

31

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

# PRODUÇÃO DE VANILINA A PARTIR DA LENHINA: ESTUDO CINÉTICO E DO PROCESSO.

por

ALVARO LUIZ MATHIAS  
(Eng<sup>o</sup> Químico Univ. Fed. Paraná, Brasil)

66(048) Mata / PBO

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 19735-07
CDU
Data 16 2 1995

M. N. 7545

1993

043D

M 379<sub>pr</sub>

ex. 1

*Tudo quanto te vier à mão para fazer,  
faze-o conforme as tuas forças, porque no  
além para onde tu vais, não há obra, nem  
projetos, nem conhecimento, nem  
sabedoria alguma.*

*Eclesiastes 9:10.*

*Ao meu DEUS que me deu minha esposa, SIMONE, uma companheira e amiga, que me tem apoiado nas horas de grande dificuldades, e meus dois filhos, TIAGO e LUCAS, que nos completa e nos dá maior prazer como família.*

## AGRADECIMENTOS

Aos colegas do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná que criaram condições para que eu pudesse realizar meu doutoramento na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Ao Prof. Dr. Alírio Egídio Rodrigues, supervisor deste trabalho, e a sua equipa de investigação e funcionários que contribuíram para minha formação e realização deste trabalho.

Ao meus colegas de doutoramento, que dividiram seus conhecimentos e deram apoio para que eu e minha família nos sentíssemos como se estivessemos em uma grande família.

Ao Prof. Dr. J.L. Figueiredo, Dr J.J.M.Orfão, Eng<sup>o</sup> L. Silva, Eng<sup>a</sup> P. Silva, Eng<sup>a</sup> M. Sousa, por possibilitar as análises de TG, DSC, FTIR e elementar.

À MSc. M.I. Lopretti por fornecer a bactéria *Acinetobacter anitratus* N21 e a enzima purificada, bem como a realização da análise em cromatografia em camada delgada para identificação de veratraldeído.

Ao Prof Dr. J.B.C. Corrêa por fornecer a hemicelulose A de *Mimosa bracinga* e *Sorgus spp.*

Ao CNPq e à JNICT pelo suporte financeiro.

## Resumo

Estuda-se a produção de vanilina a partir de lenhina kraft de *Pinus pinaster*. A vanilina (4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído) é usada como flavorizante na indústria alimentar, aditivo em perfumes e desodorantes, precursor na indústria farmacêutica e aditivo na indústria de revestimento de zinco.

A vanilina era inicialmente obtida a partir das vagens de baunilha. Outras vias surgiram: oxidação da coniferina com  $\text{CrO}_3$  e hidrólise ácida, isomerização do eugenol seguida de oxidação, transformação do guaiacol e oxidação de materiais lenhocelulósicos com nitrobenzeno.

A via mais importante de obtenção da vanilina é a oxidação da lenhina com oxigénio (ou ar). A indústria de celulose e pasta de papel é a principal fonte de lenhina: lenhina sulfito (ou lenhosulfonato do processo sulfito) e lenhina kraft (processo kraft).

Anualmente produzem-se 30 milhões de ton de lenhina sendo dois terços de lenhina kraft. Somente 6% de toda a lenhina produzida é recuperada e vendida. Há um mercado de 2 milhões de toneladas (sendo praticamente 20% de toda a lenhina sulfito produzida). A lenhina kraft gerada é queimada contribuindo para um bom equilíbrio energético do processo kraft. Contudo no caso de um aumento de produção limitada pela capacidade da caldeira é interessante obter produtos de alto valor acrescentado.

Construiu-se uma instalação para o estudo da oxidação da lenhina kraft de *Pinus spp.* com vista à produção de vanilina. Inclui um reactor que pode ser operado até 200 °C e 12 bar. O sistema permite aquisição de dados de temperatura, pressão e caudal de oxigénio através de um computador IBM PS2/55. As amostras são recolhidas em um colector de fracções e são analisadas a concentração de vanilina por CG, a MWD da lenhina por HPLC e a alcalinidade.

A concentração de oxigénio dissolvido foi estimada por um modelo (modger) usando informações da literatura.

Foram usadas três fontes de lenhina: *Pinus spp.* (Westvaco), *Pinus pinaster* (Portucel) e lixívia negra (Portucel). A lixívia negra contém 14,4% de sólidos. Análise elementar e termogravimetria (TG) confirmaram a alta pureza da lenhina de *Pinus spp.* usada no estudo do processo.

A vanilina é produzida por oxidação da lenhina, mas não por hidrólise (120 °C, 120 min). Atingiram-se rendimentos de 8% em relação a lenhina original. A temperatura aumenta geralmente entre 10 a 15 °C durante a reacção. A pH inferiores a 12,5 a degradação da vanilina é mais rápida.

Uma boa condição para a oxidação da lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) situa-se em: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina, 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio, temperatura de 120 °C (inicial), pressão parcial de oxigénio de 4,0 bar (inicial) e pressão total de 9 bar. O máximo rendimento é

encontrado entre 45-70 min.

Um modelo cinético apoiado em mecanismos de reacções sugeridos na literatura é desenvolvido e simplificado com vista a obter a constante de velocidade de degradação da lenhina e a constante da velocidade de degradação da vanilina que é uma função do pH.

A concentração máxima de vanilina ( $8 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  para  $60 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de lenhina) foi obtida pela oxidação com nitrobenzeno. A oxidação com oxigénio na presença de sais de cobre II não melhorou a produção de vanilina.

A oxidação da lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) produziu  $3,4 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  para  $82,5 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de lenhina e  $4 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  para  $500 \text{ mL}$  de lixívia negra.

A actividade de células e enzima extraídas de *Acinetobacter anitratus* foi medida usando lenhina kraft da Portucel (precipitada ou presente na lixívia negra). Usou-se também álcool benzílico (um substrato modelo) e água oxigenada (co-substrato). A oxidação biológica conduziu à produção de veratraldeído. Foi estudada a sequência de tratamento químico mais biológico.

Ensaíram-se estudos de isolamento de vanilina do meio reaccional usando resina catiónica (Duolite C20 e Dowex 50W X8). Estudo de adsorção em reactor "batch" revelou um valor muito baixo de capacidade. Também foram realizadas experiências em leito fixo com alimentação em degrau (Duolite C20). Experiências com pulso (Dowex 50W X8) mostram eventualmente a exclusão da vanilina da lenhina.

## Abstract

The production of vanillin to enhance the value of kraft lignin from *Pinus pinaster* was studied. Vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) is widely used as flavour. It is the most popular agent of this kind and can be found in ice-creams, candies, cookies, puddings, cakes, soft drinks. Others uses, like additive in perfumes and deodorants, pharmaceuticals precursor, and metal-plating industries (bath additive), as zinc electrodeposition, are also found.

Initially, vanillin was obtained from vanilla beans. With increase of its demand and consequently price, other routes of production have been studied. Oxidation by  $\text{CrO}_3$  of coniferin and acid or enzymatic hydrolyze, isomerization of eugenol, followed by oxidation, transformation of guaiacol with Reimer-Tiemann, Gatterman, Fries, or modified Sandmeyer reaction are some examples of the several routes to obtain it. The oxidation of lignocellulosic materials by oxygen or other oxidants agents like nitrobenzene and  $\text{CuO}$  have been used too. The first route for lignin oxidation is the more important route to obtain vanillin.

Pulp and paper industries are the most important sources of quasi pure lignin, although it is known that original structure of lignin has been changed. There are mainly two types of lignin resulting from the sulfite process (lignosulfonate) and from the sulfate process (kraft lignin). The first process has been abandoned slowly, mainly because of higher pollution, and although new methods to obtain pulp and paper have been studied, the use of kraft process has grown.

About 30 million ton. of lignin are produced per year: almost two-third are kraft lignin and one-third are lignosulfonate. Only 6% of lignin produced is recovered and marketed. It was created an annual market for about 2 million of ton (or 20% of lignosulfonate). Burning of kraft lignin has been environmentally acceptable and contributes to the nice energy balance of the pulp and paper process. Therefore, only if it is used to produce high added value (products or products with price higher than its fuel value), or in the case production capacity increase of the plant is limited by the boiler capacity.

An experimental set-up was built in order to study the oxidation of kraft lignin from *Pinus spp.* for the production of vanillin. It includes a reactor (glass cylindric autoclave with stirrer) which was heated by circulating the silicone oil from thermostatic bath. Temperature, total pressure and, some times, oxygen flow were acquired by a IBM PS2/55 computer and samples were collected with fraction collector.

Vanillin concentration and other similar compounds was followed by gas chromatography (GC), after acidification and extraction with diethyl eter. The evolution of molecular weight distribution (MWD) of the samples of lignin was followed by high pressure liquid chromatography (HPLC). Alkalinity was followed by acid-base titration or pH measurement.

The oxygen concentration was estimated using a model (modger) created by

using literature information. *Pinus spp.* lignin (Westvaco), *Pinus pinaster* lignin (Portucel) and black liquor with *Pinus pinaster* lignin (Portucel) were used in this study. Kraft black liquor with 14,4% of solids content (9,6% of organic and 4,8% of inorganic) were used in chemical and biological oxidation. Inorganic compounds were not eliminated by treatment with barium chloride. Humidities of *Pinus spp.* lignin and of *P. pinaster* lignin were equal (3,7%), but residues to 575 °C were 2,8 and 28,2%, respectively. Elemental analysis (CHNS) and thermogravimetry (TG) confirm the high purity of *Pinus spp.* (Westvaco) lignin. Therefore, it was chosen to study the process and the kinetics of oxidation with oxygen. Fourier transformed infra-red spectroscopy (FTIR) was not enough to measure vanillin concentration, when it was mixed with lignin. They showed similar absorption. Combustion energy of vanillin was very small as compared with coniferyl alcohol (lignin's precursor) and the lignins.

Vanillin was not found by hydrolysis (120 °C by 120 min). Results with CG were confirmed by HPLC since MWD did not change. However, when oxygen was fed to the reactor (time zero), vanillin was produced with yield of 4 to 8%. MWD for sample with 40 min of oxidation showed an increase of compounds with molecular weight near vanillin. Vanillin was not detected after 90 min and the MWD did not change after this sample time.

Temperature increased generally 10-15 °C as compared with initial temperature, before reaching the maximum vanillin concentration. The time to reach this maximum was lower as bigger was the temperature, oxygen partial pressure or total pressure. pH decreased with oxidation. Vanillin was consumed very fast at pH lower than 12.5 therefore, high alkali concentration protects it. The increase of lignin concentration did not increase vanillin concentration in high concentration range (120 g.ℓ<sup>-1</sup>).

A kinetic model was developed to allow understanding experimental results. The model considered the influence of pH in the vanillin degradation rate. The model fails in explaining the influence of lignin concentration in high concentration range and lower temperature (100-110°C). The maximum vanillin concentration (8 g.ℓ<sup>-1</sup>) was determined by oxidation with nitrobenzene.

Oxidation of *Pinus spp.* lignin in presence of copper II salt did not increase the vanillin maximum production, but decreased the vanillin degradation. Oxidation with copper II salt did not produce high vanillin concentration.

*Pinus pinaster* (Portucel) produced 3.4 g.ℓ<sup>-1</sup> of vanillin by using 82,5 g of crude lignin and 4.0 g.ℓ<sup>-1</sup> by using 500 mL of black liquor, which correspond the usual concentration of *Pinus spp.* (Westvaco).

The activity of *Acinetobacter anitratus* cells and ligninase enzyme extracted from bacteria was measure with kraft lignin from *Pinus pinaster* (precipitated or in black liquor). The activity of this intracellular enzyme was measured with model substrate (benzyl alcohol), showing a sigmoid Michaelis curve for constant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration. Enzymatic activity on

treated black liquor leads to the production of low molecular weight compounds and to partial polymerization of lignin. Vanillin was not detected, but veratraldehyde was detected by thin layer chromatography.

Combined oxidation (in the sequence: chemical + enzymatic) was realized. Black liquor with additional NaOH ( $40 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$ ) was oxidized with oxygen ( $120\text{-}138 \text{ }^\circ\text{C}$ , oxygen partial pressure = 1.5 bar, total pressure = 2,5-4,5 bar). This reaction produced  $1.2 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  ( $0.9 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  of solids) of vanillin in 54 min of reaction. Two samples of chemical oxidation (43 min and 83 min) was incubated with enzyme ( $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 6.2 with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) for 0, 6 and 20 hours. Vanillin produced by chemical reaction was not detected after enzymatic incubation.

Isolation of vanillin from reaction medium was studied by batch adsorption using cationic exchange resins (Duolite C20 and Dowex 50W X8). However the adsorption capacity is very low. Fixed bed experiments using step changes in concentration were carried out with Duolite C20 resins; pulse experiments (with Dowex 50W X8) showed eventually exclusion of vanillin from lignin.

## Résumé

On a étudié la production de vanille à partir de lignine kraft de *Pinus pinaster*. La vanille est un agent flavorisant dans l'industrie alimentaire, aditif pour la parfumerie et aussi un précurseur pour l'industrie pharmaceutique.

La voie la plus importante de production de la vanille est l'oxydation de la lignine. La source principale de lignine est l'industrie de cellulose (ligninosulfonate du procédé sulfite et lignine kraft).

L'étude de la cinétique d'oxydation de la lignine a été faite dans un réacteur Büchi (max T = 200°C, max P = 12 atm) avec acquisition de données de température, pression, flux d'oxygène par ordinateur IBM PS2/55. Les échantillons de liquide sont analysés par CG (vanille), HPLC (MWD) et titration (alcalinité). Trois sources de lignine ont été utilisées: *Pinus spp.* (Westvaco), *Pinus pinaster* (Portucel) et liqueur noire (Portucel).

Le rendement en vanille atteint 8% pour T = 120°C, pO<sub>2</sub> = 4 bar, P = 9 bar. Quand le pH est inférieur à 12,5 la dégradation de la vanille est plus rapide.

Un modèle cinétique permet d'expliquer qualitativement les expériences d'oxydation de lignine et notamment l'influence des variables opératoires: pression partielle d'oxygène, concentration de lignine, concentration d'hydroxyde de sodium, pression totale.

L'oxydation avec le nitrobenzène conduit à un rendement de vanille de 13% avec une concentration maximale de 8 g.ℓ<sup>-1</sup>.

L'oxydation biologique de la lignine a été étudiée en utilisant cellules et enzyme extraite de *Acinetobacter anitratus*. On a aussi étudié l'activité biologique sur un substrat modèle.

Enfin des essais préliminaires d'isolation de la vanille du milieu réactionnel sur des résines cationiques ont été réalisés.

<b>Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 1 - Revisão bibliográfica sobre o processo de produção de vanilina a partir de lenhina</b> .....	3
1.1. Matérias-primas renováveis no contexto mundial.....	3
1.1.1. Biomassa.....	4
1.1.2. Principais constituintes da biomassa vegetal.....	5
1.1.3. Aspectos fisiológicos da célula vegetal.....	6
1.1.4. Composição das células vegetais.....	7
1.1.5. Considerações económicas e ambientais.....	8
1.1.6. Processos de produção de pasta de celulose e de papel.....	9
1.2. Matéria-prima: lenhina.....	11
1.2.1. Biossíntese.....	11
1.2.2. Composição e estrutura.....	15
1.2.3. Lenhina do processo kraft.....	17
1.2.4. Resistência química da lenhina.....	18
1.3. Produto desejado: vanilina.....	19
1.3.1. Características gerais.....	19
1.3.2. Aplicações.....	20
1.3.3. Tipos de reacções.....	21
a. Condensação.....	21
b. Redução.....	23
c. Oxidação.....	23
d. Desmetilação.....	24
e. Esterificação.....	24
f. Substituição.....	24
1.3.4. Métodos de preparação e produção.....	25
a. Da vagem da baunilha.....	25
b. Da coniferina.....	25
c. Do eugenol.....	26
d. Do guaiacol.....	26
d.1. Reacção de Reimer-Tiemann.....	26
d.2. Síntese de Gatterman.....	26
d.3. Rearranjo de Fries.....	26
d.4. Reacção de Sandmeyer modificada.....	27
e. Do safrole.....	27
f. Da lenhina.....	27
1.3.5. Aspectos económicos.....	28

1.3.6. Graus e especificações.....	28
1.3.7. Análises.....	29
a. Identificação.....	29
b. Determinação.....	29
1.4. Detalhes da obtenção química da vanilina a partir da lenhina.....	30
1.4.1. Patentes relacionadas com a obtenção da vanilina. ....	30
a. Pré-tratamentos. ....	30
b. Hidrólise química.....	30
c. Oxidação química.....	31
1.4.2. Artigos científicos relacionados com a obtenção da vanilina. ....	52
1.5. Extracção da vanilina do meio de reacção.....	65
1.6. Purificação da vanilina. ....	68
1.7. Conclusões.....	70
1.8. Referências.....	72
<b>Capítulo 2 - Instalação e reagentes usados para a oxidação química da lenhina.....</b>	<b>77</b>
2.1. Introdução.....	77
2.2. Componentes da instalação.....	77
2.2.1. Reactor.....	77
2.2.2. Banho termostatizado. ....	77
2.2.3. Computador e placas de aquisição de dados. ....	79
2.2.4. Acessórios.....	82
a. Termopar. ....	82
b. Transdutor de pressão. ....	82
c. Medidor e controlador mássico para gases. ....	83
d. Linha de amostragem e válvula solenóide. ....	84
e. Colector de fracções.....	85
f. Garrafa para gases e tubulações.....	85
2.2.5. Operação do sistema. ....	85
2.3. Materiais usados. ....	89
2.3.1. Gases. ....	89
2.3.2. Padrões e reagentes. ....	89
2.4. Considerações gerais sobre a instalação. ....	90
2.5. Detalhes das matérias-primas.....	91
2.5.1. Oxigénio molecular.....	91
2.5.2. Lenhina.....	100
2.6. Considerações gerais sobre as matérias-primas.....	123
2.7. Referências bibliográficas. ....	125

<b>Capítulo 3 - Estudo do processo e da cinética de oxidação química da lenhina.</b> .....	127
3.1. Introdução.....	127
3.2. Estudo do processo.....	128
3.2.1. Influência do período de aquecimento e do processo de hidrólise....	128
3.2.2. Comportamento dos parâmetros de oxidação durante uma reacção. ....	131
3.2.3. Influências dos parâmetros de oxidação. ....	131
a. Influência da temperatura do reactor.....	136
b. Influência da pressão total.....	136
c. Influência da pressão parcial de oxigénio.....	136
d. Influência da concentração de lenhina.....	136
e. Influência da concentração de hidróxido de sódio. ....	140
f. Influência do tempo de reacção.....	140
3.2.4. Conclusões e considerações gerais do processo.....	140
3.3. Estudo cinético.....	143
3.3.1. Mecanismo das reacções.....	143
3.3.2. Estudo da cinética da reacção. ....	144
3.3.3. Oxidação da vanilina. ....	147
a. Meio fortemente alcalino.....	147
b. Meio menos alcalino. ....	151
c. Optimização para obter a constante de velocidade para decomposição de vanilina em meio fortemente alcalino.....	154
d. Optimização para obter a constante de velocidade para decomposição de vanilina em meio menos alcalino.....	155
3.3.4. Oxidação da lenhina de <i>Pinus spp.</i> a vanilina.....	156
a. Reações químicas consideradas para a lei cinética. ....	156
a.1. Modelo simples (modsim).....	156
a.2. Influência do pH sobre a oxidação da vanilina.....	159
a.3. Modelo complexo. ....	160
b. Comparações do modelo com os pontos experimentais. ....	164
c. Oxidações especiais da lenhina de <i>Pinus spp.</i> .....	172
c.1. Oxidação da lenhina com nitrobenzeno. ....	172
c.2. Oxidação da lenhina na presença de óxido de cobre II.....	178
d. Oxidação da lenhina de <i>Pinus pinaster</i> a vanilina.....	178
d.1. Oxidação da lenhina precipitada. ....	178
d.2. Oxidação da lixívia negra kraft. ....	182

3.3.4. Conclusões e considerações gerais da cinética.....	182
3.4. Referências.....	184
<b>Capítulo 4 - Estudo do processo e da cinética de oxidação biológica da lenhina. ....</b>	<b>186</b>
4.1. Introdução.....	186
4.2. Estudo da enzima.....	188
4.2.1. Actividade específica da enzima.....	188
4.2.2. Oxidação enzimática da lenhina.....	189
a. Lenhina bruta precipitada de <i>Pinus pinaster</i> .....	189
b. Lixívia negra.....	191
4.3. Oxidação da lenhina com células vivas de <i>Acinetobacter anitratus</i> .....	194
4.4. Oxidação combinada da lenhina presente na lixívia negra.....	194
4.4.1. Oxidação química com oxigénio molecular.....	194
a. Oxidação química.....	196
b. Oxidação enzimática das amostras anteriores.....	198
4.5. Conclusões.....	201
4.6. Referências.....	203
<b>Capítulo 5 - Aspectos gerais, conclusões do trabalho realizado e perspectivas futuras... ..</b>	<b>205</b>
5.1. O processo como um todo.....	205
5.2. Conclusões do estudo.....	208
5.3. Perspectivas futuras.....	210
5.4. Referências.....	212
<b>Apêndice A - Condições e resultados das experiências de oxidação química da lenhina e da vanilina.</b>	
<b>Apêndice B - Métodos de análise da vanilina.</b>	
<b>Apêndice C - Métodos utilizados para a caracterização da lenhina e da lixívia negra (licor negro).</b>	
<b>Apêndice D - Programas utilizados.</b>	
<b>Apêndice E - Estudo da separação da vanilina do meio de reacção através de cromatografia.</b>	

## Introdução.

O presente trabalho tem como objectivo o estudo da produção de vanilina a partir de lenhina por oxidação química (não catalítica e catalítica) e biológica.

A lenhina é um sub-produto da indústria de pasta de celulose que se encontra solubilizada na lixívia negra (ou licor negro). No processo kraft essa lixívia é queimada contribuindo para um bom balanço energético do processo. Todavia, um aumento de produção pode estar limitado pela capacidade das caldeiras e por isso é interessante analisar a viabilidade de produzir substâncias com alto valor acrescentado a partir da lixívia negra, tais como a vanilina (4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído), que é usada como agente flavorizante e precursor para a indústria farmacêutica.

O trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos. No capítulo 1 é apresentada uma revisão bibliográfica detalhada de patentes e artigos científicos relativos à produção de vanilina. As principais vias de obtenção de vanilina são: extracção das vagens de baunilha, síntese a partir da coniferina, do eugenol, do guaiacol ou do safrole e, através da degradação oxidativa da lenhina. Os oxidantes utilizados para a oxidação da lenhina em meio alcalino são o nitrobenzeno, o óxido de cobre II e o oxigénio molecular. Os dois primeiros são utilizados para estudos laboratoriais, principalmente análise química, enquanto que o oxigénio (puro ou do ar) é preferido para produção industrial da vanilina.

No capítulo 2 é descrita a instalação laboratorial usada para estudo da oxidação química e catalítica da lenhina a vanilina. Os componentes desse sistema são apresentados em detalhe, inclusive um exemplo de uma operação típica. Os materiais e reagentes utilizados no estudo, bem como características do seu comportamento no meio de reacção e as características que puderam ser analisadas são também mostradas.

No capítulo 3 é estudada a cinética de oxidação da lenhina a vanilina. Várias fontes de lenhina kraft são consideradas, nomeadamente, de *Pinus spp.* (Westvaco), de *Pinus pinaster* (Portucel) e presente na lixívia negra da Portucel. A influência de vários parâmetros (temperatura, pressão parcial de oxigénio, pressão total, concentração de lenhina e concentração de hidróxido de sódio) foi analisada. É apresentado um modelo cinético que procura explicar qualitativamente as observações experimentais.

No capítulo 4 são apresentados resultados de oxidação biológica da lenhina de *Pinus pinaster* precipitada (Portucel) e presente na lixívia negra. A lenhinase purificada de *Acinetobacter anitratus* ou as células intactas foram utilizadas como catalisadores. A enzima foi caracterizada com álcool benzílico (composto modelo) na presença de água oxigenada. A acção

da enzima sobre a lenhina precipitada ou sobre a lixívia (com pH ajustado a 6,2), bem como sobre a lenhina previamente oxidada quimicamente com oxigénio foi estudada.

No capítulo 5 são apresentados as conclusões gerais do trabalho e perspectivas de trabalho futuro.

No final deste trabalho é apresentado uma série de apêndices que complementam as informações descritas nos capítulos anteriores. No apêndice A são mostradas tabelas com as principais condições das experiências de oxidação química. Nos apêndices B e C são mostradas as técnicas usadas para dosagem de vanilina e caracterização da lenhina, respectivamente. No apêndice D são mostrados os programas de computação mencionados. No apêndice E é mostrado os ensaios realizados para a adsorção da vanilina em resina permutadora de cátions.

## Capítulo 1 - Revisão bibliográfica sobre o processo de produção de vanilina a partir de lenhina.

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica relativa ao processo de produção de vanilina a partir de lenhina. Assuntos gerais como visão da biotecnologia de materiais lenhocelulósicos, biossíntese, função e transformações da lenhina, inclusive na célula, e seu relacionamento com os outros componentes vegetais (celulose e hemicelulose) são abordados. As características físico-químicas da vanilina, algumas aplicações, métodos de produção e purificação são descritos encerrando essa revisão bibliográfica. Esses aspectos irão fornecer informações básicas essenciais para se entender o processo estudado.

### 1.1. Matérias-primas renováveis no contexto mundial.

A biotecnologia, embora definida de diversas formas, é considerada como a parte da ciência que estuda a obtenção de energia e produtos úteis ao homem utilizando matéria-prima de origem biológica, ou seja, matérias-primas renováveis ou biomassa. No presente trabalho, a lenhina foi oxidada com oxigênio molecular para a obtenção de vanilina. Este processo pode ser realizado utilizando qualquer fonte de lenhina, por exemplo, licor negro de processo de produção de pasta de celulose ou, até mesmo, serrim.

Quase todos os produtos químicos e polímeros orgânicos sintéticos derivados destes são obtidos do petróleo e do gás natural. A abundância destas matérias-primas no mercado mundial e conseqüente preço baixo, principalmente até 1973, estimulou o desenvolvimento de processos tecnológicos baseados nestas matérias-primas [1]. No entanto, a consciência da exaustão do petróleo nas próximas décadas [2] tem gradualmente aumentado seu preço, apesar de, momentaneamente, terem ocorrido algumas reduções devido a circunstâncias particulares do mercado internacional. O primeiro indicativo de exaustão foi considerado o rápido aumento de preço ocorrido em 1979, estabelecido pelos países componentes da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) [1].

Durante alguns anos, o petróleo ainda será a principal fonte de matéria-prima para a obtenção de produtos químicos orgânicos, mas em poucas décadas, o carvão e os hidrocarbonetos extraídos de xisto e de arenito assumirão maior importância. No momento, essas matérias-primas são mais caras que o petróleo, e também são finitas. Conseqüentemente, a obtenção de produtos químicos a partir de biomassa tornar-se-á cada vez mais importante [1].

O carvão pode também ser utilizado como matéria-prima para a produção de produtos químicos como ocorreu na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial, ou mesmo, actualmente, na África do Sul, devido a questões políticas. Por outro lado, o uso de biomassa tornar-se-á imprescindível com o aumento do custo das fontes não renováveis de matérias-primas, e conseqüente aumento de preço dos produtos químicos [1].

### 1.1.1. Biomassa.

Uma avaliação de produtividade de biomassa vegetal total foi estimada para 155 bilhões de toneladas por ano, sendo 65% (100 bilhões ton.ano<sup>-1</sup>) na região continental. A produtividade das florestas temperadas está compreendida na gama de 600 a 2500 g.m<sup>-2</sup>.ano<sup>-1</sup> (sendo 1000 g.m<sup>-2</sup>.ano<sup>-1</sup> o valor médio), enquanto que para terras cultivadas foi estimado em 100 a 4000 g.m<sup>-2</sup>.ano<sup>-1</sup> (sendo 650 g.m<sup>-2</sup>.ano<sup>-1</sup> o valor médio). Deste modo, pode ser concluído que o componente de biomassa vegetal com maior contribuição potencial é a madeira. Essa conclusão é reforçada pelo facto de dois terços de toda a matéria orgânica ser madeira, de onde pode ser obtido energia e diversos produtos químicos, mesmo com a tecnologia não tão intensamente estudada quando comparada com a petroquímica [1]. Recentemente, trabalhos com o intuito de utilizar biomassa vegetal como fonte de produtos químicos e de combustíveis são amplamente encontrados [3].

Embora a eficiência de transformação da energia solar em madeira seja baixa (de 0,5 a 1%), é suficiente para suprir perpetuamente 14 bilhões de ton de madeira por ano. Ao contrário de outros produtos fotossintetizados, a madeira pode ser colectada e armazenada sob certas condições por um enorme intervalo de tempo. Ela é abundante e está dispersa por quase toda a superfície do globo. Pode ser inesgotável, necessitando apenas compensações de nutriente do solo (possivelmente mais facilmente que para agricultura), e contém baixos teores de cinzas, azoto e enxofre (praticamente isento) [4].

Diversos produtos de grande importância podem ser obtidos baseados em três processos iniciais: pirólise, hidrogenação e hidrólise. Como produtos da pirólise temos: gases (monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogénio e hidrocarbonetos), líquidos (metanol, ácido acético, acetona, derivados fenólicos) e o carvão. Da hidrogenação: gases (hidrocarbonetos) e derivados fenólicos e do ciclohexano. A hidrólise produz três classes de produtos que ainda podem ser intensamente transformados: hexoses, pentoses e lenhina. As duas primeiras podem sofrer fermentação (álcoois, polióis, cetonas, ácidos, biomassa de levedura), desidrogenação-hidrólise (hidroximetilfurfural, furfural e ácido levúlico), hidrogenação (polióis) e cristalização (glucose e xilose). A lenhina pode ser hidrogenada (derivados fenólicos e hidrocarbonetos), hidrolisada (derivados fenólicos e catecóis) e oxidada (vanilina) [4]. Obviamente esses são apenas uma amostra dos principais compostos, sendo praticamente infindável os produtos e processos que poderiam sucedê-los.

Mesmo assim, os produtos químicos derivados da madeira são obtidos, principalmente, como sub-produtos da indústria de pasta de celulose e papel. Os fragmentos das paredes celulares, contidos na solução do processo de obtenção da pasta, podem ser frequentemente isolados da fracção aquosa e ser utilizados. Os açúcares presentes no licor do processo sulfito podem ser fermentados a etanol [1], embora uma parte significativa das pentoses iniciais estejam degradadas. Métodos alternativos, para evitar este efeito, são

propostos, como por exemplo, sua extração preliminar [3]. A terebentina pode ser isolada dos produtos voláteis do licor do processo kraft, inclusive pode ser obtido sulfureto de dimetila, dimetil sulfóxido e dimetil sulfona, úteis como solventes e reagentes químicos. Também os ácidos resínicos e ácidos gordos são possíveis sub-produtos. Além destes, a vanilina é tida como um sub-produto de elevado valor comercial, sendo obtida comercialmente através da oxidação da lenhina do processo sulfito [1], como veremos em maior detalhe no decorrer desta exposição.

### 1.1.2. Principais constituintes da biomassa vegetal.

A célula vegetal é composta principalmente por três polímeros: celulose, hemicelulose e lenhina. Os dois primeiros são polissacarídeos, chamados no conjunto como holocelulose, enquanto que a lenhina é um polímero aromático.

A celulose apresenta a mesma estrutura química, independentemente do vegetal. É um polímero branco de  $\beta$ -D-glucose formado por ligações glicosídicas 1,4'. É o mais abundante composto orgânico do planeta, sendo aproximadamente 50% de toda a biomassa vegetal. O tipo de ligação química entre os monómeros provoca um arranjo estereo-espacial, com interações através de pontes de hidrogênio, que produz uma estrutura cristalina e compacta. Desta forma, embora tenha três grupos hidroxílicos por monómeros, é completamente insolúvel em água, o que limita o acesso de enzimas e de reagentes químicos. No entanto, as fibras de celulose podem ser expandidas e dispersadas, ou mesmo solubilizadas, através de ácidos fortes ou álcalis, soluções de sais concentrados e vários agentes complexantes. Após esses processos, sua estrutura cristalina pode ser regenerada, mas não com a disposição original [5, 6].

Um grupo de polissacarídeos, facilmente solubilizados por soluções alcalinas, está intimamente ligado à celulose e é denominado colectivamente de hemicelulose, constituindo 25-30% da biomassa vegetal. São também insolúveis em água, mas são mais hidrolisáveis por ácidos minerais. Nas madeiras macias ("softwoods", p. ex. *Pinus spp.*) são formadas, em ordem decrescente de abundância, por manose, galactose, xilose, glucose e arabinose. Nas madeiras duras ("hardwoods", p. ex. *Eucaliptus spp.*) são formadas por xilose, galactose, manose, e em menor frequência, pela rhaminose e arabinose. As hexoses são mais frequentes nas madeiras macias, enquanto que as pentoses o são nas madeiras duras, ver Tabela 1.1. Além disso, o açúcar ácido 4-O-metilglucurônico é encontrado nos dois tipos de vegetais [5, 6].

A presença da lenhina é considerada essencial para o vegetal ser classificado como madeira (do latim *lignum*, madeira [7]). A lenhina serve como material de preenchimento e cimento entre as fibras de holocelulose, e como barreira à degradação enzimática da parede celular. Assim como a celulose, geralmente aumenta com a idade do vegetal [8]. Apesar de sua importância quantitativa, entre 17-33% do peso seco, apenas recentemente foram esclarecidos alguns aspectos de sua estrutura molecular, e ainda é considerada uma matéria-prima de pouca utilização. A lenhina é um polímero tridimensional formado por vários tipos de ligações carbono-

carbono ou éter entre algumas unidades fenil-propano, como será visto em detalhes a seguir. O número de ligações entre os intermonómeros também pode variar com o tipo de vegetal, como é o caso do menor peso molecular aparente e o menor grau de ligações interligadas encontradas entre as madeiras duras. Tal facto está de acordo com a maior facilidade de solubilização da lenhina destas espécies [5].

O complexo polimérico lenhina-carbohidratos (ou glico-lenhina), que consiste em pequenos fragmentos de lenhina atados à hemicelulose, tem sido extraído e estudado. Os carbohidratos estão conectados à lenhina através de ligações tipo éter. Foram comprovadas ligações intermoleculares através dos ácidos urônicos [8] e de outros carbohidratos neutros, como a D-glucose. Koshijima *et al.* [8] encontraram para *Pinus densiflora*, principalmente ligações na posição C-6 para as hexoses e C-3 ou C-2 (menos frequente) para as pentoses. Estes polímeros complexos apresentam peso molecular médio entre 6000 e 8000 dalton [9]. Pelo lado da lenhina, as ligações ocorrem no carbono  $\alpha$  das unidades fenilpropano ou na posição *p*-hidroxi. Há um considerável debate sobre os tipos de ligações e estrutura formada entre lenhina e celulose [4], mas por outro lado sabe-se que a combinação é tal que torna quase impossível de ser degradado pela acção enzimática [8].

As células vegetais internas (por exemplo do tronco) e externas (casca) apresentam uma grande diferença no que se refere aos constituintes essenciais. Embora a casca seja geralmente considerada um rejeito, ou apenas um combustível sólido, alguns trabalhos para sua utilização tem aparecido recentemente, inclusive para o *Pinus pinaster* [10, 11, 12].

### 1.1.3. Aspectos fisiológicos da célula vegetal.

A célula vegetal da madeira apresenta como característica peculiar uma estrutura esquelética, denominada parede celular, formada essencialmente por polissacarídeos (holocelulose) e lenhina. A parede celular corresponde a até 95% de toda a massa vegetal. Tem como função individualizar a célula, definir sua morfologia, torná-la rígida e controlar a passagem de nutrientes e de água [5]; além de servir como uma barreira imunológica [1]. Os outros componentes, denominados não-estruturais, podem chegar a até 15% e são compostos por: ácidos orgânicos (palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolênico), açúcares solúveis, amido, proteína, cutina, sílica, tanino, polifenóis, resinas (ácido abiético), cânfora, óleos voláteis (componentes da terebentina, p.ex.,  $\alpha$ -pineno), gomas, látex e cortiça [[3, 5, 6].

A parede celular pode ser sub-dividida em lamela média (M), parede primária adjacente (P) e parede secundária (S), esta última sendo composta por três camadas: externa (S1), média (S2) e interna (S3). A parede primária é a primeira estrutura formada durante o crescimento, enquanto que a parede secundária é formada depois do crescimento ter cessado. A concentração de lenhina na lamela média é cerca de 70% nas madeiras macias e 90% nas madeiras duras. A celulose está principalmente concentrada na parede secundária, onde a lenhina

também é muito comum, principalmente na camada S3 [3]. As microfibrilas de celulose cristalina, com molécula linear orientada (lateralmente ligadas por pontes de hidrogénio), ou amorfa, associada com a hemicelulose e a lenhina que a circundam, formam uma matriz rígida que reforça sua integridade e, em parte, é responsável pela sua resistência a ataques químicos [3].

#### 1.1.4. Composição das células vegetais.

A composição da biomassa vegetal varia amplamente de espécie para espécie [5, 6, 3], como pode ser verificado na Tabela 1.1. Dependendo de cada vegetal podemos encontrar esses componentes em maior ou menor quantidade [5]. O teor de lenhina e sua consequente importância é facilmente identificado nas madeiras. Como já mencionado, sua presença é essencial para que uma espécie vegetal seja denominada madeira, mas o contrário não é verdadeiro. As gramíneas, por exemplo, embora apresentem um significativo teor de lenhina, não são classificadas como madeira.

**Tabela 1.1.** Composição de vários tipos de biomassa (% peso seco).

fonte	celulose	hemicelulose	lenhina	outros	referência
<b>Cereais, rejeitos e diversos</b>					
- cereais em grãos	-	-	-	65-70 <sup>a</sup>	[5]
- algodão e linho	80-95	5-20	-	-	[5]
- gramíneas (palmeiras, bambu, e cana de açúcar)	25-40	25-50	10-30	-	[5]
- bambu	48	31 <sup>b</sup>	23	-	[13]
- espiga de milho	41	36	6	17 <sup>c</sup>	[5]
- caule de milho	29	28	3,1	-	[5]
- palha de trigo	40	29	14	-	[5]
	50	29 <sup>d</sup>	21	-	[13]
- papel jornal	40-55	25-40	18-30	-	[5]
- pasta química	60-80	20-30	2-10	-	[5]
- esterco animal	18	-	-	-	[5]
- algas (verdes)	20-40	20-50	-	30-50 <sup>e</sup>	[5]
<b>Madeiras</b>					
- amazonense	48	22	26	6,4 <sup>f</sup>	[5]
- teka	34	17	30	15 <sup>f</sup>	[5]
- madeiras duras / zona temperada	45±2	30±5	20±4	5±3	[5]
	48	38 <sup>g</sup>	24	-	[13]
- madeiras macias	42±2	27±2	28±3	3±2	[5]
	43	28 <sup>h</sup>	29	-	[13]

<sup>a</sup> amido.

<sup>b</sup> xilano (28%).

<sup>c</sup> produtos pécnicos (3%) e extractivos (14%).

<sup>d</sup> xilano (27%).

<sup>e</sup> compostos pécnicos.

<sup>f</sup> extractivos.

<sup>g</sup> xilano (22%) e glucomanano (3%).

<sup>h</sup> glucomanano (17%) e xilano (8%).

A composição da biomassa vegetal também é função de outros factores, como região de plantio, estação do ano em que foi feita a colheita, etc. Mesmo dentro do mesmo vegetal ocorre uma distribuição diferente dos componentes do vegetal, ver Tabela 1.2 [14].

