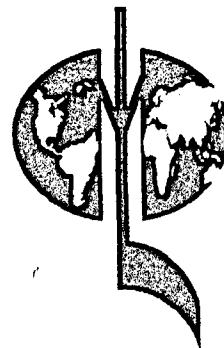


UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Fotoquímica e Química da
Madeira



***FOTOBRANQUEAMENTO DE POLPAS CELULÓSICAS:
ESTUDO FOTOFÍSICO E FOTOQUÍMICO DE MODELOS DE
LIGNINA***

CINTHIA MARIA FELICIO

Orientador : Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero

Uberlândia, Julho – 2000.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Fotoquímica e Química da Madeira

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Uberlândia, UFU, para obtenção do título de Mestre em Química(Físico – Química).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Fotoquímica e Química da Madeira

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Uberlândia, UFU, para obtenção do título de Mestre em Química(Físico – Química).

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo Dom da vida e pelas dádivas recebidas.

À Família pelo amor e dedicação de todos os dias .

Ao professor Dr. Reinaldo Ruggiero pelo auxílio e incentivo imprescindível na realização desse trabalho e sobretudo pela confiança em mim depositada e amizade.

Ao professor Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado pelo valioso auxílio e colaboração em todos os instantes.

Ao professor Dr. David Nicodem pelas sugestões e colaboração.

Ao professor Alan Castellan pela cooperação valiosa e imprescindível.

Aos amigos, pelo imenso carinho e apoio nos momentos decisivos, colaborando de forma inestimável para que eu prosseguisse confiante os trabalhos realizados, notadamente:

À Silvia e Fernando que me acolheram em São Carlos e muito auxiliaram com seu carinho a execução de alguns experimentos.

À Danyella e Carla Regina pela convivência, amizade e cooperação.

Aos professores do Instituto de Química que muito contribuíram com minha formação profissional, mas principalmente pela contribuição de vida e relacionamento que pude vivenciar durante alguns anos.

À Isabel, Angela ,Buiate, Ildo, Edmar e demais funcionários do Instituto de Química pela amizade e solidariedade demonstradas no decorrer desses anos.

Aos colegas da Escola Agrotécnica Federal de Uberlândia pelo companheirismo e solidariedade na etapa final desse trabalho.

À direção da Escola Agrotécnica Federal de Uberlândia, pelo colaboração na finalização desses trabalhos.

Enfim, agradeço a todos que me incentivaram e que participaram das minhas expectativas e sonhos , desejando-me sucesso no final.

Com carinho especial agradeço ao amigo Euclides Antônio Pereira Lima, pela amizade e exemplo de vida e aos filhos Guilherme Felicio Campos e Pedro Augusto que são a razão de todas as minhas lutas e o brilho de todas as minhas conquistas.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento fotoquímico e fotofísico de alguns modelos de lignina bifenílicos e β -O-4 guaiacílicos e siringílicos substituídos, com intuito de entender o papel de tais estruturas nos processos que utilizamos para fotobranquear polpas celulósicas, bem como suas participações na reversibilidade da cor (fotoamarelamento) de papéis. Para isso simulou-se as condições de fotobranqueamento de interesse, identificou-se os produtos obtidos e estudou-se alguns aspectos fotofísicos associados.

Foram feitas, também, quantificações da taxa de hidroxilas fenólicas, após fotolizar os modelos β -O-4. Cinéticas de degradação de modelos bifenílicos foram acompanhadas pela taxa de variação de fluorescência dos produtos de partida.

A fluorescência de polpas está associada ao índice de alvura das mesmas, enquanto a presença de sistemas oxidados (carbonilas, quinonas) está associado a processos de reversão na cor em papéis.

A eficiência da supressão de fluorescência de modelos bifenílicos reduzidos pode ser avaliada pela constante de Stern–Volmer, obtida em função da concentração de modelos bifenílicos de estrutura semelhante, mas oxidados, presentes no meio.

ABSTRACT

Three conditions of photobleaching were applied to study the behavior of some biphenylic and

β -O-4 lignin models aiming to understand the photobleaching of cellulosic pulps and the photoyellowing of bleached pulps. The products were identified and some photophysical aspects associated to this were studied. The content of phenolic hydroxyl groups was quantified during the photolysis of β -O-4 models.

Kinetics of degradation the biphenyl compounds were obtained based on the variations in fluorescence intensity of each model. The increase of the fluorescence intensity, associated to the brightness index (BI), was correlated to the absence of oxidized structures and by another side the photoyellowing of the paper was associated to the increase in concentration of these structures. The intermolecular fluorescence quenching of the reduced biphenylic model by the oxidized biphenyl model was obtained by a Stern – Volmer plots. These results show an efficient probably static quenching.

ÍNDICE

ASSUNTO	PÁGINA
Resumo	ii
Abstract	ii
I – Introdução	06
I.1 – Lignina	06
I.2 – Estudo da lignina	08
I.3 – Modelos de lignina do tipo β -O-4 e Bifenílicos	09
I.4 – Fotoquímica de modelos de lignina	11
I.5 – Branqueamento e espécies ativas de oxigênio	12
I.5.1 – Branqueamento através de oxigênio	12
I.5.2 – Branqueamento com peróxido de hidrogênio	13
I.6 – Reatividade nos sistemas fotoquímicos estudados	14
II – Parte Experimental	17
II.1 – Materiais e Reagentes	17
II.2 – Metodologia	18
III – Resultados e discussões	20
III.1 – Modelos β -O-4 orto-substituídos	20
III.2 – Modelos de lignina bifenílicos reduzidos	36
IV – Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros	40
V – Bibliografia	41
VI – Produção Científica	44
Anexo - Fragmentações	45

I - INTRODUÇÃO

I. 1- Lignina

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, mas não são problemas no processo de polpação, pois são facilmente removidos no licor do solvente.

O grande problema no processo de fabricação de papel, é a presença de lignina, que constitui o "cimento" que une a celulose e a hemicelulose para dar consistência e dureza que a madeira possui [1,2].

A lignina é um polímero fenólico ramificado que apresenta uma grande variedade de grupos funcionais resultantes da polimerização de álcoois coníferílico, sinapílico e *p*-hidroxicinâmico. Porém, a elucidação da estrutura desta macromolécula natural é um desafio para a ciência, pois a mesma possui uma estrutura amorfa, podendo ainda, variar bastante de uma madeira para a outra, dependendo da sua natureza e até mesmo das condições de cultivo do vegetal. Além disto, a lignina tem uma grande diversidade de grupamentos funcionais, tais como carbonilas conjugadas, hidroxilas fenólicas e duplas ligações conjugadas a anéis, entre outros, que lhe conferem, e por conseguinte à madeira, a cor escura característica.

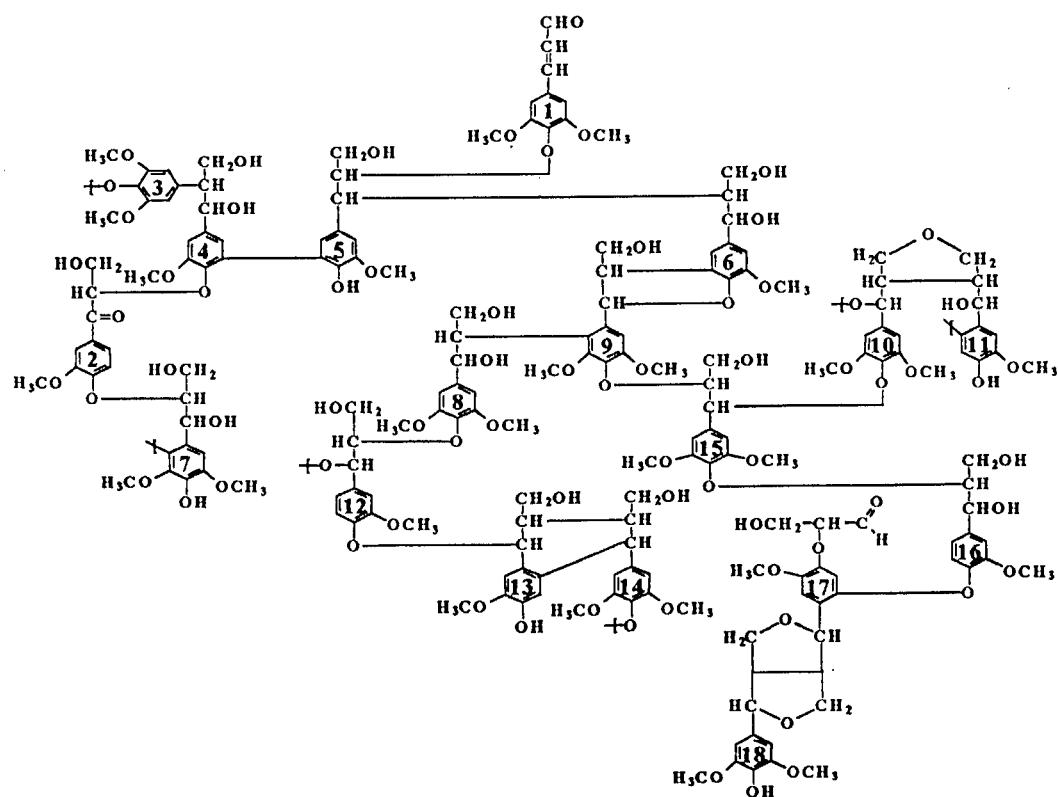


Figura 1- Modelo proposto para lignina de madeiras duras[3].

As estruturas, geralmente encontradas nas ligninas são apresentadas nas figuras 2 e 3 (ligações éteres e carbono-carbono):

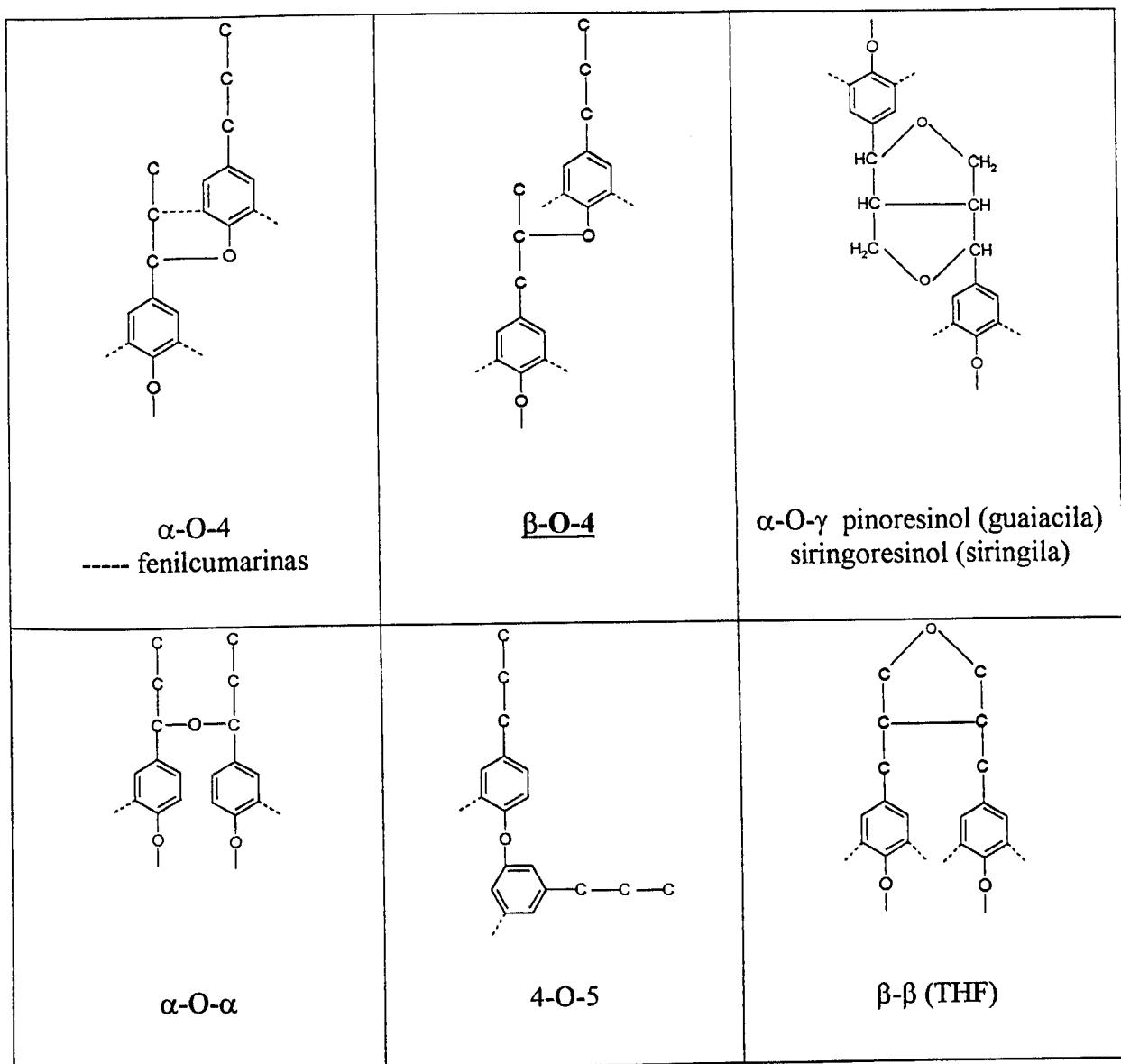


Figura 2 – Ligações éteres mais importantes encontradas nas ligninas.

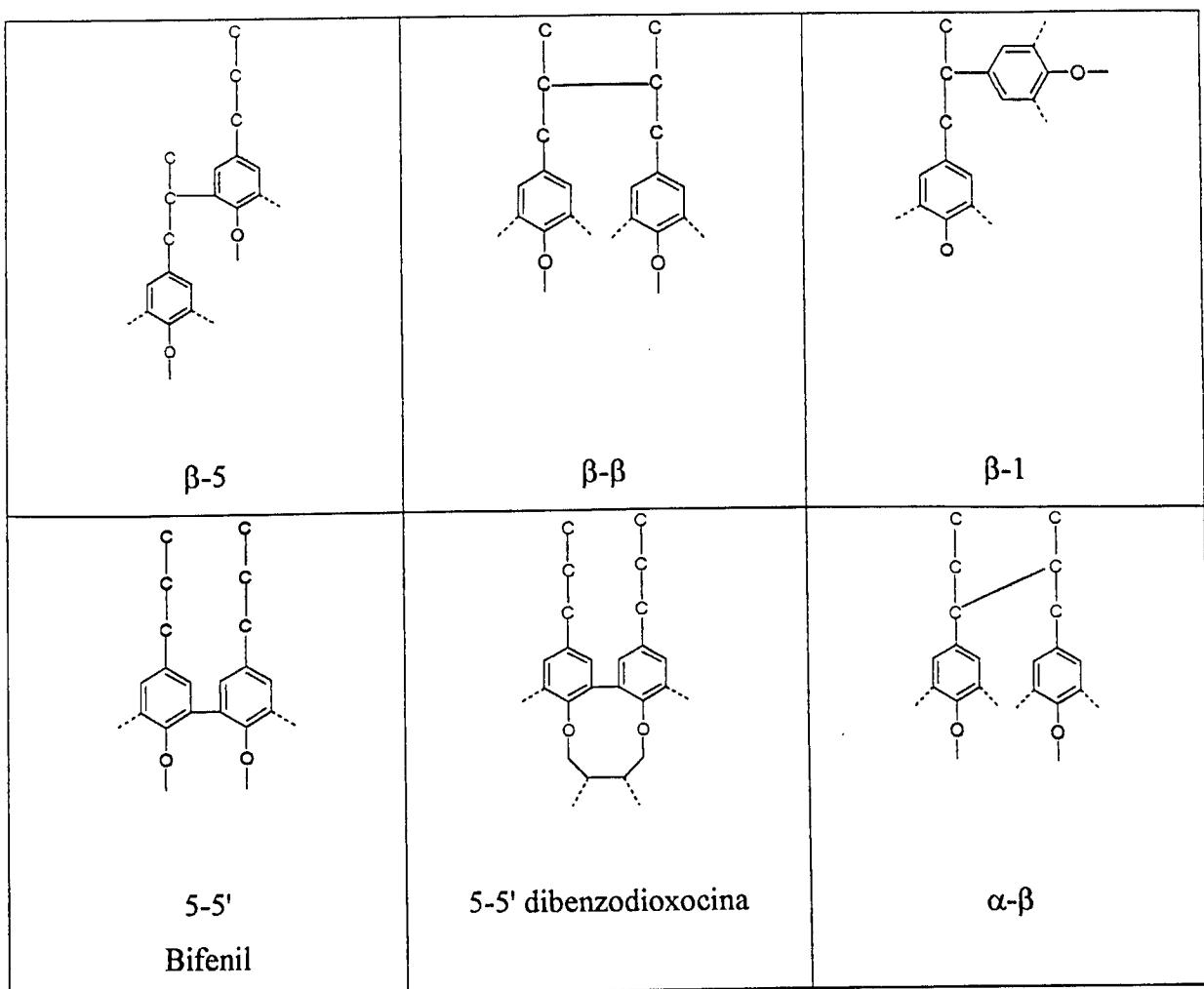


Figura 3– Ligações carbono-carbono mais importantes encontradas nas ligninas.

