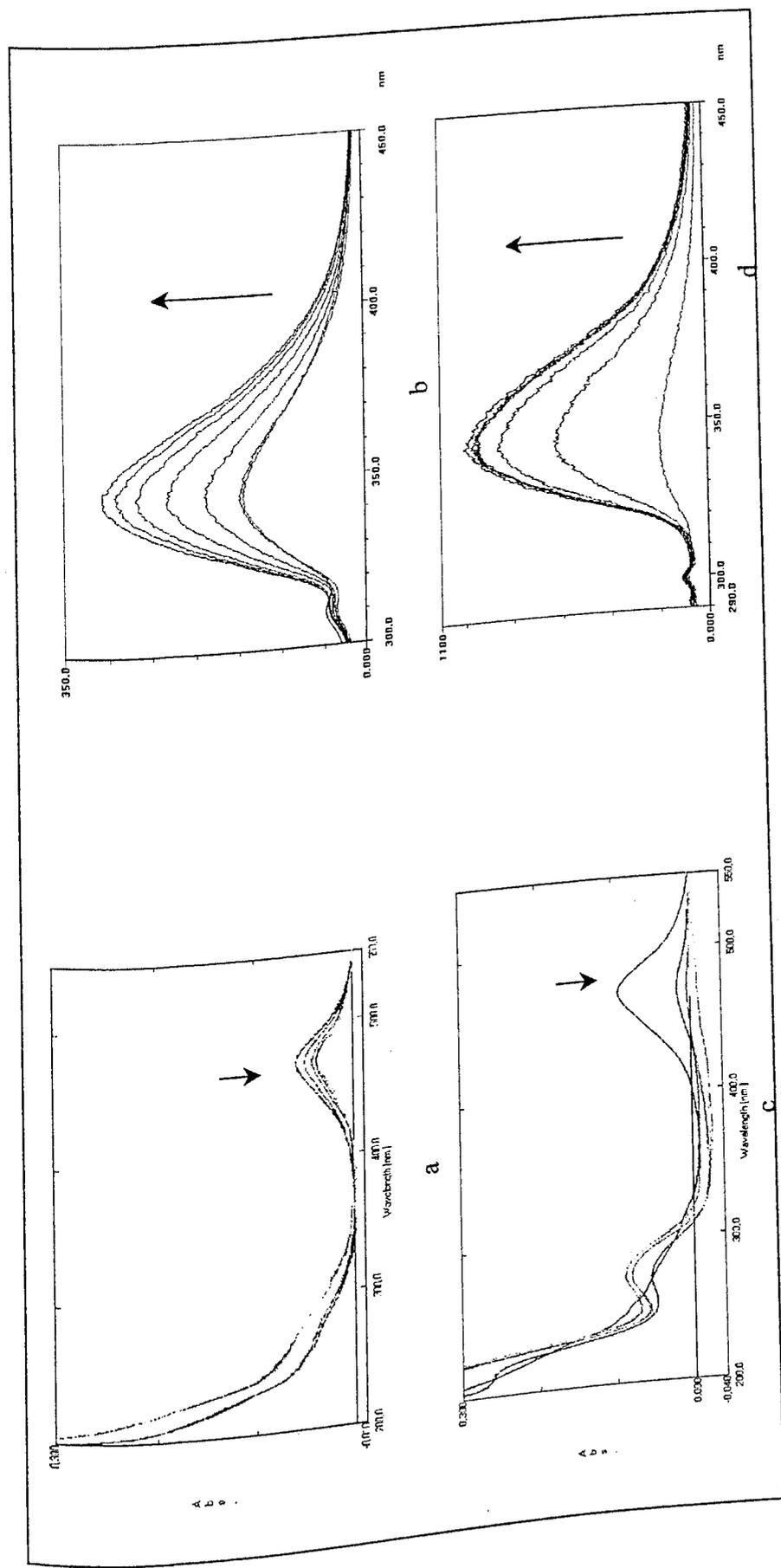


Figura 41 – (a) e (b) Espectro no UV e de fluorescência da solução desaeada contendo o composto (14) irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm; (c) e (d) Espectro no UV e de fluorescência da solução desaeada contendo o composto (14) e TiO_2 , irradiado por 30 min. com luz de $\lambda = 254$ nm.