**Tabela 1.2.** Distribuição dos principais componentes do pinheiro<sup>a</sup>.

partes da árvore	$\alpha$ -celulose	hemicelulose	lenhina
agulhas	42,6	22,3	37,7
casca	23,7	24,9	50,0
ramos	36,9	33,7	35,0
copa	41,4	31,2	32,5
raiz	44,6	25,6	31,3
caule	51,1	26,8	27,8

<sup>a</sup> esses valores são médias de três árvores *Pinus spp.* e são expressos como percentagem em peso seco de madeiras livres de extractivos [14].

### 1.1.5. Considerações económicas e ambientais.

A utilização de biomassa como matéria-prima apresenta como ponto crítico o baixo rendimento, para os produtos desejados, quando calculados em relação à massa inicial [2]. Duas características intrínsecas são responsáveis por este aspecto: a) sua abundância de água e b) sua heterogeneidade. Se o processo de transformação da biomassa for em meio aquoso, a primeira característica passa a ser vantajosa, mas, inevitavelmente, é uma carga adicional a ser transportada desde a fonte produtora. Uma enorme quantidade de ramos e troncos pequenos de árvores são disponíveis a custos da ordem de US\$ 20 por ton para um raio de até 80 quilómetros, no entanto, não são utilizados nem pela indústria madeireira, nem pela indústria de celulose e papel, devido às características não desejadas a estes processos. Outra fonte enorme de biomassa são os resíduos agrícolas, com valores geralmente abaixo de US\$ 22 por ton e, frequentemente, abaixo de US\$ 11 por ton. Todos os valores apresentados são referentes a preços estimados nos Estados Unidos da América [2]. O resíduo urbano apresenta-se como uma potencial fonte de matéria-prima, tendo sua viabilidade ligada à facilidade ou não de separação dos diversos componentes.

Os combustíveis sólidos requerem equipamentos de combustão mais complexos e caros. Estes factos tornam a utilização da biomassa pouco prática, ou mesmo inviável para produção de energia [2]. No caso dos processos de transformação, o capital necessário para o processo baseado em biomassa é cerca de três vezes superior ao petroquímico, sendo esta relação para a processo de hidrólise ácida, que por sua vez não necessita de pré-tratamento, produção e recuperação de enzima (estimado em 38% do capital total). Neste caso, o processo biotecnológico apresenta um custo semelhante ao necessário para a transformação do carvão. Por outro lado, a utilização da biomassa apresenta uma grande vantagem. Uma unidade industrial

usando biomassa exige a décima parte do montante necessário para instalação de uma unidade baseada no petróleo ou carvão (na ordem de bilhões de dólares) [2].

A utilização em grande escala de biomassa ainda deverá ser realizada de forma a não causar alterações drásticas ao meio ambiente. Com o aumento da extração de madeira, por exemplo, dever-se-á minimizar os impactos causados no solo e para a vida selvagem. Portanto, os processos biotecnológicos devem ser previstos para utilização completa de sua matéria-prima [2].

No caso específico da madeira, pela indústria de produção de pasta de celulose e papel, a utilização da biomassa é frequentemente plena. A lenhina e a hemicelulose são essenciais para um balanço energético favorável ao processo. No entanto, nos casos de aumento de produção de pasta, o uso da fracção glico-lenhina solubilizada pode ser estrangulada pela capacidade de queima das caldeiras, o que nem sempre pode ser feito por simples aquisição de novas unidades. Uma alternativa bastante feliz, seria a aplicação de hemicelulose e de lenhina para a produção de produtos de elevado valor acrescentado, como é o caso da vanilina, o objectivo de nosso estudo [2].

Desde já podemos concluir que a madeira bruta não é uma boa fonte de lenhina para o processo de produção de vanilina. Sua estrutura compacta dificulta o acesso dos reagentes. Alternativamente, poderia ser utilizada a moagem para transformá-la em serrim. Essa etapa adicional aumenta o custo do processo e só é interessante no caso de usar a celulose como fonte de glucose, e não como fibras (papel). Portanto, não é por acaso o facto de a lenhina presente no licor dos processos de produção de pasta ser utilizada como fonte de matéria-prima para a produção de vanilina [2].

#### **1.1.6. Processos de produção de pasta de celulose e de papel.**

Cerca de  $1,5 \cdot 10^{10}$  toneladas de dióxido de carbono são incorporadas como madeira [15]. A celulose, por apresentar-se como matéria-prima de diversos produtos, é purificada em larga escala, enquanto a lenhina é um sub-produto até inconveniente em certos casos [16],[17]. A tecnologia do processo de produção de pasta, de papel e de produtos relacionados envolve valores na ordem dos 100 bilhões de dólares americanos por ano. Essas indústrias, com uma produção de cerca de 175-200 milhões de toneladas por ano, estão predominantemente localizadas no Canadá, Suécia, Finlândia, Japão, Brasil, Portugal e antiga União Soviética [17].

A composição da madeira comercial, em relação a peso seco, é de 42-45% de celulose, 27-30% de hemicelulose e 20-28% de lenhina. Estes valores são referentes a plantas com cerca de 3 anos de idade e variam com a idade. Ainda em menor teor encontram-se as resinas e os óleos, que variam de 1 a 5% [17]. Para a indústria de pasta de celulose e papel, as madeiras são divididas em duas classes: as madeiras macias ou resinosas ("softwoods"), que são

na realidade as coníferas, e as madeiras duras ou folhosas ("hardwoods"), que são as madeiras de folha larga. Essa classificação apresenta exceções como é o caso da "basswood" e do cedro que são relativamente macias. Em geral, as madeiras duras apresentam mais celulose e menos lenhina que as macias e, conseqüentemente, maior rendimento de pasta [6].

A celulose, isenta de lenhina, pode ser obtida por diversos processos, que são divididos em duas grandes classes: o químico e o termomecânico. O processo termomecânico utiliza apenas algum tratamento químico para as fracções muito pesadas da pasta, e este processo consiste, essencialmente, em abrir mecanicamente, a quente, as fibras da madeira. Deste modo, as fibras de celulose permanecem inalteradas, enquanto os demais componentes da madeira podem ser retirados pelo vapor d'água [6, 17].

Os processos químicos são mais comuns. Trata-se da solubilização, com alteração química ou não, de toda a matéria orgânica, excepto da celulose. Os tratamentos químicos podem ser sub-divididos nos seguintes processos: a) bissulfito ácido, b) bissulfito, c) bissulfito tipo Stora (duas etapas), d) sulfito tipo Silvola (três etapas), e) sulfito neutro semi-químico (NSSC - "neutral sulfite semichemical"), f) sulfito alcalino, g) alcalino (soda) e h) kraft (ou sulfato). A Tabela 1.3 mostra as características principais de cada processo. Algumas modificações e novas alternativas têm sido propostas, como por exemplo a adição de antraquinona aos processos kraft e soda, uso de óxido férrico ao processo soda, substituição do hidróxido de sódio pelo metaborato ( $\text{NaBO}_2$ ) no processo kraft, utilização de solventes orgânicos, como por exemplo, metanol, etanol ou butanol com água (processos "organosolv"), inclusão de oxigénio no reactor de cozimento, etc [17].

A produção da pasta de celulose de material fibroso lenhocelulósico pelo processo químico é especialmente dirigido à produção de um produto final de característica fibrosa, além de outras características que dependerão da finalidade específica do produto. Dos diversos processos disponíveis, o processo kraft tornou-se o mais utilizado, pois permite utilizar uma vasta gama de matéria prima (versátil), recuperar a maior parte da energia e reagentes químicos necessários ao processo (económico e pouco poluente) e, regularmente, apresenta um produto com fibras longas (qualidade geralmente necessária) [16, 17].

As propriedades anatómicas (comprimento da fibra), físicas (resistência à tracção) e químicas (composição: celulose, hemicelulose e lenhina) das madeiras mais produtivas têm contribuído para a utilização de apenas algumas espécies, sendo que estas são plenamente compatíveis com o processo kraft [17].

A velocidade de dissolução da glico-lenhina para o processo kraft é muito mais rápida do que para o processo sulfito ("acid bisulfite process"). Apesar disso, a pasta kraft contém mais lenhina residual que a pasta sulfito e é mais difícil de ser branqueada. Possivelmente, as fracções de baixos pesos moleculares de lenhina (hemi-lenhina), ou fracções formadas durante o cozimento, ficam depositadas sobre as fibras de carboidratos. No caso do

processo sulfito, a sulfonação da hemi-lenhina impossibilita a reacção posterior, com a formação dos depósitos. A solubilidade da glico-lenhina é o factor limitante do processo mecânico, o que resulta numa pasta amarelada [18].

**Tabela 1.3.** Características principais dos processos químicos de obtenção de pasta de celulose<sup>a</sup>.

método	faixa de pH	bases alternativas	agente activo	temperatura máx, °C	tempo na T <sub>máx</sub> , min	rendimento, %
bissulfito pH ácido	1-2	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	125-145	180-420	45-55
bissulfito	3-5	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	150-170	60-180	50-65
sulfito tipo Stora						
1ª etapa	6-8	Na <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	135-145	120-360	50-60
2ª etapa	1-2	Na <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	125-140	120-240	
sulfito tipo Silvola						
1ª etapa	6-8	Na <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	120-140	120-180	34-45
2ª etapa	1-2	Na <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	135-145	180-300	
3ª etapa	6-10	Na <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	160-180	120-180	
NSSC	5-7	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	160-180	15-180	75-90 <sup>b</sup>
sulfito alcalino	9-13	Na <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>	160-180	180-300	45-60
soda	13-14	Na <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	155-175	120-300	50-70 <sup>b</sup>
kraft	13-14	Na <sup>+</sup>	HS <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>	155-175	60-180	45-55

<sup>a</sup> de Sjostrom (1981). "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications." Academic Press, New York [17].

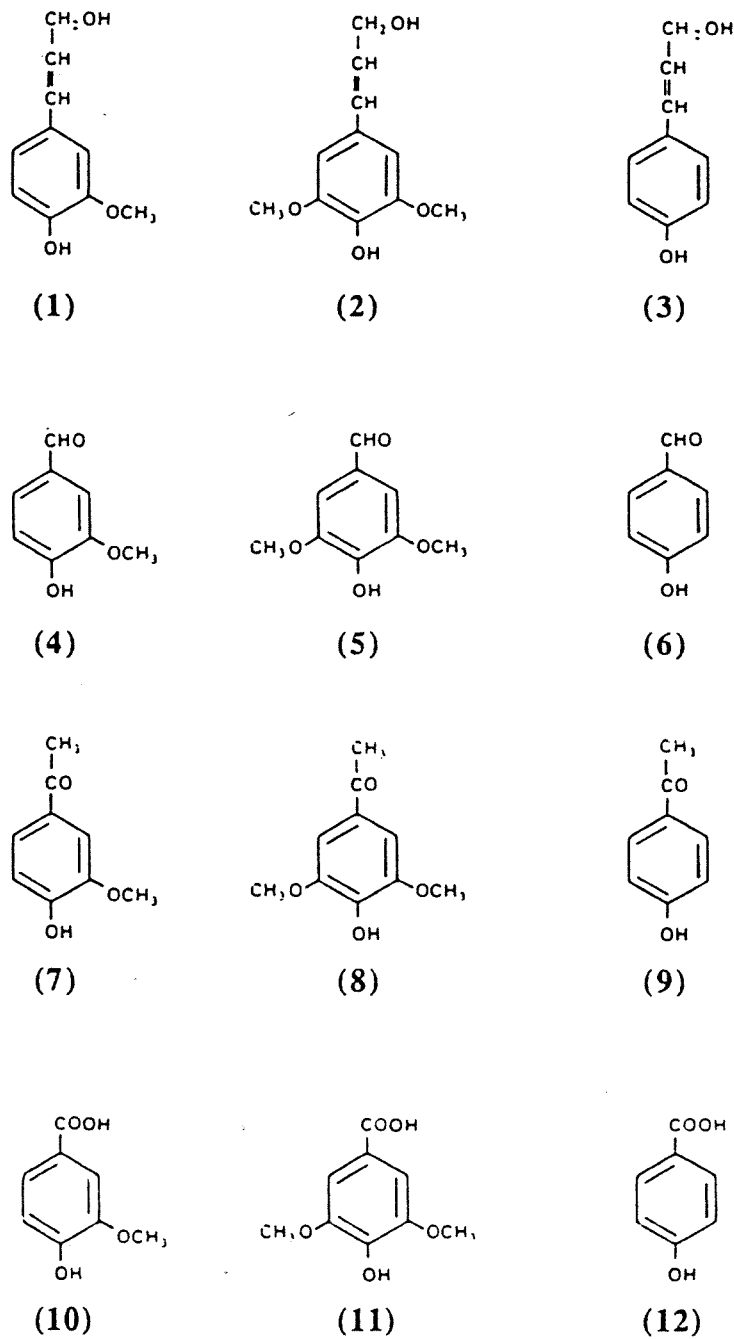
<sup>b</sup> madeira dura.

## 1.2. Matéria-prima: lenhina.

### 1.2.1. Biossíntese.

A lenhina é um polímero amorfo, bastante resistente à hidrólise, sendo a maior fonte de núcleos benzénicos do planeta. As moléculas fundamentais da lenhina são o álcool coniferílico, o álcool sinapílico e o álcool *p*-cumarílico, ver Figura 1.1. Nas gimnospérmicas (p. ex. *Pinus spp.*) ocorre apenas o primeiro monómero, nas angiospérmicas (p.ex. *Eucaliptus spp.*) ocorre também o segundo e nas gramíneas (p. ex. *Sorgus spp.*) encontra-se os três tipos [19].

A formação da lenhina ocorre via radicais livres dos monómeros, através da via das enzimas oxidantes de fenol. A acção enzimática retira um hidrogénio e um electrão do monómero, o que possibilita a formação de quatro formas mesoméricas. Três destas formas



**Figura 1.1.** *Precursores da lenhina: álcool coniferílico (1), álcool sinapílico (2) e álcool p-cumarílico (3). Possíveis produtos da oxidação da lenhina: vanilina (4), siringaldeído (5), p-hidroxibenzaldeído (6), acetovanilona (7), acetosiringona (8), p-hidroxiacetofenona (9), ácido vanílico (10), ácido sirínico (11) e ácido p-hidroxibenzóico (12).*

podem reagir entre si, formando três espécies de metileto de quinonas, ver Figuras 1.2 e 1.3. Estas espécies, por desidratação, formam as três dilenhinóis diferentes, que são as bases da estrutura da lenhina. O tipo arilglicerol- $\beta$ -aril éter ( $\beta$ -O-4) é a espécie predominante, cerca de 48% (madeiras macias) e 60% (madeiras duras) da molécula de lenhina. Outras unidades compreendem entre 5 a 10% de intermonómeros conectores, incluindo os tipos fenil-cumaram- ( $\beta$ -5), bifenil-(5-5'), 1,2-diarilpropano- ( $\beta$ -1), benzilaril éter ( $\alpha$ -O-4) não cíclico, e o defenil éter (4-O-5) [19].

A lenhina presente no licor negro (lixívia) do processo de produção de pasta de celulose pode ser considerada uma fonte de matéria-prima atractiva [4]. Para tal, o valor de seus derivados devem superar seu valor comercial como combustível. Os carboidratos presentes no licor negro kraft fornecem apenas 25% da energia calorífica gerada pela lenhina presente. Este facto é explicado, em parte, devido à menor solubilização de polissacarídeos no processo kraft, além do maior poder calorífico da lenhina, 25,1 KJ.g<sup>-1</sup> (7,1 KJ.g<sup>-1</sup> [20]), enquanto que os polissacarídeos apresentam 17,6 KJ.g<sup>-1</sup> [13]. Outra informação que confirma esse facto é que a lenhina fornece 40% da energia calorífica da madeira de conífera, sendo que constitui apenas 28% de sua massa [20].

A lenhina na lamela média da madeira é um polímero tridimensional composto pelos monómeros fenilpropano interligados de diferentes formas, enquanto que na parede secundária, é um polímero bidimensional não aleatório. Segundo Goring [21], essa última informação é baseada na regularidade em que se encontra a lenhina ligada à hemicelulose na camada S2. A estrutura química dos monómeros da lenhina e os tipos de ligações do polímero diferem nas distintas regiões morfológicas (lamela média vs. parede secundária), tipos de células (vasos vs. fibras) e tipos de madeiras (macias vs. duras). Quando a madeira é deslenhificada, as propriedades das macromoléculas solubilizadas reflectem as propriedades da estrutura da qual elas são derivadas. Por outro lado, é reconhecido que a molécula original da lenhina (proto-lenhina) sofre condensações durante a despolimerização da madeira [21].

A molécula da lenhina é amorfa, segundo difracção de raio X e microscopia electrónica [20], e não apresenta actividade óptica; característica invulgar para um biopolímero [4]. É praticamente insolúvel nos solventes simples, inclusive água, ácidos inorgânicos concentrados e hidrocarbonetos [20]. Por exemplo, somente 50% de lenhina é solubilizada com dioxano sobre madeira (abeto) intensamente moída. Mesmo assim, algumas ligações químicas são quebradas devido a moagem severa. A solubilização das moléculas menores é mais fácil, podendo ser obtidos maiores rendimentos com tratamentos químicos, como por exemplo hidrogenólise e hidrólise. Em geral, com simples solubilização, as fracções obtidas de lenhina com alta pureza apresentam uma substancial proporção de moléculas com relativo baixo peso molecular, sendo que as moléculas com peso molecular superior decrescem em número. A molécula de lenhina, impermeável ao solvente, fica

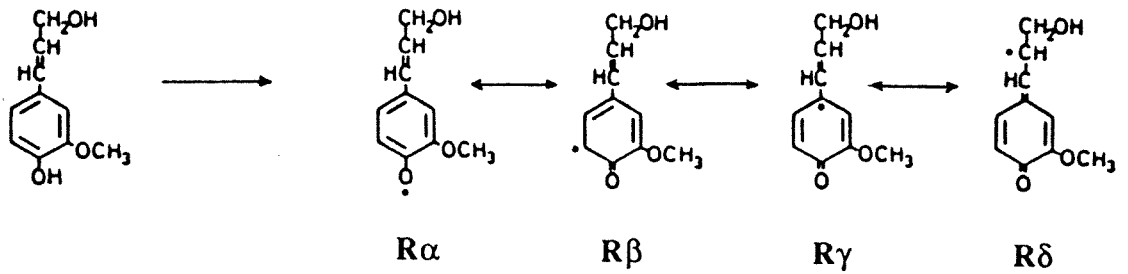


Figura 1.2. Desidrogenação oxidativa do álcool coniferílico catalisado pela peroxidase, na presença de peróxido de hidrogénio. As formas mesoméricas do radical são mostradas.

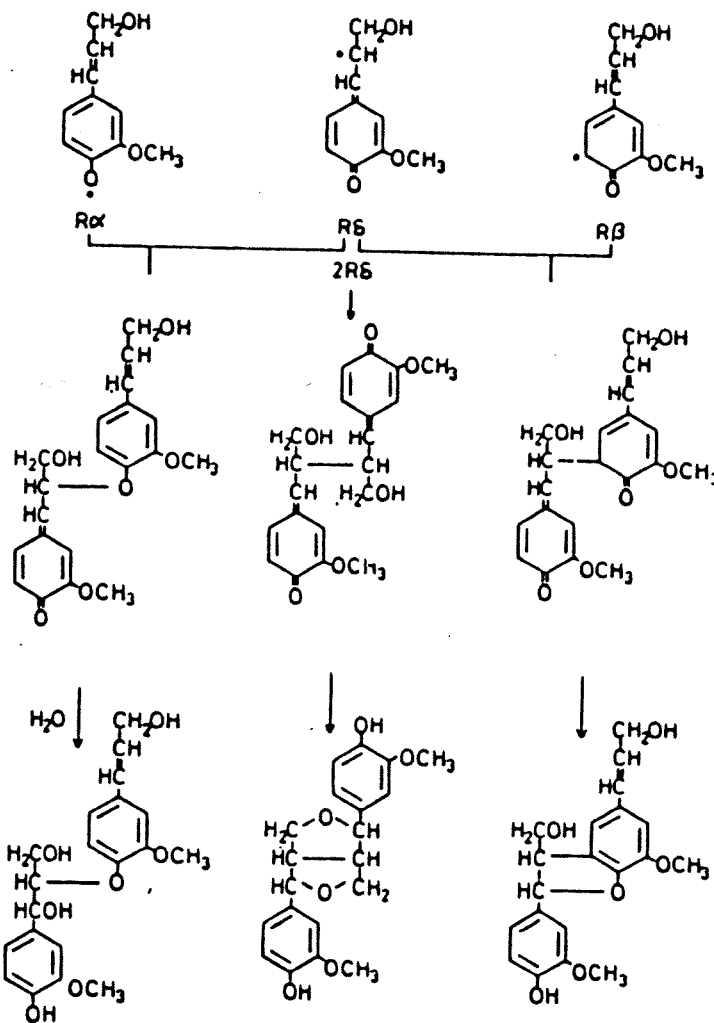


Figura 1.3. Formação do éter guaiacilglicerol-β-coniferílico (esquerda), *dl*-pinoresinol (centro), álcool desidrodiconiferílico (direita).

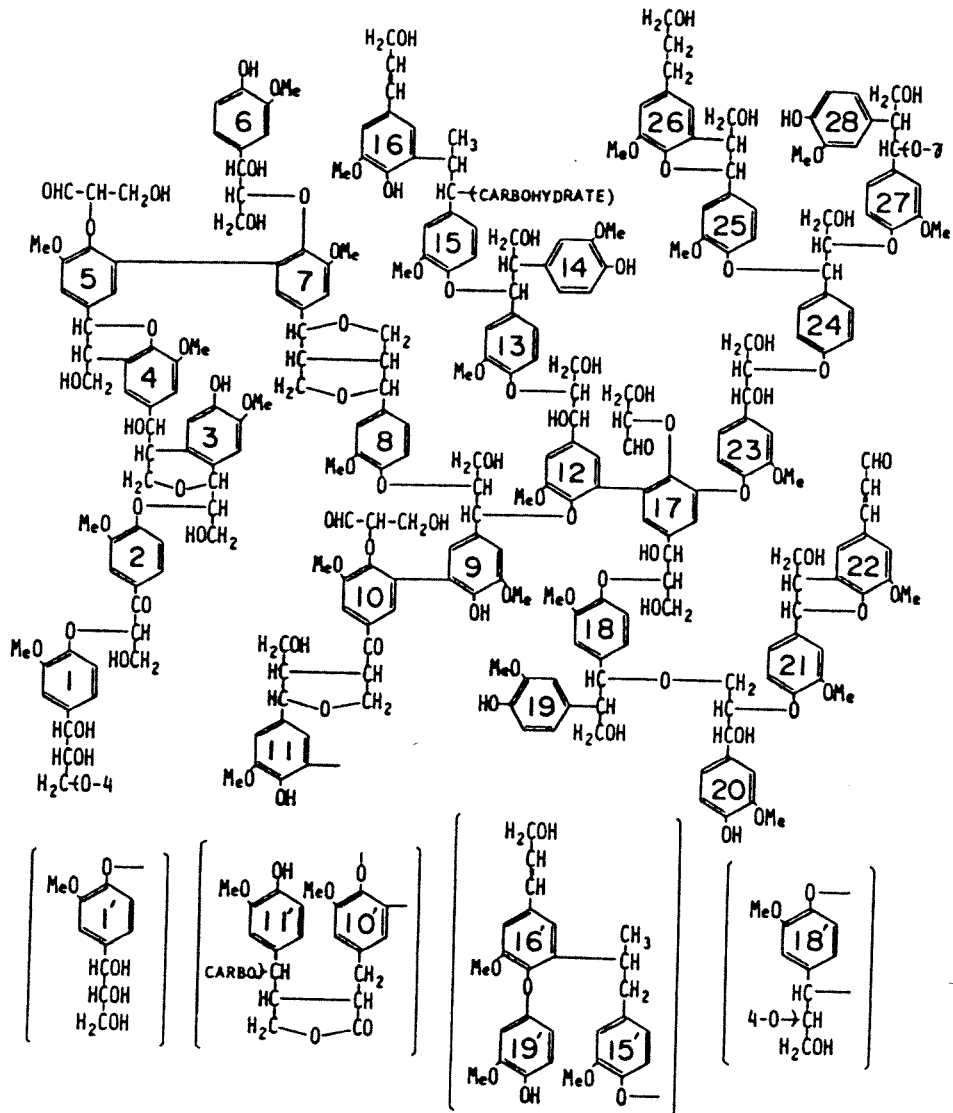
circundada pelo mesmo e apresenta diversos formatos: esférico, ou elíptico ou ainda, bicôncavo, curvo ou não. Outra característica importante, é a possibilidade de se associar a outras moléculas, o que lhe proporciona um aumento irreal do seu peso molecular [21].

### 1.2.2. Composição e estrutura.

A elucidação da estrutura da lenhina é um dos problemas mais difíceis da química de biopolímeros. A lenhina não apresenta ligações químicas e disposição dos monómeros regulares, ao contrário dos demais biopolímeros como a celulose, amido, proteína, etc.

As ligações da lenhina com a holocelulose, ou pelo menos seu íntimo contacto, forma uma estrutura compacta, que torna impossível isolá-la do tecido vegetal sem alterá-la. A acção enzimática sobre a holocelulose e a utilização de solvente inerte não é eficiente. O uso de solventes mais eficientes ou compostos reactivos provoca sua degradação parcial e alteração de alguns grupos funcionais. A chamada lenhina de madeira moída (MWL - "milled wood lignin"), preparada segundo a técnica de Björkman [22], é considerado o procedimento menos agressivo, mas por sua vez só possibilita baixos rendimentos para a extração, até 50% de lenhina Klasson [22].

Apenas acerca de duas a três décadas foi estabelecido um modelo plausível para a estrutura da lenhina. Foi utilizada a biossíntese *in vitro* utilizando precursores como substrato [4]. Vários di- e tri-lenhinóis foram obtidos através da desidrogenação enzimática do álcool coniferílico. Um polímero (denominado DHP ou "dehydrogenative polymerizate"), similar ao MWL de abeto (*Picea abies*) foi obtido por Freudenberg [22]. Como consequência dos resultados obtidos, foi proposto um modelo geral que tem sido alterado progressivamente ao longo dos anos. Os resultados da degradação da lenhina de madeiras macias por hidrogenólise catalítica e hidrólise com dioxano e água, levaram Sakakibara [22] a propor uma estrutura modelo bastante elucidativa. A Figura 1.4 mostra o modelo estrutural contendo 28 unidades para lenhina de madeira macia, mais precisamente de *Picea jezoensis* Carr., *Fraxinus mandshurica* e *Quercus mongolica*. Este número de unidades não é suficiente para cobrir todos os tipos de ligações e de grupos funcionais, sendo apenas um modelo. Algumas unidades alternativas são indicadas entre parênteses. A estrutura da lenhina apresentada não deve ser considerada como a fórmula geral da molécula da lenhina, inclusive a proto-lenhina de diferentes fontes vegetais é diferente. A Tabela 1.4 mostra a composição da estrutura modelo A e modelo B (alternativo) comparados com o de MWL de abeto (*Picea abies*). A média da estrutura A e B é considerada uma representação estatística do modelo da lenhina [22].



**Figura 1.4.** Constituição esquemática da molécula de lenhina de gimnospérmica, como é o caso do *Pinus spp.* A estrutura acima foi proposta por Sakakibara [22], baseando-se nos resultados de degradação da lenhina de madeiras macias (*Picea jezoensis Carr.*, *Fraxinus mandshurica* e *Quercus mongolica*) por hidrogenólise catalítica e hidrólise com dioxano e água.

**Tabela 1.4.** Comparação analítica da estrutura modelo A e B e do MWL de abeto [22].

modelos de lenhinas	C <sub>9</sub> - fórmulas	fórmulas da molécula	peso molecular, dalton
álcool coníferflico	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O(OMe)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	180,203
MWL (Björkman 1957)	C <sub>9</sub> H <sub>8,83</sub> O <sub>2,37</sub> (OMe) <sub>0,96</sub>	-	-
MWL (Freudenberg 1968)	C <sub>9</sub> H <sub>7,95</sub> O <sub>2,40</sub> (OMe) <sub>0,92</sub>	-	-
modelo A	C <sub>9</sub> H <sub>7,93</sub> O <sub>2,39</sub> (OMe) <sub>0,93</sub>	C <sub>278</sub> H <sub>300</sub> O <sub>93</sub>	5124 <sup>a</sup>
modelo B	C <sub>9</sub> H <sub>7,96</sub> O <sub>2,43</sub> (OMe) <sub>0,93</sub>	C <sub>278</sub> H <sub>301</sub> O <sub>94</sub>	5141 <sup>b</sup>
valor médio (A-B)	C <sub>9</sub> H <sub>7,95</sub> O <sub>2,41</sub> (OMe) <sub>0,93</sub>	-	-

<sup>a</sup> valor calculado 5129.

<sup>b</sup> valor calculado 5146.

### 1.2.3. Lenhina do processo kraft.

Inicialmente, o tronco de madeira é descascado, lavado e picado em cavacos de tamanho tal que possibilite a penetração dos reactivos, sem que, no entanto, fragmente demais a estrutura fibrosa da madeira. A lenhina e outros materiais incrustadores da madeira são solubilizados durante a operação de produção de pasta pela acção de álcalis. Hidróxido e sulfureto de sódio, na razão 3:1, são adicionados com um teor total de 12-18% (expresso como Na<sub>2</sub>O). Os agentes activos do processo são o ião hidróxido (OH<sup>-</sup>) e o sulfureto ácido (HS<sup>-</sup>), que são fornecidos pelas reacções:



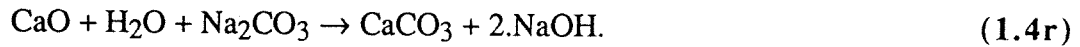
sendo que,



o equilíbrio é francamente deslocado para a direita, durante o processo.

O mecanismo real de deslenhificação kraft é complexo, girando em volta da ionização dos radicais fenólicos da lenhina pelo ataque do ião hidróxido. Nas condições típicas de cozimento, 60 a 150 minutos sob 165 a 175°C, as fibras celulósicas permanecem insolúveis, podendo ser separadas como pasta de celulose, com um rendimento de 45 a 55% do peso seco da madeira. A seguir, a pasta pode ser convenientemente tratada para obtenção do produto final desejado. A fracção solubilizada, denominada lixívia negra ou licor negro, contém principalmente lenhina, que lhe dá a coloração escura. A lixívia negra é concentrada a 40% de humidade e é utilizada como combustível, recuperando os álcalis e uma enorme parcela de energia necessária para o processo. A lixívia, em tais condições, apresenta calor de combustão semelhante ao de troncos de madeira seca, ou seja, 25,5 Kcal.g<sup>-1</sup>. A matéria fundida resultante da queima, após dissolução em água, forma sulfureto e carbonato de sódio, que, misturada com

o óxido de cálcio (cal), reage da seguinte forma:



O hidróxido de sódio, assim formado, e o sulfureto de sódio permanecem na fase líquida e são reutilizados no processo. O sólido, carbonato de cálcio, após ser decantado ou filtrado, é calcinado para regeneração do óxido de cálcio. A perda de sódio e enxofre, durante o processo, é compensada por uma pequena adição de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), antes da queima da lixívia negra. Esta operação dá o outro nome do processo, processo sulfato. O conjunto das operações anteriormente descritas faz com que este processo seja, praticamente, fechado, como já mencionado anteriormente [16],[17].

Anualmente, dos 30 milhões de toneladas de lenhina produzidas, dois terços são lenhina kraft e praticamente o restante é lenhina sulfito. Apenas 6% da lenhina total produzida é efectivamente recuperada e vendida. O lenhina sulfito tem sido comercializada em cerca de 2 milhões de toneladas, praticamente a totalidade dos 6% mencionados, contra apenas 100 mil toneladas de lenhina kraft [23]. Este é um facto decorrente das crescentes pressões de ordem ecológica, pois, infelizmente, para o processo sulfito, a queima do licor gera teores elevados de agentes poluentes, o que não ocorre nas mesmas proporções no processo kraft [16], [17]

#### 1.2.4. Resistência química da lenhina.

A hidrólise simples da lenhina, catalisada por ácido, não produz significativa despolimerização de sua molécula. No caso específico da lenhina do licor negro, ocorre até uma maior agregação das moléculas, formando uma mistura de material carbonáceo com pouco ou nenhum valor comercial. No entanto, a hidrólise alcalina da molécula da lenhina pode quebrá-la com produção de fragmentos úteis de baixo peso molecular. A presença de oxigénio torna a degradação mais eficiente, podendo ser formada a vanilina [4].

O mecanismo de formação de vanilina para essa reacção usando licor do processo sulfito é atribuído à acção sobre o grupo funcional ácido  $\alpha$ -sulfónico. Segundo os autores, este grupo no carbono  $\alpha$  é substituído por um grupo hidroxílico, transformando-o em um álcool primário. Segue-se uma reacção de degradação, inverso da condensação aldólica, com a formação da vanilina e de um aldeído (carbono  $\beta$ ) ligado ao resto da estrutura. Foi mostrado também que a formação de vanilina é várias vezes superior quando um oxidante (ar, oxigénio, e, especialmente, nitrobenzeno) está presente. Rendimento de até 20% foi relatado para uso de nitrobenzeno, no entanto, este oxidante é utilizado apenas para estudo da estrutura da lenhina, uma vez que a separação da vanilina e dos produtos reduzidos do oxidante são extremamente difíceis. Actualmente, o melhor processo para a produção de vanilina é denominado hidrólise alcalina, com cal e carbonato de sódio, e com cuidadoso controlo da pressão parcial de oxigénio. Oxidantes mais enérgicos, como ozono, permanganato de potássio alcalino, oxigénio sob

pressão, e aquecimento, produzem uma mistura de ácidos simples (fórmico, acético, láctico e oxálico) e outros dibásicos. Embora os custos sejam superiores a outros processos, é sabido que o licor sulfito pode ser quase que completamente oxidado a ácidos orgânicos, desde que seja controlada a temperatura, pH e pressão parcial de oxigénio de um reactor pressurizado e aquecido [4].

### 1.3. Produto desejado: vanilina.

#### 1.3.1. Características gerais.

Vanilina é o nome comum do 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído [7], também denominada de 3-metil-protocatecaldeído éter, vanilicaldeído [24], 3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído e aldeído vanílico [25]. Com fórmula  $C_8H_8O_3$ , apresenta peso molecular de 152,14 dalton e 63,15% de carbono, 5,30% de hidrogénio e 31,55% de oxigénio [25]. Algumas propriedades físicas e químicas da vanilina são apresentadas na Tabela 1.5.

**Tabela 1.5.** Propriedades físicas e químicas da vanilina.

propriedade	valor	referência
ponto de fusão, °C	81-83 80-81 (81-83)	[7, 24] [25]
ponto de ebulição, °C em 760 mm Hg	284 285	[7] [24, 25]
ponto de ebulição, °C em 15 mm Hg	170	[24]
ponto de ebulição, °C em 1 mm Hg	127	[7, 25]
densidade, $d_4^{20}$ , g.mℓ <sup>-1</sup>	1,056	[7, 24]
calor de dissolução infinita em água, J.mol <sup>-1</sup>	21,8	[7, 24]
calor de neutralização <sup>a</sup> , J.mol <sup>-1</sup>	38,74	[7, 24]
calor de combustão <sup>b</sup> , J.mol <sup>-1</sup>	3827,1	[7, 24]
DL para ratos, mg.Kg <sup>-1</sup>	4730	[7]
DL para camundongos, mg.Kg <sup>-1</sup>	4333	[7]
DL <sub>50</sub> oral para ratos, mg.Kg <sup>-1</sup>	1580	[25]

<sup>a</sup> quando uma mol de vanilina em 30 ℓ de água é neutralizada com hidróxido de sódio 0,2N.

<sup>b</sup> pressão e volume constantes.

Apresenta formato de agulhas de cor branca ou levemente amarelada. Agradável cheiro e sabor aromático de baunilha. É oxidado lentamente quando em contacto com o ar húmido, sendo também afectado pelo ar. Sua solução é ácida frente a litmus (0,5% em água, com faixa de pH de 4,5-8,3). Ela pode ser cristalizada de soluções aquosas e solventes orgânicos na forma de agulhas prismáticas monoclinicas [7, 24]. A Tabela 1.6 apresenta a solubilidade da vanilina em alguns solventes.

**Tabela 1.6.** Solubilidade da vanilina à temperatura ambiente em alguns solventes<sup>a</sup>.

solvente	concentração, g	referência
100 mL de água	1	[24, 25]
16 mL de água a 80 °C (ou 100 mL)	1 (ou 6,25)	[25]
20 mL de água a 75 °C (ou 100 mL)	1 (ou 5)	[24]
20 mL de glicerol (aproximado) (ou 100 mL)	1 (ou 5)	[25]
22,2 mL de glicerol (ou 100 mL)	1 (ou 4,5)	[24]
100 mL de 1,2-propanodiol (aproximado)	23	[24]

<sup>a</sup> é considerada plenamente solúvel em álcool etílico (50, 70 e 95%), clorofórmio, éter, dissulfureto de carbono, ácido acético glacial, piridina, óleos e soluções alcalinas [7, 24, 25].

A vanilina não é considerada como um composto tóxico. A inalação de seus vapores provenientes de uma solução saturada não mostra toxicidade aguda. No entanto, aplicação na pele e mucosas causa irritação local. A vanilina causa mudanças nos índices sanguíneos, sistema nervoso, sistema cardiovascular, rim e glândula adrenal. Não apresenta efeito cumulativo [7].

### 1.3.2. Aplicações.

Poucos anos antes de 1970, cerca de 85% da vanilina produzida era usada como agente flavorizante. É usada como aditivo em sorvetes, doces, bolos, sobremesas, bebidas e alimentos. É usada na produção de perfumes, desodorizantes e fixantes com odor. É utilizada como reagente em química analítica, como matéria-prima e aditivo de mascaramento na indústria farmacêutica [7, 24, 25].

Desde 1970, a vanilina é usada como intermediário químico para síntese e produção de produtos farmacêuticos, tendo superado as quantidades usadas como agente flavorizante. Neste caso, a vanilina com grau comercial ("technical") é suficiente. A aplicação que ocupa maior quantidade de vanilina é para a produção de Aldomet pela Merck. Esse é o nome comercial do L-metildopa ou *levo*-3-(3,4-dihidroxifenil)-2-metilamina, uma droga para tratamento de hipertensão. A produção da L-Dopa, patenteada pela Monsanto, e a Trimetaprima, patenteada pela Burroughs-Wellcome são outros exemplos. A primeira droga é usada para o tratamento da doença de Parkinson e a segunda para o tratamento de infecções do trato respiratório superior e de algumas doenças venéreas [7, 24].

Um potencial uso da vanilina é como agente de amadurecimento, aumentando o teor de sacarose na cana-de-açúcar pelo tratamento da planta poucos dias antes da operação de corte [7]. Outros usos directos da vanilina são: prevenção de espumas em óleos lubrificantes, como agente abrillantador e activador nos banhos de cobrimento de zinco, como anti-oxidante para óleo de linhaça, como feromónio de atracção para insectos nos insecticidas, para prevenir

lábios secos e gretados causado pela fumaça do tabaco, como agente solubilizante para a riboflavina e como catalisador para polimerizar o metilmetacrilato [7, 24].

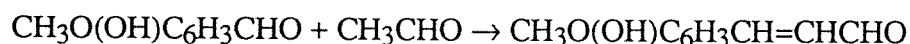
As hidrazonas da vanilina têm acção herbicida. A 5-hidroximercurivanilina, a 5-acetoximercurivanilina e a 5-cloromercurivanilina apresentam propriedades bacteriostáticas e são utilizadas como componentes das formulações nos tratamentos de dermatites [7, 24].