I . 2- Estudo da lignina.

A macromolécula de lignina, por ser amorfá e polifuncional impõe dificuldades quanto ao estudo dos mecanismos envolvidos nos processos de delignificação da madeira. As principais abordagens utilizadas para um melhor entendimento dos processos envolvidos nesses mecanismos são :

- O estudo de produtos de degradação;
- Utilização de compostos modelo;
- Estudo de produtos sintéticos;
- Caracterização de parâmetros da macromolécula como valores médios e polidispersividade.[4]

Dentre esses, um caminho importante e extremamente viável para se estudar a lignina tem sido a utilização de modelos que mimetizem o comportamento de partes da macromolécula de polímero natural [5-10], ou seja, o uso de pequenas moléculas (monoméricas, diméricas, triméricas e até oligoméricas), que reproduzam as características da macromolécula[10].

I . 3- Modelos de lignina do tipo β -O-4 e Bifenílicos

Estruturas do tipo bifenil e β -O-4, este na sua forma isomérica *threo*, a mais estável, têm sido apontadas na literatura como prováveis fragmentos de lignina que permanecem como resíduos em polpas não branqueadas[1-4]. A redução de grupos carbonila presentes em estruturas contendo α -carbonila, coniferaldeído e quinonas pelo tratamento com borohidreto de sódio leva a um aumento da fluorescência de polpas e da madeira. Isto porque tais grupos são fortes supressores de fluorescência de bifenis e outros grupos aromáticos[5]. Como tais emissões são altamente dependentes do comprimento de onda de excitação, supõe-se que estas partem de diferentes grupos cromofóricos presentes na macromolécula de lignina[6]. Processos de branqueamento de polpas e madeiras, portanto, têm como uma das ações principais a destruição de tais grupos funcionais.

Apesar de se conhecer o papel de muitos grupos cromóforos da lignina no processo de fotoamarelamento de polpas (como estruturas α -carbonilicas por exemplo), a eliminação de tais grupos não impede o processo de reversão de cor do papel pela ação da luz. Um problema-desafio que ainda permanece a ser resolvido, é identificar o papel das estruturas importantes para ocorrência deste fenômeno. Alguns trabalhos recentes têm caminhado nesta direção[7-10]. O que se propõe neste trabalho é estudar o papel de grupos bifenílicos e β -O-4 substituídos nestes processos.

Tem-se estudado o mecanismo de branqueamento fotoquímico de polpas organosolv e Milox[12-14] de *Eucaliptus Grandis* (madeira de vasta utilização na produção de polpas químicas no Brasil) em meio básico, o qual baseia-se na geração de espécies ativas de oxigênio, dentre elas o oxigênio singlete[15-17]. Nesses trabalhos, que estão inseridos dentro do projeto de Cooperação CAPES/COFECUB 176/95 estabelecido entre a UNIVERSITÉ BORDEAUX 1 (Institut du Pin-Laboratoire de Chimie des Substances Végétales)-FRANÇA e a UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA (Instituto de Química - Laboratório de Fotoquímica e Química da Madeira)-BRASIL, tem-se estudado a fotoquímica de certos fragmentos de lignina e modelos simples[16], modelos do tipo β -O-4 (Figura 2) nas formas *erithro* e *threo*[16] reproduzindo as condições de fotobranqueamento de polpas celulósicas. Para os modelos β -O-4, com o substituinte metoxila na posição meta, verifica-se que o mecanismo de fotodegradação induzida em meio alcalino e na presença de peróxido de hidrogênio passa pela incorporação do peróxido de hidrogênio ao anel fenoxila da molécula gerando fragmentos diferentes daqueles esperados na fotodegradação de modelos assemelhados[18,19].

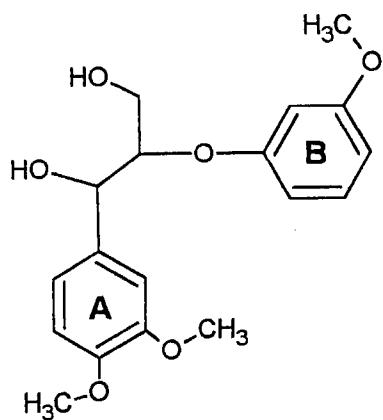


Figura 4 – Modelo de Lignina do tipo β -O-4[16].

Paralelamente, tem sido estudada a correlação entre estrutura e fotoquímica de modelos bifenílicos substituídos pela determinação de parâmetros de raios-X e espectroscopia de luminescência[20,21]. Nesses trabalhos, observou-se uma correlação importante entre as estruturas apresentadas pelos modelos em função dos substituintes e os espectros de emissão de fluorescência e fosforescência no estado sólido(cristal) e em solução. Modelos bifenílicos α -carbonilados , com substituintes (a) CH_3 e (b) H nas extremidades da molécula apresentam emissão de fosforescência, somente no estado sólido a 77K (cristal e matriz vítrea de metilciclohexano), e nenhuma luminescência à temperatura ambiente, indicando um baixo estado triplete $\pi\pi^*$ [20,21]. As Estruturas desses modelos são apresentadas a seguir:

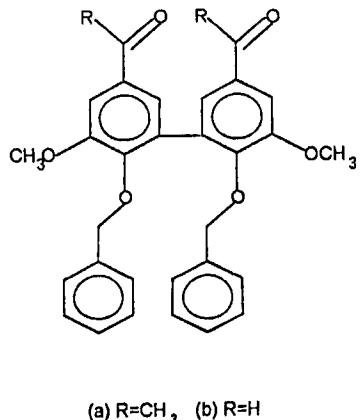


Figura 5 – Modelos de Lignina Bifenílicos α -carbonilados[20].

Dados cristalográficos mostram a mesma conformação(cabeça-cauda) nestes dois compostos no estado cristalino, sem apresentar qualquer diferença significativa em seus espectros de emissão de fosforescência neste estado, com tempos de meia vida bastante próximos(de $\tau = 160$ ms para o modelo a) e de $\tau = 190$ ms para o modelo b)). Por outro lado, os espectros de emissão de fosforescência dos dois compostos em matriz vítreia de metilciclohexano apresentam um pequeno deslocamento para o vermelho quando o grupo acetila ($\lambda_{\text{max}} = 477$ nm) é substituído pelo grupo formila ($\lambda_{\text{max}} = 496$ nm), tendo um tempo de meia vida de emissão variando de $\tau = 360$ ms para o primeiro e de $\tau = 160$ ms para o segundo. Tal diferença de comportamento em solução é explicado em função do efeito retirador eletrônico, mais acentuado no grupo acetila do que no grupo formila substituente sobre o sistema π bifenílico perturbando, por sua vez, a interação com a parte benzílica que é dependente das conformações relativas das cadeias metilenoxydas [20].

Para sistemas bifenílicos alcoólicos, com os mesmos substituintes (a) CH_3 e (b) H , contrariamente, não se observa nenhuma emissão de fosforescência nos dois sistemas, mesmo a 77K. Nesse caso as observações dos parâmetros de raios-X mostra diferentes conformações, sendo cabeça-cauda para o composto com substituente hidroxietílico e cabeça-cabeça para o composto com substituente hidroximetílico. Nos dois, os espectros de emissão de fluorescência no estado sólido(cristal) a 300 K apresentam uma mesma forma, com um mesmo máximo. Como as propriedades eletrônicas dos compostos bifenílicos são governadas pela conjugação entre os dois anéis fenílicos, e os ângulos entre eles são muito próximos e não há nenhuma interação intermolecular gerada pela sobreposição dos anéis fenílicos, o comportamento dos espectros de emissão de fluorescência está dentro do esperado[20,21].

Em solução, à temperatura ambiente, os dois compostos apresentam máximos de emissão de fluorescência em comprimentos de onda maiores em solvente polar prótico como metanol, comparados com a emissão em solvente aprótico como hexano, o que mostra um alto caráter polar do primeiro estado singlete, comparado com o estado fundamental. Em heptano, o máximo de emissão do composto hidroximetílico (355 nm) é 11 nm maior do que o máximo de emissão do composto hidroxietílico (344 nm), o que pode ser atribuído a alguma interação de hidrogênio intramolecular do substituente, levando a uma maior planaridade dos dois anéis fenílicos. Em metanol, entretanto, os máximos estão situados no mesmo comprimento de onda (367 nm) e, neste caso, as interações de hidrogênio entre o solvente e os substituientes álcoois hidroxil benzílicos nos dois compostos, impede qualquer interação intramolecular[20,21].

I . 4- Fotoquímica de modelos de lignina

Tendo em vista a crescente preocupação da sociedade com o meio ambiente, e o impacto que a produção de polpas branqueadas pela maioria dos processos atualmente vigentes causam , e tendo em vista que o Brasil está entre os 8 maiores produtores de celulose do mundo, torna-se importante estudos que visem diminuir os danos causados ao ambiente e melhorem a qualidade das pastas celulósicas produzidas. Os métodos de deslignificação estudados neste grupo, “Organosolv” e Milox, são totalmente livres de enxofre e cloro, os quais têm sido apontados como os grandes “vilões” ambientais. Além disso nos métodos de branqueamento fotoquímico que estão sendo desenvolvidos, têm apresentado ótimos resultados: são “limpos” e podem ser alternativas econômicas viáveis aos métodos tradicionais.

É de conhecimento que diferentes cromóforos são responsáveis em maior ou menor extensão pela emissão de fluorescência de polpas, mas resta elucidar o papel das diferentes estruturas presentes inicialmente, a sinergia entre elas e a matriz celulósica, além dos mecanismos envolvidos no entendimento dos processos de branqueamento.

Nos estudos fundamentais sobre os mecanismos fotoquímicos, utilizou-se compostos modelos de lignina do tipo β -O-4 com o substituinte do anel fenoxila nas posições orto e meta, fragmentos de ligninas de massa molar média pequena e vanilina[14-17], além da fotofísica de 4 modelos bifenílicos tetrâmeros onde se correlacionam propriedades fluorescentes com parâmetros estruturais por raios-X[20,21]. Nestes procurou-se estabelecer as mesmas condições utilizadas nos processos de fotobranqueamento das polpas. Fato importante verificado nos estudos referentes aos modelos β -O-4, é que a posição da metoxila no anel fenoxila (anel B na Figura 2) parece ter influência no ataque de espécies ativas de oxigênio (p.ex. o oxigênio singlete) em meio alcalino. Em estudos cinéticos com outros modelos foi verificado que o meio básico diminui drasticamente a eficiência da fotodegradação via ação do oxigênio singlete. Uma hipótese levantada é a supressão("quenching") desta espécie via produção de ânion superóxido (O_2^-) e radical hidroxila OH^- a partir da reação $^1O_2 + HO^- \rightarrow O_2^- + OH^-$ [15-19].

I. 5- Branqueamento e espécies ativas de oxigênio

A pasta de celulose, após o cozimento, apresenta uma coloração escura devido a presença de grupos cromóforos , que se formam na lignina oxidata. Assim, para que se possa utilizá-la para fins de impressão é necessário submeter a pasta de celulose a processos de branqueamento. Para tal deve-se eliminar a lignina residual ou destruir tais grupos. Porém, a polpa branqueada no segundo caso apresenta problemas de reversão de cor , tornando-se amarelada com o tempo, devido a reações da lignina, sob ação da luz ou calor, que regenera estes grupos.

Normalmente , as polpas são branqueadas através de estágios sucessivos (sequências de branqueamento), dependendo do tipo de polpa que se deseja branquear. Os agentes de branqueamento tradicionalmente usados são os produtos clorados. No entanto, estes vêm sendo substituídos cada vez mais por compostos oxigenados, devido aos sérios problemas ambientais causados por essas espécies [22,23].

Os mecanismos envolvidos são bastante complexos, dependendo da natureza química de cada espécie reagente, sendo que de acordo com o tipo de estrutura da lignina , esta poderá ser degradada através de reações de substituição (S), oxidação (O) ou ainda adição (A) sobre as duplas ligações.

I.5.1- Branqueamento através de oxigênio

Uma etapa essencial na eliminação da lignina residual é a sua oxidação.Logo, uma alternativa bastante viável seria a utilização de oxigênio nesses processos, haja visto ser um bom oxidante em meio alcalino, além ,é claro, do baixo custo[24,25].

Porém, a princípio ,há duas limitações quanto ao seu uso: primeiro, devido a baixa solubilidade do oxigênio em água e depois sua baixa seletividade. Quanto à primeira, pode-se resolve-la utilizando pressões mais elevadas.

Já a segunda, pode-se minimizar utilizando certos sais de magnésio, que protegem a celulose da degradação via O_2 [26-28], apesar do fato de que em vários estudos realizados a participação destes sais ainda não ter sido totalmente compreendida.

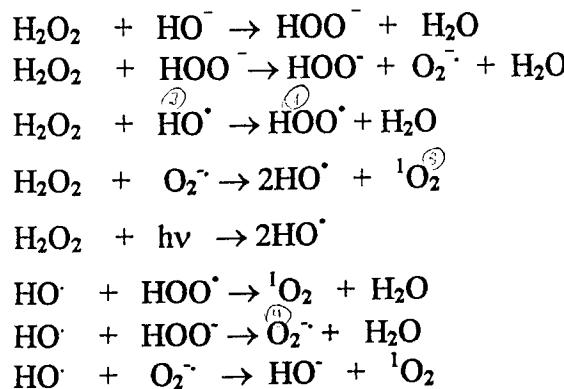
A utilização de oxigênio permite a retirada de até metade da lignina residual de uma polpa Kraft, sem que ocorra degradações significativas da celulose, mantendo a seletividade. A seguir passa-se a outros estágios de branqueamento com agentes clorados e / ou oxigenados mais ativos para atingir o branqueamento completo da pasta[22].