VIII.4 – Cromatografias obtidos em HPLC

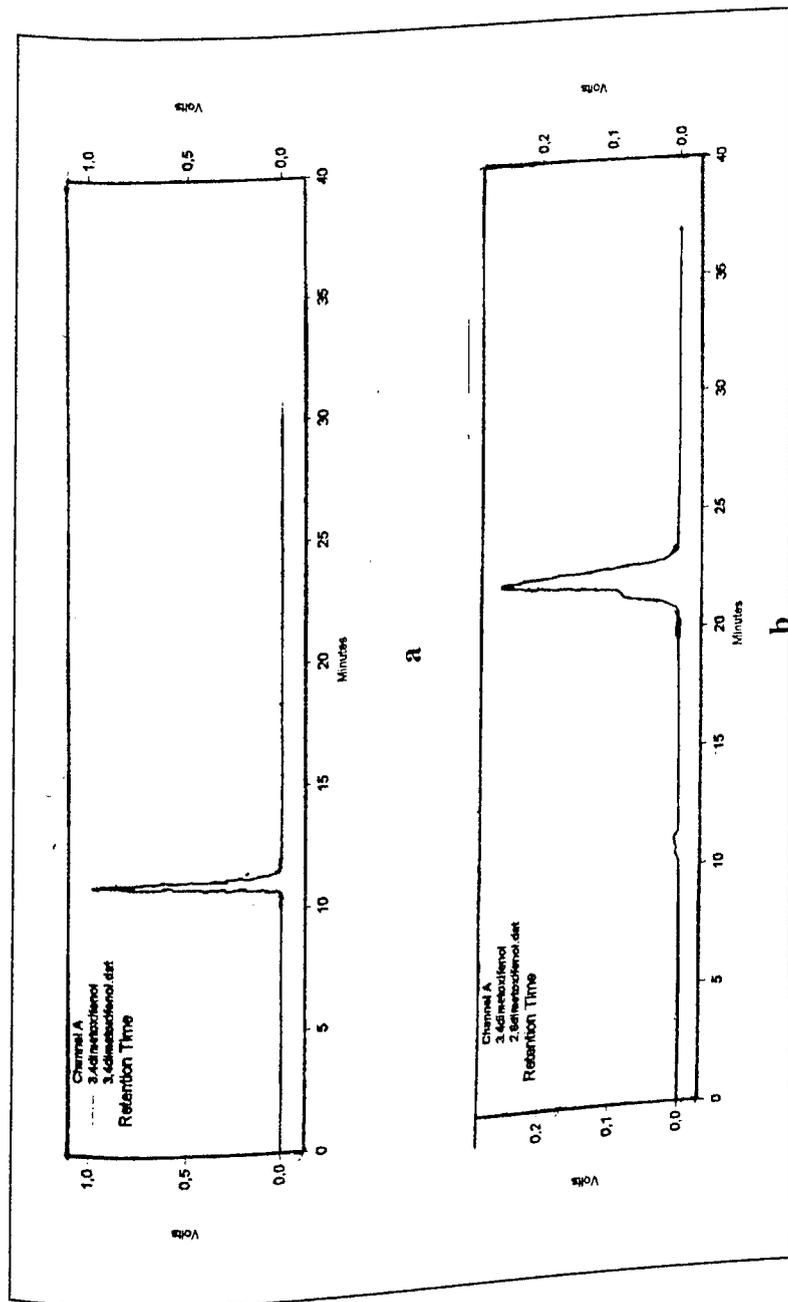


Figura 42- Cromatograma em HPLC do (a) composto (12) e (b) composto (14)