### 1.3.3. Tipos de reacções.

A vanilina apresenta três tipos distintos de reacções: com a carbonila (aldeído), com a hidroxila fenólica e com o anel aromático. O grupo aldeídico sofre certas reacções de condensação e pode ser totalmente ou parcialmente reduzido ou oxidado [7, 24]. Entretanto, como um *p*-hidroxibenzaldeído, a vanilina não sofre algumas reacções comuns aos aldeídos aromáticos, como por exemplo a reacção de Cannizzaro, a condensação de benzoína e a oxidação com solução de Fehling. Pode prontamente condensar com sulfito ácido de sódio, reacção importante para sua análise e purificação [7]. O grupamento hidroxílico pode reagir formando um éter ou éster. O anel aromático normalmente é substituído no carbono 5, podendo também o fazer nos carbonos 2 e/ou 6, caso o grupamento hidroxílico seja inicialmente bloqueado; ou seja, esterificado ou eterificado [7, 24].

#### a. Condensação.

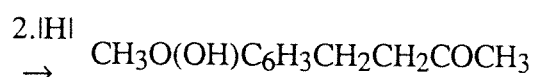
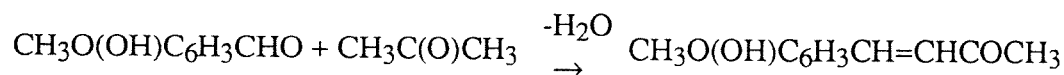
Condensa-se prontamente com outros aldeídos alifáticos. Reage com acetaldeído, sob condições controladas, formando coniferaldeído (aldeído ferúlico) [7].



Forma *iso*-eugenol com reagente de Grignard (etilo) [7].

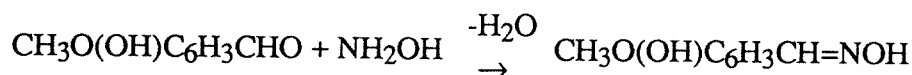


Em presença de álcali, condensa-se com acetona formando vanililidenacetona, que pode ser reduzida a zingerona; o principal agente flavorizante de gengibre [7, 24].

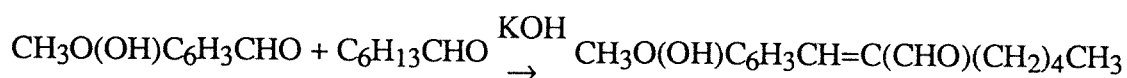


A vanilina com hidroxilamina forma vanilinoxima, que é reduzida com amálgama

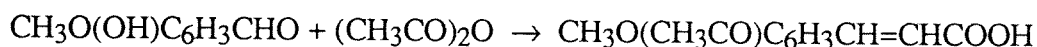
de sódio e ácido acético a vanililamina. As amidas desse derivado são acre, como por exemplo a capsaicina ( $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ , *trans*-8-metil-N-vanilil-6-nonenamida), que é uma centena de vezes mais forte que a zingerona [7, 24].



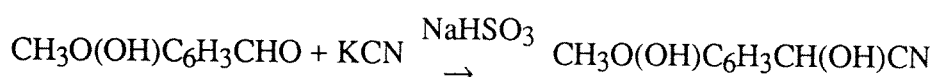
Com fenilhidrazinas forma hidrazonas. Com heptaldeído, em hidróxido de potássio alcoólico diluído, forma o  $\alpha$ -amil-3-metoxi-4-hidroxicinamaldeído, o qual tem um aroma mais forte que o jasminal [7, 24].



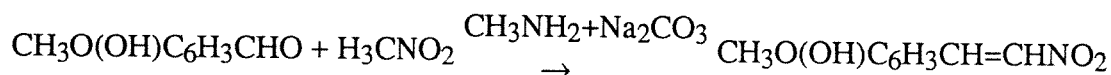
Aquecimento de vanilina com anidrido acético e acetato de sódio forma o *p*-acetato do ácido ferúlico (ácido 3-metoxi-4-acetoxicinâmico), denominado condensação de Perkin [7, 24].



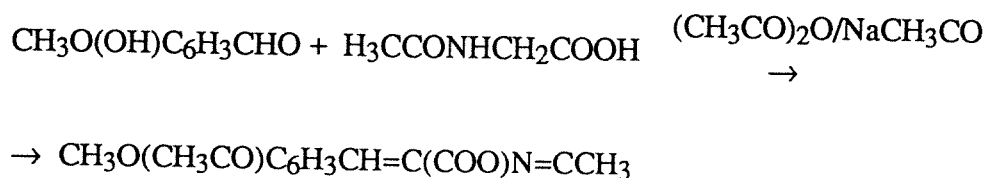
A vanilina em presença de sulfito ácido de sódio e cianeto de potássio forma cianohidrina de vanililideno [7].



Vanilina condensa com o nitrometano, na presença de cloreto de metilamônio e carbonato de sódio ou etanolamina, formando o vanilinilidenonitronetano [7, 24].



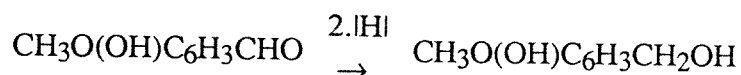
Reage com derivados de glicina, como por exemplo acetilglicina, na presença de acetato de sódio e anidrido acético, e produz o intermediário, 4-[(4-acetoxi)-3-metoxifenil-2-metil-5(4H)-oxazona], necessário para a síntese de L-dopa [7].



Prontamente, pode formar derivados carbonílicos, os quais podem ser utilizados para sua identificação. Condensa com sulfito ácido de sódio, sendo tal reacção útil para sua caracterização e também para a sua separação da acetovanilona. Pode sofrer reacção de Cannizzaro, na presença de prata, embora seja sabido que tais reacções não ocorram para *o*- e *p*-hidroxibenzaldeídos [7].

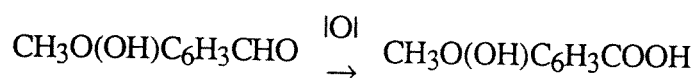
### b. Redução.

Elevados rendimentos de álcool vanílico são obtidos por redução electrolítica ou com negro de platina na presença de cloreto férrico. Redução com amálgama de sódio, na presença de água, leva a um baixo rendimento de álcool, formando vários sub-produtos, entre os quais, a hidrovanioloína ( $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{HC}(\text{OH})(\text{OH})\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{OCH}_3$ ) [7]. Hidrogenação catalítica usando óxido de platina em álcool, níquel ou paládio-bário em ácido acético glacial como catalisadores também produz o respectivo álcool. Com o último sistema catalítico, também pode ser produzido o creosol ( $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ ) [24].



### c. Oxidação.

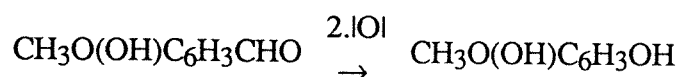
É oxidada lentamente a ácido vanílico quando exposta ao ar. Também produz este ácido no caso de fusão controlada com álcali (hidróxido de potássio), mas pode sofrer desmetilação produzindo o ácido protocatecóico. O ácido vanílico pode ser facilmente esterificado com o álcool apropriado, como por exemplo o vanilato de etilo. Os derivados apresentam propriedades como preservante não-tóxico de alimentos, agente de controlo de crescimento de limo e desinfectante [7, 24].



Na presença de alguns solventes (álcool etílico) lentamente sofre dimerização (5-5'-bivanilina) formando o desidrodivanilina [7]. Quando tratado com peroxidissulfato de sódio, na presença de ferro, quase alcança o rendimento teórico [24].

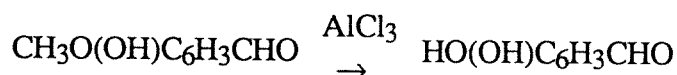
Com peróxido de hidrogénio em meio alcalino produz metoxihidroquinona, que

apresenta propriedades antioxidantes [7, 24].



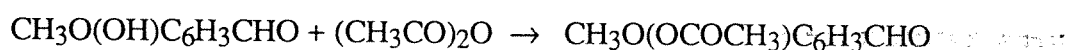
#### d. Desmetilação.

Refluxo de uma solução de vanilina em diclorometano por 24 horas, na presença de cloreto de alumínio (em suspensão) em piridina, produz protocatecaldeído [7].

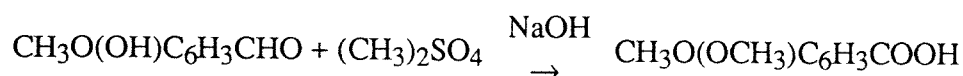


#### e. Esterificação.

Pode ser acetilada com anidrido acético formando acetato de vanilina. No caso de aquecimento prolongado, na presença ou ausência de catalisador (ácido sulfúrico) forma o triacetato de vanilina, devido a condensação no grupamento aldeídico [7]. Com cloreto de benzoíla forma o benzoato de vanilina [24].



A vanilina é metilada por tratamento com sulfato de dimetilo na presença de hidróxido de sódio. O veratraldeído é usado como perfume e agente abrilhantador de metais em indústria de deposição [7, 24]. Etil, *n*-propil, *iso*-propil e benzil éteres também podem ser preparados [24].



O veratraldeído também pode ser usado para produzir bourbonal ("etilvanilina" ou  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$ ), com odor similar ao da vanilina, mas mais intenso [24].

#### f. Substituição.

As substituições podem ocorrer nos carbonos aromáticos 2, 5 e 6. Halogenação ou nitração geralmente ocorrem no carbono 5. No caso de esterificação ou eterificação da hidroxila, os carbonos 2 e 6 são os escolhidos; especialmente o 6. Por exemplo, o hidrogênio do carbono 6 do acetato de vanilina é substituído pelo bromo [7, 24].

### 1.3.4. Métodos de preparação e produção.

Aqui estão seleccionados os métodos usuais de preparação e produção, que apresentam possibilidades práticas de serem utilizados e, embora existam outros métodos, não são utilizados, pois apresentam produção de sub-produtos indesejáveis ou rendimentos extremamente baixos. A vanilina é obtida principalmente de fontes naturais, sendo que 10 a 20% é produzida sinteticamente do guaiacol. O processo mais utilizado é a oxidação do licor negro fermentado do processo sulfito de produção de pasta de celulose [7].

#### a. Da vagem da baunilha.

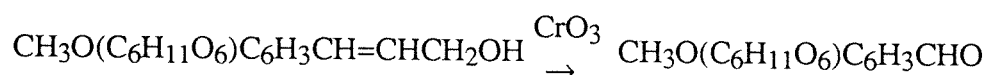
A vanilina é amplamente encontrada no reino vegetal em quantidade de traços. Algumas fontes comerciais têm sido relatadas: ocorre naturalmente na vagem de baunilha em batatas de "parings", em "Siam benzoin", etc [24, 25].

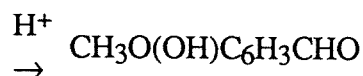
As sementes da vagem de um dos componentes da família das orquídeas, a baunilha (*Vanilla fragrans*, *Vanilla planifolia* [24], *V. planifolia* [7]), são uma fonte natural de agentes flavorizantes, dentre os quais, a vanilina é o principal componente. Ela está presente apenas durante o processo de cura das sementes, não sendo encontrada em quantidades significativas quando as vagens são colhidas ainda verdes. Condições climáticas, período de colheita, tipo de corte e armazenagem são determinantes para um elevado teor e qualidade do extracto final de vanilina. Possivelmente, o amadurecimento da vagem ocorre devido à acção de uma  $\beta$ -glucosidase que, por hidrólise, forma a vanilina e o açúcar [24].

A baunilha é nativa do México, embora existam outras plantas desta família no Brasil e outros países da América do Sul. Até pelo menos o início dos anos 70, a cultura de baunilha era a base da indústria de agentes flavorizantes. A baunilha é cultivada no México, Madagascar e ilhas vizinhas, Comores, Reunião, Maurícia, Seychelles, Guadalupe, "Basse Terre", Java (Indonésia) e Tahiti [7, 24]. A concentração de vanilina nunca é superior a 5% e é comercializada como extracto em etanol, no qual a vagem madura foi macerada [24]. Uma parte de vanilina é equivalente a 400 partes de tintura das vagens de baunilha [25].

#### b. Da coniferina.

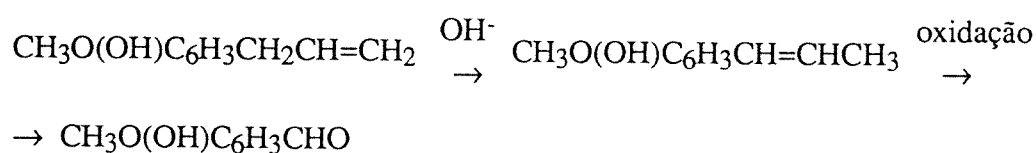
A coniferina é obtida do câmbio de árvores coníferas e pode ser oxidada a glucovanilina que, por hidrólise enzimática ou por ácido mineral, produz a vanilina [7]. Este método foi a primeira patente para a produção de vanilina, sendo actualmente apenas de interesse académico [24].





### c. Do eugenol.

O eugenol foi a rota sintética mais comum para a produção de vanilina durante os últimos 25 anos do século passado [7]. O óleo do cravo da Índia contém 85-95% de eugenol. Tratado com álcali forte a quente (200 °C), origina, por rearranjo, o *iso*-eugenol. Este, após acidificação com ácido sulfúrico, é extraído com benzeno, é acetilado (para proteger o grupo fenólico) e é oxidado por ozono, ou permanganato de potássio, ou dicromato de potássio, ou nitrobenzeno a vanilina [7, 24].



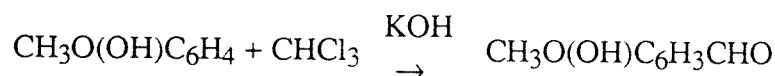
### d. Do guaiacol.

Também chamado *o*-metoxifenol (éter monometilcatecol), é obtido da pirólise da madeira ou do carvão. Alternativamente, é obtido como derivado do *o*-diclorobenzeno, um sub-produto da produção do *p*-diclorobenzeno. O *orto* composto, é tratado com hidróxido de potássio formando o catecol (1,2-benzenodiol) com bom rendimento, que sob metilação, forma o guaiacol [7, 24].

O guaiacol pode sintetizar a vanilina de diversas formas:

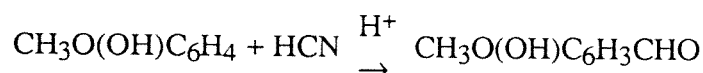
#### d.1. Reacção de Reimer-Tiemann.

Condensa-se com o triclorometano, em meio alcalino, formando a vanilina, embora ocorra a formação de resina também [7, 24].



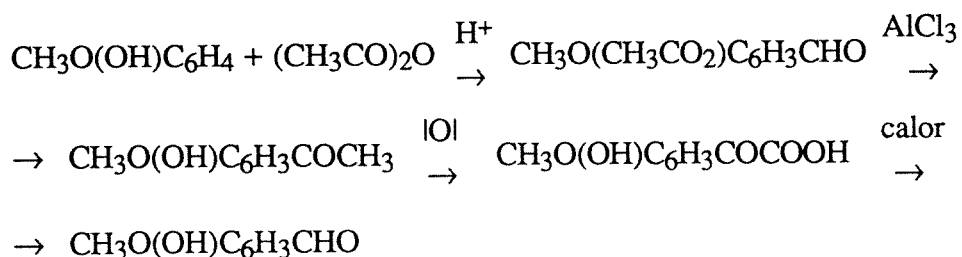
#### d.2. Síntese de Gatterman.

Condensa-se com ácido cianídrico, na presença de ácido clorídrico, formando a vanilina. Também forma os isómeros *iso*-vanilina (3-hidroxi-4-metoxibenzaldeído) e *o*-vanilina (2-hidroxi-3-metoxibenzaldeído) durante a reacção [7, 24].



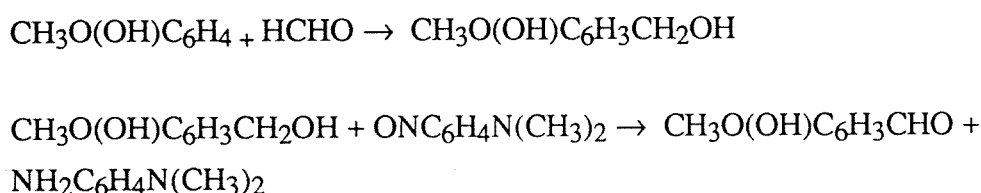
**d.3. Rearranjo de Fries.**

Condensa-se com anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico, formando o acetato de guaiacol. Na presença de cloreto de alumínio, forma acetovanilona, que é oxidada por nitrobenzeno a formiato de vaniloila, que, após aquecimento, dará a vanilina [24].



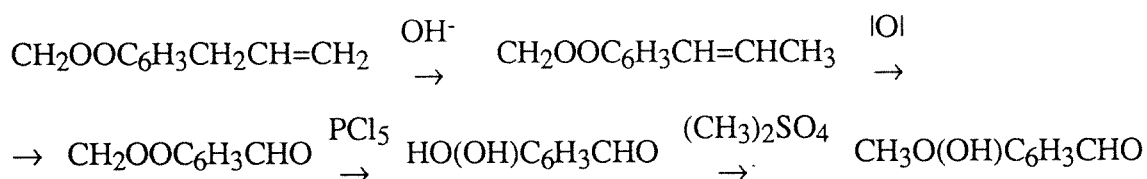
**d.4. Reacção de Sandmeyer modificada.**

Condensa-se com formaldeído formando o álcool vanílico. O último reage com *p*-nitrosodimetilanilina formando a vanilina e o *p*-aminodimetilanilina [7, 24].



**e. Do safrole.**

O Safrole é obtido do óleo de cânfora e sofre rearranjo a *iso*-safrole na presença de álcali. O *iso*-safrole oxidado forma o piperonal (heliotropina). Este, tratado com pentacloreto de fósforo, forma o protocatecaldeído (3,4-dihidroxibenzaldeído), o qual reage com o sulfato de dimetila, em meio alcalino, formando a vanilina e, também, a *iso*-vanilina [7, 24].



**f. Da lenhina.**

A primeira referência de preparação de vanilina sintetizada a partir de matéria lenhocelulósica data de 1875. Um autor anónimo relatou, em uma revista técnica publicada na Alemanha, que o licor sulfito produzia vanilina para um método diferente de produção de pasta de celulose usando cavacos de coníferas.

Essencialmente, dois são os métodos químicos para se obter a vanilina a partir da

lenhina: por hidrólise com bases de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, sob alta temperatura e pressão alta ou normal, ou por oxidação com nitrobenzeno, com ar ou com óxidos metálicos, em meio alcalino, com ou sem catalisadores [7, 24]. Uma terceira possibilidade é citada, que é a acção enzimática de certos microrganismos [15].

O processo utilizado comercialmente é baseado na oxidação alcalina da lenhina sulfito com o ar. A lixívia é previamente fermentada para produção de álcool etílico, seguindo a adição de apenas hidróxido de sódio ou suas cinzas e cal. A reacção é feita a 160-175 °C e 12 a 13 bar por cerca de 2 horas. A mistura final é tratada de modo diferente, segundo cada fabricante, para isolamento e purificação da vanilina. A Ontário Paper, o maior produtor, filtra o carbonato de cálcio para reciclo, extrai a vanilina com benzeno, e a re-extrai com solução alcalina. O vanilato de sódio é acidificado com dióxido de enxofre e é filtrado para remover acetovanilona e outras impurezas fenólicas. A solução é acidificada, precipitando a vanilina, que é filtrada. A fase sólida é destilada a vácuo e cristalizada [7, 24].

A Monsanto e a ITT extraem a vanilina do meio de reacção com *iso*-propanol ou *n*-butanol. Quando *n*-butanol é usado, a vanilina é re-extraída com solução alcalina, seguindo tratamento com dióxido de enxofre, segundo os passos já citados. Usando o *iso*-propanol, a fracção orgânica é separada e acidificada. A vanilina é extraída com tolueno, seguindo a destilação e cristalização [7, 24].

### 1.3.5. Aspectos económicos.

Nos anos 60, o preço da vanilina derivada do eugenol era de US\$6,75/Kg, valor elevado quando comparado com o da vanilina derivada da lenhina sulfito (US\$3,00-3,25). Também nesta época, a produção de vanilina derivada do guaiacol foi completamente substituída pela oxidação da lenhina [24].

A capacidade de produção de vanilina no ocidente cresceu rapidamente até o início dos anos 70 e novamente no final da mesma década. A demanda de vanilina cresceu cerca de 10% ao ano entre 1970 e 1977, chegando ao pico de 7.000 toneladas. No entanto, de 1978 a 1981, ocorreu um declínio, até níveis de 5.700 a 5.900 toneladas. A capacidade de produção em 1983 era estimada entre 9.500 a 10.000 toneladas por ano. A vanilina é comercializada com dois graus, "USP" ("United State Pharmacopeia") e comercial ("technical"), sendo o último cerca de US\$ 1,00 (um dólar americano) mais barato que o anterior. O valor da vanilina declinou de US\$ 12,75/ Kg (entre 1977 e 1978) a menos de US\$ 8,60/Kg, mas voltou a recuperar seu valor e em 1982 era cotada a US\$ 11,00/Kg [7].

Em Março de 1980, uma baixa produção de semente de baunilha causou um elevado preço, entre US\$ 120 e 140/Kg em Madagascar e US\$ 100 a 120/Kg em Java. Os fabricantes consumidores substituíram essas fontes de flavorizantes em suas fórmulas, reduzindo suas demandas, o que, conseqüentemente, em Março de 1981, causou uma redução

de preço a US\$68,00/Kg e US\$ 61,50/Kg, respectivamente [7].

### 1.3.6. Graus e especificações.

A vanilina para os graus "USP" ("United State Pharmacopeia") e o grau "FCC" ("Food Chemical's Codex") deve conter  $100 \pm 3\%$  de  $C_8H_8O_3$ , calculado sobre base seca. Quando secada por 4 horas em sílica gel, não deve perder mais que 0,5% (FCC) ou 1,0% (USP) de seu peso seco. O resíduo de ignição não deve ser maior que 0,05% (FCC e USP) [24] e ainda deve obter o limite máximo de 3 ppm para arsênio e 10 ppm para metais pesados[7].

A vanilina também pode ser obtida em grau de reagente (99,9%, puro) e comercial ("technical"). Na realidade, os graus USP e FCC dos principais fornecedores poderiam receber o grau de reagente. A vanilina com grau comercial ("technical"), quando comparado com USP, contém odor e cor diferentes ou material orgânico correlacionado com a lenhina, o que a desqualifica como agente flavorizante. Além disso, seu ensaio para >97% e ponto de fusão de 80,5 °C são menores que os do grau USP [7].

### 1.3.7. Análises.

#### a. Identificação.

Adição de cloreto férrico a frio a uma solução saturada de vanilina produz uma coloração azul, que muda para castanho sob aquecimento a 20 °C por alguns minutos. Arrefecendo, forma-se um precipitado branco (desidrovanilina) com forma de agulhas. Também pode ser identificada por formar um precipitado branco, levemente amarelado, pela adição de acetato de chumbo à sua solução aquosa fria [7, 24]. Este precipitado é solúvel em ácido acético e é levemente solubilizado por aquecimento. A vanilina pode ser completamente extraída de solução etérea por uma solução aquosa de sulfito ácido de sódio, da qual pode ser precipitada pela adição de um ácido mineral.

#### b. Determinação.

Várias técnicas são descritas para análise da vanilina, incluindo colorimetria, espectrofotometria, gravimetria e cromatografia (camada fina, gasosa e líquida de alta pressão). A espectrofotometria em ultravioleta é o método prescrito pelas normas da USP e da FCC, entretanto, a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida de alta pressão estão se tornando mais frequentes. A cromatografia gasosa é um método amplamente usado para análise da vanilina e seus contaminantes, sejam quais forem seus métodos de produção, e é considerada a técnica ideal para a determinação de contaminantes associados, como por exemplo o guaiacol [7].

## 1.4. Detalhes da obtenção química da vanilina a partir da lenhina.

### 1.4.1. Patentes relacionadas com a obtenção da vanilina.

#### a. Pré-tratamentos.

A lenhina presente na lixívia negra (ou licor negro) do processo de produção de pasta de celulose está solubilizada em meio alcalino na forma de fenato. Apresenta-se em elevada concentração e está praticamente isenta de celulose, embora a solução também contenha monossacarídeos, hemicelulose, resinas e sais inorgânicos [26-29].

As fontes preferidas de lenhina para a produção de vanilina são a lenhina sulfito de cálcio ou a lixívia sulfito fermentada. A lenhina sulfito de cálcio é obtida por precipitação da lenhina presente na lixívia do processo sulfito com óxido de cálcio (cal). O precipitado é, posteriormente, separado por decantação ou filtração [27-29]. A lenhina pode ser solubilizada por adição de sulfato de sódio a quente. Pode ser usado outro tipo de sal de metal alcalino, por exemplo sulfito ou carbonato de sódio. O sulfato de cálcio formado é separado por decantação ou por filtração a quente, evitando um consumo adicional de álcali durante a produção de vanilina. Caso o precipitado formado seja carbonato de cálcio ou sulfito de cálcio, o consumo adicional não se processa e, portanto, essa etapa pode ser eliminada [30]. Para a segunda fonte de lenhina, a lixívia negra é submetida a uma prévia fermentação etanólica dos carboidratos presentes. O teor de monossacarídeos e a hemicelulose são reduzidos drasticamente, sendo a mistura final denominada de lixívia sulfito fermentada [31, 32].

#### b. Hidrólise química.

Desde a década de 20, é sabido que a lixívia sulfito colocada em refluxo com hidróxido de sódio por longo intervalo de tempo, 20 horas por exemplo, produz o máximo rendimento de vanilina. Carbonato ou sulfato de sódio podem ser utilizados como agentes alcalinos, mas apresentam rendimentos inferiores. No caso específico da lenhina sulfito, o rendimento também está relacionado, proporcionalmente, com o teor de enxofre da lenhina [4, 16].

Um dos primeiros processos de produção de vanilina a partir de lenhina foi patenteado por Sandborn *et al.* [30]. Hidróxido de sódio (25% em relação ao teor de lenhina), preferencialmente em escamas, era adicionado à lenhina sulfito solubilizada. A reacção era conduzida sob 9,0 a 13,8 bar, em temperatura correspondente, por 30 a 90 minutos. A pressão, a temperatura e o tempo de cozimento foram apontados como factores vitais para os tipos e os rendimentos dos produtos fenólicos a serem produzidos. A partir de 90 minutos, o rendimento dos outros compostos fenólicos continuava a aumentar, mas o teor de vanilina começava a diminuir, devido à sua oxidação. Para pressões acima de 13,8 bar verificou-se o mesmo facto [30].

A mistura reagente, contendo o vanilato de sódio formado, era acidificada a pH

inferior a 7,0 com ácido sulfuroso, ou dióxido de enxofre, ou bissulfito de sódio. O anião sulfito ácido reage com a vanilina formando um complexo solúvel e, simultaneamente, a lenhina restante (cerca de 75% da inicial) precipita. O extracto de vanilina era obtido após aquecimento suave para floculação, seguido de filtração. Este era acidificado com ácido sulfúrico, liberando o dióxido de enxofre que era reciclado, deixando a vanilina livre. A vanilina bruta, cerca de 2 a 3%, era extraída com benzeno, bem como outros compostos aromáticos, como o guaiacol, podendo ser purificada posteriormente. A fase aquosa podia ser concentrada e arrefecida para a recuperação do sulfato de sódio formado [30].

Hibbert e Tomlinson submeteram 1 ℓ de lixívia sulfito, com peso específico 1,050 (cerca de 50 g de sólidos.ℓ), à acção de 120g de hidróxido de sódio a 160°C por 150 minutos. A mistura reagente foi arrefecida e acidificada com dióxido de carbono formando a vanilina livre. A vanilina foi extraída com benzeno ou cloreto de etileno. O solvente foi evaporado e recuperado, tendo sido produzido 2,8 g de vanilina bruta. A vanilina obtida poderia ser purificada por destilação por arraste de vapor, cristalização, sublimação, etc. [33].

Alguns exemplos de hidrólise da lixívia clássica ou parcialmente concentrada são mostrados na Tabela 1.7. O tempo, a temperatura, a quantidade adicionada de álcali e o rendimento de vanilina são mostrados. O melhor rendimento ocorreu para o uso de lixívia concentrada ao dobro da concentração normal [33].

Tabela 1.7. Exemplos de hidrólise química da lixívia sulfito<sup>a</sup>.

matéria-prima	temperatura, °C	tempo, min	NaOH, g	rendimento <sup>b</sup> , %
lixívia sulfito	160	150	120	2,8
lixívia sulfito	125	360	120	2,7
lixívia sulfito	160	720	240	2,7
l.s. concentrada <sup>c</sup>	125	360	120	4,7

<sup>a</sup> as condições gerais das experiências estão no texto.

<sup>b</sup> calculado em relação à lenhina inicial.

<sup>c</sup> a lixívia sulfito foi concentrada a metade do volume original.

### c. Oxidação química.

Os processos anteriormente descritos são exemplos típicos de hidrólise pura; não utilizam agentes oxidantes. O baixo rendimento de vanilina destes processos faz com que o custo de produção e de recuperação da vanilina do meio reaccional sejam elevados [34].

A partir da década de 30 e, principalmente, nas décadas 40 e 50, novas técnicas de produção de vanilina a partir da lenhina foram relatadas. Todos os processos são baseados no uso de agentes oxidantes, na presença ou não de catalisadores. O nitrobenzeno é, até hoje, o oxidante com melhor rendimento. O consumo elevado deste oxidante e a difícil separação da vanilina dos nitro-compostos são dificuldades que o desqualificaram para fins industriais [34]. O

processo de oxidação tornou-se viável com a utilização do ar (oxigénio) como agente oxidante. O uso de catalisadores, como por exemplo hidróxido cobáltico ou hidróxido cúprico, tem sido citado, embora estes não aumentem substancialmente o rendimento de vanilina [19, 24].

Embora já tivessem sido relatadas anteriormente, Salvesen *et al.* [34] patentearam as condições de oxidação da lenhina com oxigénio molecular ou ar para a produção de vanilina. Definiram como factores cruciais para um bom rendimento de vanilina, além dos já citados para a hidrólise, a relação entre o oxigénio injectado e a lenhina sulfito presente. A faixa de temperatura ideal para o processo está compreendida entre 140 e 170°C. O tempo para rendimento máximo de vanilina situa-se entre 70 e 180 minutos, sendo inversamente proporcional à temperatura. O rendimento é menor para temperaturas acima de 170°C (tempo de reacção pequeno). Este facto é atribuído à oxidação da vanilina, devido ao elevado poder de oxidação do sistema, ou à não oxidação de todos os fragmentos de lenhina que podem formar a vanilina. O contacto entre o gás oxidante e a lenhina sulfito solubilizada deve ser o maior possível. Preferencialmente, um deve ser pulverizado no outro. O gás oxidante (oxigénio molecular ou ar) era injectado na fase líquida. A fracção não reagida era reconduzida por meio de um turbo-agitador, composto por uma haste perfurada e pás perfuradas, para o meio reaccional. A menor pressão, devido ao movimento de rotação, possibilitava o caudal do gás. A pressão parcial de oxigénio ( $pO_2$ ) não foi crítica para uma variação de poucos bar a 2,76 bar. O rendimento de vanilina foi máximo para adição de 25 a 35 g de oxigénio molecular por 100 g de lenhina sulfito presente. A concentração de lenhina sulfito e de hidróxido de sódio são interdependentes, podendo variar entre 40 a 200 g.ℓ<sup>-1</sup> e 80 a 200 g.ℓ<sup>-1</sup>, respectivamente. A Tabela 1.8 mostra algumas condições de oxidação usadas e o rendimento adicional em relação ao rendimento máximo para a hidrólise. Os rendimentos das oxidações foram sempre superiores à condição otimizada de hidrólise [34].

**Tabela 1.8.** Exemplos de oxidação da lenhina sulfito de cálcio comparados à hidrólise otimizada.

lenhina, g.ℓ <sup>-1a</sup>	NaOH, g.ℓ <sup>-1</sup>	oxigénio, g	temperatura, °C	tempo, min	vanilina, %
150	105	-	170	90	100 <sup>b</sup>
150	105	32	160	70	182
151	108	34	170	90	175
151	108	34	160	90	181
147	104	29	150	137	173
147	104	29	140	205	169

<sup>a</sup> cada 65g de lenhina correspondem a 100g de lenhina sulfito de cálcio.

<sup>b</sup> rendimento de 100% para a condição óptima de hidrólise.

Marshall e Sankey [31, 32] apresentaram um grande número de experiências de oxidação da lixívia sulfito fermentada. Segundo os autores, essas condições não são genéricas, pois dependem de certos detalhes específicos do procedimento de oxidação, como por exemplo, o desenho do reactor. No entanto, as experiências mostradas fornecem os intervalos entre os quais os parâmetros para a oxidação podem ser estudados. A lenhina deveria ser submetida a uma pré-oxidação sob temperatura de refluxo à pressão atmosférica e, subsequentemente, ser oxidada para a produção da vanilina. A exposição ao oxigénio é crítica e é em função da pressão parcial de oxigénio ( $pO_2$ ), do caudal do gás oxidante, da pressão, da temperatura e do tempo de reacção. O reactor utilizado no processo descrito não era provido de agitador. O próprio gás oxidante, ao passar por um dispersor no fundo do reactor, agitava a mistura reagente. O caudal de gás oxidante deve ser suficiente para promover uma boa agitação, além de fornecer cerca de 16 g de oxigénio (um átomo-grama) para cada 200 g de lenhina (aproximadamente um molécula-grama de precursor). O teor de lenhina foi avaliado pelo conteúdo de grupamento metoxílico, sendo que sua distribuição foi considerada constante para as diversas matérias-primas e com uma relação de 15,5 para cada 100 unidades de precursores de lenhina [31, 32].

As condições de temperatura e de pressão para um bom rendimento, em 180 min de reacção, está compreendido entre 150 e 200°C e entre 4,45 a 14,79 bar. As exigências são levemente diferentes para lixívias de cozimento diferentes (ver Tabela 1.9). O teor de hidróxido de sódio para o melhor rendimento de vanilina em 180 minutos de reacção foi de 100 g.ℓ<sup>-1</sup> (ver Tabela 1.10). Diferentes tipos de lenhina foram oxidadas independentemente: lixívia sulfito, antes e depois de fermentação etanólica, lixívia soda, lixívia kraft e serrim (ver Tabela 1.11). Os melhores rendimentos foram obtidos para a lixívia sulfito fermentada e para o serrim. A lixívia sulfito clássica chegou a 75% do rendimento da lixívia sulfito fermentada, enquanto que as lenhinas alcalinas atingiram apenas 25%. Não foi adicionado hidróxido de sódio nas lixívias alcalinas, o que pode ter influenciado esse resultado. O sulfato de cobre (hidratado) foi frequentemente usado como catalisador. Segundo os autores, este sal ao ser misturado com o álcali forma uma mistura de óxidos e cobre metálico de composição indefinida. A reutilização do catalisador, após recuperação por centrifugação, foi possível até cinco vezes sem perda de actividade catalítica. Em todos os casos, os rendimentos foram superiores ao processo sem o catalisador (ver Tabela 1.12). O uso de oxigénio molecular puro não atingiu o mesmo nível de rendimento obtido com uso de ar. Mesmo assim, este rendimento foi elevado, inclusive com condições menos severas e na metade do tempo de reacção (ver Tabela 1.13). Um caudal de ar com cerca de 4 e 8 mℓ.min<sup>-1</sup> foi satisfatório para fornecer o oxidante e misturar o meio (ver Tabela 1.14) [31, 32].

**Tabela 1.9.** Efeito da temperatura e pressão no rendimento de vanilina obtida pela oxidação com ar da lixívia sulfito fermentada.

matéria-prima	CuSO <sub>4</sub> , g	NaOH, g	temperatura, °C	pressão, bar	tempo, min	rendimento <sup>a</sup> , %
l.s.ferm. <sup>b</sup>	16	100	142	4,45	180	11,2
l.s.ferm. <sup>b</sup>	16	100	158	6,5	180	13,7
l.s.ferm. <sup>b</sup>	16	100	169	8,6-8,9	180	14,9
l.s.ferm. <sup>b</sup>	16	100	175	10,0-10,7	180	13,5
l.s.ferm. <sup>b</sup>	16	100	183	13,1	180	12,1
l.s.ferm. <sup>b</sup>	16	100	200	14,8	180	12,0

<sup>a</sup> outra série de experiências com lixívia sulfito fermentada de outro cozimento forneceu um rendimento máximo de 13,5% em 120 minutos de reacção sob 12,7 bar e 182°C.

<sup>b</sup> 1 ℓ de lixívia sulfito fermentada.

**Tabela 1.10.** Efeito da concentração do álcali no rendimento de vanilina obtida pela oxidação com ar da lixívia sulfito fermentada.

matéria-prima	CuSO <sub>4</sub> , g	NaOH, g	temperatura, °C	pressão, bar	tempo, min	rendimento, %
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16	25	169-170	8,6-8,9	180	0,8
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16	50	169-170	8,6-8,9	180	5,9
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16	75	169-170	8,6-8,9	180	10,7
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16	100	169-170	8,6-8,9	180	14,5
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16	150	169-170	8,6-8,9	180	12,2

<sup>a</sup> 1 ℓ de lixívia do processo sulfito fermentada.

**Tabela 1.11.** Efeito da fonte de lenhina no rendimento de vanilina obtida pela oxidação com ar.

matéria-prima	CuSO <sub>4</sub> , g	NaOH, g	temperatura, °C	pressão, bar	tempo, min	rendimento, %
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16	100	169-170	8,6	180	14,4
l.sulf. <sup>b</sup>	16	100	169-170	8,6	180	10,8
l.soda <sup>c</sup>	12	0	169-170	8,6	180	3,8
l kraft <sup>d</sup>	12	0	169-170	8,6	180	3,2
serrim <sup>e</sup>	16	100	169-170	8,6	180	13,7

<sup>a</sup> 1 ℓ de lixívia sulfito fermentada.

<sup>b</sup> 1 ℓ de lixívia sulfito clássica, sem o pré-tratamento (fermentação).

<sup>c</sup> 1 ℓ de lixívia soda.

<sup>d</sup> 1 ℓ de lixívia kraft.

<sup>e</sup> 1 ℓ de solução contém 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de serrim de abeto.

**Tabela 1.12.** Efeito da presença e da idade do catalisador no rendimento de vanilina obtida pela oxidação com ar da lixívia sulfito fermentada.

matéria-prima	CuSO <sub>4</sub> , g	NaOH, g	temperatura, °C	pressão, bar	tempo, min	rendimento, %
l.s.ferm. <sup>a</sup>	0	100	169-170	8,6	180	11,5
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16	100	169-170	8,6	180	14,4
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16 <sup>b</sup>	100	169-170	8,6	180	12,7

<sup>a</sup> 1 ℓ de lixívia sulfito fermentada.

<sup>b</sup> catalisador recuperado da experiência anterior. Além desta experiência, este mesmo catalisador foi reutilizado por mais quatro vezes e os rendimentos de vanilina foram 14,8, 15,6, 14,2 e 13,8%.

**Tabela 1.13.** Efeito da fonte de oxigénio no rendimento de vanilina obtida pela oxidação da lixívia sulfito fermentada.

matéria-prima	CuSO <sub>4</sub> , g	NaOH, g	temperatura, °C	pressão, bar	tempo, min	rendimento, %
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16	100	169-170	8,6 <sup>b</sup>	180	14,4
l.s.ferm. <sup>a</sup>	16	100	151	5,8 <sup>c</sup>	90	12,2

<sup>a</sup> 1 ℓ de lixívia sulfito fermentada.

<sup>b</sup> a fonte de agente oxidante é o ar.

<sup>c</sup> a fonte de agente oxidante é o oxigénio molecular.

**Tabela 1.14.** Efeito do caudal de ar no rendimento de vanilina obtida pela oxidação com ar da lixívia sulfito fermentada.

matéria-prima	caudal, mL.min <sup>-1</sup>	CuSO <sub>4</sub> , g	NaOH, g	temperatura, °C	pressão, bar	tempo, min	rendimento, %
l.s.ferm. <sup>a</sup>	1,94	16	100	169-170	8,6-8,9	180	9,6
l.s.ferm. <sup>a</sup>	4,06	16	100	169-170	8,6-8,9	180	14,5
l.s.ferm. <sup>a</sup>	7,89	16	100	169-170	8,6-8,9	180	14,5

<sup>a</sup> 1 ℓ de lixívia sulfito fermentada.