I.5.2- Branqueamento com peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é utilizado para branquear pastas celulósicas desde os anos 40[29]. Porém, sua utilização só foi intensificada a partir dos anos 80, quando houve uma maior preocupação com a questão das degradações ambientais causadas pelos efluentes contendo resíduos clorados provenientes do branqueamento.

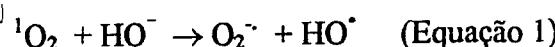
O H_2O_2 apresenta inúmeras vantagens na sua utilização, pois trata-se de um reagente de fácil manipulação, não tóxico (resultando produtos de reação não-tóxicos), de fácil decomposição, o que facilita o processo de branqueamento. Sua decomposição depende de vários fatores, tais como temperatura, tempo de reação, pH, concentração e da natureza dos íons presentes no meio.

Em geral, os estágios de branqueamento envolvendo H_2O_2 são efetuados a pH alcalino (~11) e a temperaturas mais baixas, não ultrapassando 80°C. O peróxido de hidrogênio, exposto à luz UV, gera várias espécies ativas de oxigênio capazes de reagir com elementos estruturais da lignina. O esquema 1 apresentado a seguir mostra a reação de formação destas espécies [16]:



Esquema 1 – Espécies ativas de oxigênio geradas na decomposição fotoquímica do peróxido de hidrogênio[16].

Conforme pode ser observado, as espécies ativas formadas são os radicais hidroperoxila e hidroxila, oxigênio singlete, e o ânion radical superóxido. Porém, devido a natureza alcalina do meio, espera-se que os ânions superóxido e radicais hidroxila resultem nas principais espécies reativas devido a desativação do oxigênio singlete pelos íons OH^- :



1. 6- Reatividade nos sistemas fotoquímicos estudados

a) Peróxido de Hidrogênio em meio alcalino sob ação de luz UV

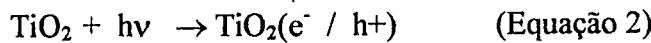
Um meio bastante eficiente de se obter radicais hidroxila é através da decomposição fotoquímica do H_2O_2 , pois o seu rendimento quântico é bastante elevado, se aproximando do limite teórico. Contudo, sua utilização é limitada, já que estes radicais reagem muito rapidamente se recombinando e gerando outras espécies radicalares (envolvem a formação de uma cadeia radicalar que se propaga), ou ainda pode ocorrer o acoplamento homolítico[30].

Os radicais hidroxila são conhecidos por atacar anéis aromáticos, promovendo reações de hidroxilação, demetoxilação e deslocamento de cadeia lateral. Eles podem gerar radicais fenoxila por meio de reações de acoplamento ou ainda ruptura do anel, gerando ácidos de cadeias alifáticas[31]. Eles são os oxidantes mais eficientes conhecidos [15], sendo que as constantes de reação apresentam dimensões que indicam ser de natureza difusional, porém sua baixa seletividade com respeito a substratos específicos limita sua participação nos processos de fotobrakeamento de polpas (ataca também a celulose degradando-a e reduzindo drasticamente a viscosidade da polpa).

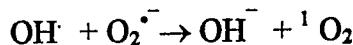
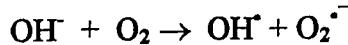
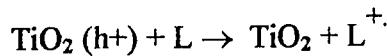
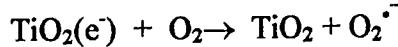
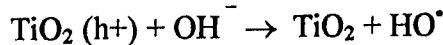
Estes radicais geram ainda outras espécies oxigenadas que são bastante ativas e que agem como oxidantes bastante eficazes, conforme as reações apresentadas anteriormente(esquema 1).

b) Utilização de photocatalisador (TiO_2) em meio alcalino

A descoberta em 1972 ,de que a excitação de semicondutores (TiO_2 , ZnO , SnO_2 e etc...) permite a passagem de um elétron da banda de valência à banda de condução por Fujishima et Honda [32], gerou a possibilidade de se produzir várias espécies ativas[33-38] na presença de substratos orgânicos, pois isto gera um par "elétron/lacuna" conforme indicado na reação abaixo:



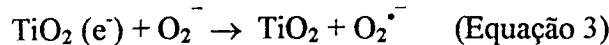
O potencial oxidativo elevado das lacunas permite a criação de radicais hidroxilas a partir de água ou de íons hidroxilos. A força desta espécie possibilita a remoção de elétrons diretamente da matéria orgânica, facilitando assim a ação das espécies ativas geradas. As possíveis reações e espécies mencionadas são apresentadas no seguinte esquema:



L=Lignina

Esquema 2 - Espécies ativas de oxigênio geradas a partir da excitação do TiO_2 em meio alcalino/UV.

Por outro lado, o elétron excitado da banda de valência reduz o oxigênio molecular no ânion radicalar superóxido:



Recentemente tem aparecido inúmeras publicações sobre a utilização de semicondutores em processos photocatalíticos, principalmente TiO_2 e ZnO , que são os mais eficazes, mais baratos e mais fáceis de serem recuperados[34]. Perez et al relatam a utilização de TiO_2 em presença de O_2 e luz UV para aumentar a eficiência no fotobranqueamento de polpas celulósicas. A eficiente degradação da lignina se daria devido à ação das espécies ativas de oxigênio(radicais hidroxila, superóxido e oxigênio singlete), geradas no processo photocatalítico em meio alcalino, ou ainda pela ação direta da parte deficiente em elétrons conforme reações apresentadas no esquema 2[39].

Mais recentemente Machado (et al) estudaram a participação de radicais hidroxilas na degradação de ligninas no processo photocatalítico de polpas peroxiformicas e de ligninas reduzidas, bem como dois modelos de ligninas, verificando um aumento significativo na taxa de hidroxilas fenólicas , evidenciando a importância dos radicais hidroxila neste processo [40].

c) O oxigênio singlete em meio alcalino, foto-sensitizado pelo azul de metileno (MB)

O azul de metileno é um conhecido agente foto-sensitizador de oxigênio singlete , uma das espécies mais reativas de oxigênio[15] . Vários autores tem estudado sua formação e participação em reações, tais como síntese orgânica[40],na terapia fotodinâmica [42], no tratamento de efluentes e na degradação compostos modelo de lignina[15-17,38,43].

Além da alta reatividade ,o ${}^1\text{O}_2$ apresenta uma característica importante, que é sua alta seletividade, quando comparado aos radicais hidroxila. Apresentando ainda, a vantagem de ser gerado diretamente pela ação da luz[30,32],ao contrário dos sistemas UV / H_2O_2 ou photocatalisadores semi-condutores. Ele atua em processos de transferência de elétron, agindo sobre espécies ricas em elétron , ou sítios que possuam alta densidade eletrônica em sua estrutura[15].

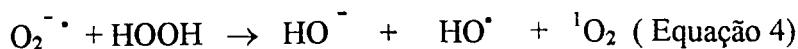
Existem várias possibilidades de sua formação por via fotoquímica, tais como[44]:

- Transferência de energia pela desativação de estados singlete de moléculas aromáticas
- Transferência de energia pela desativação de estados tripletes de diversas moléculas (grupos cromóforos, por exemplo) – reação tipo II.
- Excitação direta do oxigênio, a pressões elevadas através da utilização de laser He-Ne.

O oxigênio singlete pode ter sua reatividade diminuída por outras espécies, resultado de supressão química ou física do mesmo. Em meio aos processos de branqueamento, o oxigênio singlete é fortemente suprimido pelos radicais hidroxilas e ânions superóxido, sendo que reações através destas espécies predominam no meio em que ele é formado e desativado[16].

d) Os ânions-radicais superóxido

Este ión-radical é geralmente encontrado associado ao oxigenio singlete em meio alcalino, sendo que na presença de peróxido estas espécies podem dar origem ao ${}^1\text{O}_2$, por processos de transferência de elétrons[15]:



Esta espécie não apresenta um caráter tão oxidante quanto os radicais hidroxila e o oxigênio singlete. Assim, não chega a oxidar nem a lignina, nem os carbohidratos. Somente estruturas facilmente oxidáveis como catecóis e hidroquinonas são oxidadas diretamente por essas espécies[45,46].

Porém, sua ação se faz bastante importante nos processos de branqueamento, já que esta espécie radicalar pode combinar-se com outras espécies radicalares formadas pelo radical hidroxila por exemplo[15]. Primeiramente, observa-se a formação do ânion peroxila, que efetua um ataque intramolecular nucleofílico, levando a formação de estruturas do tipo dioxetana, sendo que rearranjos podem levar a :

- Estructuras de abertura de anel (1)
- Formação de estruturas de oxiranas(facilmente degradadas) (2)
- Ruptura de duplas ligações conjugadas (3)[47]

O esquema a seguir mostra cada uma destas hipóteses de reatividade destas espécies nas condições mencionadas :

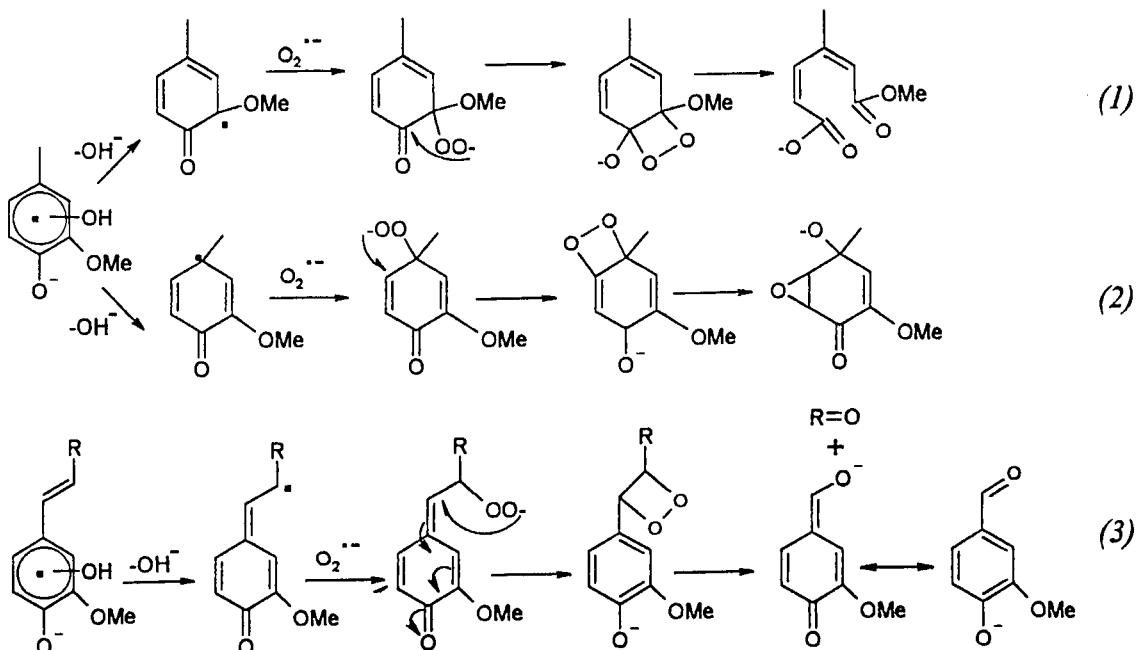


Figura 6 - Esquema de reatividade dos ânions-radicais superóxido com espécies radicalares geradas por radicais hidroxila[47].

II – PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – MATERIAIS E REAGENTES

- Espectrofluorímetro Hitachi modelo F4500 equipado com :
Célula de fluorescência de alta sensibilidade
Acessório de reflectância especular sólida, em pó e soluções com altas concentrações.
Compartimento de amostras para medidas em baixas temperaturas(-196 °C.), com tubos para medidas ,de 5 e 8 mm de diâmetro.
- Espectrômetro de Massa, acoplado ao CG (CGMS) Shimadzu modelo QP 5000, equipado com coluna capilar (J and W scientific)(30m x 0,2 mm, espessura do filme de 0,25 μ m, fase estacionária DB-5MS)
- Cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo A14, equipado com coluna capilar (J and W scientific)(30m x 0,2 mm, espessura do filme de 0,25 μ m, fase estacionária DB-5MS)
- Sistema de iluminação construído na oficina mecânica da Faculdade de Engenharia Mecânica(UFU),equipado com sistema de agitação magnético; duas lâmpadas comerciais HPL-N de média pressão, sem o bulbo envoltório, equidistantes 8cm do centro, envoltas em duas camisas de refrigeração por fluxo de água, dentro de uma caixa com saída para ventilação que mantém a temperatura da amostra em ~25°C.
- pHmetros digitais de diferentes marcas
- Cromatógrafo líquido Merck/Hitachi com sistema para GPC, com duas bombas L6200 e L6000, coluna de fase reversa Lichrossolv para HPLC e 4 colunas de 500 a 1.000.000 Da para GPC; injetor Rheodyne para injeção automática com loop, de 10 e 20 μ L; um detetor variável na faixa UV/Vis. de 190-340 nm; um detetor por índice de refração; sistema de aquisição de dados por um integrador D 2500.
- Materiais básicos de vidraria, aquecedores, agitadores magnéticos e mecânicos, evaporadores rotatórios, banho criostatizado até - 40 °C, bomba de alto vácuo.
- Solventes/reagentes: metanol, clorofórmio, diclorometano, tetrahidrofurano, BSTFA e piridina, todos com alta grau de pureza.

II.2 - METODOLOGIAS

Modelos estudiados:

- A . 1 - (3,4 - dimetoxifenil) - 2 - (2' - metoxifenoxy) - 1,3- dihidroxipropano

A1.1-(4-benziloxi-3-metoxifenil)-2- (2-metoxifenil)-3,-hidroximetil - 4,1-butanodiol

B1 . 1-(4 - benziloxi -3,3 - dimetoxifenil)-2- (2-metoxifenil) - 3 - hidroxi-1 - propanol

B2. 1- (4- hidroxi - 3,3-dimetoxifenil)- 2- (2-metoxifenoxy) - 3-hidroxi-1-propanol

(5) . (a) 5,5' - diacetil-2,2'-dibenziloxi-3,3'-dimetoxibifenil
(b) 2,2'-dibenzilóxi-5,5'-diformil-3,3'-dimetóxibifenil

(6) . (a) 2,2'-dibenzilóxi-5,5'-di(1-hidroxietil) 3,3'-dimetóxibifenil
(b) 2,2'-dibenzilóxi-5,5'-dihidroximetil-3,3'-dimetoxibifenil

Os modelos A e A1 foram sintetizados pelo Professor Reinaldo Ruggiero durante missão de trabalho no projeto de cooperação CAPES/COFECUB 176/95, no ano de 1998, no LCSV , Universidade de Bodeaux 1[16]. Os modelos B1 e B2 foram sintetizados pelo Dr. Denilson da Silva Peres , dentro do mesmo projeto de cooperação citado anteriormente, no ano de 1998, no LCSV , Universidade de Bodeaux 1.Os modelos em 5 e 6 foram sintetizados e gentilmente cedidos pela Profa. Dr. Silvana G. Ruggiero[20,21].