Fisher e Marshall [31, 32] descreveram bons rendimentos de vanilina com o uso de óxido de cálcio (cal) como agente alcalino. Até então, era afirmado que o rendimento era ínfimo para uso de tal álcali. O principal requerimento era controlar o pH igual ou superior a 12, quando arrefecida à temperatura ambiente. O oxigénio disponível e o tempo de exposição, inversamente proporcionais, definem o grau de oxidação. O uso de um pequeno excesso de álcali foi recomendado, pois uma redução do pH, mesmo que por 3 a 5 minutos, diminui drasticamente o rendimento de vanilina. Por outro lado, o excesso elevado de álcali é prejudicial, ficando os produtos da oxidação retidos na fase sólida e não podendo ser recuperados

economicamente. Ao contrário do processo de Marshall e Sankey [31, 32], a matéria-prima formará uma fase sólida de lenhina sulfito de cálcio. Os melhores rendimentos de vanilina foram encontrados quando a pressão parcial de oxigénio era de 1,38 bar, para temperaturas inferiores a 175°C, ou de 0,69 bar, para temperaturas entre 175 e 200°C. O pico de rendimento ocorreu antes de 240 min para temperaturas entre 120 e 200°C e pressão total entre 4,45 e 21,70 bar. A Tabela 1.15 apresenta diversos exemplos de reacção que mostram a reprodutibilidade do processo e as condições nas quais se pode obter a vanilina. Quanto maior foi a temperatura, menor o tempo para o máximo rendimento de vanilina [35].

**Tabela 1.15.** Exemplos da oxidação com ar da lixívia sulfito fermentada, na presença de óxido de cálcio<sup>a</sup>.

T, °C	P <sub>total</sub> , bar	p <sub>v</sub> <sup>b</sup> , bar	p <sub>gnc</sub> <sup>b</sup> , bar	pO <sub>2</sub> <sup>b</sup> , bar	rend <sub>máx</sub> <sup>c</sup> , %	t <sub>rend<sub>máx</sub></sub> <sup>c</sup> , min
170	9,14	8,10	1,04	< 0,21	4,8 <sup>e</sup>	160
170	11,55	8,10	3,45	< 0,69	4,8 <sup>d</sup>	80
170	11,55	8,10	3,45	< 0,69	5,1 <sup>d</sup> ou 4,85 <sup>e</sup>	80
170	15,00	8,10	6,9	< 1,38	5,5 <sup>e</sup>	100
190	16,86	13,41	3,45	< 0,69	5,7 <sup>e</sup>	80
140	7,28	3,83	3,45	< 0,69	4,2 <sup>e</sup>	120

<sup>a</sup> 207 ℓ de lixívia sulfito fermentada, contendo 53,1 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina, foram oxidados na presença de 11,34 Kg de cal hidratada.

<sup>b</sup> a temperatura (T), a pressão total (P<sub>total</sub>), a pressão de vapor (p<sub>v</sub>), a pressão de gases não condensáveis (p<sub>gnc</sub>) e a pressão parcial do oxigénio (pO<sub>2</sub>) são mostradas.

<sup>c</sup> t<sub>rend<sub>máx</sub></sub> é o tempo onde foi obtido o rendimento máximo (rend<sub>máx</sub>). O rendimento de vanilina foi calculado em relação ao teor de lenhina, determinado pelo conteúdo de grupos metoxílicos, considerados constantes e iguais a 15,5 por 100 unidades de lenhina.

<sup>d</sup> a vanilina foi determinada por análise gravimétrica, na forma de sua *m*-nitrobenzoilhidrazona.

<sup>e</sup> a vanilina foi determinada pelo método espectrofotométrico a 350 nm.

Usando as condições acima apresentadas, também relataram que o rendimento de vanilina, de acetovanilona e de outros produtos correlatos era substancialmente aumentado quando a concentração inicial de lenhina era pequena. Na prática, o limite de diluição é ditado pelo aspecto económico da recuperação dos produtos; operação rentável a partir de uma concentração mínima. O reactor, carregado com 207 ℓ de lixívia sulfito fermentada convenientemente diluída (ver Tabela 1.16), foi aquecido por 15 minutos até atingir a temperatura de 175°C e mantido nesta temperatura, sob um caudal de 242 g.min<sup>-1</sup> de ar, por mais 85 minutos. A pressão do sistema foi mantida a 11,55 bar, sendo a pressão de vapor de 8,10 bar e a pressão de gases não condensáveis de 3,45 bar, ou seja, a pressão parcial de oxigénio era inferior a 0,69 bar. O pH da mistura, após retirada e arrefecida, nunca foi inferior a 12. O conteúdo de lenhina foi determinado pelo conteúdo de grupamentos metoxílicos, que foram considerados constantes e iguais a 15,5 unidades por 100 unidades de precursores de

lenhina. O pico máximo de rendimento de vanilina foi identificado por espectrofotometria a 350 nm e o seu valor foi determinado pelo método gravimétrico, na forma de *m*-nitrobenzoilhidrazona. O rendimento máximo foi encontrado em apenas 60 minutos de reacção [36].

**Tabela 1.16.** Influência da concentração inicial da lenhina no rendimento máximo de vanilina obtida pela oxidação com ar da lixívia sulfito fermentada, na presença de óxido de cálcio<sup>a</sup>.

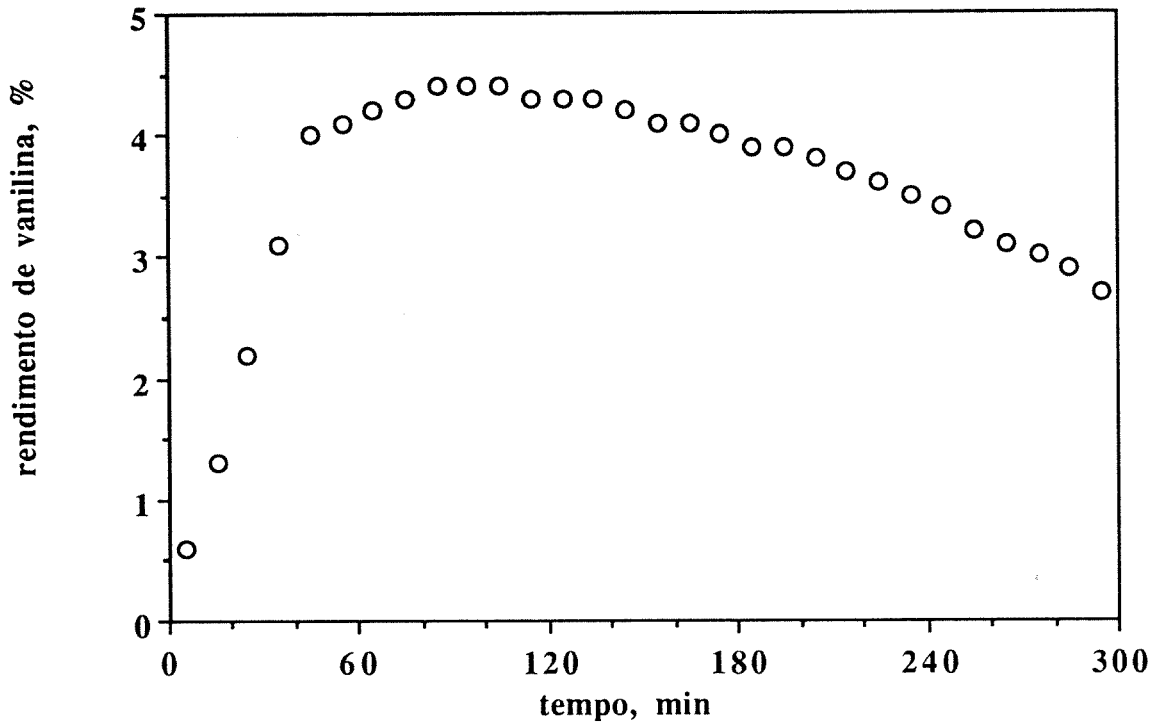
concentração, g.ℓ <sup>-1</sup>	rendimento <sup>b</sup> , %	concentração <sup>b</sup> de vanilina, g.ℓ <sup>-1</sup>
89,0	3,2	2,84
38,0	4,9	1,86
25,9	6,7	1,74
10,6	7,6	0,81

<sup>a</sup> as condições da experiência estão no texto acima.

<sup>b</sup> o rendimento é dado como g de vanilina por 100 g de lenhina. A concentração é em g de vanilina por litro de lixívia.

Fisher e Sankey [37] obtiveram a curva de rendimento de vanilina ao longo do tempo de reacção mostrada na Figura 1.5. Essa mistura de reacção, aplicada em um reactor contínuo, com tempo de retenção de 100 min, produziu 3,1% de vanilina, portanto 71% do rendimento máximo para o reactor "batch". O rendimento não variou significativamente para tempos de retenção superiores, por exemplo, 3,15% para 125 min e 3,10% para 150 min. A separação das fases do efluente do reactor contínuo é melhor, facilitando a recuperação da vanilina e de outros compostos similares. As condições do processo contínuo são semelhantes ao "batch", ou seja, uma pressão parcial de oxigénio menor que 1,38 bar para temperaturas de 120 a 175°C, ou menor que 0,69 bar para temperaturas entre 175 e 200°C. A concentração de óxido de cálcio (cal) no meio deve ser suficiente para garantir um pH igual ou superior a 12, após arrefecimento [37].

Os baixos rendimentos, anteriormente citados, são atribuídos a: caudal de ar insuficiente, tempo de retenção muito pequeno ou falta de álcali. O último caso é detectado por um escurecimento anormal do meio de reacção. O rendimento mostrou-se inversamente proporcional à concentração inicial de lenhina, sendo que este último deverá ficar entre 10 e 70 g.ℓ<sup>-1</sup>. A Tabela 1.17 mostra os resultados obtidos para diferentes concentrações de lenhina. 7,44 Kg de cal hidratada, 52,6 ℓ de de lixívia sulfito fermentada e 60,9 ℓ de água foram aquecidos a 170°C em 20 minutos e mantidos a esta temperatura por mais 60 minutos. Durante estes períodos, foram adicionados 242 g.min<sup>-1</sup> de ar e o sistema foi submetido a 11,69 bar; sendo 3,59 bar a pressão dos gases não condensáveis, ou seja, a pressão parcial de oxigénio era inferior a 0,69 bar. Mantidas tais características, o sistema foi alimentado com vapor directo para aquecimento, 40,9 ℓ.h<sup>-1</sup> de lixívia e 46,9 ℓ.h<sup>-1</sup> de solução



**Figura 1.5.** Relação entre o rendimento de vanilina e o tempo de reacção num reactor tipo "batch", usando a mistura cal como agente alcalino [37i].

Condições: uma carga de 7,44 Kg de hidróxido de cálcio, 52,6 ℓ de lixívia sulfito fermentada (18,5 g de lenhina por litro) e 60,9 ℓ de água foram aquecidos a 170°C em 20 minutos e mantidos a esta temperatura por mais 60 minutos. Durante estes períodos, foram adicionados 242 g.min<sup>-1</sup> de ar e o sistema foi submetido a 11,69 bar; sendo a pressão parcial de oxigénio inferior a 0,69 bar.

de cal a 12,2%. O volume do reactor foi mantido a 149,9 ℓ, com a descarga de 113,6 ℓ.h<sup>-1</sup>, consequentemente com um tempo de retenção de 79 minutos (60 min x 149,9 ℓ.h<sup>-1</sup> / 113,6 ℓ.h<sup>-1</sup>). O uso de dois reactores em série com tempo de retenção de 50 minutos, num total de 100 minutos, nas mesmas condições e com um teor de lenhina de 35 g.ℓ<sup>-1</sup>, produziu 5,5% de vanilina, portanto, sem melhoria no rendimento [37].

**Tabela 1.17.** Influência da concentração inicial da lenhina sobre o rendimento de vanilina utilizando reactor "batch" e contínuo<sup>a</sup>.

lenhina <sup>b</sup> , g.ℓ <sup>-1</sup>	tempo <sup>c</sup> de retenção médio, min	rendim. vanilina no reactor contínuo <sup>d</sup> , %	pico de rendimento reactor "batch" <sup>d</sup> , %
38	100	5,8	4,9
33	96	6,3	-
26	85	7,3	6,7
18,5	79	8,1	-

<sup>a</sup> as condições da experiência estão descritas no texto acima. O processo contínuo foi operado por 190 minutos em todos os casos.

<sup>b</sup> a concentração de lenhina foi determinada pelo conteúdo de grupamentos metoxílicos que foram considerados constantes e iguais a 15,5 por 100 unidades de lenhina. As concentrações das fracções diluídas foram calculadas teoricamente.

<sup>c</sup> calculado através do fluxo de massa no reactor; ver exemplo no texto.

<sup>d</sup> o teor de vanilina foi determinado por gravimetria (*m*-nitrobenzoilhidrazona) ou por espectrofotometria a 350 nm. Um factor empírico de correcção foi empregado para comparação dos dados determinados de uma ou outra técnica.

Schoeffel [38] obteve elevados rendimentos de vanilina por oxidação a elevadas pressões e temperaturas. Ele pré-aqueceu a lixívia sulfito e o ar e colocou-os em contacto a 200 e 270°C e acima de 69,0 bar. Preferencialmente entre 225 e 250°C e entre 86,1 e 137,9 bar. Os produtos gasosos, essencialmente livres de oxigénio, e a lixívia oxidada foram retirados do reactor em um caudal tal que seu tempo de permanência não excedesse a 10 minutos, preferencialmente entre 0,5 a 5 minutos. A lixívia foi arrefecida rapidamente a 25-30°C. A vanilina foi extraída com *n*-butanol e purificada. O teor de lenhina e de hidróxido de sódio apresentados como ideais devem estar entre 25 a 45 g.ℓ<sup>-1</sup> e 75 a 125 g.ℓ<sup>-1</sup>, respectivamente, na presença de 5 a 40 ℓ de oxigénio disponível por litro de lenhina. Sob tais condições, todo o oxigénio é utilizado, o máximo rendimento de vanilina é alcançado e é observado um decréscimo de pH de 11,8 a 10,6. No exemplo apresentado pelo autor, 35 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina sulfito e 100 g.ℓ<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio foram colocados no reactor e submetidos a 200°C e 103,5 bar. Ar

comprimido foi introduzido, respeitando-se a relação de 26,6 ℓ de oxigênio real por litro de lixívia. A lixívia foi introduzida e retirada do reator num caudal de 1,36 ℓ.min<sup>-1</sup>, sendo mantidos 3 ℓ da mistura reagente. A oxidação aquecia a mistura reagente e a lixívia, que saía a 252°C e pH 10,6. Após arrefecimento a 25°C, detectou-se 21g de vanilina por 100g de lenhina, de onde 80% da vanilina foi recuperada [38].

Marshall e Sankey propuseram condições para a oxidação de material lenhocelulósico fibroso com simultânea quebra da molécula de lenhina e produção de pasta de celulose. A importância de utilizar fontes vegetais favoráveis à formação de vanilina, pode ser visualizada em suas experiências. Desta forma, quando madeiras macias foram tratadas pelo processo proposto, vanilina, ácido vanílico, acetovanilina e guaiacol foram produzidos. Quando madeiras duras foram utilizadas, siringaldeído e acetosiringaldeído foram adicionalmente formados. Quando certos materiais fibrosos de resíduos agrícolas, como por exemplo bagaço de cana, palha de trigo, caule de soja, casca de aveia, etc., foram processados, formou-se também o *p*-hidroxibenzaldeído e seus derivados [39].

Para assegurar a produção simultânea de pasta e dos derivados de baixo peso molecular da lenhina, foi usada temperatura de digestão entre 150 e 200°C. O grau de oxidação foi controlado combinando: (1) temperatura, (2) tempo de reação, inferior a 4 horas, e (3) pressão parcial do oxigênio. A pressão total usada ficou compreendida entre 4,45 e 21,70 bar para uso do ar. O processo continha dois reatores interligados por um sistema de recirculação, que também era usado para controlar a oxidação. O material fibroso era deslenhificado em um reator e a fase líquida era encaminhada para o outro reator, para oxidação da lenhina. O fluido podia também ser recirculado em direção ao primeiro reator [39]. A Tabela 1.18 mostra que o caudal de ar é imprescindível para se obter um elevado teor de vanilina, ao contrário do que ocorre para a presença ou não de sulfureto. O uso de pressões elevadas não alterou o rendimento de vanilina, mas uma quantidade significativa de acetovanilona foi determinada. O álamo, uma madeira dura, produziu também siringaldeído. O total de aldeídos obtido foi semelhante aos níveis encontrados para vanilina usando abeto, que é uma madeira macia. As propriedades que definem as propriedades da pasta de celulose, "freeness" (resistência a passagem de água), "burst factor" (resistência ao rebentamento) e "tear factor" (resistência ao rasgamento), são mostradas. A Tabela 1.19 mostra resultados para aplicação do processo a resíduos agrícolas. O rendimento de compostos aromáticos, cerca de 13 a 15%, atingiu valores similares aos de madeira, no entanto, somente 2,0 a 5,3% era vanilina. As características das pastas resultantes são também inferiores.

**Tabela 1.18.** Influência da pressão, agentes alcalinos e da madeira usada como fonte vegetal da lenhina na produção de vanilina<sup>a</sup> e pasta de celulose.

madeira	NaOH/ Na <sub>2</sub> S, g	pressão, bar	ar, ℓ.min <sup>-1</sup>	temperatura, °C	tempo aq.+coz. min	vanilina %	"freeness/ burst factor/ tear factor"
abeto <sup>b</sup>	60 / 0	8,6-8,9	6,32	168-170	25+180	15,0	748/ 41,5/ 158 <sup>c</sup>
abeto <sup>b</sup>	60 / 0	8,6-8,9	0	168-170	25+180	1,0	701/ 48,5/ 178 <sup>d</sup>
abeto <sup>b</sup>	60 / 30	8,6-8,9	6,32	168-170	25+180	12,5	704/ 52,0/ 177 <sup>e</sup>
abeto <sup>b</sup>	60 / 30	8,6-8,9	0	168-170	25+180	2,0	705/ 39,0/ 233 <sup>f</sup>
abeto <sup>b</sup>	60 / 0	18,24	6,32	170	25+180	16,8g	701/ 50,5/ 210
álamo <sup>h</sup>	60/0	8,6-8,9	6,32	171	25+180	13,3 <sup>i</sup>	616/ 25,5/ 80

<sup>a</sup> 100 g de madeira e o álcali (NaOH com ou sem Na<sub>2</sub>S) foram colocados em 1 ℓ de água. Foram pré-aquecidos e mantidos nas condições de cozimento, como especificado, sob um caudal ou não de 6,32 ℓ.min<sup>-1</sup> de ar.

<sup>b</sup> os cavacos de abeto, que é uma madeira macia, continham 41% de humidade e foram colocados em 1 ℓ de água.

<sup>c</sup> a pasta de celulose era de coloração bege e continha 5% de lenhina.

<sup>d</sup> a pasta de celulose era de coloração menos bege e continha 4% de lenhina. Essas são condições semelhantes ao processo soda, com exceção do teor elevado de álcali.

<sup>e</sup> a pasta de celulose era de coloração bege e continha 4% de lenhina.

<sup>f</sup> a pasta de celulose continha 1,5% de lenhina. Essas são condições semelhantes ao processo kraft, com exceção do teor elevado de álcali.

<sup>g</sup> além de produzir 10% de acetovanilona.

<sup>h</sup> os cavacos de álamo, madeira dura, com 60 g em peso seco foram colocados em 1 ℓ de água..

<sup>i</sup> 13,3% de vanilina mais siringaldeído. Foram também determinados acetovanilona e acetosiringona, mas não foram quantificados.

**Tabela 1.19.** Influência da pressão, agentes alcalinos e dos resíduos agrícolas anuais como fonte vegetal da lenhina na produção de vanilina<sup>a</sup>.

matéria-prima/ lenhina/ H <sub>2</sub> O, %	NaOH/ Na <sub>2</sub> S, g	temp., °C	pressão, bar	tempo aq.+coz min	aromáticos <sup>b</sup> / Vc/ Sc / Pc, %	rendimento, %/ "freeness/ "burst factor"/ "tear factor"
palha de trigo/ 16,9 / 7,6	120 / 0	170	10,31	12 + 90	15,2 / 5,3 / 6,2 / 0,9	34 / 299 / 31 / 82
casca de aveia 15,8 / 7,9	120 / 0	170	10,31	13 + 60	14,1 / 2,8 / 3,7 / 1,7	26 / 382 / 7,8 / 36
palha de semente de linho 13,3 / 7,6	120 / 0	150	9,62/	13 + 90	12,8 / 5,1 / 2,0 / 1,4	38 / <sup>d</sup> / - / -
talo de soja / 15,5 / 9,5	120 / 0	200	17,90	17 + 90	14,6 / 5,5 / 2,9 / 0,6	21 / 215 / 7,4 <sup>e</sup> / 36 <sup>e</sup>
bagaço de cana / 17,2 / 6,4	120 / 60	170	10,31	13 + 60	14,5 / 1,7 / 2,2 / 0,9	36 / 437 / 26,4 / 86

<sup>a</sup> 120g de matéria-prima e o álcali (NaOH com ou sem Na<sub>2</sub>S) foram colocados em 2 ℓ de água. Foram pré-aquecidos e mantidos nas condições de cozimento, como especificado.

<sup>b</sup> determinado por espectrofotometria.

<sup>c</sup> a vanilina (V), siringaldeído (S) e o *p*-hidroxibenzaldeído (P) foram determinados por métodos cromatográficos. Foram também encontrados acetovanilona e acetosiringona, mas não foram

quantificados.

<sup>d</sup> a pasta obtida tinha aparência de pasta de linho, caracterizada por fibras bastante grandes. Considerável refino foi requerido, devendo ser inicialmente reduzido o comprimento das fibras, antes do seu uso.

<sup>e</sup> nas condições acima descritas, esta pasta foi supercozida, não sendo adequada ao fabrico de papel. Os testes apresentados foram decorrentes de uma mistura de 25% desta pasta com 75% de pasta de madeira com "freness" 100, "burst factor" 12 e "tear factor" 37.

Bryan [40] propõe uma oxidação da lenhina com oxigénio diluído com um gás inerte, ou seja, com a pressão parcial de oxigénio ( $pO_2$ ) controlada. Deste modo, a vanilina formada não sofreria oxidação, aumentando o rendimento do processo. O autor sugere também a existência de dois períodos distintos durante o processo: (1) um período de aquecimento e (2) um período de cozimento. Segundo o autor, o período de aquecimento, entre 100 e 140°C, é crítico. Este período foi dividido em dois intervalos. As pressões parciais de oxigénio foram acima de 0,034 bar (preferencialmente 0,232 bar) possibilitando a quebra do polímero da lenhina em fragmentos menores. A lixívia sulfito fermentada é a matéria-prima conveniente ao processo, geralmente, com pouco mais de 50% de lenhina dos sólidos totais. A lixívia sulfito sem o pré-tratamento anterior é também aplicável, principalmente se o teor de sólidos for concentrado dos usuais 4 a 8%, ou até 12%. A relação em peso de hidróxido de sódio e de sólidos deve ficar entre 0,7 a 1,2, preferencialmente 0,7 a 0,8. No caso de uso de sulfato de cobre pentahidratado como catalisador, sua relação com os sólidos é de 0,02 a 0,04. A produção de vanilina ocorre entre 140 e 185°C, sendo preferível 165°C durante 60 a 240 minutos; geralmente 180 minutos é mais apropriado [40].

Para que o rendimento de vanilina seja o máximo possível foi recomendada uma pressão parcial de oxigénio de 1,390 bar a 100°C e inferior a 0,172 bar a 140°C. Durante o aquecimento, entre 100 e 140°C, a pressão parcial de oxigénio deve decrescer de 1,379 até atingir 0,034 bar, preferencialmente de 0,455 a 0,034 bar. Para oxidação com temperaturas entre 140 e 185°C deve ser reduzida de 0,172 a 0,005 bar, sendo preferivelmente de 0,103 a 0,005 bar, e permanecer nestas condições por mais 30 a 240 minutos [40].

A Tabela 1.20 mostra alguns exemplos. 40% do volume do reactor foi preenchido com 1 parte de lenhina sulfito, 8 partes de água, 0,8 partes de hidróxido de sódio e, em alguns casos, 0,0267 partes de sulfato de cobre pentahidratado. A mistura foi aquecida em dois estágios e posteriormente foi processada a oxidação [40].

Em um dos exemplos, a mistura reagente foi aquecida sob uma pressão parcial de oxigénio de 0,232 bar por 15 min até atingir 131°C. O aquecimento foi prosseguido sob uma pressão parcial de oxigénio de 0,103 bar por mais 15 min até 143°C. Durante esses intervalos, foram consumidos 12 e 2,3 partes de oxigénio para cada 100 partes de lenhina, respectivamente, e a pressão parcial de oxigénio foi reduzida para 0,103 bar. A temperatura foi mantida entre 145 e 164°C durante o período de oxidação e a pressão parcial de oxigénio entre 0,010 e 0,034 bar.

Estes valores de pressão estão dentro da chamada faixa útil, de 0,005 a 0,103 bar. A reacção foi desenvolvida até que o máximo rendimento de vanilina tivesse sido alcançado, em 240 minutos, incluindo o aquecimento. O tempo de reacção pode ser reduzido a 90 minutos de oxidação, desde que a pressão parcial de oxigénio esteja entre 0,038 e 0,050 bar, mas com redução do rendimento de vanilina. Durante os 240 minutos, 51,3 partes de oxigénio foram consumidas por 100 partes de lenhina de madeira macia. Cerca de 19% de vanilina foram formados, além de outros produtos, como por exemplo ácido vanílico, guaiacol, acetovanilona e ácido oxálico. O uso de 3,33 mg de sulfato cúprico pentahidratado por g de lenhina, como catalisador, em sistema de reacção semelhante ao acima, apresentou um rendimento de 19,8%. A vanilina foi extraída com álcool *n*-propílico ou *iso*-propílico, que foi evaporado e recuperado. A vanilina bruta foi formada por acidificação. Alternativamente, a mistura reagente foi acidificada e extraída com tolueno, que foi evaporado e recuperado, formando a vanilina bruta. A vanilina bruta foi purificada por destilação ou cristalização [40].

**Tabela 1.20.** Oxidação da lixívia sulfito fermentada sob reduzidas pressões parciais de oxigénio, submetida a um aquecimento pré-oxidativo<sup>a</sup>.

aquecimento 1					aquecimento 2				oxidação			resultado	
catálise	t, min	T, °C	pO <sub>2</sub> , bar	O <sup>b</sup> cons	t, min	T, °C	pO <sub>2</sub> , bar	O <sup>c</sup> cons	t, min	T, °C	pO <sub>2</sub> , bar	O <sup>d</sup> cons	rend % <sup>e</sup>
não	15	131	0,231	12	15	143	0,103	2,3	240	145 -164	0,010 -0,034	51,3	19
sim	15	121	0,586	8,8	30	141	0,103	5,6	240	140 -168	0,024 -0,083	51,8	19,8
não	15	120	0,110	4,8	30	157	<0,103	4,4	240	163 -167	0,014 -0,024	51,8	18
sim	15	129	0,090	4,0	15	138	0,066	4,0	90	145 -161	0,038 -0,048	35	16
sim	15	136	0,152	7,0	15	159	0,100	8,5	90	158 -164	0,038 -0,052	43,4	16
não	15	130	0,005	0,7	45	160	0,0007	1,8	240	163 -164	0,020 -0,032	54	13,8
sim	15	120	0,828	16	15	151	0,966	-	45	152	0,621	35,5	12 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> o tempo (t), a temperatura (T) e a pressão parcial de oxigénio (pO<sub>2</sub>) são mostrados para as etapas de aquecimento e de oxidação. As condições típicas da experiência estão no texto.

<sup>b</sup> partes de oxigénio consumidas por 100 partes de lenhina, durante o período de aquecimento 1.

<sup>c</sup> partes de oxigénio consumidas por 100 partes de lenhina, durante o período de aquecimento 2.

<sup>d</sup> partes de oxigénio consumidas por 100 partes de lenhina, durante o período de aquecimento e de cozimento.

<sup>e</sup> rendimento máximo de vanilina em relação ao teor de lenhina.

<sup>f</sup> esta experiência foi prolongada, após esse pico de rendimento, por mais 60 minutos. No fim deste tempo, o rendimento de vanilina foi reduzido a 4,1%.

Sörensen e Mehlum [41] obtiveram melhores rendimentos de vanilina utilizando

o sistema tampão NaOH-Na<sub>2</sub>S. Este tampão alcalino actua de duas formas distintas: (1) reduz a perda da alcalinidade do meio com a oxidação da lenhina e (2) propicia o efeito do ião selectivo, que produz maior rendimento para o mesmo pH (cerca de 13,5). A oxidação com nitrobenzeno produziu 25% de vanilina usando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH, 25,2% usando NaCH<sub>3</sub>COO-NaOH e 32,4% usando NaOH-Na<sub>2</sub>S (ver Tabela 1.21). A lixívia branca do processo kraft pode ser directamente utilizada para a produção de vanilina, após ajuste do pH para 13,5 pela adição de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou de Na<sub>2</sub>S, por exemplo. A exemplo do processo kraft de produção de pasta de celulose, o sulfureto deverá ser recuperado para reciclo. A utilização de serrim para a produção de vanilina é também mostrada pelos autores [41].

**Tabela 1.21.** Influência do sistema tampão sobre o rendimento de vanilina a partir da oxidação de serrim seco ou lixívia sulfito concentrada.

matéria-prima	lenhina, g	tampão, mL	oxidante	temperatura, °C	tempo min	vanilina g	rendimento <sup>a</sup> , %
500 mL l.s. conc.	24,3	1000 <sup>b</sup>	oxigénio <sup>e</sup>	150	210	2,14	8,8
50g serrim seco	14	1000 <sup>b</sup>	oxigénio <sup>e</sup>	165	240	1,29	9,2
14g serrim seco	3,92	300 <sup>b</sup>	nitrobenzeno	160	180	1,23	32,4
14g serrim seco	3,92	300 <sup>c</sup>	nitrobenzeno	160	180	0,96	25,2
14g serrim seco	3,92	300 <sup>d</sup>	nitrobenzeno	160	180	0,95	25,0

<sup>a</sup> em g de vanilina por 100g de lenhina. Após oxidação da lixívia sulfito concentrada com oxigénio molecular, a mistura foi acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a vanilina foi extraída com benzeno, tricloroetileno ou éter. No caso de serrim seco como matéria-prima, uma filtração, para separação da pasta de celulose, precedeu a adição do ácido. Usando o nitrobenzeno como agente oxidante, mais três operações foram necessárias antes da adição do ácido; a evaporação do nitrobenzeno excedente, o arrefecimento para precipitação dos azo-productos e a centrifugação para separá-los.

<sup>b</sup> composto por lixívia branca do processo kraft, 94g de NaOH e 27g de Na<sub>2</sub>S, com o pH corrigido para 13,5.

<sup>c</sup> composto por uma solução de NaOH 8%, com o pH corrigido a 13,5 pela adição de acetato de sódio.

<sup>d</sup> composto por uma solução de NaOH 8%, com o pH corrigido a 13,5 pela adição de carbonato de sódio.

<sup>e</sup> foi injectado oxigénio molecular em uma quantidade correspondente a 3 átomos de oxigénio por unidade de lenhina (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>=178) do licor ; para o serrim foi injectado 4 átomos de oxigénio.

A fase sólida dos processos que utilizam cal como agente alcalino é de

composição variável. No entanto, é sabido conter: lenhina residual, derivados de baixo pesos moleculares da lenhina, cal residual, e carbonato, sulfato e oxalato de cálcio. O carbonato de cálcio é realmente insolúvel, mas os demais componentes foram adsorvidos ou co-precipitados. Estes compostos podem ser solubilizados pelo aquecimento de sua solução a 70°C por um determinado espaço de tempo. Craig e Logan [42, 43] propuseram esse tratamento na presença de excesso de carbonato de sódio. A quantidade de sal poderá ser pequena, se o meio de reação for previamente submetido a um caudal de gás carbônico até pH levemente superior a 10. A cal residual transforma-se em carbonato de cálcio, sendo praticamente toda a fase sólida resultante [43]. Por exemplo: 400g de fase sólida submetida ao processo de Fisher e Marshall [35] foram suspensas em 2 ℓ de água. Gás carbônico foi passado à mistura até baixar o pH próximo a 10 e foram adicionadas 152g de carbonato de sódio. O sistema foi agitado a cerca de 80°C por 60 minutos e filtrado. O resíduo, 332g, era composto principalmente de carbonato de cálcio que pode ser reciclado. O filtrado foi diluído com água correspondente a 35% do volume final e foi acidificado com ácido sulfúrico até pH 6. A vanilina, 2,1g, foi extraída com tolueno, na presença de desemulsificante. O tolueno da fase aquosa foi evaporado e novamente procedeu-se uma acidificação, a pH 4. O precipitado de lenhina formado, 94g, foi filtrado e separado. Ao filtrado, foi adicionado cal suficiente para precipitar todo o oxalato na forma de oxalato de cálcio, 94g, que foi removido por filtração. O último filtrado foi evaporado até a secura produzindo 180g de uma mistura de sulfato monossódico e dissódico [43].

O ponto mais crítico do processo proposto é a relação carbonato de sódio e cálcio disponível (que não está na forma de carbonato). O excesso de carbonato de sódio provoca um consumo adicional de ácido para o abaixamento de pH. No caso oposto, a filtração é mais difícil e parte dos sais de cálcio não será solubilizada. A filtração da lenhina pode ser facilitada pelo aquecimento da solução, antes da precipitação, entre 40 e 70°C, preferencialmente 60°C. Por último, o sódio pode ser obtido somente como sulfato dissódico, desde que o pH da mistura seja superior a 4, preferencialmente 7, evitando que as frações leves da lenhina possam precipitar também [43].

A produção de vanilina pode ainda ser aumentada com pequenas alterações do processo acima. Basicamente, é submeter o resíduo a nova oxidação. Para tal, aquece-se o resíduo entre 120 e 200°C, preferencialmente 140°C, e passa-se um gás com oxigênio livre; com pO<sub>2</sub> entre 0,69 e 1,38 bar, para temperaturas inferiores e superiores a 170°C, respectivamente. Devido à oxidação, uma quantidade adicional de cal e de carbonato de sódio deverá ser adicionada antes do início do processo. A separação dos diversos componentes é semelhante ao mencionado acima. Alguns exemplos usando lixívia sulfito e lixívia fermentada são apresentados na Tabela 1.22 e Tabela 1.23 [43].

**Tabela 1.22.** Exemplos de recuperação de produtos úteis do resíduo do processo de oxidação da lenhina sulfito utilizando apenas cal como agente alcalino<sup>a</sup>.

temperatura, °C	pressão, bar	pO <sub>2</sub> , bar	tempo, min	vanilina, g	lenhina, g
140	4,28	0,345	75	5,4	52
200	16,28	0,345	20	5,9	42
170	7,93	0,207	60	6,3	62
170	10,69	0,786	40	6,1 <sup>b</sup>	38
170	10,69	0,786	40	5,3+0,6 <sup>c</sup>	42

<sup>a</sup> foram adicionadas 240g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 13,2g de CaO e 400g da fase sólida em 2 ℓ de água. O sistema foi aquecido à temperatura dada e submeteu-se o sistema a 7,08 ℓ.min<sup>-1</sup> de ar.

<sup>b</sup> foram ainda produzidos 303g de CaCO<sub>3</sub> a 93%, 0,3g de acetovanilona, 42g de CaC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 280g de uma mistura de sulfato mono e dissódico.

<sup>c</sup> neste exemplo a lenhina foi precipitada inicialmente, seguindo-se a extracção da vanilina. A vanilina retida no resíduo foi também recuperada, segundo valor apresentado.

**Tabela 1.23.** Exemplos de oxidação e recuperação de produtos úteis do resíduo do processo de oxidação da lenhina sulfito utilizando apenas cal como agente alcalino<sup>a</sup>.

temperatura, °C	caudal de ar, ℓ.min <sup>-1</sup>	pressão total, bar	pO <sub>2</sub> , bar	tempo, min	vanilina, g	lenhina, g
140	283	4,28	0,345	80	340	3629
200	283	16,28	0,345	20	440	4173
180	283	9,37	0,690	50	463	4400
180	283	10,62	0,345	45	372+54 <sup>b,c</sup>	3447
140	165	4,28	0,345	125	318	3629

<sup>a</sup> foram adicionados 14,51Kg de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 6,35Kg de CaO e 18,25g da fase sólida em 129 ℓ de água. O sistema foi aquecido à temperatura dada e submetido a um caudal de 283 ℓ.min<sup>-1</sup> de ar.

<sup>b</sup> foram ainda produzidos 19,64Kg de CaCO<sub>3</sub> a 93%, 1,81Kg de CaC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 19,96Kg de uma mistura de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>c</sup> neste exemplo a lenhina foi precipitada inicialmente, seguindo-se a extracção da vanilina. A vanilina retida no resíduo foi também recuperada, segundo valor apresentado.

Craig e Logan [42] usaram a associação de cal e carbonato de sódio como álcali para a oxidação da lixívia sulfito fermentada. Estes sais reagem entre si formando o hidróxido de sódio e o carbonato de cálcio. O carbonato deve ser adicionado estequiometricamente em relação ao teor total de cálcio no sistema. Durante a reacção, a adição de mais cal torna-se necessária pela produção de dióxido de carbono, que abaixaria o pH do meio. O cálcio adicionado reagirá com o gás precipitando-o na forma de carbonato, evitando consumo adicional de hidróxido de sódio. O teor ideal de carbonato de sódio foi 349 g.ℓ<sup>-1</sup>. O ar, finamente pulverizado no meio de reacção, foi utilizado como oxidante. A pressão parcial de oxigénio foi inferior a 1,38 bar para temperaturas inferiores a 175°C, e inferior a 0,69 para temperaturas mais elevadas. O tempo de reacção para o pico de rendimento de vanilina foi sempre inferior a 240 minutos para a faixa de

temperatura de 120 a 200°C, sendo menos de 120 minutos a 140°C, temperatura considerada ideal. O processo pode ser operado como sistema contínuo em reactor apropriado, apresentando um rendimento de 8,3% de vanilina (rendimento de 10% para o sistema "batch"), ver Figura 1.6 [42].

Craig e Logan propuseram, também, uma sequência de operações unitárias para recuperação dos diversos produtos formados: vanilina, acetovanilona, lenhina, carbonato e oxalato de cálcio e sais inorgânicos de sódio. O carbonato de cálcio é separado por filtração e calcinado para reciclagem. O vanilato de sódio poderá ser acidificado, formando a vanilina livre que pode ser extraída com benzeno, tolueno, etc. O uso de compostos da classe dos alquil-aril-sulfonatos é conveniente no sistema de extracção para evitar a formação de emulsões. Os agentes desemulsificantes testados e com rendimento satisfatório foram: tetrapene AS da Canadian Aniline & Extracts Co., Ltd.; Parnol 85 da Jacques Wolf & Co.; Naccnol NR da National Aniline Div. da Allied Chemical & Dye Corp.; Monosulph da Nopco Chemical Co.; Kreeon 4G da Wyandotte Chemical Corporation; Kaywet #40 da Kraft Chemical Co. Inc; e solvadine G da Ciba Co. Inc [42].

A lenhina poderá ser recuperada do sistema antes da extracção da vanilina, se a mistura for acidificada a pH 4-5 e filtrada. Esse precipitado poderá ser redissolvido pelo aumento de pH, formado o sal da base correspondente à operação de dissolução. Ao filtrado deverá ser adicionado cal em quantidade apropriada para precipitar o oxalato de cálcio, que deverá ser removido por filtração. Este filtrado deverá ser evaporado para cristalização do sulfato de sódio, ou alternativamente, evaporado e calcinado para a produção de carbonato de sódio que poderá ser reciclado. A Tabela 1.24 mostra alguns resultados do processo exposto e elucida a importância da concentração do óxido de cálcio (cal) [42].

**Tabela 1.24.** Influência da concentração de cal e da fonte de lenhina no rendimento da vanilina<sup>a</sup>.

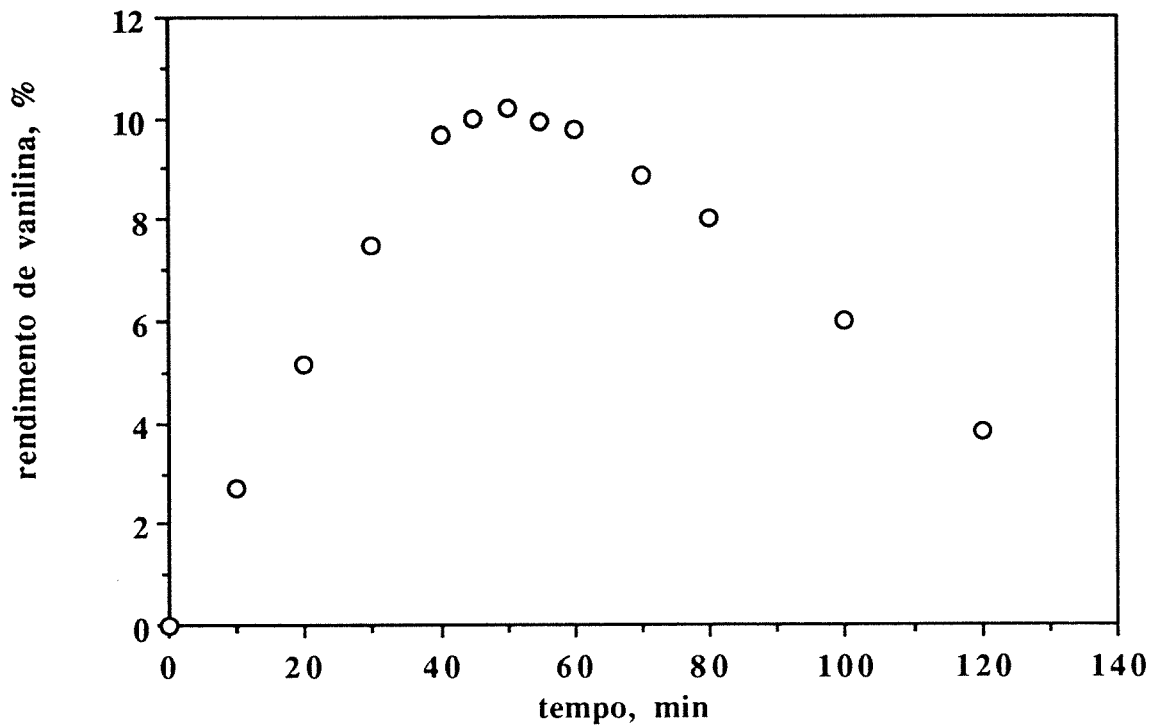
sólidos Kg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Kg	CaO Kg	fase sólida <sup>b</sup> , Kg (pur. %)	lenhina Kg	vanilina Kg (rend. %)	Ca <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Kg	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Kg
11,00 <sup>c</sup>	10,25	6,12	13,06 (97,0)	2,99	0,41 (3,7)	0,22	13,97
11,00 <sup>c</sup>	10,25	7,44	14,33 (96,5)	2,86	0,54 (4,9)	0,27	13,70
11,00 <sup>c</sup>	10,25	8,71	15,88 (82,5)	1,91	0,45 (4,1)	nominal	14,33
11,77 <sup>d</sup>	12,16	8,94	16,78 (96,0)	2,95	0,50 (4,2)	-	-

<sup>a</sup> o sistema composto por 136 ℓ de mistura reagente, sendo 128 ℓ de lixívia, mais carbonato de sódio e cal; foi pré-aquecido a 163°C e submetido a um caudal de 236 ℓ.min<sup>-1</sup> de ar. Essa operação aumentou a temperatura para 180°C. O sistema foi mantido sob uma pressão total de 11,69 bar, com uma pressão parcial de oxigénio de 0,35 bar por 55 minutos e, após arrefecimento, produziu os produtos acima especificados.

<sup>b</sup> fase sólida, basicamente composta por carbonato de cálcio, com a pureza em anexo.

<sup>c</sup> sólido residual, após a secagem total da lixívia fermentada.

<sup>d</sup> sólido residual, após a secagem total da lixívia sulfito.



**Figura 1.6.** Relação entre o rendimento de vanilina e o tempo de reacção num reactor tipo "batch", usando a mistura óxido de cálcio e carbonato de sódio como agente alcalino.

Condições: O sistema, composto por 136 ℓ de mistura reagente, sendo 128 ℓ de lixívia, mais carbonato de sódio e óxido de cálcio, foi pré-aquecido a 163°C e submetido a um caudal de ar 236 ℓ.min<sup>-1</sup> de ar. Esta operação aumentou a temperatura para 180°C. O sistema foi mantido sob uma pressão total de 11,69 bar, com uma pressão parcial de oxigénio de 0,35 bar por 55 minutos,

O rendimento de vanilina ao longo do tempo de reacção descreve uma curva com formato mais agudo para o valor máximo (Figura 1.6), quando comparado com os resultados por Fischer e Marshall [37], apresentados na Figuras 1.5. Algumas experiências foram feitas em condições semelhantes às do segundo exemplo da tabela acima, com a excepção de que a mistura reagente foi introduzida e retirada do reactor a um caudal de  $2,05 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ , correspondendo a um tempo de retenção de 46 min. A relação dos reagentes foi mantida constante. A mistura foi submetida a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  sob um caudal de ar de  $236 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ , correspondendo a uma pressão parcial de oxigénio de  $0,345 \text{ bar}$ . Os rendimentos de vanilina e lenhina são apresentados na Tabela 1.25 [43].

**Tabela 1.25.** Influência da temperatura e do tempo de retenção no rendimento de vanilina e de lenhina obtidos da lixívia sulfito fermentada oxidada com o ar na presença de hidróxido de cálcio e carbonato de sódio<sup>a</sup>.

temperatura, °C	pressão, bar	pO <sub>2</sub> , bar	tempo de retenção, min	vanilina, g.l <sup>-1</sup>	lenhina, g.l <sup>-1</sup>
140	5,28	0,345	90	2,99	32,93
180	11,69	0,345	46	2,99 <sup>b</sup>	25,94
200	17,28	0,345	30	3,99	21,95
180	10,31	0,069	60	3,99	27,94

<sup>a</sup> as condições típicas da experiência estão no texto.

<sup>b</sup> foi também produzido  $109,76 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de fase sólida (96,0% de  $\text{CaCO}_3$ ),  $0,30 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de acetovanilona,  $2,00 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de oxalato de cálcio e  $99,78 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de sulfato de sódio.

Um modelo de reactor contínuo, especialmente concebido para oxidação da lenhina em meio alcalino com oxigénio, foi proposto por Katzen *et al.* [44]. Um tubo vertical composto por pratos perfurados invertidos proporciona um íntimo contacto entre o gás contendo oxigénio e a solução alcalina. A lixívia a ser oxidada e o gás são adicionados na base do reactor e, após percorrê-lo em movimento co-corrente, saem em duas aberturas no topo. A fracção gasosa entra e sai em posições mais extremas. O tamanho dos furos nos pratos define o tamanho das bolhas de gás. Esse diâmetro deve conciliar o melhor contacto entre as fases e a distribuição uniforme do gás. A concentração de oxigénio diminui ao se aproximar do topo, consequentemente evita a oxidação da vanilina produzida. Hidróxido de sódio foi adicionado a uma mistura de lenhina kraft de madeiras macias ("jackpine", abeto e bálsamo) formando uma mistura com  $200 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de sólidos, sendo  $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de lenhina (precipitável a pH2) e  $25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de hidróxido de sódio.  $38,6 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$  da mistura e  $3620 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$  de ar ( $0,5 \text{ g}$  de oxigénio/g de lenhina) foram alimentados no reactor. A reacção ocorreu a  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $28,59 \text{ bar}$ , com tempo de retenção de  $0,4 \text{ h}$  (24 minutos). Foram obtidos  $218 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de sólidos,  $46 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de lenhina,  $2,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de hidróxido de sódio e  $3140 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$  de gás (6,4% de oxigénio). Portanto, o rendimento de vanilina

foi de 3% em relação à lenhina e 7,8% em relação ao hidróxido de sódio, num caudal de 3,9g de vanilina. $\ell^{-1} \cdot h^{-1}$  [44].

Marshall e Vincent [45] descreveram condições para oxidação alcalina de lenhina de madeira dura para obtenção simultânea de vanilina e de siringaldeído. Todas as patentes até então, embora citem que qualquer fonte de lenhina poderia ser usada para a produção de vanilina, têm sempre a lenhina sulfito como matéria-prima ideal. Do mesmo modo, apenas as lenhinas de madeiras macias eram utilizadas, evitando que fossem produzidas grandes quantidades de siringaldeído e outros produtos fenólicos. Uma nova perspectiva está presente com a crescente demanda de siringaldeído, como por exemplo a produção do 3,4,5-trimetoxibenzaldeído, intermediário importante da indústria farmacêutica, e a possibilidade de separá-lo eficientemente e rentavelmente da vanilina por destilação fraccionada a vácuo [45].

A exposição da lenhina a longos processos de cozimento torna-a pouco susceptível à produção de aldeídos. Parte da lixívia, até a terça parte, pode ser retirada do digestor de cozimento de cavacos. O tempo ideal para a retirada da lixívia depende das condições específicas do processo, como por exemplo, condições de cozimento, espécies vegetais usadas, etc. Quanto mais tarde for retirada a lixívia do reactor de cozimento, tanto maior será a concentração de lenhina, mas menos susceptível à formação de aldeídos [45].

A lixívia deve ser preferencialmente concentrada a 25-30% de sólidos para proceder a oxidação. Hidróxido de sódio, na proporção de 0,5 a 3 partes (em peso) de lenhina, deverá ser adicionado à lixívia. A reacção deverá ser realizada a temperaturas superiores a 100 °C, preferencialmente entre 140 e 180 °C, e sob uma pressão de 4,4 e 11,2 bar. O uso de sal de um metal de transição, como catalisador, pode ser usado para aumentar o rendimento de aldeídos. Os sais de cobre, manganês, ferro e cobalto são citados como exemplos de catalisadores. A oxidação é realizada até atingir o máximo rendimento de aldeídos, geralmente acompanhada por queda do pH da solução ou queda da temperatura, na ausência de aquecimento externo [45].

A mistura de reacção deve ser neutralizada com gases de combustão, até pH 9-9,5, para recuperar os aldeídos produzidos. Uma fracção de dióxido de carbono, recuperado no processo e pressurizado, reduz mais ainda o pH, próximo a 7. Alternativamente, outro ácido pode ser usado, como o ácido sulfúrico. Os aldeídos são extraídos da solução ácida com um solvente orgânico, como o benzeno, tolueno ou similar, preferencialmente a 80 °C, sob pressão. A fracção aquosa é tratada para recuperação dos compostos inorgânicos, enquanto que a fracção orgânica é concentrada, recuperando parte do solvente. Uma extracção com solução de bissulfito de sódio, regenera o restante do solvente orgânico. O complexo bissulfito-aldeído é rompido pela adição de ácido sulfúrico, que libera dióxido de enxofre, o qual deve ser recuperado, e forma uma fracção pesada oleosa. Esta fracção é lavada com água para retirada de excesso de ácido e por destilação fraccionada produz vanilina e siringaldeído com purezas 99,9 e 99,5%,

respectivamente. Os produtos podem ser purificados por outros métodos, como por exemplo cristalização [45].

A Tabela 1.26 mostra alguns rendimentos para oxidação da lixívia kraft clássica (exemplos 2 a 6), para a lixívia kraft retirada antes do final do cozimento (exemplo 7 a 11) e para a lixívia NSSC (exemplos 12 a 14). O exemplo 1, também lixívia de cozimento parcial, foi realizado em larga escala para testar a etapa de purificação através de destilação a vácuo. Os rendimentos da lixívia parcialmente cozida foram mais elevados que a lixívia clássica e foram melhores, dentro desta classe, para o uso de manganês. A lixívia NSSC apresentou elevados rendimentos, principalmente no exemplo 12 [45].

**Tabela 1.26.** Oxidação alcalina com ar da lixívia kraft de cozimento completo ou parcial, ou da lixívia NSSC de madeiras duras para produção simultânea de vanilina e siringaldeído.

ex.	lixívia	[lix]	A/L	ar	catal.	[cat.]	T, °C	P, bar	S+V	S/V
1	l.k.c.p.	7,72	1,16	7	Mn	10206	140	5,8	5,69	2,04
2	l.k.	5	2	7	Cu	3,65	165	7,9	7,9	2,19
3	l.k.	7,65	1,36	7	Cu	3,65	165	7,9	5,96	1,97
4	l.k.	7,65	1,3	0,4	Mn	0,6	141	5,8	5,39	1,92
5	l.k.	8,08	1,3	0,4	Mn	0,6	141	5,8	4,69	2,25
6	l.k.	8,65	1,4	0,4	Mn	0,6	141	5,8	4,31	2,05
7	l.k.c.p.	5	2,53	7	Cu	3,65	165	7,9	11,94	2,43
8	l.k.c.p.	5	2,19	7	Cu	3,65	165	7,9	8,68	1,63
9	l.k.c.p.	5	2,0	7	Cu	3,65	165	7,9	9,32	1,59
10	l.k.c.p.	5	2,0	0,4	Mn	0,6	141	5,8	13,08	1,94
11	l.k.c.p.	5	2,0	0,4	Mn	0,6	125	5,8	11,39	1,96
12	l.NSSC	5	1,6	1,5	Cu	3,65	165	7,9	18,67	1,52
13	l.NSSC	8,45	0,85	1,5	Cu	3,65	150	6,9	9,04	1,67
14	l.NSSC	4,75	1,75	0,4	Mn	0,6	143	5,8	9,40	1,66

a 1500 mL de mistura contendo lixívia kraft de cozimento parcial (l.k.c.p.), kraft comum (l.k.) ou NSSC (l.NSSC) com concentração [lix] (%) e alcalinizada numa relação álcali: lenhina (A/L), foi agitada (1400 rpm) e submetida a um caudal de ar (ar, mL.min<sup>-1</sup>) à temperatura e pressão especificadas, na presença de catalisador. Foi utilizado sulfato de cobre II pentahidratado ou de manganês II como catalisadores. O pico de rendimento de aldeídos (S+V) foi calculado em relação à lenhina e a relação siringaldeído:vanilina (S/V) é mostrada. O exemplo 1 foi realizado em larga escala mas com características semelhantes. O pico de concentração de vanilina ocorreu a 390 min para o exemplo 1, 90 min no exemplo 2 e 150 min no exemplo 7.

Todos os processos acima descrevem a oxidação da lenhina em meio alcalino. Yang [46] descreve a oxidação da lenhina sulfito em pH próximo de neutro, especificamente 5,5 a 8. A reacção ocorre entre 100 a 200 °C sob 7,90 a 14,80 bar. O uso de catalisadores é possível, como por exemplo, óxido de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobalto, nitrato de cobalto, óxido de níquel, nitrato de níquel, óxido de cério, óxido de chumbo, dióxido de manganês, nitrato de manganês, sulfato férrico, nitrato férrico, cloreto férrico e peróxidos solúveis (persulfato de sódio, perborato de sódio, peróxido de sódio, peróxido de hidrogénio,

ácido peracético, ácido perbenzóico) e cumeno, que é convertido a hidroperóxido pelo oxigénio [46].

O uso de um solvente volátil, não oxidável e imiscível com a água, durante a reacção é citado como acelerador da formação de vanilina, o que facilitaria a extracção da vanilina no final. Os solventes citados como exemplos para esse fim são: heptano, octano, gasolina, ciclohexano, cicloheptano, di-, tri-, tetracloroetano, diclorodifluoreto, benzeno, tolueno, difenil, tetrahidrofurano e dihidrofurano [46].

Hidróxido de sódio foi adicionado à lixívia sulfito contendo 7,2% de lenhina sulfito (pH 2) para elevar o pH a 7. A mistura foi aquecida e pressurizada com ar sob 13,07 bar. Após 4 horas, o reactor foi arrefecido e aberto. A vanilina foi retirada com sucessivas extracções com *n*-butanol. O uso adicional de 100 mL de benzeno levou a mesmo resultado, sendo que a vanilina foi obtida por evaporação do benzeno. O uso de catalisadores, 10 g de sulfato de cobre ou 10 g de persulfato de potássio reduziu a oxidação para 2,5 horas. A lixívia pode ser previamente fermentada e sofrer a destilação, sem que essa operação afecte a produção de vanilina [46].

#### 1.4.2. Artigos científicos relacionados com a obtenção da vanilina.

As patentes acima são essencialmente as técnicas possíveis de oxidação da lenhina para produção de vanilina de conhecimento público. Os trabalhos que se seguem, encontrados na literatura científica, podem ser considerados como exemplos e, em alguns casos, aplicação desses procedimentos.

A técnica mais citada na literatura científica para a oxidação da lenhina é a oxidação com nitrobenzeno em meio alcalino. Alguns detalhes de seu mecanismo de reacção e de sua cinética estão disponíveis. O uso de oxigénio e/ou de sais cúpricos é citado na quase totalidade das publicações. As oxidações com nitrobenzeno e com óxido cúprico estão principalmente relacionadas com a caracterização da lenhina ou classificação taxonómica do vegetal. O nitrobenzeno e seus produtos reduzidos são dificilmente separados da vanilina, sendo o grande inconveniente, pois frequentemente seus rendimentos de vanilina são superiores aos da oxidação com ar. Os sais cúpricos produzem um elevado número de sub-produtos e precisam ser mais estudados, como único oxidante, para saber se é possível utilizá-los na produção de vanilina. Muitas vezes, os sais cúpricos são incluídos na oxidação com o ar. Embora referido como catalisador, o rendimento em relação à oxidação na sua ausência não é muito significativo. O ar é o oxidante usado nos processos de produção da vanilina, como já foi visto, mas poucas são as informações de domínio público. Foi encontrado apenas um artigo que não utiliza os oxidantes acima. A oxidação fotocatalítica usando pó de dióxido de titânio em pH alcalino produz vanilina, mas com rendimentos muito baixos.

Kagawa e Rokugawa [48] oxidaram a lixívia soda com ar em um reactor tipo

"batch" com agitação. O efeito da pressão de ar, da temperatura e do tempo de reacção são mostrados na Tabela 1.27. A condição para os melhores rendimentos de vanilina, cerca de 7%, foi oxidar a lenhina a 160 °C, sob uma pressão de ar de 5 bar, durante 240 minutos. A pressão parcial de oxigénio era de 1,05 bar e a pressão de vapor de 6,18 bar, deste modo, 9,37% da fase gasosa era oxigénio [47].

**Tabela 1.27.** Influência da pressão de ar, da temperatura e do tempo de reacção sobre a oxidação com ar de lenhina soda para obtenção de vanilina <sup>a</sup>.

tempo, min	temperatura, °C	pressão do ar, bar	vanilina, %
0	160	5	1,50
0	160	5	1,28
0	160	5	1,69
120	160	5	4,33
240	160	5	7,53
240	160	5	7,02
240	160	5	5,04
360	160	5	4,48
480	160	5	3,74
240	140	5	2,94
240	150	5	3,59
240	150	5	3,04
240	170	5	3,88
240	180	5	2,44
240	160	2	2,75
240	160	4	6,90
240	160	10	5,65
240	160	10	5,20
240	160	15	2,12

<sup>a</sup> a mistura de reacção contendo 5 g de sólidos, sendo 2,3 g de lenhina, e 22,4 g de hidróxido de potássio foi oxidada com ar. O rendimento de vanilina é expresso em relação à lenhina.

Luo *et al.* [48] oxidaram lenhina sulfito com 3 ℓ de ar . ℓ<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> num reactor de 7 ℓ com agitação. Devido à produção de vanilina, ácidos orgânicos e dióxido de carbono, hidróxido de cálcio (40 g.ℓ<sup>-1</sup>) foi adicionado para reduzir o consumo de hidróxido de sódio. No entanto, não houve melhoria de rendimento de vanilina; pelo contrário, para valores acima de 40 g.ℓ<sup>-1</sup> (50-80), ocorreu uma redução no rendimento. 80-110 (2,0-2,7 M), 95-140 (2,4-3,5 M) e 110-160 (2,7-4,0 M) g.ℓ<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio foram adicionados à lixívia contendo 20, 28 e 35% de sólidos, respectivamente. Dentro destes limites, os valores mais elevados de álcali proporcionaram os melhores rendimentos. A redução do teor de carboidratos, através de fermentação de pentoses, reduziu em 15% o consumo de álcali, quando comparado com a fermentação convencional de hexoses. As condições típicas de oxidação foram: 180 °C, 14,4 bar, 600 rpm e tempo entre 50 e 80 minutos. Portanto, a pressão de vapor era de 9,9 bar e o

oxigénio compunha 6,55% da fase gasosa. 10,8 a 14,3 g.ℓ<sup>-1</sup> de vanilina (7,6-10,0% em relação à lenhina) foram produzidas usando lixívia com 28% de sólidos. Segundo os autores, quanto maior a concentração de sólidos, maior é o rendimento de vanilina, mas mais difícil é recuperá-la do meio de reacção [48].

A produção de pasta de celulose e de aldeídos simultaneamente, foi estudada por Dardelet *et al* [49]. Nitrobenzeno ou ar foram usados como oxidantes em meio alcalino, na presença ou não de catalisador. A mistura de serrim de diversas folhosas, sendo 56% de carvalho, 30% de faia e o restante de castanheiro, bétula, cárpea e outras, foi usada como matéria-prima. Como consequência, foi também produzido siringaldeído. O serrim (0,2 a 1,25 mm), previamente tratado com álcool etílico 5% e benzeno 3%, foi seco a 10% de humidade residual. Todos os resultados referem-se a serrim seco [49].

Dos parâmetros comuns às reacções de deslenhificação da madeira e oxidação da lenhina, os mais importantes são a temperatura e a concentração de hidróxido de sódio. A temperatura mínima de 150 °C é necessária, como consequência do uso de hidróxido de sódio como agente de deslenhificação. A Tabela 1.28 confirma esse facto. Para concentrações de 2 e 4 M de álcali e temperaturas de 120 °C, a formação de aldeídos foi de apenas 20 a 30% do valor obtido para as temperaturas superiores. Inesperadamente foi obtido um elevado rendimento de aldeídos a 120 °C para uso de álcali 3 M. Mesmo assim, os melhores resultados foram encontrados para temperaturas de 160 e 200 °C. Nessas temperaturas, o teor de aldeído total foi praticamente indiferente aos teores usados de álcali. As soluções alcalinas (saturadas com sulfato de cobre), contendo o serrim, foram submetidas a 150 °C e 1 bar de pressão parcial de oxigénio durante 60 minutos. Deste modo, a pressão total era de 5,76 bar e o oxigénio compunha 17,4 % da fase gasosa da reacção [49].

A concentração de hidróxido de sódio (entre 1,7 e 3 M), o tempo de reacção (entre 30 e 90 minutos) e a relação L/S (volume de lixívia e massa de serrim, entre 10 e 40) não influenciaram significativamente a relação S/V (siringaldeído:vanilina), ver Tabelas 1.29, 1.30 e 1.31. Os valores extremos para a relação S/V foram 1,36 e 1,65; não muito distantes dos próprios valores apresentados no teste da reprodutibilidade do processo. A Tabela 1.32 mostra a reprodutibilidade para uma condição definida de reacção. O rendimento de vanilina e de siringaldeído foi 1,5±0,15 % (serrim) e 2,25±0,2 % (serrim), respectivamente. A relação S/V foi 1,45±0,05 e o álcali residual foi 60,7±9,2. Foi obtido um desvio de cerca de 10% para a concentração de aldeídos e de 15% para o hidróxido de sódio residual. A concentração de álcali, entre 1,7 e 3,5 M, não influenciou significativamente o rendimento de vanilina e de siringaldeído. O tempo de reacção igual ou superior a 60 minutos e a relação L/S igual ou superior a 20 foram convenientes para melhores rendimentos de aldeídos. A oxidação de 4 g de serrim por 3 mL de nitrobenzeno, em presença de hidróxido de sódio 2M, a 180 °C durante 120 minutos, produziu 2,4% de vanilina e 3,8% de siringaldeído. Em relação ao conteúdo de

lenhina, corresponde a 8,36% e 13,24%, respectivamente, perfazendo 21,6% de aldeídos. O valor médio de aldeídos da Tabela 1.32 é de 13,1% (da lenhina), ou seja, cerca de 61% do rendimento da oxidação com nitrobenzeno, o que confirma o nitrobenzeno como melhor oxidante para a obtenção de aldeídos [49].

**Tabela 1.28.** Influência da temperatura e da concentração de hidróxido de sódio no rendimento de aldeídos durante a cozimento-oxidativo de serrim<sup>a</sup>.

temperatura, °C	NaOH, g.ℓ <sup>-1</sup>	total de aldeídos <sup>b</sup> , %	
120	2	0,6	2,1
160	2	2,8	9,8
200	2	2,8	9,8
120	3	2,0	7,0
160	3	3,15	10,98
200	3	2,95	10,28
120	4	0,75	2,61
160	4	2,4	8,4
200	4	2,95	10,28

<sup>a</sup> a mistura foi aquecida durante 60 minutos até atingir a temperatura do processo de cozimento-oxidativo. A relação volume de lixívia e massa de serrim (L/S) era 20, com uma carga de 60 mℓ para um reactor de 125 ℓ. Foi incubada sob uma pressão parcial de oxigénio de 1 bar por 120 minutos.

<sup>b</sup> o rendimento de vanilina e de siringaldeído é dado em relação ao serrim seco (coluna esquerda) e em relação ao teor de lenhina (coluna direita).

**Tabela 1.29.** Influência da concentração de soda sobre os tipos de aldeídos durante a cozimento-oxidativo de serrim<sup>a</sup>.

NaOH M	relação L/S	vol. licor, mℓ	NaOH residual, %	vanilina <sup>b</sup> (V), %		siringaldeído <sup>b</sup> (S), %		relação S/V	total de aldeídos <sup>b</sup> , %	
1,7	30	60	62	1,85	6,44	2,75	9,58	1,49	4,6	16,0
1,9	20	60	40	1,35	4,70	2,05	7,14	1,52	3,4	11,8
2	35	70	74	1,65	5,75	2,30	8,01	1,39	3,95	13,76
2,5	30	60	67,5	1,75	6,10	2,80	9,76	1,60	4,55	15,86
3	25	50	-	1,7	5,9	2,7	9,4	1,59	4,4	15,3
3	35	50	58	1,65	5,75	2,25	7,85	1,36	3,9	13,6
3,5	20	60	70	1,7	5,9	2,5	8,7	1,47	4,2	14,6

<sup>a</sup> o tempo de reacção no patamar de temperatura (150 °C), sob uma pressão parcial de oxigénio de 1 bar, foi de 60 minutos. A relação L/S (volume de lixívia / massa de serrim) foi variada, conforme os dados da tabela.

<sup>b</sup> o rendimento é dado em relação ao serrim seco (coluna esquerda) e em relação ao teor de lenhina (coluna direita).

**Tabela 1.30.** Influência do tempo de reacção sobre os tipos de aldeídos durante a cozimento-oxidativo de serrim<sup>a</sup>.

tempo reacção, min	vanilina <sup>b</sup> (V), %		siringaldeído <sup>b</sup> (S), %		totais de aldeídos <sup>b</sup> , %		relação V/S	NaOH residual, %
30	1	3,5	1,65	5,75	2,65	9,2	1,65	78,5
45	1	3,5	1,55	5,40	2,55	8,9	1,55	74
60	1,55	5,40	2,15	7,49	3,70	12,89	1,39	67
60	1,55	5,40	2,35	8,19	3,9	13,59	1,52	74
75	1,4	4,9	2	7,0	3,4	11,9	1,43	68
90	1,4	4,9	2,1	7,3	3,5	12,2	1,50	73
90	1,7	5,9	2,5	8,7	4,2	14,6	1,47	70

<sup>a</sup> o tempo de reacção no patamar de temperatura (150 °C), sob uma pressão parcial de oxigénio de 1 bar, foi de 60 minutos. A relação L/S era 20 e a carga de 60 mℓ para um reactor de 125 ℓ.

<sup>b</sup> o rendimento é dado em relação ao serrim seco (coluna esquerda) e em relação ao teor de lenhina (coluna direita).

**Tabela 1.31.** Influência da relação entre o volume de lixívia (L) e a massa de serrim (S) sobre os tipos de aldeídos durante a cozimento-oxidativo de serrim<sup>a</sup>.

relação L/S	volume licor, mℓ	NaOH M	vanilina <sup>b</sup> (V), %		siringaldeído <sup>b</sup> (S), %		totais de aldeídos <sup>b</sup> , %		relação V/S	NaOH residual %
10	50	3	0,95	3,31	1,45	5,05	2,4	8,4	1,53	57
13	50	3	1,3	4,5	2	7,0	3,3	11,5	1,54	42
19	50	3	1,3	4,5	1,4	4,9	2,7	9,4	1,08	54
20	60	3,5	1,7	5,9	2,5	8,7	4,2	14,6	1,47	70
25	50	3	1,7	4,5	2,7	9,4	4,4	15,3	1,59	-
30	60	3	1,75	6,10	2,7	9,4	4,45	15,50	1,54	46,5
35	50	3	1,65	5,75	2,25	7,84	3,9	13,59	1,36	58
40	60	1,75	2	7,0	2,7	9,4	4,7	16,4	1,37	59

<sup>a</sup> o tempo de reacção no patamar de temperatura (150 °C), sob uma pressão parcial de oxigénio de 1 bar, foi de 60 minutos. A impregnação prévia do serrim com soda (3-5 M) à temperatura ambiente, durante 16 horas, na presença ou não de catalisador (Cu<sup>2+</sup>), seguido de oxidação alcalina em condições semelhantes, não melhorou o rendimento de aldeídos. Inclusive, a presença de cobre foi desfavorável.

<sup>b</sup> o rendimento é dado em relação ao serrim seco (coluna esquerda) e em relação ao teor de lenhina (coluna direita).

**Tabela 1.32.** Reprodutibilidade dos tipos de aldeídos e do hidróxido de sódio restante durante o cozimento-oxidativo de serrim<sup>a</sup>.

vanilina <sup>b</sup> (V), %	siringaldeído <sup>b</sup> (S), %		relação S/V	aldeídos, %		NaOH residual, %
1,4 (4,9)	2,1	7,3	1,50	3,5	12,2	50,5
1,4 (4,9)	1,95	6,79	1,39	3,35	11,69	65
1,7 (5,9)	2,4	8,4	1,41	4,1	14,3	48
1,3 (4,5)	1,85	6,45	1,42	3,15	10,95	70
1,6 (5,6)	2,3	8,0	1,44	3,9	13,6	70
1,65 (5,75)	2,35	8,19	1,42	4	13,9	-
1,7 (5,9)	2,7	9,4	1,59	4,4	15,3	-

<sup>a</sup> o tempo de reacção no patamar de temperatura (150 °C), sob uma pressão parcial de oxigénio de 1 bar, foi de 60 minutos. A concentração de soda foi 3M, sendo 50 mL de mistura de reacção colocado no reactor, perfazendo uma relação L/S de 25. Foi adicionado Cu<sup>2+</sup> como catalisador.

<sup>b</sup> o rendimento é dado em relação ao serrim seco (coluna esquerda) e em relação ao teor de lenhina (coluna direita).

O efeito das condições de deslenhificação alcalina da madeira no rendimento de vanilina e de siringaldeído foi estudado por Bist *et al.* [50]. A lenhina kraft foi extraída de cavacos de *Eucalyptus grandis*, usando diferentes condições de temperatura de cozimento, tempo de cozimento, de concentração de sais inorgânicos e de concentração de sulfureto de sódio. A lenhina da lixívia negra foi precipitada, por acidificação, e filtrada. 0,5 g de lenhina kraft foi misturada com 25 mL de hidróxido de sódio e 0,5 mL de nitrobenzeno. A mistura foi colocada em um reactor (60 mL) sem agitação. Foi aquecida por 60 minutos até alcançar 170 °C e mantida nessa temperatura por mais 120 minutos. A lenhina é extraída durante a produção de pasta, e quanto mais severa for essa operação, menor será o rendimento de pasta, mas melhor será sua qualidade. Neste caso, a lenhina deverá ter sido drasticamente alterada e, possivelmente, é seriamente afectada nos fragmentos precursores de vanilina. Quanto mais severo o cozimento, maior é a relação siringaldeído e vanilina (S/V). O teor de reagentes de produção de pasta e de sulfureto praticamente não afectam a produção de aldeídos, sendo que o último pouco alterou a relação S/V. A madeira deve ser cozida a 160-170 °C por 30 a 60 minutos para melhores rendimentos de aldeídos, variando principalmente a relação S/V [50].

**Tabela 1.33.** Influência da temperatura da produção de pasta sobre os produtos da oxidação de lenhina com nitrobenzeno<sup>a</sup>.

temperatura, °C	rendimento de pasta, %	vanilina, mg (%)	siringaldeído, mg (%)	relação S/V	total de aldeídos, %
120	72,0	52,3 (10,5)	59,6 (11,9)	1,14	22,3
160	47,2	38,8 (7,8)	61,1 (12,2)	1,57	20,0
170	44,0	26,7 (5,3)	53,4 (10,7)	2,00	18,0
180	36,2	18,9 (3,8)	47,2 (9,4)	2,49	13,2
200	20,2	8,8 (1,8)	22,4 (4,5)	2,54	6,3

<sup>a</sup> a mistura de cozimento, que continha 23% de reagentes de cozimento (sendo 25% de sulfureto), foi submetida às diferentes temperaturas de cozimento por 150 minutos.

**Tabela 1.34.** Influência do tempo de cozimento da produção de pasta sobre os produtos da oxidação de lenhina com nitrobenzeno<sup>a</sup>.

tempo, min	rendimento de pasta, %	vanilina, mg (%)	siringaldeído, mg (%)	relação S/V	total de aldeídos, %
0	70,44	52,2 (10,4)	54,3 (10,9)	1,04	21,3
30	50,00	49,3 (9,9)	61,6 (12,3)	1,25	22,2
60	47,80	41,0 (8,2)	62,2 (12,4)	1,52	20,6
90	47,45	34,2 (6,8)	52,5 (10,5)	1,53	17,3
120	45,82	30,4 (6,1)	49,8 (10,0)	1,63	16,1
150	44,00	26,7 (5,3)	53,4 (10,7)	2,00	16,0

<sup>a</sup> a mistura de cozimento, que continha 23% de reagentes de cozimento (sendo 25% de sulfureto), foi submetida a 170 °C, em diferentes tempos de cozimento.

**Tabela 1.35.** Influência da concentração dos reagentes de cozimento para produção de pasta sobre os produtos da oxidação de lenhina com nitrobenzeno<sup>a</sup>.

reagente de cozim., %	rendimento de pasta, %	vanilina, mg (%)	siringaldeído, mg (%)	relação S/V	total de aldeídos, %
8	73,42	52,1 (10,4)	63,0 (12,6)	1,29	23,0
10	64,60	47,6 (9,5)	65,7 (13,1)	1,38	22,6
16	53,90	44,4 (8,9)	77,3 (15,5)	1,76	24,4
18	51,90	41,6 (8,3)	74,7 (15,0)	1,79	23,3
20	45,60	40,4 (8,1)	73,1 (14,6)	1,80	22,7
23	44,00	26,7 (5,3)	53,4 (10,7)	2,00	16,0

<sup>a</sup> a mistura de cozimento, que continha diferentes concentrações de reagentes de cozimento (sendo 25% de sulfureto), foi submetida a 170 °C, durante 150 minutos.

**Tabela 1.36.** Influência do teor de sulfureto na concentração dos reagentes de cozimento para produção de pasta sobre os produtos da oxidação de lenhina com nitrobenzeno<sup>a</sup>.

sulfureto, %	rendimento de pasta, %	vanilina, mg (%)	siringaldeído, mg (%)	relação S/V	total de aldeídos, %
0	42,5	25,8 (5,2)	47,5 (9,5)	1,84	13,7
15	41,8	26,2 (5,2)	51,8 (10,4)	1,97	15,6
25	44,0	26,7 (5,3)	53,4 (10,7)	2,00	16,0
40	43,3	23,2 (4,6)	51,5 (10,3)	2,22	14,9

<sup>a</sup> a mistura de cozimento, que continha 23% de reagentes de cozimento (sendo 0-40% de sulfureto), foi submetida a 170 °C, durante 150 minutos.

Fukuda [51] preparou lenhina alcalina e tiolenhina (extraída com sulfito ácido de sódio) com serrim de "red pine". 15 g de lenhina alcalina, 35 mL de nitrobenzeno e 600 mL de hidróxido de sódio 2 M foram submetidos a 160 °C durante 180 minutos. O rendimento obtido em relação à lenhina inicial foi de 10,5%. Segundo o autor, a vanilina foi oxidada durante o processo de oxidação da lenhina e apenas 55% de seu conteúdo foi extraído do meio reaccional. A tiolenhina foi submetida ao mesmo processo sendo obtido 6,61% de vanilina, ou seja cerca de 63% do valor anterior [51].

Chua e Wayman [52] oxidaram 12-14 mg de lenhina de choupo em 1,0 mL de hidróxido de sódio 2 M com 0,06 mL de nitrobenzeno. Os reactores de 2 mL foram aquecidos, com agitação, a 180 °C por 120 minutos. Foi obtido 4,0% de vanilina e 9,8% de siringaldeído, como máximo [52].

Hartley [53] hidrolisou ou oxidou com nitrobenzeno ou óxido cúprico, em meio alcalino, o extracto de folhas de "Italian ryegrass" (*Lolium multiforum*, amostra 1) e de "perennial ryegrass" (*Lolium perenne*, amostra 2). As lenhinas foram extraídas com detergente neutro de fibra (NDF - "neutral detergent fibre"), seguindo filtração e secagem. A lenhina foi quantificada pelo procedimento de Van Soest, citado nesta referência. 20 mL de hidróxido de sódio 1 M e 0,2-0,5 g deste material foram colocados em reactores de 25 mL. A mistura foi continuamente agitada a 20±2 °C por 24 horas. 34,9% (0,28% da gramínea seca) da lenhina foi hidrolisada em 84,1% de ácido ferúlico, 12,9% de ácido *p*-cumárico e 3% de vanilina. A vanilina formada não é proveniente do ácido ferúlico, mas possivelmente estava conectada à lenhina por ligações éter [53].

A lenhina foi oxidada com 1,0 mL de nitrobenzeno, na presença de 10 mL de hidróxido de sódio 2 M, em reactores de 25 mL a 160 °C por 180 minutos. De modo semelhante, a oxidação com 1,7 g de sulfato cúprico pentahidratado, em presença de 10 mL de hidróxido de sódio 3 M, foi feita a 180 °C por 150 minutos. A Tabela 1.37 mostra os produtos e seus rendimentos para a oxidação [53].

**Tabela 1.37.** Produtos da oxidação da lenhina de *Lolium multiflorum* (amostra 1) e de *Lolium perenne* (amostra 2) com nitrobenzeno ou óxido cúprico.

composto	nitrobenzeno <sup>a</sup> , %		óxido cúprico <sup>a</sup> , %
	1	2	2
<i>p</i> -hidroxibenzaldeído	0,00	0,15	0,17
vanilina	1,15	4,50	2,85
siringaldeído	0,16	3,02	1,51
<i>p</i> -hidroxiacetofenona	0,00	0,05	0,03
acetovanilona	0,03	0,09	0,47
acetosiringona	0,00	0,58	0,58
ácido <i>p</i> -cumárico	0,03	0,30	0,15
ácido ferúlico	0,71	0,60	0,30
<b>total</b>	<b>2,08</b>	<b>9,29</b>	<b>6,06</b>

<sup>a</sup> os rendimentos são dados em relação à lenhina. As condições de oxidação estão descritas no texto.