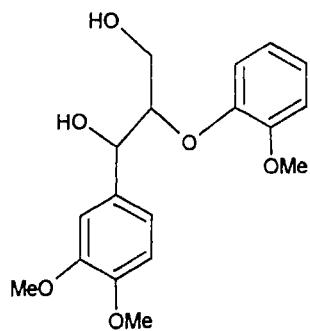
Os estudos foram feitos a partir da fotodegradação dos modelos em solução metanólica alcalinizada em três sistemas: 1) gerando espécies ativas de oxigênio a partir da degradação de H_2O_2 / luz UV; 2) gerando também oxigênio singlete com um sensitizador , o azul de metileno, e borbulhado O_2 /UV continuamente no sistema ; 3) utilizando TiO_2 /UV como photocatalisador, borbulhando O_2 continuamente no sistema. Nos três sistemas fotoquímicos, as amostras foram fotolisadas a comprimentos de onda acima de 300 nm, à temperatura ambiente. No segundo caso, para evitar a excitação direta da amostra do composto e garantir somente a excitação do corante azul de metileno, foi colocado um filtro de solução de nitrito de sódio 80g/L que corta radiações abaixo de 400 nm, garantindo, assim a excitação somente da banda em 660 nm do corante, haja visto que as amostras em estudo só absorvem abaixo de 350 nm.

As amostras fotolisadas nos três sistemas foram então extraídas, num procedimento que se inicia pela evaporação do metanol quase à secura, à temperatura ambiente, acidificação a pH 3-4, e extração líquida pela adição de diclorometano. A fase orgânica foi, então levada a secura, à temperatura ambiente, a amostra então, sililada com (BSTFA), é injetada em um comatógrafo gasoso, para determinação dos tempos de retenção. Amostras dos possíveis produtos tiveram o mesmo tratamento, para servirem como padrão de referência. Em seguida, os fotoproductos foram caracterizados por espectrometria de massa acoplada a cromatógrafo gasoso. As análises fluorimétricas foram realizadas em solução metanólica ($\sim 10^{-5}$ mol.dcm $^{-3}$) dos modelos em meio aerado, ou ainda em meio desaerado utilizando-se atmosfera de argônio ultra puro.

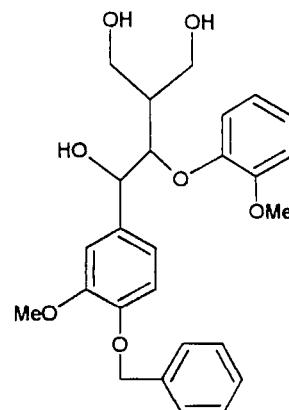
O método de Wexler foi utilizado para quantificação dos grupos fenólicos: duas amostras do substrato foram preparadas com a mesma concentração, por diluição de 2 mL de solução fotolisada para 10 mL com HCl (0,1 mol. dcm⁻³) e com NaOH (0,1 mol. dcm⁻³), respectivamente. A quantificação de grupos fenólicos na amostra foi avaliada por diferença da absorvividade no meio básico, tomando o meio ácido como sinal de referência. Foram realizados Cálculos teóricos utilizando-se método semi-empírico AM1.

Estrutura dos Modelos de Lignina Estudados:

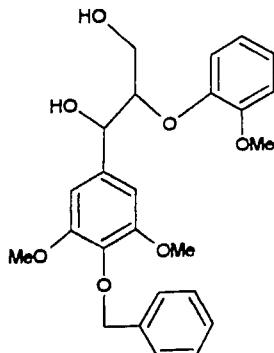
Modelos β -O-4 orto-substituídos



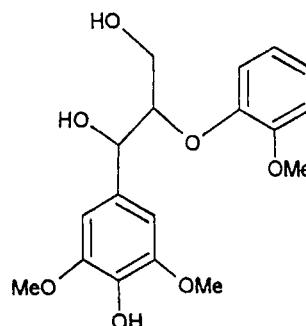
A



A1

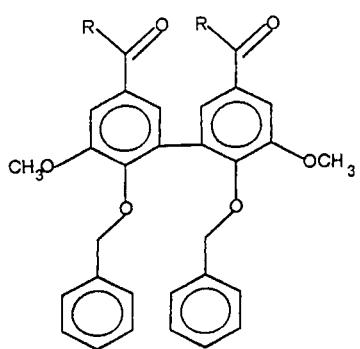


B1



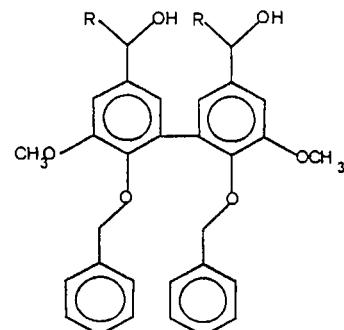
B2

Modelos Bifenílicos



(a) $R=CH_3$ (b) $R=H$

(5)



(a) $R=CH_3$ (b) $R=H$

(6)

Figura 7 – Compostos modelos de lignina estudados.

III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1 Modelos β -O-4 orto - substituídos

Ensaios fotoquímicos foram feitos com o modelo A (figura 4, página 14) [(1 – (3,4 – dimetoxifenil) – 2 – (2'- metoxifenoxy) – 1,3 – dihidroxipropano] diferente do modelo apresentado na figura 4, apenas pela posição da metoxila do anel fenoxyla (B), substituída em orto. Análises preliminares mostraram que o processo fotoquímico pode ter ocorrido por um mecanismo diferente daquele proposto nos estudos realizados com o modelo apresentando a metoxila na posição meta[16], em que a ligação β -O-4 era mantida e tinha-se principalmente hidroxilação e hidroperoxidação. Nesses ensaios, ao contrário, foram detectadas quantidades significativas de álcool coniferílico (por CG-MS), o que remete a um mecanismo de cisão da ligação éter β -O-4.

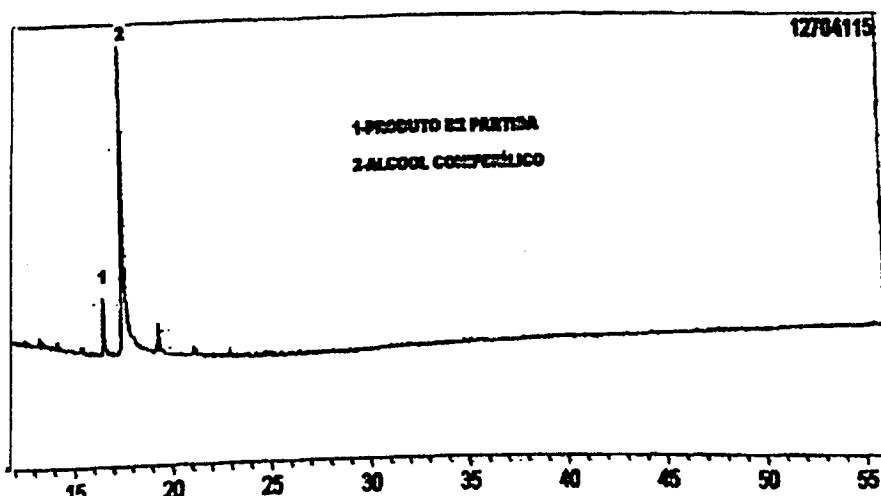


Figura 8 - Cromatograma obtido para a mistura dos produtos de fotólise do modelo A.

A figura 8 representa o chromatograma obtido na análise dos produtos de fotólise, após a irradiação do modelo de lignina β -O-4, por 4 horas na presença de peróxido de hidrogênio em meio básico. A figura 9 representa o espectro de massa obtido para o pico 2 observado no chromatograma da figura 6. E o pico 1 foi identificado com base nos espectros de massa por comparação com as amostras padrões, como sendo o composto de partida.

O pico 2 (bastante intenso) pode ser atribuído ao álcool coniferílico, conforme espectro de massa obtido, comparando com o espectro de massa desse composto[48]:

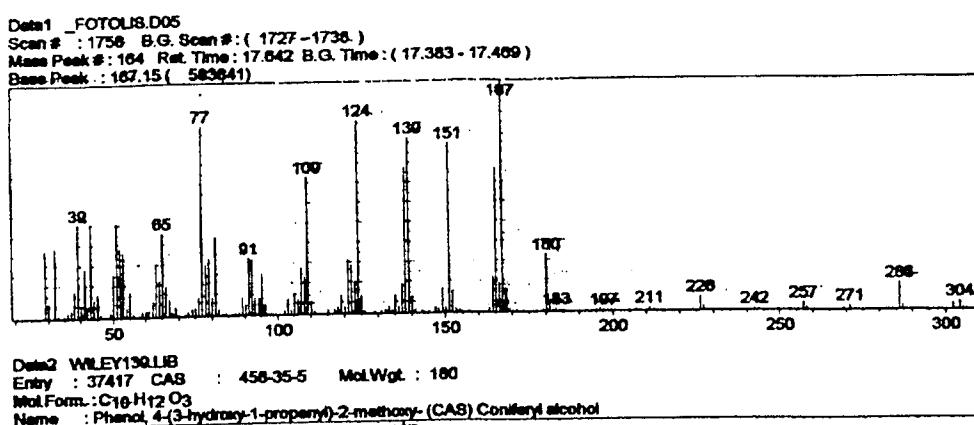


Figura 9 – Espectro de massa obtido para o pico 2 da figura 8.

O álcool coniferílico pode ser reconhecido pelos picos em $m/z = 180(M^+)$, $151(-CO)$, $124(M - C_3H_4O)$.

Conforme foi mencionado anteriormente, o ataque das espécies oxigenadas depende muito da distribuição da densidade de carga, assim para melhor entender a formação do produto obtido, obteve-se dados de distribuição de carga pelo método semi empírico AM1, a figura 10, mostra essa distribuição de cargas para o modelo β -O-4 estudado (modelo A)[49]:

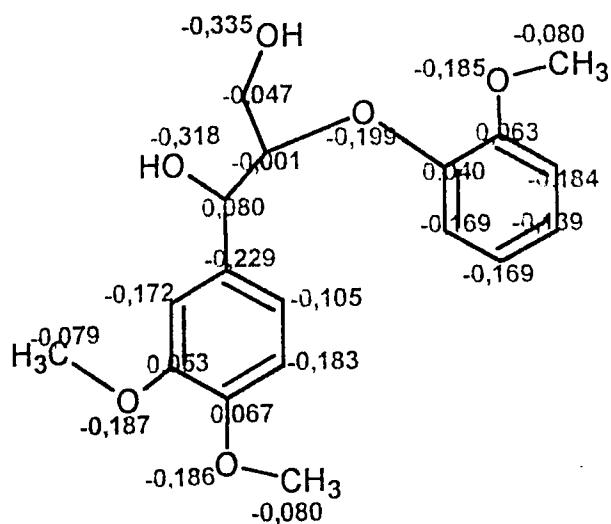


Figura 10 – Distribuição da densidade eletrônica e cargas , no modelo A[49].

Com base nesses resultados, uma proposta plausível para se explicar a fotodegradação deste composto, seria a incorporação dos ânions superóxido ao anel monometoxilado favorecendo a cisão da ligação β -O-4, haja visto que a densidade de

cargas nesta região[49], favorece o ataque nucleofílico da espécie mencionada e posteriormente, através de radicais hidroxila, ocorre a demetoxilação do anel dimetoxilado seguida da hidroxilação.

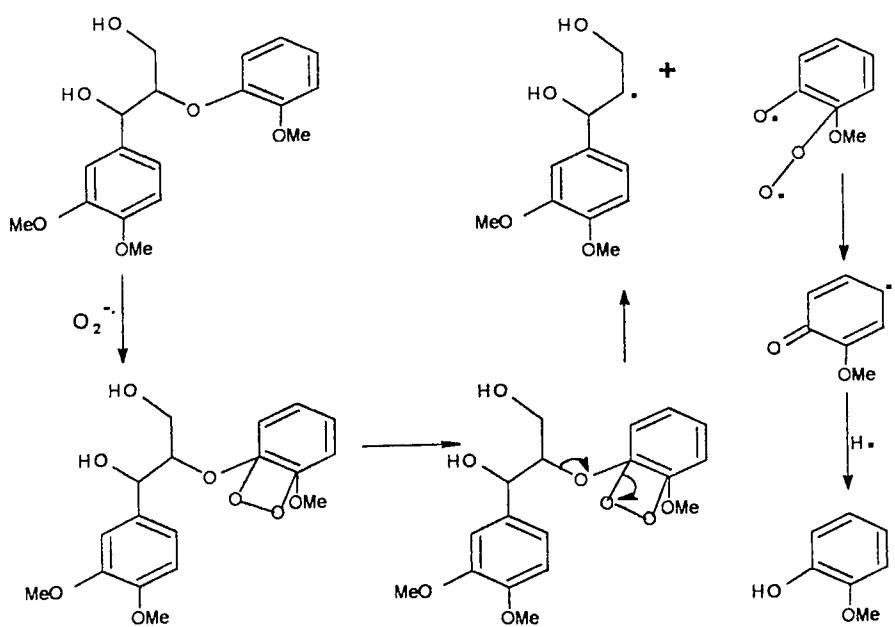


Figura 11 -Esquema proposto para a fotodegradação do modelo β -O-4 orto-substituído A.

A partir do radical mostrado acima, pode-se obter o álcool coniferílico, segundo o mecanismo proposto a seguir:

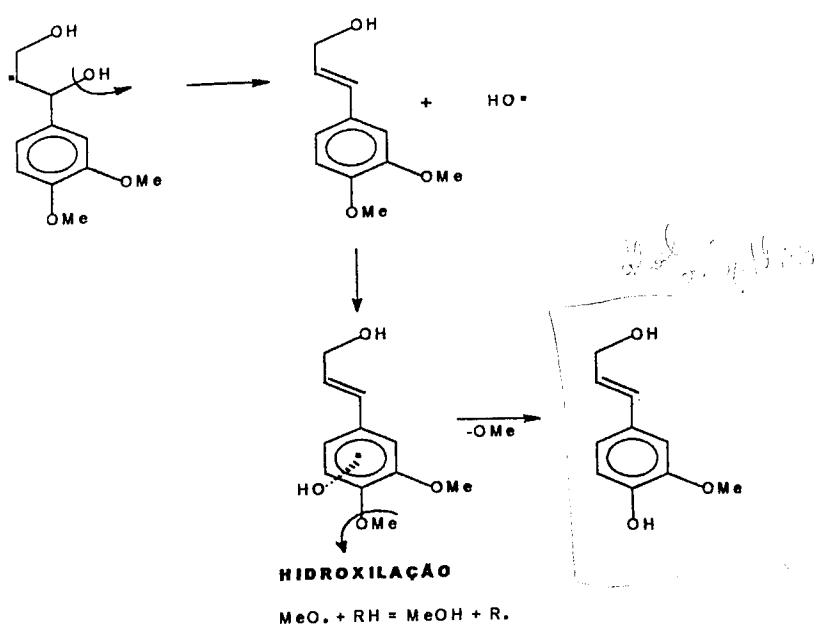


Figura 12 – Esquema proposto para a formação do álcool coniferílico.

O esquema proposto é bastante compatível com o esperado para este tipo de sistema, onde fica evidenciado a ação conjunta dos ânions radicalares superóxido e radical hidroxila, haja visto que a posição do anel monosubstituído é eletrodeficiente, favorecendo a entrada do superóxido nesta posição[15,16,49].

Tendo em vista que o meio é básico e que nesse meio a supressão do oxigênio singlete pelas espécies OH^- , HO^\cdot e O_2^\cdot é eficiente, é bastante aceitável que não haja nenhuma evidência de ação desta espécie, porém algumas dúvidas quanto ao mecanismo persistem, assim outros ensaios experimentais fazem-se necessários.

A participação de espécies ativas de oxigênio (tais como oxigênio singlete e ânions superóxidos) na degradação de ligninas é dependente do sítio da macromolécula a ser atacado[15-18], assim de acordo com a disponibilidade de sítios de densidade eletrônica e do tempo de vida de cada espécie no meio em estudo, efetua-se o ataque de uma ou mais espécies, gerando produtos diversos. O estudo fotoquímico da degradação de modelos de lignina β -O-4 feito em nosso grupo e os resultados da literatura[18] indicam a possibilidade do mecanismo de ataque das espécies em tais modelos serem dependentes das posições dos substituintes metoxilas no anel aromático da parte fenoxila.