O serrim ou a lenhina de abeto, de choupo e de palha de trigo foram oxidados com 0,6 mL de nitrobenzeno, na presença de 10 mL de hidróxido de sódio 2 M. Os reactores (20 mL) foram agitados a 50 rpm a 180 °C por 120 minutos. A Tabela 1.38 mostra os rendimentos dos produtos da oxidação [54].

**Tabela 1.38.** Produtos da oxidação com nitrobenzeno do serrim ou da lenhina de abeto, de choupo e de palha de trigo<sup>a</sup>.

matéria-prima	lenhina, mg	vanilina, %	siringaldeído, %	<i>p</i> -hidroxibenzaldeído, %
serrim de choupo	72,2	11,7	30,8	0,2
lenhina de choupo	198	5,5	13,6	0,3
serrim de abeto	156	32,6	1,4	0,6
lenhina de abeto	210	17,0	1,4	0,6
palha de trigo moída	173	9,3	8,0	1,3
lenhina de palha de trigo	210	7,5	7,7	1,35

<sup>a</sup> as condições de oxidação estão descritas no texto. Os rendimentos foram calculados em relação à lenhina Klason. Foram também detectados traços de acetovanilona, sendo que não foi determinada quantitativamente.

A oxidação de serrim (841 µm ou 20 mesh) de abeto (*Picea glauca* (Moench) Voss) e de choupo (*Populus tremuloides* Michx) foram realizadas por Pepper *et al.* [55] usando nitrobenzeno e óxido cúprico. A Tabela 1.39 mostra os resultados obtidos. Somente os aldeídos (vanilina e siringaldeído) foram formados pela oxidação com nitrobenzeno, enquanto que com o uso de óxido cúprico foram formados guaiacol (abeto), *p*-hidroxibenzaldeído (choupo) e os aceto-derivados dos aldeídos principais. As diferenças de classe dos vegetais levou a diferentes produtos. Os rendimentos totais dos dois tipos de oxidação foram de mesma ordem; no entanto o

o óxido cúprico é menos degradante. Por exemplo, 92,9 e 94,1 mol% de acetovanilona foram recuperadas após a sua incubação com óxido cúprico alcalino. No entanto, com o uso de nitrobenzeno foi obtido 4,9 e 6,4 mol% de vanilina, sendo que 77,5 e 74,7 mol% do precursor foi recuperado. Vários dímeros são citados na literatura para o uso de óxido cúprico, que suporta sua característica de menor degradante. Somente dois desses derivados têm sido citados como produtos da oxidação de serrim de abeto, o 3,3'-dimetoxi-4,4'-dihidroxi-chalcona ((H<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>CH=CHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e a desidrovanilina. O primeiro foi identificado somente na oxidação com óxido cúprico, sendo, possivelmente, a interacção de vanilina com acetovanilona, pois foi obtido sinteticamente com esses precursores [55].

**Tabela 1.39.** Rendimentos dos produtos de oxidação com óxido cúprico ou nitrobenzeno do serrim de abeto e de choupo.<sup>a</sup>

produtos	nitrobenzeno			óxido cúprico		
	exper. 1	exper. 2	exper. 3	exper. 1	exper. 2	exper. 3
<b>abeto</b>						
- guaicol	0,0	0,0	0,0	1,56	1,25	
- vanilina	17,9	19,4	20,1	15,9	15,9	
- acetovanilona	0,0	0,0	0,0	3,48	4,34	
<b>total</b>	<b>17,9</b>	<b>19,4</b>	<b>20,1</b>	<b>20,94</b>	<b>21,49</b>	
<b>choupo</b>						
- <i>p</i> -hidroxibenzaldeído	-	-		1,46	1,86	1,94
- vanilina	12,9	11,8		8,04	7,34	8,03
- siringaldeído	30,7	29,3		19,3	22,0	18,8
- acetovanilona	0,0	0,0		1,86	1,75	2,27
- acetosiringona	0,0	0,0		4,84	5,14	6,04
<b>total</b>	<b>43,6</b>	<b>41,4</b>		<b>35,50</b>	<b>38,09</b>	<b>37,08</b>

<sup>a</sup> 1,0 g de serrim, 1,2 g de hidróxido cúprico e 10 ml de NaOH 2 M foram aquecidos a 180 °C por 60 minutos. A mistura foi mantida a 180±5 °C por 120 minutos. O rendimento foi calculado em relação à lenhina Klason.

A oxidação com nitrobenzeno de materiais lenhocelulósicos para classificação quimo-taxonómica foi também realizada por Sato *et al* [56]. A relação entre o siringaldeído e a vanilina foi determinada para as vagens com semente, as hastes, as folhas e as raízes da planta do amendoim (*Arachis hypogaea* L.). As relações S/V obtidas foram 0,00, 0,31, 0,32 e 0,39, respectivamente. Os valores foram similares aos das gimnospérmicas, sendo este dicotiledóneo uma excepção ao método [56].

Lee *et al.* [57] sintetizaram doze tipos de compostos modelos diméricos com ligação β-O-4. Esses compostos foram oxidados com nitrobenzeno em meio alcalino para estudo do mecanismo de reacção e da influência dos grupos funcionais. Um mecanismo de reacção envolvendo quebra enólica da ligação β-O-4, para o modelo contendo um grupo α-carbonil, foi

proposto. O rendimento de vanilina foi menor quando o grupo *p*-hidroxi estava metilado. A Tabela 1.40 mostra os rendimentos de vanilina e de ácido vanílico em relação ao dímero oxidado. Para confirmar a técnica de oxidação, 42,6 mg de serrim (149-125  $\mu\text{m}$  ou 100-48 mesh) de *Pinus desiflora* S. e Z., contendo 10,5 mg de lenhina, foi oxidado com 0,3 mL de nitrobenzeno sob as mesmas condições dos compostos modelos. Foram obtidos 24,2% de vanilina baseado na lenhina Klason [57].

**Tabela 1.40.** Rendimento de vanilina e de ácido vanílico obtido pela oxidação com nitrobenzeno em meio alcalino de dímeros modelos com ligações  $\beta$ -O-4.<sup>a</sup>

ligante do carbono $\beta$	ligante do oxigênio fenólico	ligante do carbono $\alpha$	vanilina, mol. mol <sup>-1</sup> dímero	ácido vanílico, mol. mol <sup>-1</sup> dímero
guaicol	H	H, OH	0,58	0,04
guaicol	H	O	0,52	0,13
guaicol	CH <sub>3</sub>	H, OH	0,10	0,11 <sup>b</sup>
guaicol	CH <sub>3</sub>	O	0,16	0,52 <sup>c</sup>
aldeído coniferílico	H	H, OH	0,88	0,08
aldeído coniferílico	H	O	0,80	0,13
aldeído coniferílico	CH <sub>3</sub>	H, OH	0,60	0,18
aldeído coniferílico	CH <sub>3</sub>	O	0,69	0,04
álcool coniferílico	H	H, OH	1,04	0,10
álcool coniferílico	H	O	0,89	0,09
álcool coniferílico	CH <sub>3</sub>	H, OH	0,51	0,18
álcool coniferílico	CH <sub>3</sub>	O	0,61	0,00

<sup>a</sup> 10 mg de cada composto, 0,3 mL de nitrobenzeno e 5 mL de NaOH 2 M foram autoclavados a 175 $\pm$ 3 °C por 150 minutos.

<sup>b</sup> foi formada 0,03 mol de ácido verátrico.

<sup>c</sup> foi formada 0,08 mol de ácido verátrico.

Adachi *et al.* [58] oxidaram palha de arroz moída com nitrobenzeno em diversas condições para determinar a cinética da reação. A concentração ótima de nitrobenzeno, na presença de hidróxido de potássio 2 M, foi de 5%; para oxidação a 160 °C por 30 minutos. Nessas condições e com nitrobenzeno 5%, foi repetida a experiência para diferentes concentrações de hidróxido de potássio. A concentração ótima foi de 2 M. A Tabela 1.41 mostra que os melhores rendimentos para os aldeídos são em função da temperatura. A melhor temperatura para a reação foi 180 °C. A vanilina foi muito pouco oxidada pelo nitrobenzeno 5%, em presença de hidróxido de potássio 2 M, a 160 °C durante até 240 minutos. No entanto, para o mesmo período, 66% do siringaldeído foi consumido. A Tabela 1.42 mostra todos os valores durante a oxidação dos aldeídos [58].

**Tabela 1.41.** Produtos da oxidação com nitrobenzeno de palha de trigo<sup>a</sup>.

temperatura, °C	vanilina, %	siringaldeído, %	<i>p</i> -hidroxibenzaldeído, %
140	5,1	3,0	0,4
160	8,7	5,6	1,9
180	9,7	6,6	4,0

<sup>a</sup> 200 mg de palha de arroz moída (<82µm) foram oxidadas com nitrobenzeno 5% (v/v) na presença de KOH 2 M até atingir o patamar máximo de concentração, frequentemente em 150 minutos. Os rendimentos são referentes ao teor de lenhina Klason.

**Tabela 1.42.** Oxidação da vanilina, siringaldeído e do *p*-hidroxibenzaldeído com nitrobenzeno<sup>a</sup>.

tempo, min	vanilina, %	siringaldeído, %	<i>p</i> -hidroxibenzaldeído, %
30	0	0	0
60	6	9	1
120	10	18	2
240	10	66	32

<sup>a</sup> os aldeídos nas concentrações iguais ou superiores aos valores estimados de núcleos que podem formá-los foram separadamente oxidados com nitrobenzeno 5% (v/v) na presença de KOH 2 M a 160 °C. É mostrada a concentração de aldeído consumido em relação a adição inicial.

Brand [59] oxidou 0,5 g de serrim (250 µm ou 60 mesh) de feno (*Themeda triandra*), pré-extraído com etanol:benzeno (1:2) por 8 horas, com 1,7 g de sulfato de cobre pentahidratado e 10 mL de hidróxido de sódio 3 M. Os reactores (18 mL) foram agitados e aquecidos a 180 °C (30 minutos) e mantidos nessa temperatura por mais 150 minutos. Foram obtidos menos de 4% de produtos de oxidação em relação à lenhina inicial. O rendimento de cada produto, em relação ao total de produtos, foi: vanilina (45%), siringaldeído (13%), *p*-hidroxibenzaldeído (18%), acetovanilona (8%), acetosiringona (6%) e acetofenona (9%) [59].

Steinberg *et al.* [60] oxidaram sedimentos terrestres e marinhos com óxido cúprico em meio alcalino para a classificação taxonómica. Os sedimentos (≤ 2 g) ou as madeiras (≤ 30 mg) foram colocados em reactores (20 mL) com 1,0 g de óxido cúprico, 0,1 g de tartarato de ferro e amónio hexahidratado, 8 mL de hidróxido de sódio e 0,5 mL de metanol. Após a retirada do oxigénio molecular, o reactor foi aquecido a 170 °C por 180 minutos. Foi proposta a utilização de tabelas com as concentrações dos produtos de oxidação (em relação ao teor de carbono da amostra) para classificação das espécies vegetais e das fracções geológicas [60].

Bist [61] oxidou lenhina alcalina e serrim (250-420 µm ou 60-40 mesh) de cedro (*Cedrus deodara*) com sulfato cúprico em meio alcalino (ver Tabelas 1.43 e 1.44). A lenhina alcalina foi obtida pelo cozimento dos cavacos com solução de hidróxido de sódio (20% como Na<sub>2</sub>O), com relação 1:4, a 170 °C por 240 minutos. Após filtração e lavagem com água, a fracção líquida foi acidificada com ácido clorídrico e filtrada. O precipitado foi seco e usado

como lenhina alcalina. O tempo de oxidação da lenhina alcalina, entre 90 e 180 minutos, não mostrou influência significativa no rendimento de vanilina. A temperatura de 170 °C e pelo menos 10 mL de sulfato cúprico pentahidratado 1 M foram necessários para alcançar os melhores rendimentos. No caso do cozimento-oxidativo, os melhores rendimentos foram obtidos para o maior tempo de reacção (180 min), a maior temperatura (180 °C) e a maior concentração de álcali (4 g). Apenas pequenas quantidades de vanilina (em forma de agulhas) foram obtidas da oxidação em larga escala de lenhina alcalina e de serrim [61].

**Tabela 1.43.** Influência do tempo de reacção, da temperatura e do teor de sulfato cúprico no rendimento de vanilina produzida por oxidação de lenhina alcalina de cedro.<sup>a</sup>

tempo, min	temperatura, °C	volume de oxidante, mL	rendimento total, %	vanilina, %
90	170	10	23,8	20,8
90	170	10	20,5	18,2
96	170	10	23,8	20,8
120	170	10	24,3	21,2
180	170	10	24,0	20,8
90	150	10	11,8	8,1
90	160	10	14,1	11,6
90	180	10	21,1	16,8
90	170	5	18,4	14,6
90	170	12,5	24,2	21,4

<sup>a</sup> 1 g de lenhina, 15 g de NaOH, 2 g de tartarato de sódio e potássio, mais o volume especificado acima de solução 1 M de oxidante (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) e água, perfazendo 80 mL, foram incubados em um reactor de 100 mL. O rendimento de vanilina é expresso em relação à lenhina inicial.

**Tabela 1.44.** Influência do tempo de reacção, da temperatura e da concentração de hidróxido de sódio no rendimento de vanilina produzida por oxidação de serrim de cedro.<sup>a</sup>

tempo, min	temperatura, °C	NaOH, g	vanilina, %
60	170	3	3,0
90	170	3	3,5
90	170	3	3,8
120	170	3	3,8
180	170	3	5,3
90	160	3	2,0
90	180	3	4,6
90	170	2	2,3
90	170	4	4,6

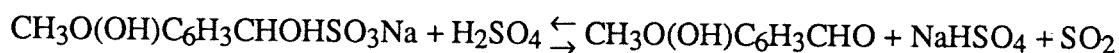
<sup>a</sup> 10 g de serrim, 15 g de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, e água, perfazendo uma relação de 1:8 (serrim:lixívia), foram incubados em um reactor de 100 mL. O rendimento de vanilina é expresso em relação ao serrim.

Hirano *et al.* [62] aplicaram a reacção foto-catalítica do dióxido de titânio para decomposição da lenhina sulfito em meio alcalino. 200 mg de lenhina sulfito de sódio e 500 g de pó de dióxido de titânio foram adicionados a 80 mL de hidróxido de sódio 0,1M. A mistura foi exposta à luz (lâmpada de mercúrio) com simultânea borbulhagem de ar. A reacção foi iniciada à temperatura ambiente, sendo aquecida, com a exposição à luz, a 40 °C. Foi obtido 1,1 mg de vanilina (0,55% em relação à lenhina) e 26,7 mg de CO<sub>2</sub> (13,35% em relação à lenhina). Na ausência de catalisador foi obtido 0,32 mg de vanilina e traços de CO<sub>2</sub> e na ausência de luz não foi obtido nenhum produto. O baixo rendimento de vanilina e a formação de CO<sub>2</sub> suporta a tese de que o sistema de reacção para oxidação parcial da lenhina é delicado; a vanilina é formada, mas é prontamente oxidável. A reacção fotocatalítica é um facto, mas não é de aplicação prática nas condições apresentadas [62].

### 1.5. Extração da vanilina do meio de reacção.

A vanilina pode ser recuperada do meio de reacção de oxidação de lenhina de coníferas com relativa elevada pureza, acima de 85%. As técnicas utilizadas podem ser resumidas em: acidificação do meio de reacção e extração líquido-líquido do sobrenadante com um solvente orgânico, extração directa do vanilato de sódio com um álcool superior imiscível com a água ou com propanol e adsorção do vanilato em resina catiónica na forma sódica.

O primeiro método usado era baseado na baixa solubilidade da vanilina em soluções aquosas neutras e ácidas. Dióxido de carbono ou um ácido mineral era adicionado até que o meio de reacção atingisse o pH ácido. Simultaneamente, a lenhina precipitava. A fracção líquida, contendo vanilina, era submetida a um processo de extração líquido-líquido com benzeno, tolueno, éter etílico ou um solvente orgânico. A vanilina era re-extraída para uma solução aquosa de bissulfito de sódio, que forma o complexo bissulfito-vanilina, insolúvel no solvente orgânico. Após separar as fracções líquidas, a vanilina livre, relativamente pura, era produzida por adição de ácido, que liberava o dióxido de enxofre que retorna ao processo segundo a reacção [63] :



Sandborn e Howard [63] propuseram a extração líquido-líquido directa de vanilato de sódio do meio reaccional por um solvente, ou uma mistura, imiscíveis com água. Para tal, poderia ser usado: álcool *n*-butílico, álcool *iso*-butílico, álcool *n*-amílico, álcool *sec*-amílico, ciclohexanol ou álcool benzílico. A Tabela 1.45 mostra as características dos solventes e os valores práticos obtidos por este processo [63].

A extracção é vantajosa principalmente para os processos com grandes quantidades de matérias orgânicas ou de álcali. A eliminação da acidificação simplifica e barateia, directa e indirectamente, o processo. A utilização de ácido implica em utilização de materiais resistentes à corrosão. Neste caso, os metais à base de ferro são evitados. Parte do solvente orgânico pode ficar retido na fracção aquosa. O aquecimento é utilizado para recuperação do álcool *n*-butílico, que forma uma mistura binária a 93 °C. A vanilina é recuperada da fase orgânica por destilação por arraste de vapor ou por extracção com solução de bissulfito de sódio; no último caso, seguindo a acidificação, como descrito anteriormente [63]. Uma terceira hipótese é a inversão do processo, pela re-extracção da vanilina com uma solução alcalina a quente (70 °C). Uma solução de hidróxido de sódio entre 2 a 10 g.ℓ<sup>-1</sup> extrairá toda a vanilina que deverá ser purificada em processo posterior [64].

**Tabela 1.45.** Solventes imiscíveis com a água utilizáveis para a extracção de vanilina, na forma de sal de sódio, do meio de reacção<sup>a</sup>.

	densidade <sup>b</sup> ,	ponto de ebulição <sup>b</sup> , °C	vanilina recuperada, %
álcool <i>n</i> -butílico	0,810	117-118	59,4
álcool <i>iso</i> -butílico	0,803	99,5	46,7
álcool <i>n</i> -amílico	0,811	137,5	17,4
álcool <i>sec</i> -amílico	0,809	119,3	5,5
ciclohexanol	0,963	161	33,5
álcool benzílico	1,045	204,7	34,0

<sup>a</sup> uma solução de 5 a 6 g.ℓ<sup>-1</sup> de vanilina e 25 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foi extraída três vezes (cada vez com igual volume) com o solvente orgânico.

<sup>b</sup> *The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. 10<sup>th</sup> ed, 4<sup>th</sup> pr. M. Windholz, ed. Merck Co., Rahway. (1983) [25].

Bryan [65] propôs o uso de álcool propílico para a extracção líquido-líquido do vanilato de sódio presente no meio de reacção. O álcool *n*-propílico e o *iso*-propílico são miscíveis com a água. No entanto, eles tornam-se imiscíveis devido às grandes quantidades de sólidos dissolvidos no meio de reacção. Este fenómeno é semelhante ao que ocorre com as proteínas, operação denominada de "salting-out". Há uma faixa de concentração crítica de sólidos para que ocorra uma separação rápida e clara das fases. O conteúdo de sólidos deve estar entre 20 a 40% (em peso) e a fracção alcoólica deve compor entre 30 a 50% (em peso) do sistema, preferencialmente entre 35 e 40% de sólidos e 25 a 37% de álcool, respectivamente, para se obter um equilíbrio entre 15 a 90 minutos. Com esta técnica, mais de 99% do vanilato de sódio pode ser extraído [65].

A vanilina pode ser adsorvida por uma resina catiónica na forma sódica. Forss *et al.* [66] usaram resinas permutadoras de catiões para separar o vanilato de sódio e a lenhina sulfito residual presente no meio de reacção final. A lenhina sulfito, carbonato de sódio e o hidróxido de sódio foram eluídos antes do vanilato de sódio. O vanilato pode ser eluído com água ou uma solução aquosa alcalina apropriada. As vantagens do processo são várias. O vanilato de sódio pode ser extraído sem a necessidade de acidificação inicial do meio de reacção. Os demais componentes da lixívia podem ser concentrados e queimados, como seriam na indústria de pasta de celulose, antes da oxidação. O vanilato pode ser extraído posteriormente por acidificação e extracção com benzeno, tolueno etc. ou com álcoois de elevado peso molecular, por exemplo o *n*-butanol [66].

As resinas utilizadas eram polímeros de matriz poliestireno reticulados com divinilbenzeno (2 a 16%) ou metacrílica, com grupos funcionais sulfónicos ou carboxílicos. As resinas com baixo teor de reticulação apresentam considerável contracção no processo de conversão à forma sódica e grande dilatação para o processo inverso. No entanto, essas resinas apresentam valores mais elevados de adsorção de vanilato [66].

A Tabela 1.46 mostra alguns resultados obtidos para o processo de adsorção. Volumes maiores de amostras apresentam menor resolução entre os picos de vanilato e lenhina sulfito. 42,7 mL é o volume máximo de uma solução com 9,9 g.ℓ<sup>-1</sup> de vanilato de sódio capaz de ser adsorvida por 78,5 mL de resina Dowex 50X2. Portanto, segundo o autor, a capacidade máxima de adsorção é de 5,38 g de vanilato por litro de resina. 800 mL de solução alcalina de lixívia sulfito oxidada, contendo 22 g.ℓ<sup>-1</sup> de vanilina, foram aplicadas em uma coluna contendo 2500 mL de resina Dowex 50X8, separando parcialmente seus componentes, quando analisado por espectrofotometria. No entanto, não foi obtido o precipitado de lenhina sulfito por acidificação da fracção da vanilina. Para essa operação, foi necessário apenas 35% do ácido necessário para reduzir o pH da solução inicial. No último exemplo da Tabela 1.46, com a eluição prévia da coluna com 75 mL de carbonato de sódio 1M, foi detectado um terceiro pico (130-142 mL), que foi atribuído à desidrovanilina.

Uma solução com 10,2 g.ℓ<sup>-1</sup> de vanilato de sódio foi alimentada continuamente até que a saturação da capacidade de adsorção da coluna fosse atingida para diversos tipos de resinas. A Tabela 1.47 mostra a capacidade de adsorção de vanilato para as resinas testadas. A resina Dowex 50X8 foi considerada a resina ideal para o processo, conciliando alta capacidade e moderado inchamento-contracção no caso de mudança de catião [66].

**Tabela 1.46.** Adsorção de vanilato de sódio em resina catiónica na forma sódica<sup>a</sup>.

tipo de resina	volume de leite, mℓ	caudal de eluente, mℓ.min <sup>-1</sup>	volume de amostra mℓ	concentração de amostra g.ℓ <sup>-1</sup>	fracção de eluição com vanilato, mℓ	fracção de eluição com lenhina, mℓ
Dowex50X2 <sup>b</sup>	78,5	0,350	2	9,9	55-65	26-45
Dowex50X2 <sup>b</sup>	78,5	0,350	16	9,9	75-90	26-75
Dowex50X2 <sup>b</sup>	78,5	0,350	32	9,9	85-110	26-90
Dowex50X2 <sup>b</sup>	78,5	0,350	64	9,9	120-160	26- >120
Dowex50X8 <sup>c</sup>	2500	1,000	800	22	-	-
Dowex50X2 <sup>d</sup>	300	0,333	6	9,9	195-205	100-150
Dowex50X2 <sup>b</sup>	78,5	0,337	4	11	105-130	26-60

<sup>a</sup> todas as resinas mostradas apresentavam granulometria entre 37 e 74 µm (400-200 mesh.) Após admissão da amostra, a coluna foi eluída com água. No último exemplo, foi inicialmente eluída com 75 mℓ de solução de carbonato de sódio 1 M e posteriormente com água.

<sup>b</sup> a resina foi condicionada em uma coluna de vidro com 2 cm de diâmetro por 40 cm de altura.

<sup>c</sup> a resina foi condicionada em uma coluna de vidro com 4 cm de diâmetro por 200 cm de altura. Foi verificado que a fracção contendo a lenhina sulfito de sódio apresentava pH superior ou igual a 12, enquanto que, para a fracção com vanilato de sódio o pH era de 12 a 7.

<sup>d</sup> a resina foi condicionada em uma coluna de vidro com 2 cm de diâmetro por 100 cm de altura.

**Tabela 1.47.** Capacidade de adsorção de vanilato de sódio para diversas resinas catiónicas na forma sódica<sup>a</sup>.

tipo de resina	grupo funcional	tam. partículas µm	g vanilato adsorvido . ℓ <sup>-1</sup> resina
Dowex50X8	sulfónico (ácido forte)	37-74	5,5
Dowex50X16	sulfónico (ácido forte)	37-74	1,3
AG-MP50 (Bio-Rad)	sulfónico (ácido forte)	37-74	2,0
Amberlite 200 (macro-porosa )	sulfónico (ácido forte)	74	2,4
Amberlite CG50 (macro-porosa )	metacrílica (ácido fraco)	74	2,0

<sup>a</sup> 25 mℓ de resina foram condicionados em uma coluna com 1,09 cm de diâmetro e 35 cm de altura. Uma solução de vanilato de sódio (10,2 g.ℓ<sup>-1</sup>) foi eluída a 0,430 mℓ.min<sup>-1</sup> até a saturação da coluna.

## 1.6. Purificação da vanilina.

A vanilina bruta pode ser purificada por cristalização e solubilização sucessivas em metanol:água, precipitação fraccionada com sais de zinco ou magnésio, extracções e re-extracções líquido-líquido sucessivas em solução alcalina e *n*-butanol e destilação a vácuo ou não, acompanhada ou não de um composto inerte. Alguns aspectos dos processos são

apresentados a seguir.

Uma fracção de vanilina bruta pode conter 85 a 90% de vanilina bruta. A vanilina bruta apresenta uma série enorme de impurezas. A maior parte delas está relacionada com a fonte usada para sua produção. Quando derivada do guaiacol, apresenta *iso*-vanilina, *o*-vanilina e o próprio guaiacol como contaminantes. Quando obtida como produto da degradação da lenhina, contém 5-formilvanilina, acetovanilona e *p*-hidroxibenzaldeído. A eliminação dos contaminantes da vanilina é indispensável para sua comercialização. De facto, para utilização em alimentos deve apresentar grau de pureza extremamente elevado em relação a outros produtos [67].

A vanilina (da lenhina) é solubilizada e precipitada de modo selectivo em soluções de metanol:água. Diferentes relações de solventes e diferentes temperaturas possibilitam a purificação devido às cristalizações sucessivas. O uso de sais de magnésio ou de zinco possibilitam a separação da 5-formilvanilina. Posteriormente, o sal pode ser acidificado e a 5-formilvanilina ser extraída com 1,2-dicloroetano, sendo separadas por destilação. A vanilina e o *p*-hidroxibenzaldeído podem ser obtidos da solução mãe [67].

A separação da vanilina, 5-formilvanilina, *p*-hidrobenzaldeído e acetovanilona na presença de meio alcalino foi descrita usando apenas sais de zinco ou de magnésio. O sal 5-formilvanilina reage estequiometricamente com o zinco formando um precipitado completamente insolúvel, mesmo a quente. O excesso de sal de zinco deve ser evitado para que não precipite também a vanilina e a acetovanilona. Após a filtração, é realizada a precipitação da vanilina e da acetovanilona, que são filtradas e separadas por tratamento com solução de sulfito de sódio. O filtrado contém o *p*-hidroxibenzaldeído, que é completamente solúvel, e pode ser recuperado [68].

Baseado em alguns princípios individualizados dos processos de extracção, Major e Nicolle [69] patentearam uma sequência de operações unitárias e respectivos equipamentos para a purificação da vanilina. Os diversos produtos da reacção de oxidação da lenhina em meio alcalino estão na forma de sais de sódio. O vanilato de sódio, produto desejado, pode ser extraído do meio de reacção por extracção com álcool *n*-butílico. O coeficiente de distribuição deste sal entre o solvente orgânico e a água é favorável à água. No entanto, vários estágios de extracção permitem a recuperação de toda a vanilina, isenta da maioria das impurezas. O segundo estágio é a transferência por extracção em contra-corrente da vanilina a uma nova solução aquosa, contendo 3 a 5 g.ℓ<sup>-1</sup> de sulfato ou hidróxido de sódio para evitar a formação de emulsão. A etapa subsequente é a bissulfatação da solução por borbulhagem de dióxido de enxofre, formando o complexo solúvel sulfito-vanilina. Simultaneamente, com a queda do pH para 3,5-4, alguns contaminantes tornam-se insolúveis. Posteriormente, o complexo é rompido pela adição de ácido sulfúrico a pH 2, possibilitando a eliminação total do dióxido de enxofre da fase líquida [69].

A vanilina é extraída em contra-corrente com um solvente orgânico com

coeficiente de extracção mais favorável à fracção orgânica, por exemplo hidrocarbonetos e halohidrocarbonetos, incluindo tolueno, benzeno, xileno ou clorofórmio. A vanilina bruta é obtida evaporando o solvente. A vanilina deve ser purificada por destilação a vácuo e cristalizações em água [69].

A vanilina pode ser purificada por destilação, entretanto, essa operação a elevadas temperaturas leva a uma perda significativa de produtos. Possivelmente ocorra fenómenos de degradação, de decomposição e de condensações com impurezas na fracção gasosa. A perda de vanilina é importante acima de 140 °C, sendo extremamente rápida a 165 °C. O uso de vácuo possibilita a destilação a temperaturas mais baixas e, acompanhada com a destilação de um agente inerte, pode reduzir completamente sua perda. Vácuo de pelo menos 8 mmHg (10 mbar) são suficientes para que a destilação ocorra entre 120 e 140 °C. Um hidrocarboneto alifático saturado, ou mesmo uma fracção deles, líquido, inerte e com ponto de ebulição entre 220 e 320 °C (preferencialmente 270 e 300 °C) deve ser adicionado para diluir a vanilina bruta. Um a seis volumes do líquido inerte devem ser adicionados ao início ou durante a operação. A concentração de vanilina na câmara de condensação diminuirá com a evaporação, evitando sua perda. O arrefecimento da mistura evaporada produz a vanilina cristalizada que pode ser separada por filtração [70].

Bauer *et al.* [71] descreveram as condições para destilação por arraste de vapor sob pressão atmosférica ou sob vácuo de 120-360 mm Hg (158-474 mbar). O composto sensível é submetido a temperaturas elevadas em um intervalo de tempo muito pequeno, sendo possível obter elevada pureza e rendimentos de quase 100%. O solvente deve ser um composto inerte, capaz de solubilizar a vanilina, facilmente condensável, com ponto de ebulição entre 60 e 190 °C, preferencialmente entre 100 e 150 °C. Hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclohexano, benzeno, tolueno, etilbenzeno, *n*- e *iso*-propilbenzeno, butilbenzeno, trimetilbenzeno, clorobenzeno, *o*-, *m*-, *p*-diclorobenzeno, etanol, di-*n*-butil éter, di-*iso*-propil éter, 1,4 dioxano, metil-*iso*-butil cetona, di-propil cetona, fenol, anisol e fenetol foram citados como possíveis solventes [71].

A temperatura de destilação deve ser mantida entre 110 e 220 °C, preferencialmente entre 140 e 190 °C, e poderá ser realizada à pressão atmosférica ou sob vácuo. Por exemplo, usando vanilina em tolueno foram produzidos os cristais brancos com rendimento de praticamente 100%. A vanilina a 2,65% em tolueno foi alimentada em contra-corrente com o vapor (160 °C) do solvente. A vanilina vaporizada era concentrada em outra câmara, com um sistema próprio para retirada do solvente para reciclo. A solução saturada de vanilina era arrefecida formando os cristais brancos [71].

### 1.7. Conclusões.

A madeira é, potencialmente, a matéria-prima de produtos orgânicos que

substituirá as fontes não renováveis. Apresenta rendimento médio superior a outros vegetais e pode ser armazenada, sob condições controladas, por um longo período de tempo. É formada principalmente por celulose, hemicelulose e lenhina. A celulose é purificada em larga escala pela indústria de pasta de celulose e papel, enquanto que a lenhina e a hemicelulose são solubilizadas e queimadas. A queima desta solução (lixívia) produz uma elevada quantidade de energia e possibilita a recuperação dos reagentes inorgânicos do processo. No entanto, a lenhina pode ser isolada da lixívia e ser utilizada. No caso da lixívia alcalina, a lenhina pode ser precipitada por acidificação do meio e separada por filtração. A utilização de parte dessa lenhina depende essencialmente de ser rentável. O valor comercial de seu derivado deve ultrapassar seu valor comercial de combustível, como é o caso da vanilina.

Na madeira, a proto-lenhina (lenhina original) está ligada à hemicelulose e, possivelmente, à celulose formando uma estrutura altamente resistente à acção química e biológica. A molécula de lenhina e a de hemicelulose são solubilizadas, alterando-se, durante o cozimento da madeira. A lenhina apresenta molécula de diversos pesos moleculares e, conseqüentemente, diferentes solubilidades. Pode ser formada pela polimerização do álcool coniferílico, álcool siringílico e álcool *p*-cumarílico. Somente o primeiro é encontrado em madeira macia, os dois primeiros em madeira dura e os três em gramíneas. Ao contrário de outros biopolímeros, é amorfo, com vários tipos de ligações, inclusive mais do que uma ligação entre duas unidades-precursoras. Este facto é decorrente de sua biossíntese. A acção enzimática só propicia a hemólise da ligação hidrogénio-oxigénio do grupamento fenólico, formando um radical com diversas formas mesoméricas. Elas podem reagir aleatoriamente formando uma molécula bastante complexa.

A vanilina é um produto com diversas aplicações, sendo que os usos como agente flavorizante e como precursor de produtos farmacêuticos consome quase a totalidade de sua produção. É produzida principalmente pela oxidação da lenhina. É bastante reactiva sofrendo reacção de condensação, redução, oxidação, desmetilação, esterificação e substituição. Apresenta-se em formas de agulhas brancas ou levemente amareladas, que são plenamente solúveis em clorofórmio, éter, etanol, etc., mas pouco solúveis em soluções aquosas neutras e ácidas. Forma um complexo com bissulfito de sódio que é frequentemente usado para sua extracção do meio de reacção e/ou purificação.

A vanilina pode ser produzida a partir da lenhina pela oxidação alcalina com oxigénio molecular, nitrobenzeno ou óxidos metálicos. O óxido cúprico é o mais citado de sua classe. A oxidação fotocatalítica com dióxido de titânio produz rendimentos extremamente baixos. O nitrobenzeno é o oxidante mais citado, entretanto não é rentável sua utilização. É muito difícil separá-lo, bem como seus derivados reduzidos, da vanilina. Esses dois oxidantes produzem vários sub-produtos, além dos aldeídos, principalmente quando o óxido cúprico é usado. Essa característica tem sido amplamente utilizada para estudar os tipos de lenhinas e de

vegetal, criando uma ligação entre a composição química e a taxonomia, facto que pode ser útil para classificação de vegetais e camadas geológicas. Para tal, são relacionados os produtos da oxidação individualizados e a soma dos produtos correspondentes a cada precursor. Por outro lado, mesmo dentro do mesmo vegetal a relação dos componentes, por exemplo S/V (siringaldeído:vanilina), pode ser diferente, o que torna a técnica menos exacta. O ar (oxigénio molecular) é o oxidante utilizado para a produção comercial de vanilina. Neste caso, a vanilina também pode ser oxidada, sendo este o ponto crucial do processo industrial.

Pouco se sabe do mecanismo de reacção de oxidação da lenhina para a produção da vanilina. Mesmo para a acção do nitrobenzeno sob a lenhina sulfito, a literatura está limitada a uma proposição aplicável a um tipo de fragmento. O nitrobenzeno também foi utilizado para a oxidação alcalina de palha de arroz moída para o estudo de cinética do processo.

Embora diversos trabalhos cite o uso de serrim para a produção de vanilina, este processo apresenta inconvenientes. A madeira deve ser intensamente moída ou a pasta deve sofrer um processo mais intenso de branqueamento. No primeiro caso, além do custo adicional da operação, a celulose apresenta fibras muito curtas. No segundo caso, o custo e a poluição gerada do branqueamento é maior. O processo sulfito de produção de pasta de celulose está sendo gradativamente abandonado, o que torna a lixívia kraft a grande fonte de lenhina para a produção de vanilina. O uso de lenhina de madeira macia proporciona a produção de vanilina em elevada pureza. Como síntese deste factores, a oxidação com oxigénio molecular, diluído com azoto, da lenhina de *Pinus spp.*, foi realizada para determinar os factores principais do processo. Apesar da grande quantidade de artigos, não se pode retirar dados conclusivos sob os diversos exemplos apresentados. Além da variação intrínseca da lenhina, outros factores, como por exemplo os métodos e procedimentos de extracção diferentes da lenhina, as fontes vegetais distintas, o uso de oxidantes e/ou álcalis diferentes, reactores com ou sem agitação, podem conduzir a resultados distintos.

## 1.8. Referências.

- [1]. Goldstein, I.S. *Biomass availability and utility for chemicals*. In: Organic chemicals from biomass. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 1-8 (1981).
- [2]. Goldstein, I.S. *Economic and other considerations*. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 287-95 (1981).
- [3]. Ladish, M.R.; Tsao, G.T.; Lin, J.K. *Leaching: A separation process for the production of fuels and chemicals from biomass*. Biotechnol. Bioeng. Symp. 15, 724-35 (1985).
- [4]. Goheen, D.W. *Chemicals from lignin*. In: Organic chemicals from biomass. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 143-61 (1981).
- [5]. Goldstein, I.S. *Composition of biomass*. In: Organic chemicals from biomass. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 9-18 (1981).