Para comprovar esta hipótese, utilizou-se os modelos A1, B1 e B2 (Figura 7 página 19) similares aos anteriores. Estes compostos modelos de lignina foram fotolisados nas três condições importantes para o estudo do mecanismo de fotobranqueamento de polpas celulósicas, citadas no procedimento experimental.

O aumento e consumo de hidroxilas fenólicas foram obtidas através de experimentos de dosagem das mesmas pelo método de Wexler[52], que quantifica tal grupo funcional baseado na absorbância na região do UV/Vis., do fenolato formado em meio básico em referência à do fenol em meio ácido/neutro. A geração de picos em torno de 250 nm e em 300nm podem ser tomada como referentes ao fenolato. A figura 11, mostra a variação de 240 a 300nm para o modelo B2, irradiado no sistema photocatalítico, no intervalo de 0 a 120 minutos.

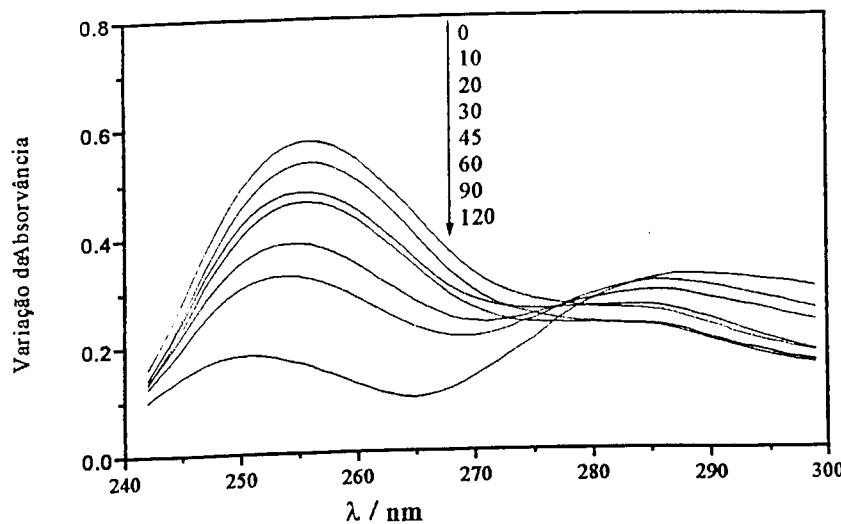


Figura 13 – Espectro de absorbância de ionização do modelo B2 irradiado na presença de dioxido de titânio e oxigênio.

Nas figuras 13 e 14 pode-se observar a diminuição da intensidade da banda com máximo a 255nm em função do tempo de reação para dois dos sistemas estudados: o azul de metileno/O₂ e TiO₂/O₂, e uma tendência ao acréscimo simultâneo da absorvância acima de 300 nm. Tais variações podem ser vistas como uma indicação ou do consumo de hidroxilas fenólicas nestes dois processos mas, por outro lado, também pode ser interpretado como o surgimento de sistemas com elementos conjugados em *para* à hidroxila fenólica (carbonilas, ou sistemas π) no sistema, num claro processo de oxidação[52]. Este é o caso, por exemplo de fenóis siringilicos que incorpora uma carbonila no carbono α , ou β , da parte propílica do modelo, após a cisão na ligação etérea. Neste caso principalmente, e também no caso de fenóis guaiacílicos, não existe banda em 255 nm para o fenolato (que em alguns casos são até mesmo negativas neste comprimento de onda), mas existe bandas mais largas e relativamente intensas na região acima de 330 nm[53]. Estes resultados estão em concordância com o mecanismo proposto na degradação do modelo B1 na figura 17, pela ação do oxigênio singlete. Uma série de compostos detectados por espectrometria de massa após a fotólise do modelo mostra elementos conjugados, principalmente carbonilas. Sabe-se também que em tempos longos de fotooxidação, há o formação de estruturas quinonóides.

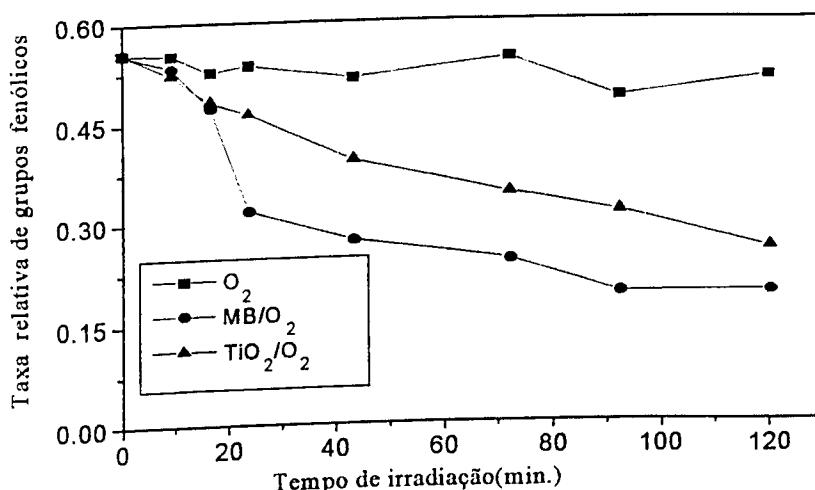


Figura 14 – Variação na formação de hidroxilas fenólicas (banda em 255 nm), para o modelo B2, com o tempo de irradiação em diferentes sistemas.

Na figura 14, pode-se observar ainda que durante a reação envolvendo TiO₂ como catalisador, até por volta de 20 minutos de reação os dois processos caminham juntos e a partir desse tempo a reação envolvendo azul de metileno sofre um significativo decréscimo, para em seguida manter-se num decaimento com cinética semelhante ao do sistema TiO₂. Tal comportamento mostra uma certa similaridade entre os dois processos, entretanto a presença do azul de metileno parece ter um efeito mais eficiente na fotodegradação.

Mostra ainda que, para a fotólise direta na presença de oxigênio, a variação da taxa de grupos fenólicos para este composto fica praticamente constante, indicando que não

há consumo significativo deste grupos na presença de oxigênio. Entretanto isto não quer dizer necessariamente que não há reação, pois os produtos formados podem ser igualmente fenólicos.

Tais resultados diferem dos obtidos por Machado et al [40], na determinação de grupos OH fenólicos em ligninas e em dois modelos bifenílicos condensados 5-5'. No caso da fotólise direta (O_2) tanto para as ligninas quanto para os modelos bifenílicos fenólicos oxidado e reduzido neste estudo, o consumo de OH fenólico foi bastante eficiente, e considerando o tempo total estudado (30 minutos) chega a ser mais eficiente inclusive do que o sistema photocatalisado (TiO_2).

A explicação para tal discrepância é a natureza dos modelos estudados. No caso desses estudos, as ligninas são obtidas diretamente do licor de polpação peroxifórmica do *Eucaliptus Grandis* (EL1) e da sua redução (REL1). Tais ligninas condensadas e os modelos bifenílicos reduzido e oxidado, diferem do nosso sistema por não possuírem grupamentos funcionais β -O-4, que é exatamente o sistema em estudo. No caso das ligninas do licor, as principais ligações que se quebram na deslignificação são exatamente estas β -O-4. No caso dos modelos bifenílicos 5-5' está clara a ausência de tais ligações. Logo a geração de novos grupos fenólicos na degradação dos sistemas estudados por Machado et al. fica bastante limitada pela ausência dos grupos funcionais β -O-4[40].

Aparentemente, portanto, o que deve estar ocorrendo na fotólise direta em nosso sistema é a compensação entre o consumo direto de hidroxilas fenólicas e a sua geração através da quebra da ligação etérea. O gráfico a seguir, mostra a incorporação de hidroxilas fenólicas nos sistemas indicados para o modelo B1:

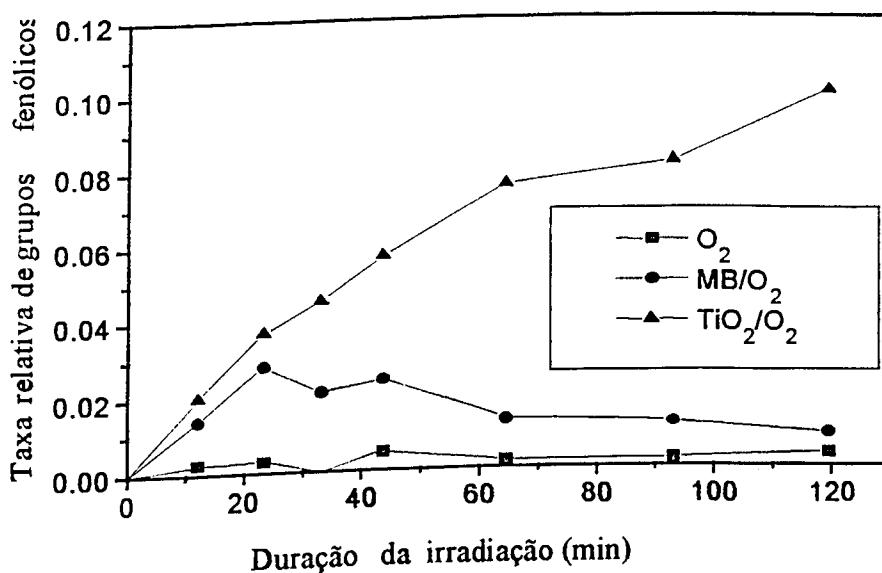


Figura 15 – Variação na formação de hidroxilas fenólicas do modelo B1 com o tempo de irradiação em a) - O_2 , b) - MB/O_2 e c) TiO_2/O_2 .

Pode-se observar que a irradiação na presença somente de oxigênio não é suficiente para aumentar a quantidade de OH **fenólico nas unidades etenificadas do** modelo sob estudo. Embora na presença do oxigênio singlete ocorra a incorporação de hidroxila no início do processo, pois estes podem ser normalmente gerados neste tipo de sistema (seja por reação do $^1\text{O}_2$ ou ainda pela decomposição de hidroperóxidos formados)[15,43], porém com o tempo, estas estruturas podem ser degradadas, haja visto as características do meio extremamente oxidante em que ocorre tanto a degradação, como a formação de produtos α - carbonilados. Tal resultado concorda com experimentos anteriores[16] onde há a incorporação inicial dos grupos hidroxilas no anel aromático durante a fotodegradação pela ação do oxigênio singlete ao modelo apresentado na figura 2[16,52].

No caso do sistema photocatalítico, observa-se um acréscimo, destes grupos, devido à ação de radicais hidroxilas e íons radicais superóxidos que são predominantes nesse sistema. Logo novos grupos são formados e a banda a 255nm cresce significativamente, comprovando essa tendência.

Estudos de fluorescência puderam comprovar o aumento na sua intensidade para estes modelos quando fotolizados em meio aerado. A incorporação de hidroxilas ao anel aromático é uma hipótese plausível para justificar esse aumento. Os espectros de excitação e emissão de modelo A1 e B2, são apresentados na figura 16:

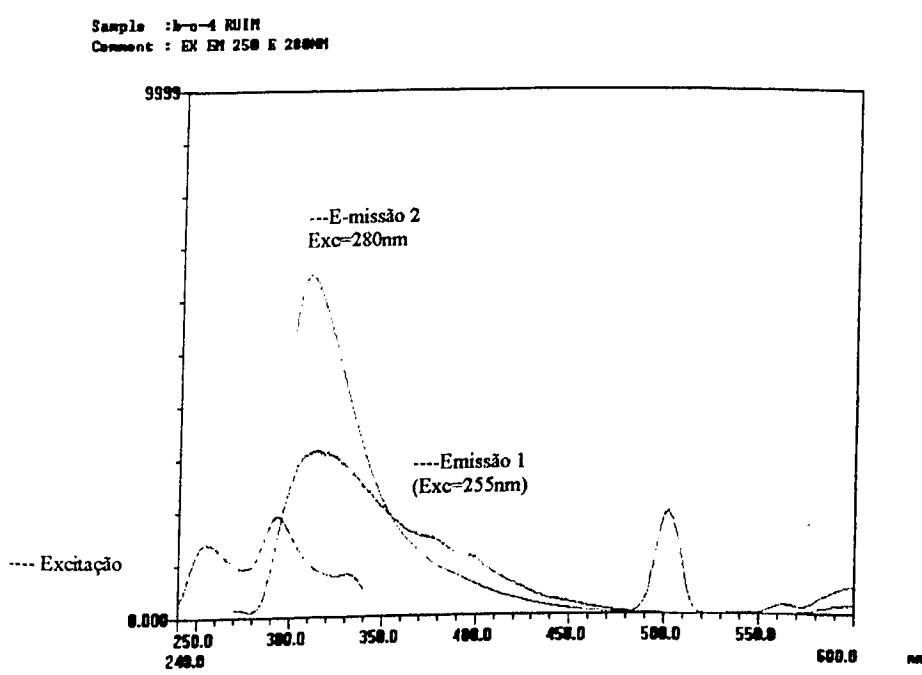
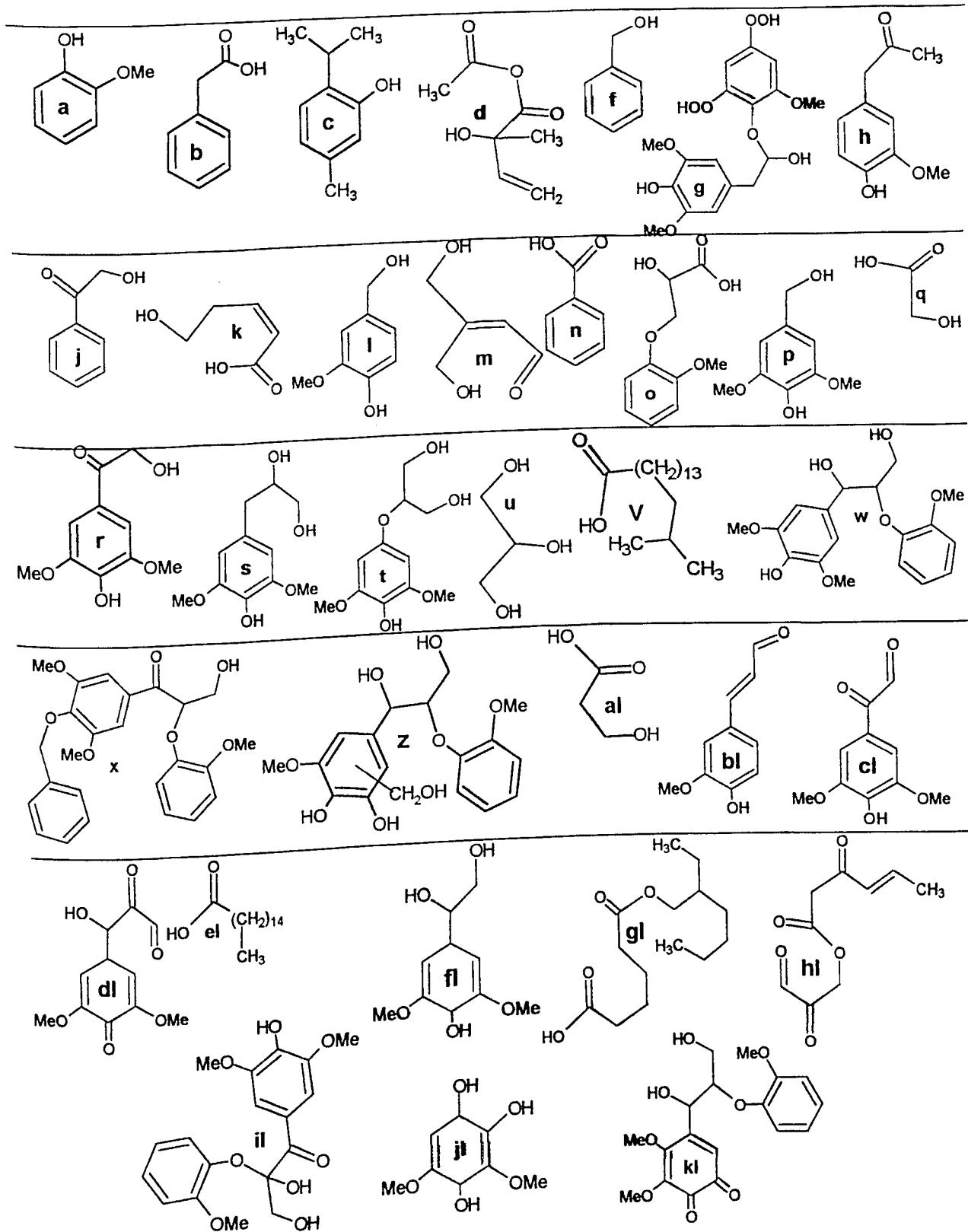


Figura 16 – Espectro de excitação e emissão de fluorescência do modelo A1 (excitação em 255 e 280nm).

Sistema Modelo de lignina	1 (H ₂ O ₂)	2 (MB/O ₂)	3 (TiO ₂ /O ₂)
A1	a, b, c, d	a, f, g	a, h, i, j, k, l, m
B1	a, n, o, p, q, r, s, t, u, v	a, v, w	a, n, p, r, s, u, w, x, y, pp, z
B2	a, q, r, s, u, hl	a, w, bl, cl, dl, el, fl, gl, hl, il	a, n, r, s, w, jl, kl

PRINCIPAIS ESTRUTURAS IDENTIFICADAS POR CG-MS

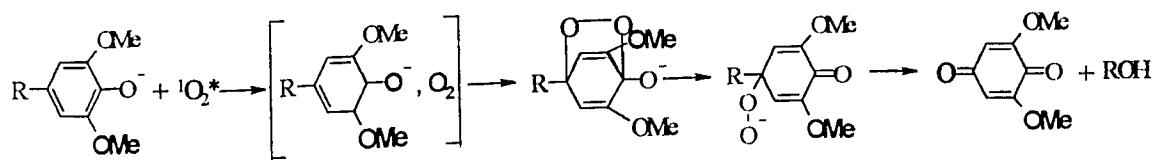


Para um melhor entendimento dos processos envolvidos na formação destes produtos, serão apresentados os esquemas propostos para sua formação, de acordo com as proposições de ação das espécies ativas de oxigênio nos diferentes sistemas estudados.

a) Azul de metileno

Os produtos caracterizados por GC-MS no sistema contendo azul de metileno evocam diferentes mecanismos de ação do oxigênio singlete, além de evidências de ação das outras espécies.

Existem, na literatura, duas proposições de mecanismos de ação do ${}^1\text{O}_2$, sendo a primeira a formação de estruturas do tipo dioxirana entre os carbonos 1 e 4 anel aromáticos seguida de eliminação da cadeia lateral[46] :



A segunda é a adição eletrofílica sobre o anel guaiacila seguida da ruptura da ligação β -O-4 e formação de produtos oxidados conforme proposto por Crestini e d'Auria [18]. Nos experimentos realizados encontrou-se vários produtos (anotados), o que favorece a hipótese deste ser o mecanismo preponderante neste sistema. Em seguida tem-se o mecanismo proposto para formação dos mesmos, nas condições estudadas[18,47]:

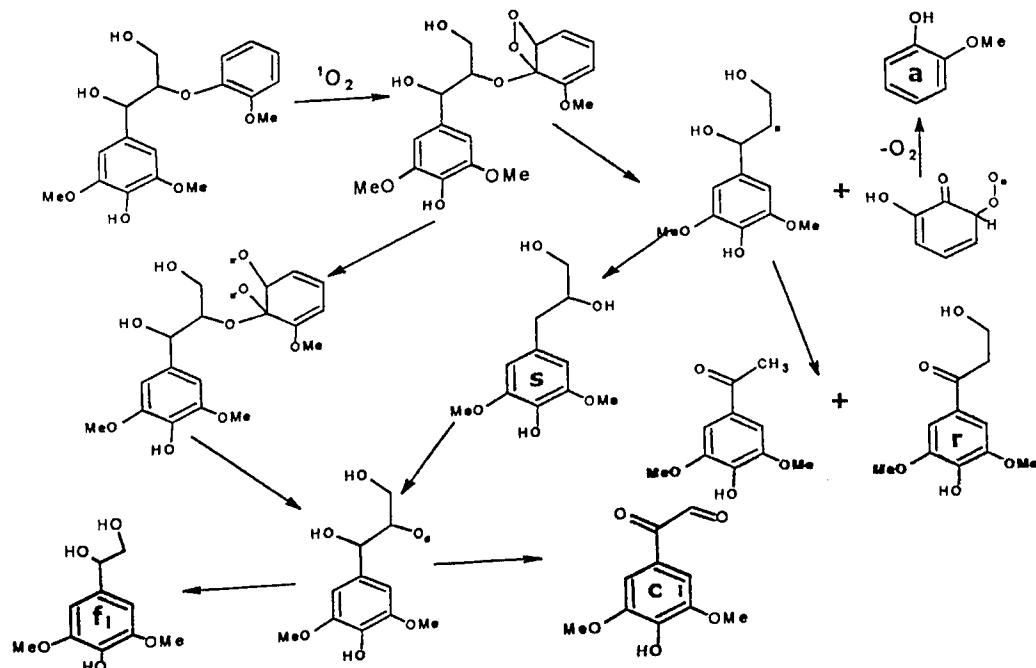
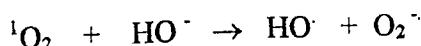
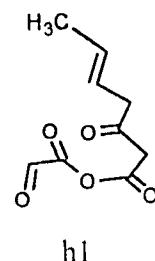
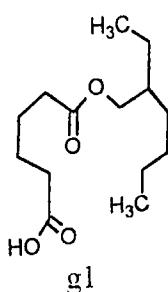


Figura 17- Esquema proposto para a ação do oxigênio singlete no sistema sensibilizado por azul de metileno para o modelo B2.

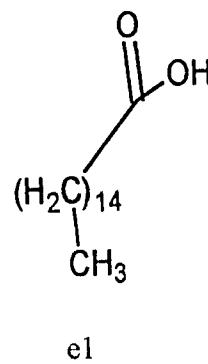
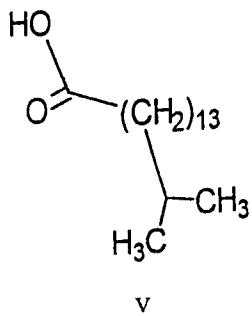
Os compostos identificados dentro deste mecanismo estão assinalados (a, r e c₁). Encontramos ainda novas estruturas (s e f₁), que estão inseridas no mesmo. Observou-se ainda o aparecimento de produtos de abertura de anel, possivelmente devido a conversão em meio básico do ¹O₂ em radicais hidroxila e no ânion radical superóxido :



Estes produtos são altamente oxidados, e estão de acordo com proposto em outros estudos[15]:



Outro forte indício da ocorrência de abertura do anel aromático ocasionado pela ação destas espécies neste sistema[30] foi a obtenção de quantidades significativas de ácidos carboxílicos de cadeia longa tais como os produtos "v" e "el" que foram produtos identificados tanto no modelo fenólico B2 (el), como no modelo benzoxilado B1 (v)(ambos de estrutura siringílica).



É interessante notar da tabela 1 que os produtos de abertura de anel aromático surgem em maior frequência nos modelos siringílicos (B1 e B2) , quando fotolisados principalmente neste sistema, mas também, na presença do peróxido de hidrogênio (sistema 1) .

A proteção imposta aos modelos pelo radical benzílico pode ser verificada, também nessa tabela. Apesar da alta labilidade da ligação α -O-4, nota-se uma quantidade relativamente pequena de fragmentos na segunda coluna da tabela 1 para o modelo siringílico B1 e guaiacílico A1 em relação ao modelo desprotegido B2.

Os esquemas mecanísticos para formação deste tipo de produtos serão apresentados juntamente com os esquemas propostos para a reação destas espécies (HO^- + O_2^-), quando apresentarmos os resultados obtidos nos sistemas de fotocatálise e peróxido de hidrogênio.

b) Dióxido de Titânio e Peróxido de Hidrogênio

Existe certa similaridade entre os produtos obtidos para esses dois sistemas, no que diz respeito a quantidade de fragmentos e ao tipo de estrutura dos mesmos, principalmente nos modelos siringílicos protegidos (B1) ou não (B2), tal fato evidencia a ação dos radicais hidroxilas e do ânion radicalar superóxido, tais como desmetoxilação e hidroxilação do anel aromático [16]. De forma geral, espera-se obter produtos com estruturas similares aos apresentados abaixo:

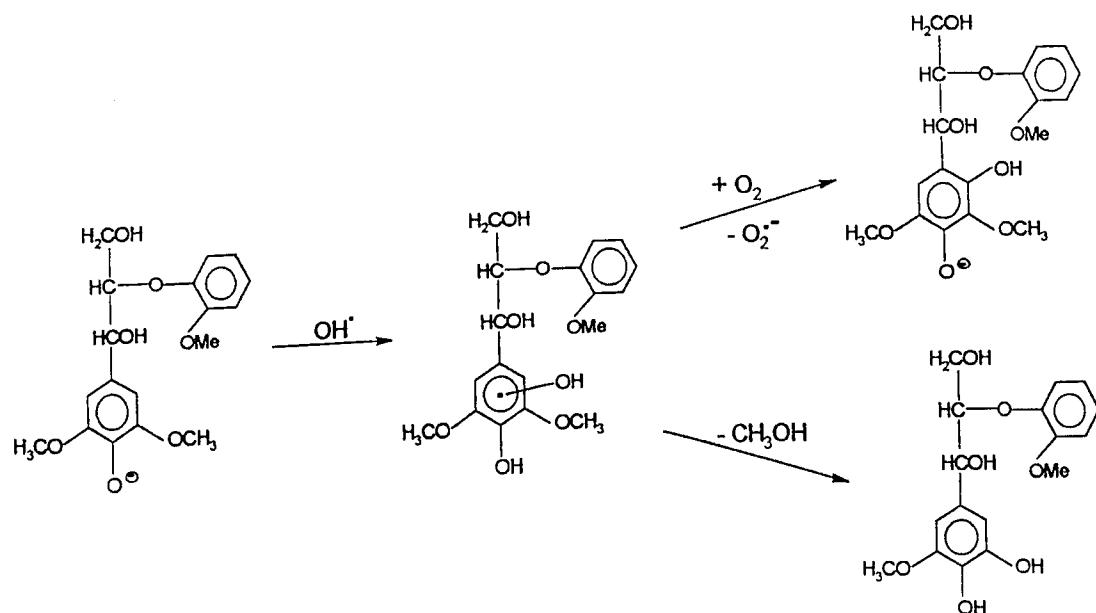


Figura 18 – Esquema para a ação de radicais hidroxila sobre o modelo β -O-4, em meio alcalino.

Conforme pode ser observado no esquema acima, regiões radicalares devem ser formadas sobre o substrato pela retirada de um elétron, ocasionada pela saída do íon hidroxila.

É justamente nestas regiões que se dá a ação dos ânions superóxido ou ainda do oxigênio molecular, levando à formação de espécies oxidadas, conforme apresentamos no esquema seguinte:

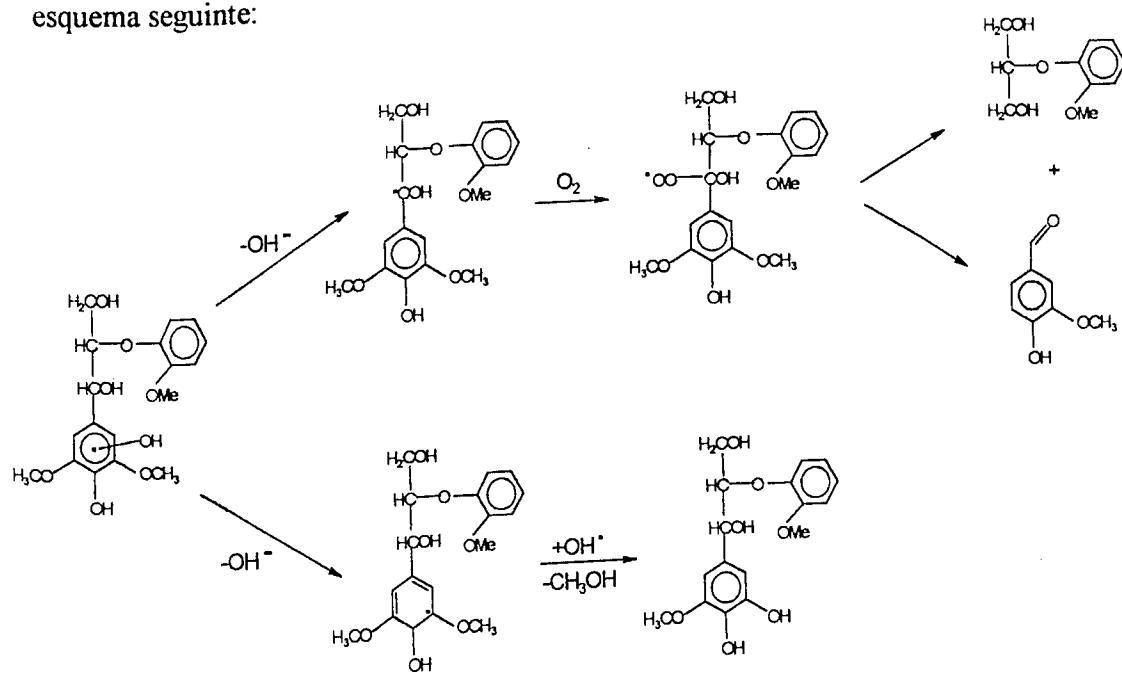
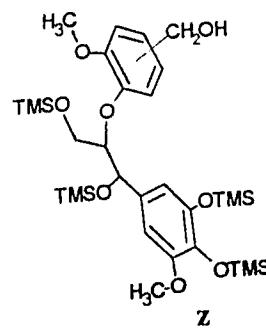


Figura 19 - Esquema para a formação de produtos de hidroxilação e demetoxilação[51].

Além dos produtos de hidroxilação e demetoxilação, obteve-se ainda pequenas quantidades do produto z, que sofre uma hidroximetilação no anel guaiacila, no sistema TiO_2 , compostos deste tipo foram identificados por Ruggiero et al, no sistema com azul de metileno [16]:



Outros produtos como álcool benzílico, benzaldeído e ácido benzóico, que reforçam a hipótese mecanística de ação dos ânions superóxido, juntamente com os radicais hidroxilas também foram detectados. Porém a participação do oxigênio singlete não pode ser descartada, já que identificou-se produtos que sugerem a sua participação, embora não seja o mecanismo predominante.