- [6] Tomlinson II, G.H. *Pulp*. In: Kirk-Othner encyclopedia of Chemical technology. 2<sup>a</sup> ed. A. Standen, ed. John Willey & Sons, New York. 16, 680-726 (1968).
- [7] Van Ness, J.H. *Vanillin*. In: Kirk-Othner encyclopedia of Chemical technology. 3<sup>a</sup> ed. H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberg, G.T. Seaborg, ed. John Willey & Sons, New York. 23, 704-17 (1983).
- [8]. Detroy, R.W. *Bioconversion of agricultural biomass to organic chemicals*. In: Organic chemicals from biomass. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 19-43 (1981).
- [9]. Koshijima, T.; Watanabe, T.; Yaku, F. *Structure and Properties of the Lignin-Carbohydrates Complex Polymer as an Amphipatic Substance*. In: Lignin: Properties and materials. W.G. Glasser & S. Sarkanen, ed. ACS, Washington. 397, 11-28 (1989).
- [10]. Vázquez, G.; Antorrena, G.; Parajó, J.C. *Studies on the utilization of Pinus pinaster bark. 1- Chemical constituents*. Wood Sci. Technol. 21, 65-74 (1987).
- [11]. Vázquez, G.; Antorrena, G.; Parajó, J.C. *Studies on the utilization of Pinus pinaster bark. 2- Kinetics and yields of alkaline extractions*. Wood Sci. Technol. 21, 155-66 (1987).
- [12]. Vázquez, G.; Antorrena, G.; Parajó, J.C.; Francisco, X.L. *Acid prehydrolysis of Pinus pinaster bark with dilute sulfuric acid. 2- Kinetics and yields of alkaline extractions*. Wood Sci. Technol. 21: 155-66 (1987).
- [13]. Thompson, N.S. *Chemicals from hemicellulose*. In: Organic chemicals from biomass. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 127-142 (1981).
- [14]. Barton, G.M. *Foliage*. In: Organic chemicals from biomass. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 249-80 (1981).
- [15] Cain, R.B. *The uptake and catabolism of lignin-related aromatic compounds and their regulation in microorganisms*. In: Lignin Biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications. CRC Press, Inc. Boca Raton. T.K. Kirk, T. Higuchi and H.-m. Chang, Editors. 1, 21-60 (1980).
- [16] Goheen, D.W.; Glennie, D.W.; Hoyt, C.H. *Lignin*. In: Kirk-Othner Encyclopedia of Chemical Thecnology. 2<sup>a</sup> ed. John Willey & Sons, Inc. New York. A. Standen, Editor. 12, 361-381(1967).
- [17]. Kundrot, K.; and Tillman, D.A. *Pulp and paper*. In: Encyclopedia of Physical Science and Technology. R.A. Meyers, ed. Academic Press, Orlando. 11, 386-482 (1990).
- [18]. Forss, K.; Kokkonen, R.; Sågfors, P-E. *Heterogenety of lignin: Dissolution and properties of low-molar-mass componentes*. In: Lignin: Properties and materials. W.G. Glasser & S. Sarkanen, ed. ACS, Washington. 397, 29-41 (1989).
- [19] Higuchi, T. *Lignin structure and morphological distribution in plant cell wall*. In: Lignin Biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications. CRC Press, Inc. Boca Raton. T.K. Kirk, T. Higuchi and H.-m. Chang, Editors. 1, 1-20 (1980).
- [20] Goheen, D.W.; Hoyt, C.H. *Lignin*. In: Kirk-Othner Encyclopedia of Chemical

- [6] Tomlinson II, G.H. *Pulp*. In: Kirk-Othner encyclopedia of Chemical technology. 2<sup>a</sup> ed. A. Standen, ed. John Willey & Sons, New York. 16, 680-726 (1968).
- [7] Van Ness, J.H. *Vanillin*. In: Kirk-Othner encyclopedia of Chemical technology. 3<sup>a</sup> ed. H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberg, G.T. Seaborg, ed. John Willey & Sons, New York. 23, 704-17 (1983).
- [8]. Detroy, R.W. *Bioconversion of agricultural biomass to organic chemicals*. In: Organic chemicals from biomass. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 19-43 (1981).
- [9]. Koshijima, T.; Watanabe, T.; Yaku, F. *Structure and Properties of the Lignin-Carbohydrates Complex Polymer as an Amphipatic Substance*. In: Lignin: Properties and materials. W.G. Glasser & S. Sarkanen, ed. ACS, Washington. 397, 11-28 (1989).
- [10]. Vázquez, G.; Antorrena, G.; Parajó, J.C. *Studies on the utilization of Pinus pinaster bark. 1- Chemical constituents*. Wood Sci. Technol. 21, 65-74 (1987).
- [11]. Vázquez, G.; Antorrena, G.; Parajó, J.C. *Studies on the utilization of Pinus pinaster bark. 2- Kinetics and yields of alkaline extractions*. Wood Sci. Technol. 21, 155-66 (1987).
- [12]. Vázquez, G.; Antorrena, G.; Parajó, J.C.; Francisco, X.L. *Acid prehydrolysis of Pinus pinaster bark with dilute sulfuric acid. 2- Kinetics and yields of alkaline extractions*. Wood Sci. Technol. 21: 155-66 (1987).
- [13]. Thonpson, N.S. *Chemicals from hemicellulose*. In: Organic chemicals from biomass. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 127-142 (1981).
- [14]. Barton, G.M. *Foliage*. In: Organic chemicals from biomass. I.S. Goldstein, ed. CRC Press, Boca Raton. 249-80 (1981).
- [15] Cain, R.B. *The uptake and catabolism of lignin-related aromatic compounds and their regulation in microorganisms*. In.: Lignin Biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications. CRC Press, Inc. Boca Raton. T.K. Kirk, T. Higuchi and H.-m. Chang, Editors. 1, 21-60 (1980).
- [16] Goheen, D.W.; Glennie, D.W.; Hoyt, C.H. *Lignin*. In.: Kirk-Othner Encyclopedia of Chemical Thecnology. 2<sup>a</sup> ed. John Willey & Sons, Inc. New York. A. Standen, Editor. 12, 361-381(1967).
- [17]. Kundrot, K.; and Tillman, D.A. *Pulp and paper*. In: Encyclopedia of Physical Science and Technology. R.A. Meyers, ed. Academic Press, Orlando. 11, 386-482 (1990).
- [18]. Forss, K.; Kokkonen, R.; Sågfors, P-E. *Heterogenety of lignin: Dissolution and properties of low-molar-mass componentes*. In: Lignin: Properties and materials. W.G. Glasser & S. Sarkanen, ed. ACS, Washington. 397, 29-41 (1989).
- [19] Higuchi, T. *Lignin structure and morphological distribution in plant cell wall*. In.: Lignin Biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications. CRC Press, Inc. Boca Raton. T.K. Kirk, T. Higuchi and H.-m. Chang, Editors. 1, 1-20 (1980).
- [20] Goheen, D.W.; Hoyt, C.H. *Lignin*. In.: Kirk-Othner Encyclopedia of Chemical

- Thecnology. 3<sup>a</sup> ed. John Willey & Sons, Inc. New York. A. Standen, Editor. 14, 294-312.(1981).
- [21]. Goring, D.A.I. *The lignin paradigm*. In: Lignin: Properties and materials. W.G. Glasser & S. Sarkanen, ed. ACS, Washington. 397, 2-7 (1989).
- [22]. Sakakibara, A. *A structural model of softwood lignin*. Wood Sci. Technol. 14, 89-100 (1980).
- [23] Little, B.F.P. *Recent developments in the applicatio ns of lignin*. In.: Chemispec Europe 90 Symposium. (1990).
- [24]. Diddams, D.G.; Krum, J.K. *Vanillin*. In: Kirk-Othner encyclopedia of Chemical technology. 2<sup>a</sup> ed. A. Standen, ed. John Willey & Sons, New York. 21, 180-96 (1970).
- [25]. *The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. 10<sup>th</sup> ed, 4<sup>th</sup> pr. M. Windholz, ed. Merck Co., Rahway. (1983).
- [26]. Howard, G.C. U.S. *Process of utilizing waste sulphite liquor*, U.S. Patent 1,551,882, Sept. 1 (1925).
- [27]. Howard, G.C. U.S. *Process of treating waste sulphite liquor*, U.S. Patent 1,699,845, Nov. 22 (1929).
- [28]. Howard, G.C. U.S. *Process of treating waste sulphite liquor*, U.S. Patent Re 18,268, Dec. 1 (1931).
- [29]. Howard, G.C. U.S. *Process of treating waste sulphite liquor*, U.S. Patent 1,856,558, May. 3 (1932).
- [30]. Sandborn, L.T., Salvesen, J.R. Howard, G.C. U.S. *Process of making vanillin*, U.S. Patent 2,057,117, Oct. 13 (1936).
- [31]. Marshall, H.B.; Sankey, C.A. *Method of producing vanillin*. U.S. Patent 2,516,827, July 25 (1950).
- [32]. Marshall, H.B.; Sankey, C.A. *Method of producing vanillin*. U.S. Patent 2,544,999, Mar 13 (1951).
- [33]. Hibbert, H., Tomlinson Jr., H. U.S. *Manufacture of vanillin from waste sulphite pulp liquor*, U.S. Patent 2,069,185, Jan. 26 (1937).
- [34]. Salvesen, J.R.; Brink, D.L.; Diddans, D.G.; Owzarki , P. *Process for making vanillin*, U.S. Patent 2,434,626, Jan 13 (1948).
- [35]. Fischer , J.H.; Marshall, H.B. *Method of producing vanillin*, U.S. Patent 2,576,752, Nov 27 (1951).
- [36]. Fischer , J.H.; Marshall, H.B. *Method of producing vanillin*, U.S. Patent 2,576,753, Nov 27 (1951).
- [37]. Fischer , J.H.; Marshall, H.B. *Method of producing vanillin*, U.S. Patent 2,576,754, Nov 27 (1951).
- [38]. Schoeffel, E.W. *Manufacture of vanillin*, U.S. Patent 2,598,311, May 27 (1952).

- [39]. Marshall, H.B.; Sankey, C.A. *Alkaline pulping of lignocellulose in the presence of oxygen to produce pulp, vanillin, and other oxidation products of lignin substance*, U.S. Patent 2,686,120, Aug 10 (1954).
- [40]. Bryan, C.C. *Manufacture of vanillin from lignin*, U.S. Patent 2,692,291, Oct. 19 (1954).
- [41]. Sörensen, N.A.; Mehlum, J. *Method of manufacturing vanillin*, U.S. Patent 2,752,394, June 26 (1956).
- [42]. Craig, D.; Logan, C.D. *Methods of producing vanillin and other useful products from lignosulfonic acids compounds*, U.S. Patent 3,054,659, Sept. 18 (1962).
- [43]. Craig, D.; Logan, C.D. *Methods of producing vanillin and other useful products*, U.S. Patent 3,054,825, Sept. 18 (1962).
- [44]. Katzen, R.; Diebold, V.B.; Mestemaker, J.L. *Process for producing vanillin*, U.S. Patent 3,920,750, Nov. 18 (1975).
- [45]. Marshall, H.B.; Vincent, D.L. *Production of syringaldehyde from hardwood waste pulping liquors*, U.S. Patent 4,075,248, Feb. 21 (1978).
- [46]. Yang, C.-T. *Process for the manufacture of vanillin from sulfite waste liquor*, U.S. Patent 3,790,637, Feb. 5 (1974).
- [47]. Kagawa, S.; Rokugawa, M. *Studies on the utilization of lignin (part 3): on the preparation of vanillin by air oxidation*, J.Jap. Tappi, 28, 506-11 (1971).
- [48]. Luo, L.; Li, J.; Yu, S. *Oxidation of lignosulfonate to vanillin*, Chemical Reaction Engineering and Technology, 6 (4), 53-9 (1990).
- [49]. Dardelet, S.; Froment, P.; Lacoste, N.; Robert, A. *Aldehyde syringique: possibilités de production à partir de Bois feuillus*, Revue A.T.I.P., 39 (5), 267-74 (1985).
- [50]. Bist, D.P.; Negi, J.S. Singh, Man Mohan, Guha, S.R.D. *Effect of delignification conditions on S/V ratio (of *Eucaliptus grandis* lignin)*, IPPTA, 19 (4), 29-32 (1982).
- [51]. Fukuda, Y. *Study on the preparation of vanillin from lignin*, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 21: 74-75 (1950).
- [52]. Chua, M.G.S.; Wayman, M. *A modified method for determination of the oxidation products of lignin*, TAPPI, 62 (3), 103-5 (1979).
- [53]. Hartley, R.D. *Improved methods for the estimation by gas-liquid chromatography of lignin degradation products from plants*, J. Chromatog., 54, 335-44 (1971).
- [54]. Pepper, J.M.; Manolopoulo, M; Burton. *Gas-liquid chromatografic analisys of lignin oxidation products*, Can. J. Chem., 40, 1976-80 (1962).
- [55]. Pepper, J.M.; Casselman, B.W.; Karapally, J.C. *Lignin oxidation: preferencial use of cupric oxide*, Can. J. Chem., 45, 3009-12 (1967).
- [56]. Sato, A.; Nishio, K.; Kitamura, T. *On the ratio of siringaldehyde to vanillin (S/V value) of the lignin in peanuts (*Arachis hypogaea* L.)*, Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 46 (11), 603-5 (1972).

- [57]. Lee, D.Y.; Tachibana, S.; Sumimoto, M. *Mechanochemistry of lignin I: alkaline-nitrobenzene oxidation of dimeric lignin model compounds*, *Mokuzai Gakkaishi*, **34** (1), 34-41 (1988).
- [58]. Adachi, S.; Tanimoto, M; Tanaka, M.; Matsuno, R. *Kinetics of the alkaline nitrobenzene oxidation of lignin in rice straw*, *Chem. Eng. J.*, **49**: B17-B21 (1992).
- [59]. Brand, J.M. *Studies on grass lignins: II- the estimation of lignin oxidation products by gas-liquid chromatography*, *J. Chromatog.*, **26**, 373-7 (1967).
- [60]. Steinberg, S. Venkatesan, M.I. *Analysis of the products of the oxidation of lignin by CuO in biological and geological samples by reversed-phase high-performance liquid chromatography*, *J. Chromatog.*, **298**, 427-34 (1984).
- [61]. Bist, D.P.S. *Preparation of vanillin from lignin and lignified material*, *IPPTA*, **19** (1), 33-6 (1982).
- [62]. Hirano, K.; Asami, Y.; Takagi, R. *Photochemical formation of vanillin from lignin in TiO<sub>2</sub> powder suspended aqueous solutions*, *Cellulose Chem. and Technol.*, **23**, 191-4 (1989).
- [63]. Sandborn, L.T.; Howard, G.C. *Process of making vanillin*, U.S. Patent 2,104,701, Jan. 4 (1938).
- [64]. Servis, R. *Process of making vanillin*, U.S. Patent 2,399,607, Apr. 30 (1946).
- [65]. Bryan, C.C. *Propanol extraction of sodium vanillinate*, U.S. Patent 2,721,221, Oct. 18 (1956).
- [66]. Forss, K.G.; Talka, E.T.; Fremer, K.-E. *Method for isolation of vanillin from lignin in alkaline solutions*, U.S. Patent 4,277,626 Jul. 7 (1981).
- [67]. Schoeffel, E.W. *Vanillin purification*, U.S. Patent 3,049,566, Aug 14 (1962).
- [68]. Gitchel, W.B.; Diddams, D.G.; Hoffman, C.H. *Method of recovering vanillin from crystallization liquors*, U.S. Patent 3,600,442, Aug. 17 (1971).
- [69]. Major, F.W.; Nicolle, M.A. *Vanillin recovery process*, U.S. Patent 4,021,493, May 3 (1977).
- [70]. Bryan, C.C. *Vanillin purification by distillation*, U.S. Patent 2,506,540, May. 2 (1950).
- [71]. Bauer, K.; Brandt, H.-W. *Carrier-vapor distillation*, U.S. Patent 4,090,922, May 23 (1978).

## Capítulo 2 - Instalação e reagentes usados para a oxidação química da lenhina.

### 2.1. Introdução.

Este capítulo tem como objectivo descrever a instalação montada para o estudo do processo e da cinética de produção de vanilina a partir da oxidação química da lenhina com oxigénio. O sistema foi composto por um reactor "batch" com agitação, um banho termostaticado com circulação externa, um computador com placas de aquisição de dados e "software", um colector de fracções e diversos acessórios (termopares, transdutor de pressão, válvula de controlo e medidor mássico para gases, válvula solenóide, válvula anti-retorno, tubos, ligações, etc.). Os principais reagentes utilizados serão também citados no fim deste capítulo.

### 2.2. Componentes da instalação.

#### 2.2.1. Reactor.

As experiências de oxidação química foram realizadas num reactor laboratorial cilíndrico de 1 ℓ da Büchi modelo BEP280 tipo II (Uster, Suíça), que suporta pressões até 13 bar e temperaturas até 200 °C. A Figura 2.1 mostra a vista lateral do reactor. O ambiente de reacção é formado por um tubo cilíndrico de vidro especial (Pyrex) com 0,86 cm de espessura, 8,24 cm de diâmetro interno e 18 cm de altura. Um outro tubo de vidro menos espesso, com altura levemente inferior e cerca de 12,5 cm de diâmetro externo, envolve o menor. Ele está preso ao tubo menor por dois anéis de silicone e contém duas aberturas laterais, uma para entrada e outra para saída do termofluído, que aquece ou arrefece o meio de reacção. Os tubos de vidro são comprimidos por duas placas circulares de aço inoxidável (CrNiMo), as quais são separadas por juntas de PTFE e silicone. A placa inferior (17 cm de diâmetro) contém um furo central onde está localizada uma válvula para retirada completa da mistura de reacção e da água usada na limpeza. A placa superior (17,5 cm de diâmetro) é dotada de uma serpentina de arrefecimento e de cinco furos que foram usados para: (a) encaixe da haste das pás de agitação, (b) entrada para o termopar, (c) entrada da linha de amostragem, (d) admissão da fase líquida da mistura de reacção e (e) com funções múltiplas (entrada de gases, leitura de pressão e ligação da válvula de segurança). Um motor Planetroll modelo F63M-2 (380V, 50Hz, 0,68-1,2A, 0,22KW, Munderkingen, Suíça), com rotações até 2820 rpm e um sistema de controlo de velocidade do mesmo fabricante modelo 0,25D2 AR2-0/3So foram usados para transmitir, por correia, uma velocidade de rotação de 1100 rpm à pá (com três palhetas) de agitação.

#### 2.2.2. Banho termostaticado.

O reactor foi aquecido através de um banho termostaticado da Haake modelo N2-B (220V, 50Hz, 2,15KW, Karlsruhe, Alemanha), que, através de uma bomba de injeção e outra de sucção, circulava os 12 ℓ de termofluído pela camisa de aquecimento. O banho

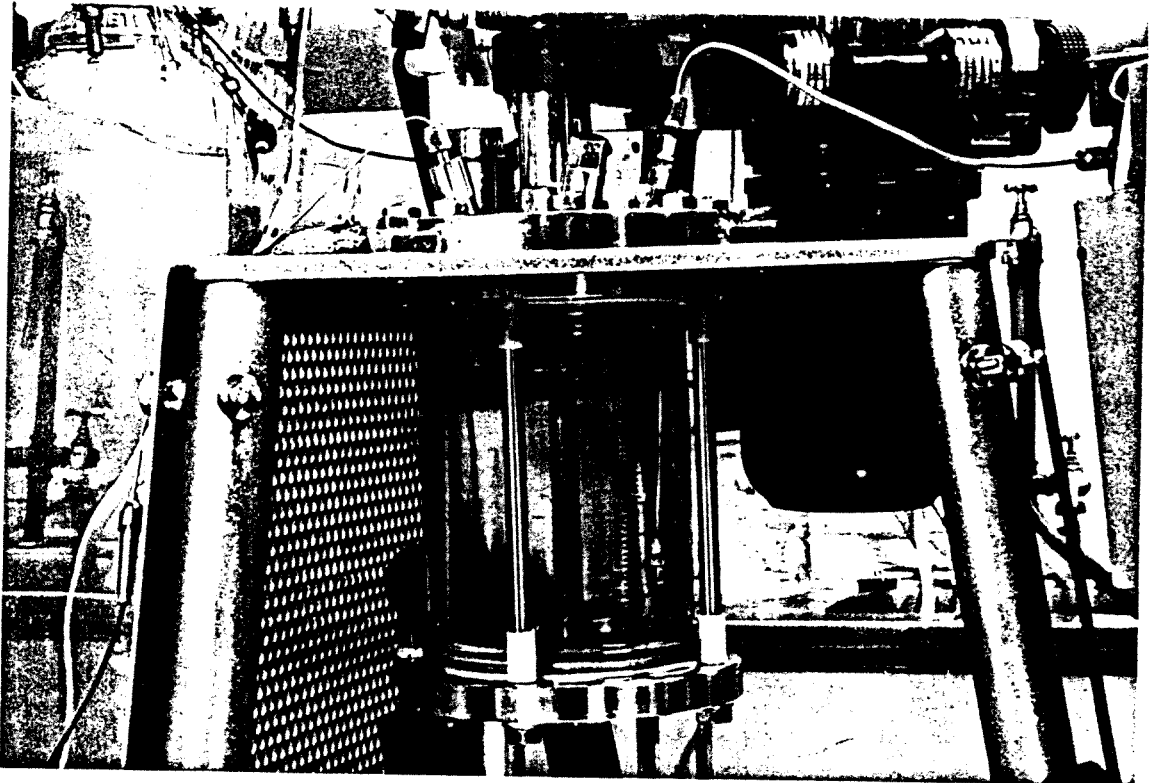
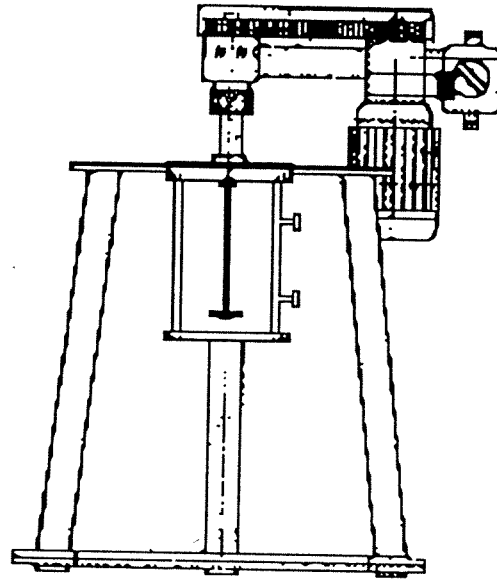


Figura 2.1. Desenho da vista lateral do reactor Büchi e fotografia com detalhes do reactor.

apresenta uma precisão de 0,03 °C para a temperatura ajustada ("set-point") e estava ligado ao reactor através de duas mangueiras especiais do mesmo fabricante, com 1,50 m de comprimento. O termofluído usado (óleo de silicone Silicex 322) é um metilfenilpolisiloxano da Siliconas Hispania e suas características mais importantes são mostradas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1.** Principais características do óleo de silicone Silicex 322.

propriedade	valor
ponto de ebulição, °C	300
temperatura de ignição espontânea, °C	488
temperatura de decomposição, °C	370
tensão de vapor, mmHg	0 (25 °C), 0,1 (150 °C), 1,5 (230 °C)
volatilidade, % aprox. em 12 meses a 150 °C	2,0
viscosidade, mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	500 (a 25 °C), 34 (99 °C)
densidade a 25 °C	1,110
condutividade térmica, J.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup>	16,6.10 <sup>-4</sup>
calor específico, J.g <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup>	1,900 (100 °C), 2,113 (200 °C)

Foi necessária a instalação de um sistema de exaustão para eliminar os vapores emanados pelo banho. O banho foi envolvido por uma caixa em acrílico de base aberta com 50 x 60 cm e altura de 60 cm. A tubulação de exaustão, com 12 cm de diâmetro, foi ligada a um tubo no seu topo (abertura para exaustão). Um ventilador Elicent modelo AXC/125A (220V, 50Hz, 40W, 0,20A, Brescia, Itália) foi instalado logo acima da saída da caixa, proporcionando a exaustão com caudal de 270 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.

### 2.2.3. Computador e placas de aquisição de dados.

As temperaturas do reactor e do banho, a pressão total do reactor e, em alguns casos, o caudal de gás alimentado no reactor foram calculados e armazenados por um computador IBM Personal System/2 modelo PS 55 (Inglaterra). Este computador continha um microprocessador Intel 80386sx de 32 bits e 16MHz, memória principal de 2Mb de alta velocidade, disco com capacidade para 30Mb com acesso médio de 30 ms e uma unidade de disquete de 3,5 polegadas com capacidade máxima de 1,44Mb.

Uma placa electrónica da Data Translation modelo DT2905 (Marlboro, Estados Unidos da América), tipo "micro channel" foi utilizada para entrada ("input") e conversão de sinais analógicos e para saída ("output") de sinais digitais e analógicos (controlo). Há dois modos para transferência dos dados entre a placa DT2905 e a memória do sistema: o modo PIO ("programmed input/output", entrada e saída programada) e o modo DMA ("direct memory access", acesso directo à memória). No primeiro caso, os dados são transferidos após conversão A/D e podem ser lidos pelo sistema. No caso do controlo analógico, os dados são convertidos em um dos DACs ("digital/analogical converter" - conversor D/A). Este modo apresenta uma

menor velocidade de transferência de dados, mas por outro lado possibilita o uso imediato dos dados adquiridos. O modo DMA é útil quando se tem um elevado número de dados a transferir. Neste caso, somente após a transferência de dados entre a placa e um ou dois canais de DMA, se faz o registo dos dados. O PIO foi o modo utilizado neste estudo.

A placa DT2905 apresenta como características principais: 8 canais diferenciais (ou 16 simples) para entradas analógicas com resolução de 12 bits e possíveis ganhos de 1, 2, 10, 20, 100, 200, 500 e 1000 com 50 a 2,6KHz, 2 canais de saídas analógicas com resolução de 12 bits com 50KHz por canal, 16 linhas digitais para entradas ou saídas, uma entrada para oscilador externo e duas entradas para iniciadores ("triggers") externos. A placa DT2905 foi configurada, através de "jumpers", para trabalhar com entrada ("input") de até 8 sinais analógicos de 0 a +5V (monopolar e diferencial), com DACs com mesma faixa de trabalho e amplificação de 1 (ganhos possíveis de 1, 10, 100 e 500).

A placa DT2905 foi ligada, por um cabo de 1m de 50 pinos, a uma placa terminadora DT707-T do mesmo fabricante. Essa placa terminadora facilita a ligação dos diversos instrumentos e possibilita a compensação da junção fria de termopares para configuração diferencial. Uma segunda junção fria é formada quando os terminais de um termopar são ligados a um parafuso da placa terminadora. Deste modo, o sinal criado altera o valor da temperatura final calculada. Um circuito CJC ("cold-junction thermocouple") compensa os erros introduzidos por essa ligação. Ele consiste de um sensor de temperatura de estado sólido que determina a diferença de potencial correspondente à temperatura dos parafusos da placa. O sinal é enviado para o canal 0 (zero), seguindo a correcção.

A placa de DT2905 foi configurada por software para trabalhar com duas portas digitais; uma para entrada ("input") e outra para saída ("output") de sinais digitais (5V em corrente contínua). Dois canais digitais para sinais de saída ("output", porta 0) foram utilizados; um para controlar a abertura da válvula solenóide de amostragem (bit 1) e o outro para iniciar o movimento do colector de fracções (bit 0).

As entradas analógicas foram utilizadas para: (a) ligação dos terminais do termopar inserido no reactor (canal 1 - A/D), (b) ligação dos terminais do termopar inserido no banho termostaticado (canal 2 - A/D), (c) ligação dos terminais de "output" do transdutor de pressão (canal 3 - A/D) e (d) ligação dos sinais de "output" do medidor mássico de gás (canal 4 - A/D). O conversor analógico para digital (A/D) transforma a diferença de potencial, recebida em seu canal de entrada ("input"), em código binário (ADV - "analog data value", valor do dado analógico) que pode ser armazenado no computador. Do mesmo modo, o sinal de controlo deve estar em modo binário e o DAC lhe traduz em diferença de potencial. A equação 2.1e deve ser aplicada para determinar a diferença de potencial (ddp) correspondente a um valor de ADV:

$$\text{ddp} = \text{ADV} \cdot \left( \frac{((+FS)-(-FS))}{\text{DV}} \right) \quad (2.1e)$$

Substituindo os valores do caso específico, sistema unipolar de 0 (-FS) a 5V (+FS) e resolução (DV - "data value") de 12 bit ( $2^{12}=4096$ ), a equação fica reduzida a:

$$\boxed{ddp = ADV \cdot \frac{5}{4096}} \quad (2.2e)$$

A diferença de potencial para cada canal foi utilizada para o cálculo do valor correspondente de cada uma das variáveis, segundo uma função obtida por calibração do sensor. Os canais de controlo (saídas analógicas) foram utilizados para: (a) fornecer constantemente 5V (corrente contínua), como referência (canal 0 -D/A), para o controlador e (b) fornecer uma diferença de potencial de 0 a 5V (canal 1 -D/A) condizente com a abertura desejada para a válvula de passagem de gás.

A placa DT2905 veio com o programa LABTECH-ACQUIRE que, no entanto, não possibilita o controlo; deste modo, foi adquirida a biblioteca de subrotinas PS/LAB. A PS/LAB (SP801CK) V2.0, a princípio, deveria ser uma versão da biblioteca PC/LAB, mas para computadores IBM PS/2 "Micro Channel Computer"; no entanto, a diferença de arquitectura do "hardware" implica em rotinas com acções diferentes, como por exemplo, o uso de "buffers" para operações de aquisição de sinais analógicos. Assim como a PC/LAB, suas subrotinas podem ser chamadas por diversas linguagens de programação (Microsoft QuickBASIC V4.5, Microsoft C  $\geq 5.1$ , Microsoft QuickC V2.0, Microsoft Pascal V4.0, Microsoft FORTRAN V4.1 ou  $\geq 5.0$ , Borland Turbo C V2.0, Borland Turbo Pascal V5.5) instaladas sob o sistema operativo DOS.

A comunicação entre as partes do computador ("hardware") e a placa de aquisição de dados foi obtida a partir das subrotinas da biblioteca PS/LAB, que trabalhou sobre o DOS V4.0. Para tal, foi desenvolvido um programa em BASIC usando o editor QuickBASIC V4.5 da MicroSoft. A sequência de aquisição, armazenamento dos dados e controlo foi definido pelo programa que chama algumas subrotinas escritas em linguagem C da biblioteca PS/LAB.

As subrotinas da PS/LAB podem ser utilizadas para: inicialização, re-inicialização e finalização da operação, selecção e configuração da placa, administração dos "buffers", aquisição e controlo (dados analógicos ou digitais), leitura e escrita de ficheiro, selecção ou não do relógio do sistema, selecção da frequência de operação, leitura de temperatura com o uso de termopares e informação sobre os erros existentes.

O programa criado para o estudo é mostrado no apêndice D. Os comentários contidos no texto do programa são suficientes para compreender seu funcionamento. Essencialmente, deve ser feita a selecção da operação desejada: aquecimento, admissão de azoto ou admissão de oxigénio. Conforme a escolha, algumas informações adicionais serão pedidas, seguindo o início da aquisição dos dados. Cada ponto obtido experimentalmente é a média de um

elevado número de leituras, geralmente 2500, sendo utilizada para os cálculos e armazenada no disco do computador. Quatro ficheiros são criados: (a) relatório das condições da experiência, (b) valor das variáveis (temperatura do reactor, temperatura do banho, pressão total e caudal de gás), (c) valor das variáveis nos pontos de amostragem e (d) diferença de potencial do ítem (b).

#### 2.2.4. Acessórios.

##### a. Termopar.

Dois termopares tipo "K" (níquel-crómio / níquel-alumínio) foram utilizados para medir as temperaturas do reactor e do banho de aquecimento. A combinação destas ligas, também chamadas de cromel e alumel, gera uma diferença de potencial de aproximadamente  $43 \mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  para temperaturas entre 100 e 500  $^\circ\text{C}$ , quando a junção fria é mantida a 0  $^\circ\text{C}$ . Os termopares da TC modelo 2I apresentam corpo em aço inoxidável (estabilizado com cromo, níquel e titânio) com 1,5 mm de diâmetro, 500 mm de comprimento e cabo de 1,50 m com terminais expostos. Os termopares, para serem calibrados, foram inseridos em banho termostaticado e foram lidas suas diferenças de potencial para diversas temperaturas. As temperaturas foram lidas em um termómetro de mercúrio de 0 a 250  $^\circ\text{C}$  com precisão de 1  $^\circ\text{C}$ . Um gráfico com a diferença de potencial vs. temperatura foi realizado e uma equação matemática foi determinada para cada termopar. Essa equação foi utilizada para converter a diferença de potencial adquirida em temperatura.

##### b. Transdutor de pressão.

A pressão total do reactor foi medida por um transdutor de pressão Kulite (Leonia, Estados Unidos da América) modelo XYME-190M G com faixa de trabalho de 0 a 17 bar (em pressão relativa). O transdutor foi alimentado com uma fonte de tensão que fornecia exatamente 10V quando em carga, para uma impedância de entrada de 2092 Ohms. Seu princípio de funcionamento está baseado numa ponte piezoresistiva ligada inorganicamente, fornecendo um sinal externo de 0 a 75 mV e 1311 Ohms (máximo), obedecendo proporcionalmente a escala de pressão acima. Sua sensibilidade é de  $4,46 \text{ mV} \cdot \text{bar}^{-1}$  e apresentou um sinal de saída de 0,4 mV para pressão atmosférica. O transdutor é de elevada resistência química, podendo ser utilizado para temperatura de trabalho, sem correções, compreendida entre 27  $^\circ\text{C}$  e 232  $^\circ\text{C}$  e suporta uma pressão máxima de 34 bar (em pressão relativa). A confirmação da calibração do transdutor foi feita com o auxílio do calibrador Druck modelo DPI 601 e de um multímetro Fluke modelo 77. O transdutor foi inserido no calibrador, que permite produzir pressões até 20 bar, podendo ser visualizado em seu mostrador o valor exato da temperatura. O transdutor gerava um sinal que era lido pelo multímetro ou pelo computador. Os valores obtidos foram utilizados para criar um gráfico, diferença de potencial vs. pressão mbar (relativa), e definir uma função matemática, que foi utilizada para cálculo da pressão a partir do sinal analógico adquirido pelo

computador.

### c. Medidor e controlador mássico para gases.

Os gases utilizados no estudo, oxigénio N45 e azoto N46, foram admitidos no reaktor, em alguns casos, passando pelo medidor mássico Bronkhorst (Ruurlo, Holanda) modelo F-201C-FA-22-V de 0 a 200 mL n.min<sup>-1</sup> de gás (calibrado com ar). O volume é referido em condições normais (n), ou seja, convertido a 0 °C e 1 atm. O princípio de funcionamento é baseado na transferência de calor entre um filamento aquecido e o gás que está sendo conduzido. Parte do caudal de gás é desviado para um tubo capilar (800 μm), que contém uma zona de aquecimento (±30 °C) e duas zonas, uma anterior (T<sub>1</sub>) e outra posterior (T<sub>2</sub>), para medida da temperatura. Com a passagem do gás, a temperatura T<sub>1</sub> é reduzida, enquanto que T<sub>2</sub> é aumentada. A diferença de temperatura (ΔT) é directamente proporcional ao caudal mássico de gás (φ<sub>m</sub>), sendo que o calor específico (C<sub>p</sub>) e uma constante matemática (K) produzem a igualdade da equação. O caudal mássico pode também ser substituído pelo caudal volumétrico (φ<sub>v</sub>), sendo necessário multiplicar o último pela densidade do gás (ρ), deste modo:

$$\Delta T = K \cdot C_p \cdot \phi_m = K \cdot C_p \cdot \phi_v \rho \quad (2.3e)$$

Essa equação é válida para o gás que foi calibrado (índice 1), caso contrário é necessário aplicar um factor de conversão (C) devido às diferenças das constantes físicas, nomeadamente calor específico (C<sub>p</sub>) e densidade (ρ). Este factor de conversão também é influenciado pela estrutura molecular (N), sendo 1,030 para gases monoatómicos, 1,000 para gases diatómicos, 0,941 para gases triatómicos e 0,880 para gases tetratómicos. Caso se queira determinar a densidade real a 0 °C e 1 atmosfera, o valor da compressibilidade também deve ser introduzido. Portanto, a fórmula correspondente do factor é:

$$C = \frac{\rho_1 \cdot C_{p1} \cdot N_2 \cdot Z_1}{\rho_2 \cdot C_{p2} \cdot N_1 \cdot Z_2} \quad (2.4e)$$

O factor de conversão pode ser aplicado a baixas pressões, no entanto, o valor do calor específico (C<sub>p</sub>) não pode ser considerado constante para vácuos menores que 0,5 bar e elevadas pressões. Por exemplo, o calor específico do azoto pode ser 1,0401 (1 bar abs), 1,1933 (100 bar abs) ou 1,3657 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (400 bar abs). O factor de conversão pode ser utilizado para misturas, devendo ser aplicada a equação 2.3r, que considera os volumes molares (V) e os respectivos factores individuais (C).

$$\frac{1}{C_{\text{mix}}} = \frac{V_1}{C_1} + \frac{V_2}{C_2} + \dots + \frac{V_n}{C_n} \quad (2.5e)$$

O medidor mássico adquirido foi calibrado com ar, portanto, foi calculado o factor de conversão para o oxigénio e para o azoto. As propriedades e o factor calculado para esses gases são mostrados na Tabela 2.2. Os factores foram considerados como 1.

**Tabela 2.2.** Propriedades do ar, do oxigénio e do azoto e factor obtido para correção de volume para o medidor mássico.

gás	densidade <sup>a</sup> , g/ℓ	calor específico <sup>b</sup> , J/(g.°C)	factor obtido
ar	1,293	1,004	1,000 (referência)
oxigénio	1,428	0,916	0,992
azoto	1,250	1,042	0,997

<sup>a</sup> a 0 °C e 1 atm.

<sup>b</sup> a 20 °C e 1 atm.

O medidor foi alimentado com uma fonte de 15V (corrente contínua) quando em carga. Apresenta um erro de  $\pm 1\%$  da escala máxima (FS - "full scale") nas condições de calibração e pode trabalhar entre 0 e 70 °C, sem compensação de temperatura, suportando até 20 bar. O sensor de temperatura do medidor faz parte de uma ponte electrónica e o sinal não equilibrado é ampliado e pode ser lido, no caso, de zero a 5 V com uma impedância de carga mínima de 2K $\Omega$ .

Este equipamento também serve como controlador de entrada de gás, sendo accionado por sinal analógico entre 0 e 5V (corrente contínua). A válvula solenóide (normalmente fechada) é actuada por campo electromagnético. Duas diferenças de tensão são necessárias, uma de 5V, como referência para a escala máxima e outra que move um pistão metálico, com tampão de PTFE, proporcionando a abertura desejada. O tempo de resposta é pelo menos 0,5 s, podendo ser ajustado, e necessita uma diferença de pressão com pelo menos 20% da pressão da fonte de alimentação de gás.

O medidor mássico foi calibrado usando uma fonte alimentadora/definidora de "set-point" do mesmo fabricante e um medidor de caudal de bolhas, que foi ligado à saída do medidor. Diferentes valores de "set-point" foram seleccionados e o caudal de gás na saída do medidor foi determinado. O valor foi corrigido para as condições normais e apresentou pequenos erros (<1%), possivelmente decorrentes da própria técnica de calibração usada.

#### d. Linha de amostragem e válvula solenóide.

Um tubo de 1/8" em aço inoxidável, com extremidade mergulhada na fase líquida, foi utilizado para a retirada de amostras de dentro do reactor. Uma válvula solenóide miniatura de duas vias da Asco (Scherpenzeel, Holanda) modelo HTB262C15T (normalmente

fechada; abre-se totalmente quando energizada) foi utilizada para controlar a saída de amostra. A válvula apresenta corpo em aço inoxidável 303, núcleo em aço inoxidável 305 com tampão em PTFE e foi accionada através de uma bobina 240V (corrente alternada, 50Hz, 6W). Ela apresenta orifício de 2,4 mm, adequado ao uso de tubos de 1/8". Foi especialmente concebida para trabalhar com elevadas temperaturas (até 200 °C), com meio oxidante e sob uma queda de pressão de até 20 bar. Um relé de estado sólido accionado pelo computador (sinal digital de 5V) permite que a bobina seja activada. A mistura de reacção, que estava sob pressão, saía do reactor na forma de um jacto, que era lançado para o interior de um tubo de ensaio de 30 mL.

#### **e. Colector de fracções.**

O colector de fracções Gallenkamp (Londres, Inglaterra) modelo 8/CL291 para 60 tubos foi adaptado para ser accionado por um pulso de 5V (corrente contínua) definido pelo computador. Um cuidado especial foi tomado para que o tempo do pulso fosse suficiente para accionar o mecanismo e fazer apenas um movimento, ou seja, se o intervalo do pulso é muito pequeno, o colector não inicia o movimento, se é muito grande ele não respeita a paragem. Uma vez iniciado o movimento, o colector define a paragem através de um sistema electro-mecânico próprio de seu funcionamento normal. O volume de amostras foi definido pelo tempo que a válvula ficava aberta, sendo também dependente da pressão total.

#### **f. Garrafa para gases e tubulações.**

Garrafas com 9,4 m<sup>3</sup> de gás sob 200 bar a 15 °C, com mano-redutor ARLIQUIDO do modelo superior 3, foram utilizadas como fontes de oxigénio e azoto. Os manoredutores (pressão relativa) utilizados eram de dois degraus, até 315 bar no primeiro e até 16 bar no segundo, sendo que os valores máximos recomendados são 200 e 10 bar, respectivamente. O manoredutor poderia fornecer um caudal máximo de 167 L.min<sup>-1</sup> para a pressão máxima.