A formação de diversos ácidos carboxílicos mostram que processo de abertura de anéis aromáticos também é uma hipótese plausível para a degradação nestes sistemas. A ação dos ânions peridroxilas deve ser a principal espécie responsável ao aparecimento dos mesmos[51].

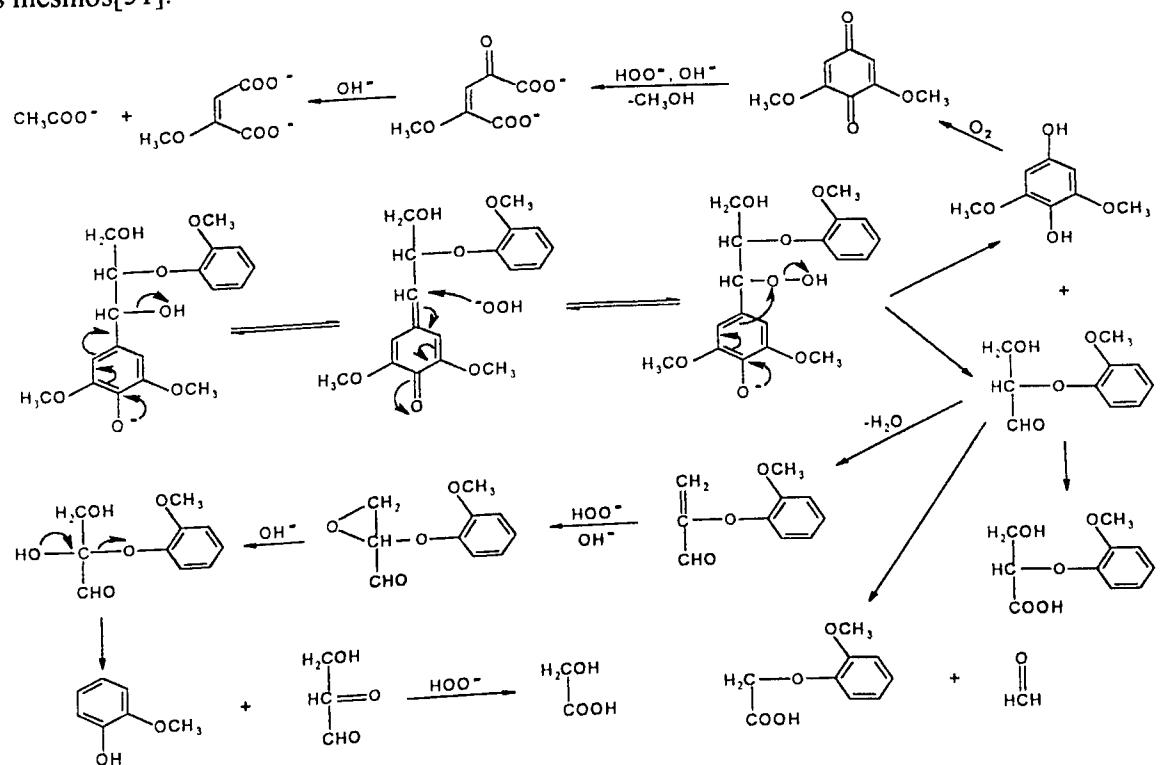
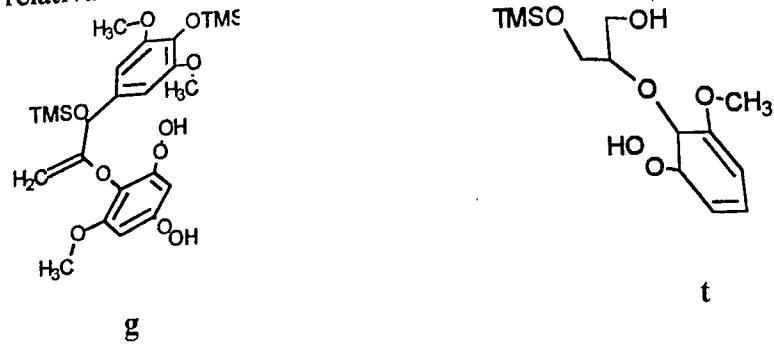
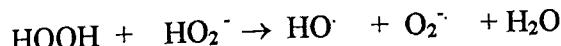


Figura 20 – Esquema para a ação dos íons peridroxilas[51].

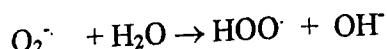
Além destes, foram obtidos alguns produtos que apresentam-se peridroxilados, como o composto *g* que foi identificado no sistema irradiado na presença de azul de metileno e o composto *t* no sistema contendo peróxido de hidrogênio. Foi nestes dois sistemas onde ocorreu maior número de produtos de abertura de anel, alguns, porém em quantidades relativamente baixas.



Estes dois hidroperóxidos podem ser resultado da ação dos íons superóxidos, produzidos pela desativação do oxigênio singlete gerado na etapa inicial da reação no caso de g e pela ação do ânion peridroxila com o substrato no caso de t, seja pela sua ação direta ou através da ação indireta, formando ânions superóxido gerado pela reação com o peróxido de hidrogênio conforme as seguintes reações[14]:



Ou ainda



Em trabalho recente Barclay et al [43], investigou a participação de oxigênio singlete em processos de peroxidações iniciadas por compostos modelos de lignina, verificando que estes atuaram como sensitizadores do $^1\text{O}_2$, e que estes adicionava-se a ligações insaturadas, resultando em compostos peroxidados, isso pode estar ocorrendo na formação do composto g, hipótese ainda não comprovada.

Os indícios mecanísticos verificados pela análise dos produtos de fotólise estão de acordo com os processos envolvendo as espécies geradas em cada sistema face as distribuições de densidade eletrônica, calculado pelo método semi empírico AM1 [49], como pode ser observado da figura 21 e tabela 2 ,para alguns dos modelos estudados:

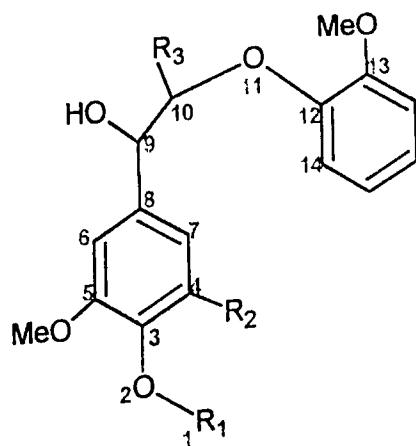


Figura 21 – Estrutura geral dos modelos estudados, indicando a posição dos átomos principais.

Tabela 2- Distribuição da densidade de cargas nos modelos estudados de acordo com as posições do esquema estrutural.

Átomo	A	A1	B1	B2	B2 I	5b	6b
1	-0,080	0,077	0,017	0,233(H)	-	0,023	0,023
2	-0,186	-0,201	-0,190	-0,222	-0,474	-0,194	-0,197
3	0,067	0,044	0,020	0,044	0,272	0,107	0,084
4	-0,183*	-0,118*	-0,188**	-0,182**	-0,230**	-0,044***	-0,033***
5	0,053	0,046	0,064	0,062	-0,151	-0,001	0,004
6	-0,172	-0,175	-0,184	-0,164	-0,068	-0,131	-0,161
7	-0,105	-0,136	-0,209	-0,186	-0,050	-0,058	-0,082
8	-0,129	-0,106	-0,078	-0,101	-0,333	-0,173	-0,089
9	0,080	0,072	0,073	0,079	0,098	0,225	0,025
10	-0,001	0,026	0,037	-0,002	-0,038	-	-
11	-0,199	-0,202	-0,193	-0,197	-0,238	-	-
12	0,040	0,034	0,033	0,038	0,050	-	-
13	0,063	0,053	0,055	0,066	0,015	-	-
14	-0,169	-0,150	-0,167	-0,168	-0,157	-	-

* Estruturas guaiacílicas

** Estruturas siringílicas

*** Estruturas bifenílicas

III.2 Modelos de Ligninas Bifenis Reduzidos

Foram feitos estudos de fotodegradação para dois dos modelos bifenílicos 6a e 6b, nas mesmas condições utilizadas para os β -O-4. Esses modelos foram escolhidos pelo fato de possuírem alta intensidade de fluorescência a temperatura ambiente, conforme observado na figura a seguir:

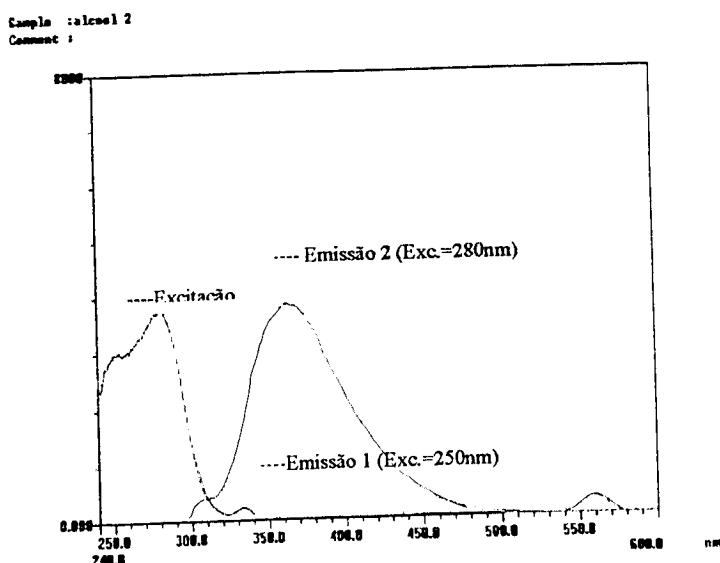
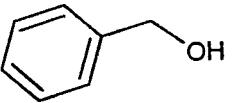
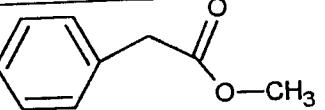
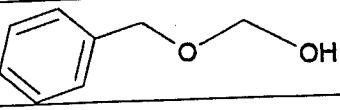
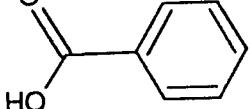
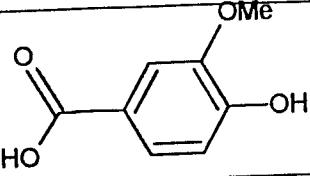
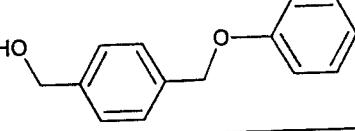
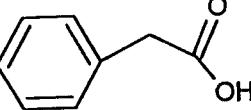


Figura 22 – Espectro de excitação e emissão de fluorescência do modelo 6b(excitação em 250 e 280nm).

A fotodegradação foi feita em tempos de reação maiores, pois a formação de produtos em quantidades consideráveis (identificáveis pela eluição em cromatografia líquida - HPLC) não foi observada em tempos menores. Desta forma, os tempos em que foram obtidas as alíquotas para análise são, respectivamente: 1, 2, 7 e 10 horas. As análises por GC-MS foram feitas após 6 horas de reação para o modelo 6a e após 10 horas para o modelo 6b. Os resultados obtidos para estes modelos são apresentados na tabela 3:

Tabela 3 – Produtos de fotólise dos modelos 6a e 6b.

Nº	Modelo	Sistema	Compostos	Fragmentação
1	6a 6b	1,2,3		180,165,135,105, 91,65,45
2	6a	2		150,119,91,77,65, 51
3	6b	1,3		151,135,121,105,31,77
4	6b	2		194,179,135,105, 77,51
5	6b	2		223,179,163,135, 121,106,89,73,59
6	6b	2		284,179,105,89,73,59, 45
7	6a	2		193,135,107,91,73,65, 45

Nos compostos bifenílicos estudados, observa-se que o rompimento da ligação α -O-4 é a principal rota mecanística de degradação destes modelos. Em todos os sistemas estudados a saída da parcela benzoxila é identificado pela presença do álcool benzílico. Tal processo é o esperado em face a alta labilidade das ligações α -O-4 frente a outras ligações da molécula. Uma confirmação que evidencia de forma bastante clara tal mecanismo é o aumento da fluorescência dos modelos bifenílicos (6a e 6b) com o tempo de exposição a luz. A perda das duas benzoxilas em tais modelos tetrámeros ao irradiar os mesmos continuamente na cavidade do fluorímetro em 280 nm, produz um aumento significativo da intensidade de fluorescência.

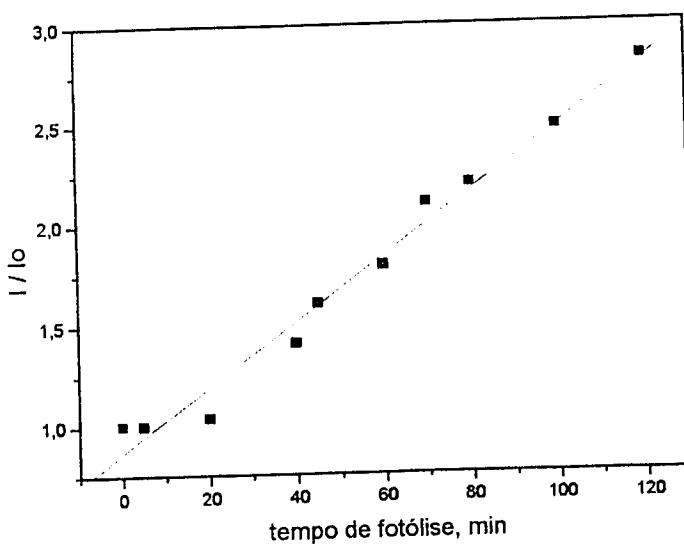


Figura 23 – Aumento da fluorescência do modelo 6a pela fotólise em ar por excitação em 280 nm.

A comparação com um modelo similar de lignina acetilado na posição 4,4' mostra uma intensidade de fluorescência comparável à dos dois modelos citados após iluminação. Outra rota importante que se observa na degradação fotoquímica desses modelos tetrâmeros parece ser a desmetoxilação do anel na posição 3 que surge como a hipótese mais plausível haja visto que foi identificado apenas um produto com anel metoxilado. Neste caso produtos de rearranjo da parcela benzoxila parecem ser pouco prováveis de ocorrerem.

Uma forte evidência do rompimento da ligação bifenílica (5,5') aparece na identificação do produto de número 4(α -benzoi- β -alcool benzílico) no sistema com azul de metileno. A ação do oxigênio singlete neste processo pode ser resultado da densidade eletrônica imposta na região desta ligação dos anéis aromáticos pela presença da parcela benzoxila da molécula, além das metoxilas substituintes em 3,3' (ver figura 18, página 30). Apesar disto um fato que parece difícil de explicar é que a demetoxilação ocorre mesmo no composto 4, que mantém intacta a ligação α -O-4. No caso dos produtos 2, 3, 5, parecem mesmo serem produtos de rearranjo, ou seja da adição de uma metoxila retirada do anel no processo de demetoxilação, pela ação de radicais hidroxilas. A obtenção de quantidades significativas de álcool benzílico sugerem que a ação do oxigênio singlete é a rota majoritária de degradação destes substratos.

A evolução da reações fotoquímica foi monitorada por HPLC, que apesar de não ter sido conclusiva na identificação de produtos, serviu para se acompanhar a degradação dos produtos de partida bem como o aparecimento de novos produtos gerados durante o processo. Dentre estes estão o guaiacol, o benzaldeído, o ácido benzóico e o ácido benzoacético, além obviamente dos produtos de partida que foram identificados por HPLC e puderam ser confirmados após por GC-MS.

Os compostos bifenílicos são bem menos reativos que os modelos similares aos β -O-4, sendo que o tempo de reação para aqueles modelos foi cerca de três vezes mais

rápido que para estes. Dentre os três sistemas estudados, verificou-se uma maior eficiência na degradação fotoquímica do sistema irradiado na presença de azul de metileno.

Estudos da variação da fluorescência do reagente de partida com o tempo de fotólise, comprovaram uma alta eficiência na produção de grupos fluorescentes em tempos curtos (até 120 min.) como pode ser visto na figura 21(página 35). Tal comportamento é esperado, em sistemas pouco oxidados, já que se há geração de grupos carbonílicos, existe forte efeito supressivo na intensidade de fluorescência. Um estudo deste efeito para as moléculas bifenílicas 6a e 6b mostrou que o composto similar ao carbonilado 5a suprime eficientemente esta fluorescência, como apresentado na figura a seguir.

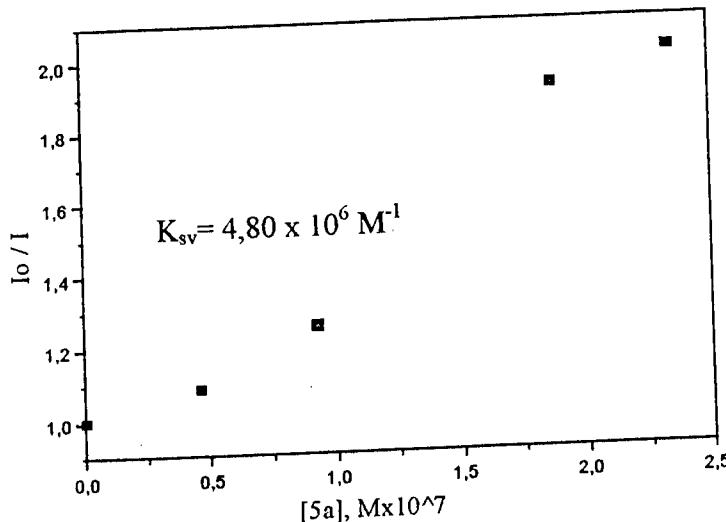


Figura 24 - Análise de Stern – Volmer para a supressão intermolecular do modelo 6a pela presença de cromóforos carbonílicos(5a)

O alto valor obtido para a constante de Stern-Volmer é compatível com o observado nos experimentos onde mesmo em concentrações muito baixas do composto carbonilado ($\sim 10^{-7}$ mol. dm⁻³), obtém-se completa supressão da emissão do composto estudado.

IV – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os mecanismos envolvidos nos processos de degradação fotoquímica dos modelos estudados nesse trabalho, são bastante complexos, envolvendo muitas vezes a participação de duas ou mais espécies na formação dos produtos finais. O mecanismo de ação global, então, depende muito do tipo de substrato estudado. A oxidação dos modelos β -O-4 é muito eficiente de modo geral, nos três sistemas estudados, comparados com a dos modelos bifenílicos.

Do ponto de vista da degradação da lignina residual presente em polpas celulósicas, o tipo de modelo parece ter papel bastante relevante comparado com fatores como posição e natureza dos substituintes. Tais fatores são afetados em posições relevantes para a reação, como pode ser visto nos cálculos de simulação de densidades eletrônicas resumidos na figura 18 e nos esquemas reacionais propostos a partir dos fragmentos obtidos por GC-MS. Apesar disto, a presença de estruturas condensadas bifenílicas com grupamentos lábeis tais como a das estruturas benzoxílicas dos modelos estudados 6a e 6b, que num primeiro momento aumentam a intensidade de fluorescência quando fotolizados, e que por isto constitui um fator importante para aumento da alvura da polpa, porém esses produtos são fortemente suprimidos por sistemas α -carbonilados. Tal fato não consegue, portanto evitar a reversão da cor (amarelamento). Se por um lado a facilidade de fotodegradação dos modelos β -O-4 pode ser encarada como um fato positivo do ponto de vista do branqueamento por esses métodos, a geração de subprodutos como fenóis, e produtos oxidados como quinonas têm ação inversa.

Para o $^1\text{O}_2$, podem ser encontradas duas rotas de ação, sendo que nos compostos β -O-4 benzoxilados ocorre principalmente a formação de estruturas do tipo dioxiranas com eliminação da cadeia lateral, enquanto que nos modelos fenólicos, o principal processo é o rompimento da ligação β -O-4 e formação de produtos oxidados.

Ainda não foi possível estabelecer um mecanismo global para a fotodegradação dos modelos bifenílicos. Mas há fortes indícios de ação do oxigênio singlete na ruptura da ligação α -O-4 e possível participação dos radicais hidroxilas na quebra da ligação bifenilílica. Entretanto outros experimentos se fazem necessários para se confirmar estas hipóteses.

A determinação de outros parâmetros como a constante de supressão, constante de emissão radiativa e rendimento quântico de fluorescência estão em andamento, pois dependem da determinação do tempo de vida destes compostos que estão sendo determinados em laboratórios externos à UFU, como por exemplo o LERT - Laboratório de Espectroscopia Resolvida no Tempo da UFRJ, como uma gentileza do professor David E. Nicodem.

Estudos dos tempos de vida e supressão de fluorescência de espécies podem ser essenciais no sentido de se determinar a eficiência de certos grupos, tais como os α -carbonilados, em processos de reversibilidade na coloração de papéis branqueados.

O estudo de como a viscosidade do meio influi nos processos de transferência de energia, na supressão, serviria para determinar a eficiência da ação das espécies supressoras num meio mais próximo da realidade em que estas reações se processam.

V - BIBLIOGRAFIA

1. Jiang, Z.H., and Argiropoulos, D.S., *J. Pulp and Paper Sci.*, 20 (7) 183 - 188 (1994).
2. Lyn S.Y., and Kringstaad, K.P., *Tappi*, 56, 685 (1970).
3. Veloso,D. P.,Nascimento,E. A.,Morais, Química Nova,16(5),435(1993).
4. Gellerstedt, G., and Zhang L.,in Photochemistry of Lignocellulosic Materials ,P129-146, Heitner, C., Scaiano, J. (eds.), ACS Symp. Series 531, Am. Chem. Soc., Washington DC, (1993).
5. Castellan, A., Nourmamode,A., Noutary,C., Belin, C., and Fournier de Violet, Ph., *J. Wood Chem. Technol.*, 12(1), 19-33 (1992).
6. Davidson, R.S., Dunn, R.S., Castellan, A., Nourmamode,A., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 58,349(1991).
7. Castellan,A., Nourmamode, A., Fournier de Violet, Ph., Colombo, N. and Jaeger, C., *J. Wood Chem. Technol.* 12 (1),1-18(1992).
8. Agarwal, U.P. and Atala, R. H., in Photochemistry of Lignocellulosic Materials ,P 26-44, Heitner, C., Scaiano, J. (eds.), ACS Symp. Series 531, Am. Chem. Soc., Washington DC,(1993).
9. Weir, A., Arct, J., and Ceccarelli, A., *Polym. Deg. and Stab.*, 47 (1995) 289-297.
10. Agarwal, U.P. and McSweeny, J. D., *J.Wood Chem. Technol.*, 17 (1&2) , 1-26(1997).
11. Castellan, A., Colombo, N., Nourmamode, A., Zhu, J.H., Lachenal,D., Davidson, R.S., and Dunn, R.S., *J. Wood Chem. Technol.* 10, 461(1990).
12. Machado,A. E. H., Ruggiero, R., and Neumann, M. G., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 81, 107-115(1994).
13. Machado,A.E.H., Ruggiero,R., Terrones, M.G.H., Nourmamode, A., Grelier, S. and Castellan, A., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 94 ,253-262(1996).
14. Ruggiero, R., Machado, A.E.H., Perez, D.S., Grelier, S., Nourmamode, A. and Castellan, A., *Holtzforchung* 52, 325-332, (1998).
15. Machado, A.E.H., Ruggiero, R., and Neumann, M.G., *Química Nova* 17 (2),111-117(1994).
16. Ruggiero, R., Machado, A.E.H., Castellan, A., and Grelier, S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 100 (1), 91-98(1997). *100/1997 21/01/97*
17. Machado A.E.H., Gomes, A., Campos, C.M.F., Terrones, M.G.H., Perez, D., Ruggiero, R., Castellan, A., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 100 (1), 99-105(1997).
18. Destiné, J. N., Wang, J., Heitner, C., and ST. John Manley, R., *J. of Pulp Pap. Sci.* 22 (1) J24-J29(1996).
19. Crestini, C., and D'Auria, M., *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 101, 69-73(1996).
20. Ruggiero, S. G., Castellan, A., Grelier, S., Cotrait, M., Drumond, M.G.,Veloso,D. P., *J. Molec. Struct.* 435, 77-87 (1997).
21. Ruggiero, S. G., Castellan, A., Grelier, S., Nourmamode, A., and Cotrait, M., *J. Molec. Struct.* 484 ,235-248(1999).
22. Nelson,P.,*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, cap. 7, pag.215. John Wiley & Sons, Inc., (1998).

23. Albert, R., Proc Intl Non-chlorine Bleaching Conference, Orlando,Fl, Paper 12-3, (1996).
24. Fengel , D., Wegener, G., Wood Chemistry, Ultrastructure ,Reactions.Berlin, Water de Gruyter(1984).
25. Singh,R. P.,Dillner,B. C.,in Oxygen Bleaching : The Bleaching of Pulp,R. P. Singh(Ed.) 3rd ed.,cap. 7,pag. 159, Atlanta, Tappi Press, (1979).
26. Robert, A. ,Perolle,P. ,Viallet,A .,Borret, C. M .,Ver. ATIP.,18(4),151,(1964).
27. Robert, A. ,Perolle,P. ,Viallet,A.,Borret, C. M .,Ver. ATIP.,18(4),166,(1964).
28. Robert, A. ,Perolle,P. ,Viallet,A . ,Borret, C. M .,Ver. ATIP.,20(5),207,(1966).
29. Andrews, D. H., Singh, R. P.,in Peroxide Bleaching : The Bleaching of Pulp, R. P. Singh (Ed), 3rd ed.,cap. 8,pag. 211, Atlanta, Tappi Press, (1979).
30. Carey, J. H. ,Water Poll. Res. J. Can., 27(1), 1 ,(1992).
31. Sun, Y-P., Nguyen,K. L., Wallis, A.F. A .,Holzforchung, 52,61(1998).
32. Fujishima, A . , Honda, K. ,Nature,238, 37(1972).
33. Fox,M. A . ,Dulay, M. T. ,Chem. Ver., 93, 341, (1993).
34. Ollis, D. F. ,Al - nEkabi, H. , « Photocatalyzed purification of water and air »Elsevier Science Publishers B. V. , Amsterdam, (1993).
35. Serpone , N. Pelizzetti, E., « Photocatalysis – Fundamentals and Applications »,J. Wiley and Sons, New York,p. 457-488.
36. Serpone, N., J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 104, 1 (1997)
37. Schiavello,M. ,in Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors, D. Reidel Publ. Dordrecht, Holanda, (1985).
38. Hoffmann, M. R.,Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, Chem.Rev., 95,99(1995).
39. Perez, D. S. , Castellan, A . , Grelier, S., Terrones, M. G. H.,Machado, A. E. H., Ruggiero, R. , Vilarinho, A .L., J. Photochem. Photobiol. A : 115,73-78(1998).
40. Machado, A . E. H., Furuyama, A . M. , Falone, S. Z.,Ruggiero, R. ,Perez, D. S., Castellan, A.,Chemosphere, 40,115-124(2000).
41. Kavarnos, G. J., Turro,N. J., Chem. Rev.,86,401(1986).
42. Henderson, B. W. , in Photodynamic Therapy. New York, M. Dekker, (1992).
43. Barclay, L.R.C.,Grandy, J. K., Mscinnon, Nichol, H. G.,Vinquist, M. R., Can. J. Chem., 76 ,1805-1816 (1998).
44. Frimen, A., in Singlet Oxygen,CRC,Boca Naton, USA,(1989).
45. Moro-oka, Y., Foote, C. S., J. Am. Chem. Soc., 98(6), 1510(1976).
46. Sonntag, C. V., Schuchmann, H. P.,Angew. Chem. Int., Ed. Engl., 30,1229(1991).
47. Gierer, J.,Holzforschung, 51, 34(1997).
48. Wiley139lib., Biblioteca de espectros de massa Shimadzu QP5000.
49. Machado, A.E. H, Comunicação pessoal.

50. Nimz,H.Turznik, G.,Nemr,M.,Robert, D.,Researsh and Devolopment Conference,
Ashiville NC, USA, ProceedingP. 51(1982).
51. Heuts, L., Gellerstedt, G., Nord. Pulp Pap. Res. J., 13(2), 107(1998).
52. Wexler,A.S.,Anal. Chem.,36, 213-221(1964).
53. Adler, E., Marton,J.,Acta Chem. Scand.,13, 75-96(1959).

FU-00011862-5

VI – PRODUÇÃO RELACIONADA À DISSERTAÇÃO

Título : Estudo da degradação fotoquímica de um modelo de lignina do tipo β -O-4 em meio básico pela ação de espécies ativas de oxigênio.
Evento : Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Local : Poços de Caldas/MG
Data : Maio de 1998.

Título : Study of a β -O-4 lignin model photodegradation in three systems of pulp photobleaching .
Evento : 6º Encontro Latino-Americano de Fotoquímica e Fotobiologia .
Local : Teresópolis/ RJ.
Data : Setembro de 1999.

Título : Photodegradation of biphenyl lignin models in bleach pulp process
Evento : 6th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components
Local : Guaratinguetá/SP
Data : Outubro de 1999.

ANEXO 1-Fragmentações

Compostos identificados	Fragmentação
a	196,166,151, 136,121, 109, 91, 73, 59, 45
b	208-15=193, 149, 135, 91, 65, 45
c	222-15=207, 191,164, 135,119,105, 96,91,73,59, 45
d	244-15=229 228,200, 156, 128, 100, 73, 59, 45
f	180,165, 135, 104, 91, 73, 65, 45
g	398, 364, 330, 220, 108, 79, 72, 58
h	180-15=165, 149,137, 123, 91, 65, 45
i	164, 119, 91, 76, 73, 65, 51
j	180,106, 105, 94, 73, 60, 45
k	174,130, 117, 107, 73, 59, 45
l	154, 108, 92, 75, 65, 45
m	130, 101, 86, 72,69, 45,
n	194,179, 135, 105,77,51
o	356(5),282, 240,196, 181, 151, 73, 45
p	328-15=313, 132,73,43
q	220-15=205, 147, 73, 43
r	357(6),253,239,173, 73, 41
s	372,254,239,173,73,43
t	304,289,255,199,171,155,127,99,73,57,43
u	218,205,147,117,103,73,45
v	270,227, 143, 74, 43
w	567(6), 551,327, 297,253, 239,214, 181,166, 103; 73
x	554,315,225,91,73
y	252,238,225,196,181,166,152,124,109,73,45
Produto de partida(4)(PP)	585(4),345,207,123,91,73
z	624, 384, 255, 181, 166, 73
b1	178,149,135,123,108,91,77,65,45
c1	210,181,150,123,95,78,45
d1	310,382, 239,211, 186,119, 73, 41
e1	256,213,129,73, 58, 43
f1	286, 239, 91, 57
g1	258,241, 214, 144,129, 111, 83, 57
h1	199,171,127, 99, 57, 41
i1	580-15 =565(4) 458,370, 353,255, ,109,74, 57, 41
j1	402,387,372,342,284,241,147,73,45
k1	508,269,239,123,73