Os tubos, a válvula anti-retorno, os adaptadores e as ligações foram fornecidos pela Hooke em aço inoxidável 316, a partir da válvula anti-retorno, ou em latão.

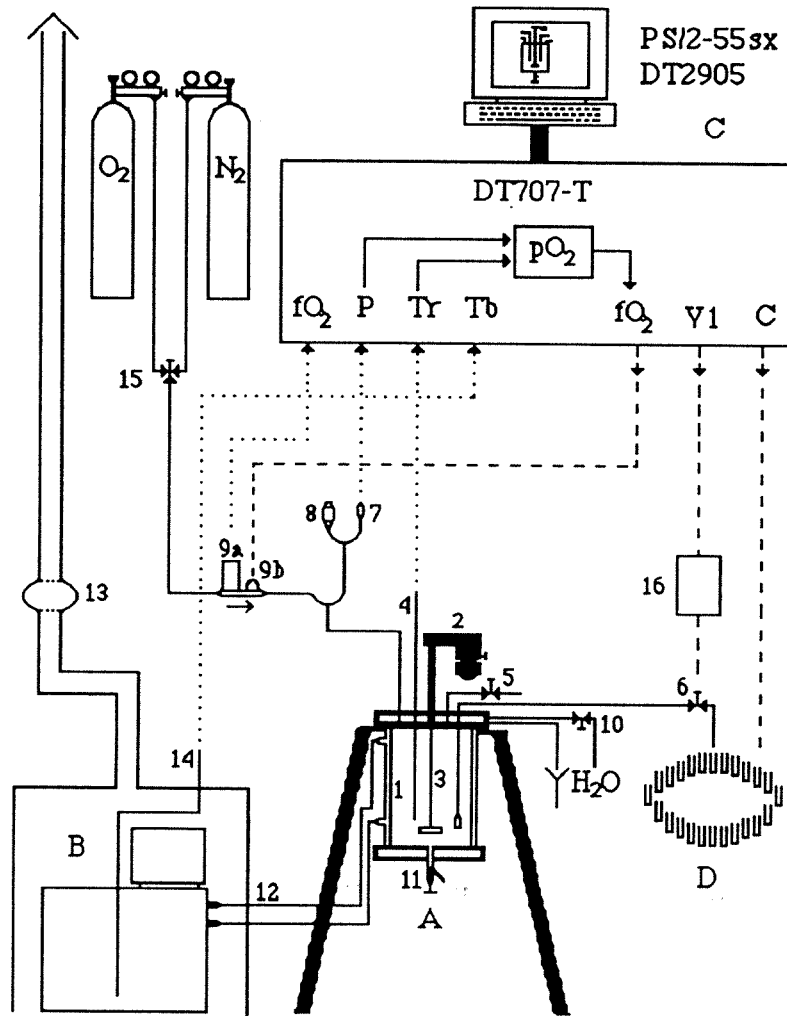
#### **2.2.5. Operação do sistema.**

O oxigénio N45 foi utilizado como agente oxidante, sendo diluído com azoto N46 conforme as condições desejadas. A lixívia foi utilizada em seu estado original, apenas sofrendo adição de 80 g.L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio. Nos outros casos, a lenhina em pó foi solubilizada em uma solução de hidróxido de sódio 2 M a quente (60 °C). Para eliminar o oxigénio dissolvido naturalmente, a mistura foi aquecida por alguns minutos e foi completada com água desionizada, previamente aquecida e arrefecida, até atingir 500 mL ou foi borbulhado azoto por alguns minutos. Essas soluções serão de agora em diante denominadas mistura de reacção. Geralmente,

500 mL de mistura de reacção foi utilizada, contendo 60 g.L<sup>-1</sup> de lenhina e 80 g.L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio, excepto para o estudo das influências dos mesmos. O banho termostaticado foi mantido sempre ligado com valor de controlo ("set-point") ajustado em 80 °C.

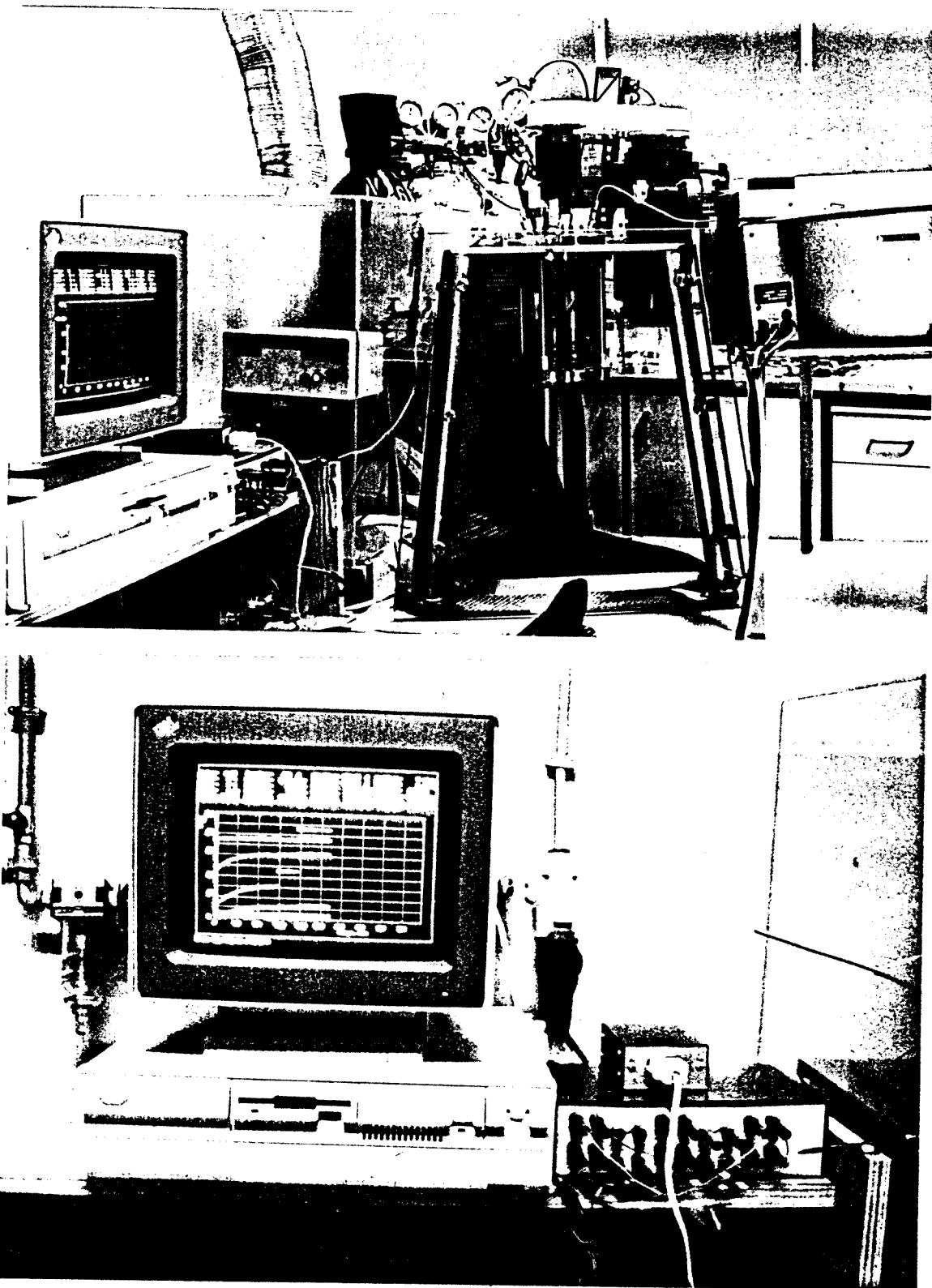
Uma experiência típica de oxidação com oxigénio molecular é descrita a seguir, devendo ser acompanhada visualizando-se o esquema (Figura 2.2) e as fotografias (Figura 2.3) da instalação de oxidação. Os manómetros dos gases são abertos e a válvula 15 é dirigida para admissão de azoto, sendo que a válvula 9b está fechada. As válvulas 6 e 11 são fechadas e a fase líquida é adicionada no reactor pela válvula 5. A válvula 9b é também aberta e azoto é admitido no reactor por vários minutos (cerca de 5 minutos). Esta etapa é importante principalmente para experiências sem a presença de oxigénio molecular. A válvula 5 é fechada, a válvula 9b é fechada e a válvula 10 pode ser aberta para admitir água à temperatura ambiente para arrefecer a tampa superior do reactor. O motor 1 é ligado para movimentar a pá de agitação 3 (cerca de 1100 rpm). O valor de controlo ("set-point") do banho termostaticado B é ajustado até o valor da temperatura inicial desejada, aumentando a temperatura do óleo de silicone que, através da camisa do reactor, aquece a mistura de reacção. As temperaturas do reactor e do banho são determinadas por meio de termopares neles inseridos. A força electromotriz dos termopares é adquirida pelo sistema de aquisição de dados C.

Após a temperatura do interior do reactor alcançar o valor desejado, é novamente adicionado azoto, com aquisição do volume de gás adicionado e da pressão do reactor, até que a pressão total lida seja igual à soma da pressão de vapor e pressão parcial de azoto desejadas. Atingido esse valor, a válvula 15 é dirigida para admissão de oxigénio e a 9b é aberta. A força electromotriz do transdutor de pressão 7 e do medidor de caudal 9a (volume de gás) são adquiridas pelo sistema de aquisição de dados. Se o valor da pressão total (pressão de vapor mais pressão parcial de azoto mais pressão parcial de oxigénio) for inferior ao valor inicialmente estipulado, a válvula de controlo 9b permanecerá aberta totalmente ou parcialmente para alcançar o valor seleccionado ("set-point"). A pressão de vapor é calculada através da temperatura do reactor, desprezando influências que possam ser causadas pelos solutos. De tempos a tempos, através de comando dado pelo computador (sinal de 5V de corrente contínua), a válvula 6 é aberta por alguns décimos de segundo para limpeza da linha de amostragem e para obtenção da amostra. O computador também controla o colector de fracções D, seleccionando o tubo de amostra e de rejeito. O tubo que está sob a saída da linha de amostragem recebe 2 mL de solução, que limpa a tubulação. O colector recebe um sinal movendo-se, de forma que, o tubo seguinte fica sob a saída. O computador abre a válvula solenóide novamente, mas desta vez por um tempo levemente superior, permitindo a colecta de 3 mL de amostra. Por fim, o colector é novamente movido, permitindo que um novo tubo fique sob o ponto de saída de amostra. As amostras, após arrefecimento espontâneo, foram condicionadas em tubos de PVC com tampa de pressão. Diversas análises de fracções das amostras foram realizadas. A concentração de vanilina foi



**Figura 2.2.** Diagrama esquemático da instalação usada no estudo da oxidação da lenhina com oxigénio molecular em meio alcalino.

Foi usado um reactor cilíndrico de 1 ℓ **A**, com superfície lateral recoberta por uma camisa **1**. No topo do reactor, o motor **2** transmitia 1100 rpm para a pá de agitação **3**. As outras quatro aberturas da tampa superior foram utilizadas para: (a) inserir o termopar **4**, (b) admitir a mistura reagente (fase líquida) **5**, (c) inserir o tubo da linha de amostragem, que contém a válvula solenóide **6** actuada pelo computador, e (d) uma linha de funções múltiplas (o transdutor de pressão **7**, a válvula de segurança **8** e a linha de admissão de gases). Os gases podiam passar pelo medidor mássico de caudal **9a** e pela válvula de controlo **9b**, quando estes eram usados. A tampa superior podia ser refrigerada por meio de água à temperatura ambiente após abrir a válvula **10**. A tampa inferior do reactor apresentava a válvula **11** que era utilizada para descarga e limpeza do reactor. O termofluido era aquecido no banho termostatzado **B** e era conduzido por mangueiras termo-resistentes **12** até o reactor. O sistema de exaustão **13** foi utilizado para retirada dos vapores emanados. O termopar **14** foi utilizado para aquisição da temperatura do banho. Os gases utilizados no processo, oxigénio (agente oxidante) e azoto (diluyente), foram admitidos no reactor após passar pelos respectivos manoredutores e pela válvula **15**. O sistema de aquisição de dados **C** e controlo (computador com placa de aquisição e controlo), o sistema electrónico **16** (accionamento da válvula de amostragem) e o colector de fracções **D** completam o conjunto.



**Figura 2.3.** Fotografias da instalação usada no estudo da oxidação da lenhina com oxigénio molecular em meio alcalino: (a) visão geral (da esquerda para a direita, computador, banho termostaticado, reactor e colector de fracções) e (b) detalhe do computador.

determinada por cromatografia a gás, a distribuição de peso molecular foi determinada por cromatografia líquida de alta pressão e a alcalinidade foi avaliada por medida de pH ou por titulação, seguindo os métodos descritos nos apêndices.

### 2.3. Materiais usados.

#### 2.3.1. Gases.

O oxigénio N45 (99,995%) e o azoto N46 (99,996%) foram usados no estudo de oxidação. O hidrogénio U, o ar comprimido seco e o hélio N50 foram utilizados no cromatógrafo Carlos Erba, enquanto que os dois primeiros gases e o azoto R foram utilizados no cromatógrafo Varian. Todos os gases foram fornecidos pela Ar Liquido.

#### 2.3.2. Padrões e reagentes.

A vanilina, a acetovanilona, o ácido vanílico, o ácido ferúlico, o siringaldeído, a acetosiringona, o ácido siríngico, o ácido sinápico, o *p*-hidroxibenzaldeído, a *p*-hidroxiacetofenona, o ácido *p*-hidroxibenzóico, o ácido *p*-cumárico e o veratraldeído foram fornecidos pela Aldrich. O hidróxido de sódio, o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, o sulfato cúprico, o nitrobenzeno, o éter etílico, e outros reagentes foram fornecidos pela Merck ou pela Riedel. Todos os reagentes apresentavam grau analítico.

Três fontes de lenhina foram utilizadas: (a) lenhina de *Pinus pinaster*, do Centro Fabril de Cacia, Portucel; (b) lenhina de *Pinus spp.* em pó, fornecida pela Westvaco Co; e (c) lenhina de *Eucaliptus spp.* em pó, fornecida pela Empresa Nacional de Celulosas, SA (Ence).

A lenhina de *Eucaliptus spp.* (Ence) foi utilizada apenas para comparação com as lenhinas de gimnospermas durante alguns ensaios analíticos. A lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) foi utilizada como matéria-prima durante as experiências para determinar a influência dos parâmetros dos processos de oxidação e da cinética de reacção. A aplicação prática do trabalho é a oxidação da lenhina presente na lixívia resultante do cozimento de cavacos de *Pinus pinaster*. Deste modo, foram realizadas algumas experiências aplicando o modelo cinético obtido anteriormente usando essa lixívia ou a lenhina precipitada por acidificação com ácido sulfúrico, como segue.

A lixívia negra diluída foi fornecida pelo Centro Fabril de Cacia da Portucel, a cerca de 70 Km da cidade do Porto. Esta solução alcalina, contendo a lenhina kraft, é resultante do cozimento, por 3 horas a 170-180°C, de cavacos de *Pinus pinaster* com uma solução de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio (relação 3:1), com alcalinidade de 16% (expresso como Na<sub>2</sub>O). Nestas condições são solubilizadas, praticamente, todas as matérias orgânicas, excepto a celulose. Essa fase líquida, após sofrer a eliminação dos óleos gordos, será de agora em diante denominada lixívia negra kraft ou simplesmente lixívia. A lixívia foi colhida em frasco fechado de 20 ℓ em PVC, foi armazenada na ausência de luz e longe de fonte de calor. O pH inicial da lixívia era superior a 12 (12,467). 1,5 ℓ de lixívia foi aquecido a cerca de 60°C e então foi

adicionado ácido sulfúrico concentrado até pH 4-4,5. O meio foi deixado em repouso por alguns minutos e filtrado a vácuo em büchner. A filtração foi extremamente lenta, mesmo tomando o cuidado de filtrar inicialmente o máximo possível de fase líquida, e a quente (50°C). A fracção sólida foi secada em estufa a 60 °C sob vácuo até não ocorrer mais perda de peso.

#### 2.4. Considerações gerais sobre a instalação.

Todos os equipamentos e acessórios foram ligados ao fio terra do laboratório. Algumas características da instalação limitaram as condições experimentais que poderiam ser testadas. O reactor pode ser usado até próximo a 190 °C, acima deste valor a pressão de vapor de água excede a pressão máxima que ele pode suportar (13 bar). A parede de vidro do reactor foi atacada pelo meio de reacção. Ela perdeu o aspecto liso, ficando bastante rugosa nas regiões onde o contacto entre as duas fases era maior. Esta acção foi muito acentuada para uso de 160 g.ℓ<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio, inclusive podendo ter reduzido seus limites de resistência para a pressão e a temperatura. Em algumas condições, houve vazamento de mistura de reacção entre a placa circular inferior (base do reactor) e as paredes laterais. O ajuste do torque dos parafusos (14 N.m), que comprimem as tampas aos cilindros em vidro, foi feito constantemente para evitar o vazamento. O uso do nitrobenzeno facilitou essa fuga. A válvula solenóide foi também afectada pelo nitrobenzeno, perdendo temporariamente a capacidade de vedação, sendo recuperada posteriormente por limpeza. Ao contrário do que foi encontrado na literatura, o teflon aparentemente foi afectado pelo nitrobenzeno. Inicialmente, o tubo de pesca de amostra de dentro do reactor tinha um filtro de solvente para HPLC. Ele entupiu várias vezes, sendo lavado com tetrahydrofurano e dimetilformamida sob ultra-som. Esse dispositivo foi retirado, sendo mais fácil limpar a válvula de amostragem do que retirá-lo para limpeza. O uso de sais de sulfato cúprico formou um depósito sólido que facilitou o entupimento da válvula solenóide.

A reacção de oxidação de lenhina com o ar elevou, frequentemente, a temperatura do reactor em 10 a 15 °C, conforme a selecção dos parâmetros de oxidação. O aquecimento da mistura de reacção para iniciar a reacção foi relativamente lento e uma grande perda de energia foi verificada. A temperatura máxima obtida dentro do reactor foi inferior a 160 °C, para o banho ajustado a 200 °C, mesmo após revesti-lo com manta dupla de amianto com 3 mm de espessura. Esse aspecto não foi grave por si só, uma vez que a temperatura inicial do meio de reacção não poderia ser muito elevada, caso contrário, ultrapassaria o limite do reactor. O banho foi mantido quase sempre ligado e ajustado a 80 °C entre as experiências, pois a alta viscosidade do termofluido exigia grande esforço do banho para temperaturas baixas.

Algumas rotinas da biblioteca PS/LAB vieram com defeito e não puderam ser utilizadas. Como consequência, outras hipóteses de programação mais objectivas tiveram de ser abandonadas. Por exemplo, a subrotina de leitura directa das temperaturas de um termopar não fornecia tal valor. Alternativamente, a diferença de potencial foi utilizada para determiná-la,

através da calibração citada acima. Os ganhos de 10, 100 e 500 (seleccionáveis por "software") foram também utilizados durante os testes de calibração, entretanto, não se revelaram melhores em relação ao ganho 1, sendo obtidos resultados semelhantes.

O medidor mássico de gás foi afectado pelos vapores do meio de reacção, impossibilitando seu uso sistemático. Ele também deveria ser utilizado para controlo em relação ao teor de oxigénio molecular dissolvido no meio de reacção. No entanto, não foi encontrado um sensor que pudesse trabalhar sob as condições do processo (temperatura, pressão e alcalinidade). Mesmo a determinação indirecta, foi inviável devido à falta de informação sobre a solubilidade de oxigénio molecular em meio alcalino com elevada concentração ou, melhor ainda, em lixívia negra. A pressão total do reactor oscilou devido ao controlo pouco fino da válvula do manoredutor utilizado. Detalhes adicionais a esse respeito serão apresentados no capítulo 5.

## 2.5. Detalhes das matérias-primas.

### 2.5.1. Oxigénio molecular.

A solubilidade de gases em líquidos é intensamente estudada em temperaturas próximas à ambiente e em pressões parciais dos gases de aproximadamente 1 bar (1 atm). A solubilidade do oxigénio molecular em água é, possivelmente, o sistema mais estudado, inclusive sendo recomendado por alguns autores como sistema de referência. Battino e colaboradores [1] fizeram uma ampla revisão sobre a solubilidade de oxigénio em líquidos. Solubilidade em água, água do mar, soluções aquosas ácidas, alcalinas e salinas e em solventes orgânicos (hidrocarbonetos, compostos com oxigénio ou com halogénio) podem ser encontradas. A pressão parcial de oxigénio foi 1 bar (1atm) e as temperaturas usadas nos estudos com soluções salinas foram próximas à ambiente. Esses trabalhos geralmente são dirigidos para aplicação em sistemas biológicos, ou seja, fermentação a 30-40 °C, organismos vivos (35-42 °C), e ambientes aquáticos (0-36 °C) [1]. Pray et al. [2] estudaram a solubilidade do oxigénio em água pura em condições mais raras. As experiências foram realizadas a 163, 204, 260, 316 e 343 °C, sendo também mostrados dados da literatura a 25 °C, sob pressão parcial de oxigénio entre 6,9 e 27,6 bar.

A solubilidade do oxigénio na água é alterada conforme a existência ou não de soluto dissolvido. A solubilidade pode ser reduzida, sendo chamada "salting-out", ou mais raramente, pode ser aumentada, fenómeno de "salting-in". A influência dos sais na solubilidade do oxigénio tem sido estudada e existe a proposição de alguns modelos para descrevê-la, usualmente considerando a influência individual dos catiões e dos aniões. O efeito de "salting-out" provocado pela maioria dos electrólitos pode ser descrito pela relação originalmente proposta por Sechenov (ver na referência 3), ou seja:

$$\log \frac{S_0}{S} = K \cdot C \quad , \quad (2.6e)$$

onde:

$S_o$  = solubilidade do gás em água pura;

$S$  = solubilidade do gás na solução do electrólito;

$K$  = constante de Sechenov,  $\ell^{-1} \cdot \text{mol}$ ; e

$C$  = concentração do electrólito.

Mais tarde essa relação foi alterada por van Krevelen e Hofstijzer (ver na referência 3) para:

$$\log \frac{S_o}{S} = h \cdot I \quad , \quad (2.7e)$$

onde:

$h$  = soma da contribuição da espécie gasosa e da contribuição das espécies iónicas, ou seja, a influência sobre a solubilidade do gás no líquido é própria e aditiva para os componentes (gás, catião e anião) presentes,  $\ell^{-1} \cdot \text{mol}$ ; e

$I$  = força iónica,  $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ .

Schumpe et al. [3] propuseram um modelo para prever a influência de misturas de sais, portanto com diferentes espécies de catiões e aniões, na solubilidade do oxigénio como ocorre nos meios de fermentação. O modelo tornou-se:

$$\log \frac{S_o}{S} = \left[ \frac{1}{2} \cdot \sum H_i \cdot x_i \cdot z_i^2 \right] \cdot C \quad , \quad (2.8e)$$

onde:

$H_i$  = constante específica do ião, ;

$x_i$  = número de íões do tipo  $i$  no electrólito; e

$z_i$  = valência do ião  $i$ .

Este modelo foi baseado em dados experimentais obtidos a 25 °C, sendo que pode ser aplicado entre 10 e 40 °C. Mais tarde, Schumpe [4] propôs um modelo mais simplificado no que se refere ao electrólito e que pode ser aplicado também a outros gases. O autor se baseou em dados a 25 °C para prever a solubilidade dos gases em soluções de electrólitos. O modelo proposto é:

$$\log \frac{S_o}{S} = \sum (h_i + h_g) \cdot C \quad , \quad (2.9e)$$

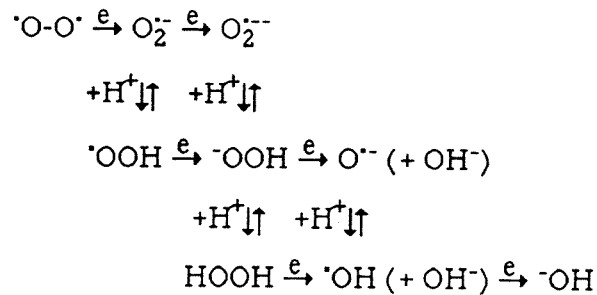
onde:

$h_i$  = parâmetro específico do ião,  $\ell^{-1} \cdot \text{mol}$ ;

$h_g$  = parâmetro específico do gás,  $\ell^{-1} \cdot \text{mol}$ ; e

$C$  = concentração do electrólito,  $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ .

O autor também sugere que novas investigações sejam realizadas para que o efeito da temperatura possa ser incorporado na expressão do modelo. Também foi salientado que a solubilidade dos gases que reagem com os componentes do meio aquoso não pode ser estimada. Segundo Lachenal [5], em elevadas temperaturas (por exemplo 150 °C), o oxigénio reage com a hidroxila segundo as reacções abaixo. O oxigénio recebe sucessivos electrões e prótons sendo reduzido.



Neste caso, além do oxigénio solubilizado, existe uma parte do gás que devido a reacção irá compor o meio aquoso, causando uma maior solubilidade aparente.

Lang e Zander [6] comprovaram que o modelo de Setchenov pode ser considerado como válido para um sal ou mais sais completamente solúveis em água, desde que se considere a constante caso a caso, como propôs originalmente o autor do modelo. Deste modo, o parâmetro é específico para cada condição: tipo de catião, tipo de anião, tipo de gás e temperatura. A constante de Setchenov ( $K$ ) pode ser identificada como:

$$K = \frac{1}{2} \cdot [\sum H_i \cdot x_i \cdot z_i^2] \quad , \quad (2.10e)$$

o que a torna complementar ao modelo de Schumpe et al. [3].

As constantes foram determinadas para diversos electrólitos baseados na contribuição parcial dos iões em solução aquosa a temperatura de 37 °C e pressão parcial de oxigénio com cerca de 1 bar (1atm).

Brodén e Simonson [7] relataram em seu artigo as condições que mais se aproximam das gamas de trabalho que nos interessam. Mesmo assim, essas informações só poderiam ser usadas extrapolando os valores da pressão parcial de oxigênio e da concentração de álcali. A influência da presença de bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio na solubilidade do oxigênio em água foi estudada. A solubilidade em soluções de nitrato de sódio (0,01, 0,50 e 1,00M) foi também determinada. As influências dos sais foram determinadas para temperaturas entre 50 e 150 °C e para pressões entre 10 e 50 bar.

#### a. Solubilidade em bicarbonato de sódio.

A solubilidade do oxigênio foi determinada para soluções 0,10 M e 0,50 M. Uma correlação matemática que expressa a solubilidade do oxigênio em relação à temperatura e à pressão parcial do gás, para a cada concentração de sais, é mostrada na Tabela 2.3. Os dados para as soluções salinas e para a água pura foram obtidos das figuras apresentadas no artigo e são mostrados na Tabela 2.4. A solubilidade de oxigênio mostra um mínimo para ambas concentrações de sal e em água pura, a cerca de 100 °C. O efeito de "salting-out" foi maior para menores temperaturas e elevadas pressões. A lei de Henry, relação entre a solubilidade do gás e a pressão parcial, foi obedecida para temperaturas acima de 75 °C.

#### b. Solubilidade em hidróxido de sódio.

A solubilidade de oxigênio foi determinada para soluções 0,01 M e 0,10 M. A correlação matemática que expressa a solubilidade do oxigênio pode ser vista na Tabela 2.3. A Tabela 2.4 mostra os dados apresentados nas figuras do artigo. Os dados experimentais foram inferiores aos valores obtidos aplicando-se os parâmetros para hidróxido de sódio 0,10M.

Assim como para o bicarbonato de sódio, um mínimo de solubilidade foi encontrado a 100 °C. A lei de Henry foi válida para temperaturas acima de 100 °C. A concentração de hidróxido de sódio teve maior influência sobre a solubilidade do gás do que a de bicarbonato. Essa influência foi atribuída ao anião hidroxila, uma vez que o cátion é o mesmo para os dois sais. O efeito do anião foi muito superior que o atribuído à própria pressão parcial de oxigênio. A Figura 2.4 mostra a relação  $\log \frac{S_0}{S}$  ( $S_0$  solubilidade do oxigênio em água pura,  $S$  solubilidade do oxigênio na solução de hidróxido de sódio) em relação à concentração da solução alcalina. O efeito de "salting-out" foi muito inferior para o nitrato de sódio. Também neste caso, o mínimo de solubilidade do oxigênio ocorreu a 100 °C.

Tabela 2.3. Valores numéricos dos coeficientes  $\alpha_i$  da expressão de concentração de oxigênio<sup>a</sup> dissolvido para as diferentes soluções salinas.

coeficiente	NaHCO <sub>3</sub>		NaOH	
	0,10M	0,50M	0,01M	0,10M
$\alpha_1$	6,817	0,0	3,236	9,582
$\alpha_2$	$-1,750 \cdot 10^{-2}$	0,0	$-7,466 \cdot 10^{-3}$	$-2,436 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_3$	$-6,743 \cdot 10^1$	$-6,479 \cdot 10^1$	$-5,602 \cdot 10^1$	$-9,477 \cdot 10^1$
$\alpha_4$	$1,885 \cdot 10^{-4}$	$1,757 \cdot 10^{-4}$	$1,558 \cdot 10^{-4}$	$2,517 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_5$	$1,800 \cdot 10^4$	$1,740 \cdot 10^4$	$1,542 \cdot 10^4$	$2,460 \cdot 10^4$

<sup>a</sup> expressão:

$$[O_2]_l = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot T + \alpha_3 \cdot p + \alpha_4 \cdot p \cdot T^2 + \alpha_5 \cdot \frac{p}{T}$$

onde:

$[O_2]_l$  = concentração de oxigênio dissolvido, mmol.ℓ<sup>-1</sup>;

T = temperatura, K; e

p = pressão parcial de oxigênio, MPa.

Tabela 2.4. Concentração de oxigênio (mmol.ℓ<sup>-1</sup>) em solução aquosa; obtida das figuras do artigo de Brodén e Simonson [7].

água					
pressão de oxigênio	temperatura				
	50 °C	75 °C	100 °C	125 °C	150 °C
10 bar	9,86	8,33	7,75	7,92	8,82
20 bar	18,23	15,75	14,84	15,68	17,81
30 bar	26,41	22,73	21,86	23,30	26,66
40 bar	35,11	30,20	29,02	30,94	35,50
50 bar	43,66	37,43	36,32	38,70	44,50

bicarbonato de sódio 0,10M					
pressão de oxigênio	temperatura				
	50 °C	75 °C	100 °C	125 °C	150 °C
10 bar	9,12	7,96	7,50	7,58	8,51
20 bar	17,54	15,26	14,31	15,24	17,01
30 bar	25,12	22,10	21,50	22,82	25,91
40 bar	32,92	29,98	29,00	29,81	36,27
50 bar	40,19	36,47	35,42	36,97	43,70

bicarbonato de sódio 0,50M					
pressão de oxigénio	temperatura				
	50 °C	75 °C	100 °C	125 °C	150 °C
10 bar	7,59	6,92	6,43	6,92	7,59
20 bar	14,88	13,32	12,20	13,50	14,99
30 bar	21,95	19,94	18,19	19,87	23,18
40 bar	29,02	26,26	25,04	26,79	30,99
50 bar	36,24	33,48	31,10	33,41	39,06

hidróxido de sódio 0,01M					
pressão de oxigénio	temperatura				
	50 °C	75 °C	100 °C	125 °C	150 °C
10 bar	8,69	7,78	7,54	7,70	8,41
20 bar	16,83	15,00	14,52	15,08	16,55
30 bar	25,32	22,62	20,39	22,66	25,40
40 bar	33,33	30,48	29,05	30,16	34,29
50 bar	40,60	37,42	35,56	36,90	41,90

hidróxido de sódio 0,1M					
pressão de oxigénio	temperatura				
	50 °C	75 °C	100 °C	125 °C	150 °C
10 bar	9,00	7,88	6,38	6,68	7,95
20 bar	17,10	13,95	12,94	13,35	15,42
30 bar	24,91	21,23	19,02	21,00	24,83
40 bar	31,92	26,41	24,98	27,23	33,08
50 bar	38,86	33,53	30,38	33,80	41,11

Tabela 2.5. Valores numéricos dos coeficientes  $\alpha_i$  da expressão de concentração de oxigénio<sup>a</sup> para a água e para soluções hidróxido e bicarbonato de sódio.

coeficiente	água	NaHCO <sub>3</sub>		NaOH	
		0,10M	0,50M	0,01M	0,10M
$\alpha_1$	5,951	8,079	3,068	2,904	11,038
$\alpha_2$	$-1,425 \cdot 10^{-2}$	$-2,015 \cdot 10^{-2}$	$-8,058 \cdot 10^{-2}$	$-6,881 \cdot 10^{-3}$	$-2,773 \cdot 10^{-2}$
$\alpha_3$	$-7,939 \cdot 10^1$	$-6,868 \cdot 10^1$	$-6,119 \cdot 10^1$	$-5,785 \cdot 10^1$	$-9,430 \cdot 10^1$
$\alpha_4$	$2,139 \cdot 10^{-4}$	$1,921 \cdot 10^{-4}$	$1,686 \cdot 10^{-4}$	$1,598 \cdot 10^{-4}$	$2,511 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_5$	$2,116 \cdot 10^4$	$1,825 \cdot 10^4$	$1,642 \cdot 10^4$	$1,593 \cdot 10^4$	$2,442 \cdot 10^4$
erro médio,%	0,3	1,2	1,7	1,1	2,0

<sup>a</sup> expressão:

$$[O_2]_l = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot T + \alpha_3 \cdot p + \alpha_4 \cdot p \cdot T^2 + \alpha_5 \cdot \frac{p}{T}$$

onde:

$[O_2]_l$  = concentração de oxigénio dissolvido, mmol.ℓ<sup>-1</sup>;

T = temperatura, K; e  
 p = pressão parcial de oxigênio, MPa.

**c. Aplicação dos modelos e comparação com os dados experimentais.**

A Figura 2.4.a mostra os dados experimentais citados nas referências acima [6, 7] e as curvas calculadas pelos modelos propostos por Schumpe et al. [3], Schumpe [4] e Lang e Zander [6], os quais não consideram a influência de temperatura e pressão parcial de oxigênio. O modelo de Lang e Zander [6] apresentou a melhor concordância com os resultados disponíveis a elevadas concentrações de álcali. Os pontos experimentais para baixas concentrações (0,01 e 0,10M) foram muito diferentes do comportamento dos demais pontos. Nenhum modelo foi adequado a esses pontos.

Através dos dados retirados das figuras do artigo de Brodén e Simonson [7] (Tabela 2.4), foram recalculados os parâmetros para cada solução. Pressupondo que a equação fosse realmente do gênero:

$$[O_2]_l (T,P,C_{sal}) = \alpha_1 + \alpha_2.T + \alpha_3.p + \alpha_4.p.T^2 + \alpha_5.\frac{p}{T} \quad (2.11e)$$

onde:

$[O_2]_l$  = concentração de oxigênio dissolvido, mmol.ℓ<sup>-1</sup>;

T = temperatura, K;

p = pressão parcial de oxigênio, MPa; e

α = parâmetros referentes à influência da pressão parcial do gás e da temperatura.

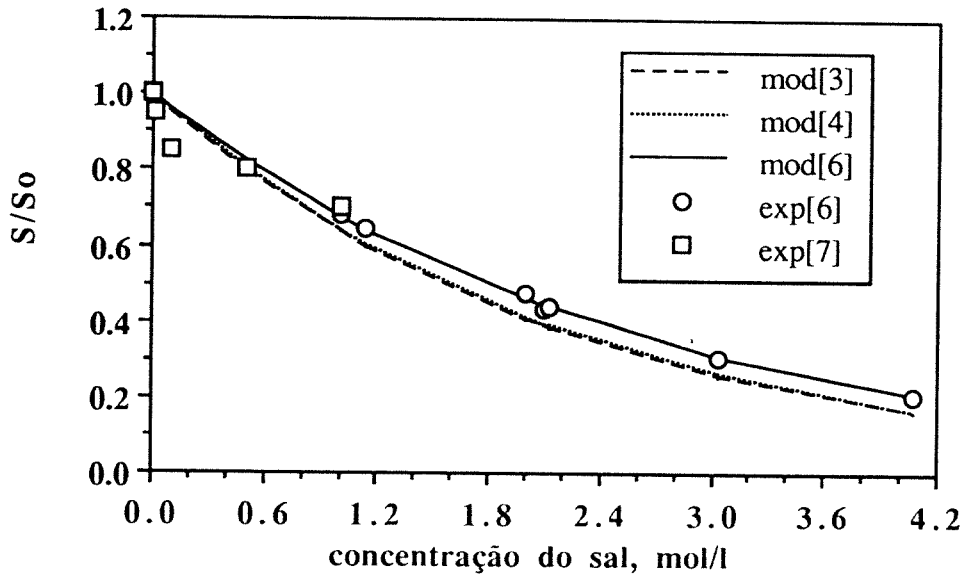
foram calculados os valores dos parâmetros α por otimização usando a subrotina ZXSSQ da biblioteca IMSL (apêndice D). Os valores finais dos parâmetros são mostrados na Tabela 2.5 para água, para hidróxido de sódio 0,01 M e 0,10 M e para bicarbonato de sódio 0,10 M e 0,50 M. Também o erro médio obtido é mostrado para cada solução. Os valores obtidos são de mesma ordem dos mostrados na Tabela 2.3. A seguir, foi combinado o efeito da concentração de sal ficando com o formato:

$$[O_2]_l (T,P,C_{sal}) = (\alpha_1 + \alpha_2.T + \alpha_3.p + \alpha_4.p.T^2 + \alpha_5.\frac{p}{T}).10^k.C \quad (2.12e)$$

onde também temos:

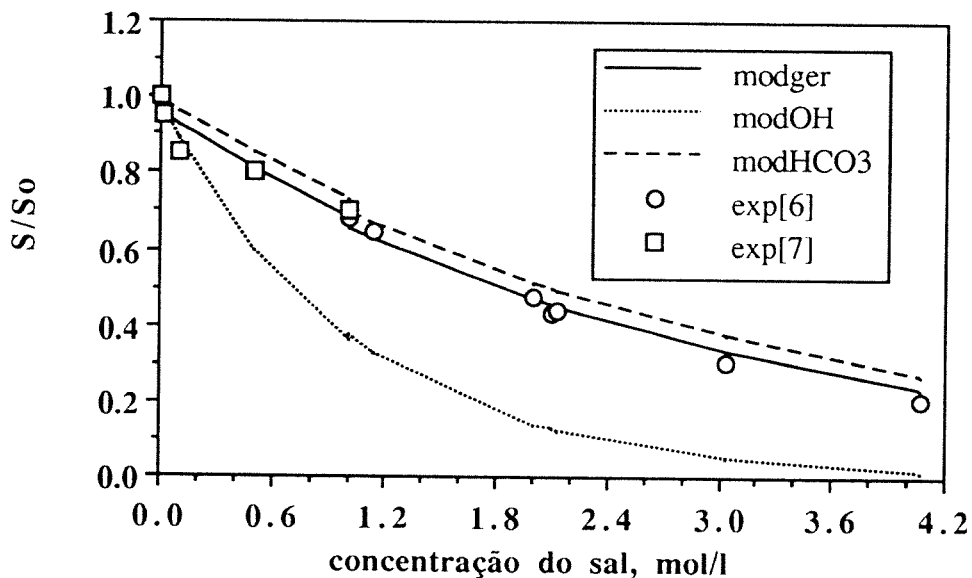
k = parâmetro de solubilidade do oxigênio referente à influência da concentração do sal; e

C = concentração do sal na solução aquosa.



**Figura 2.4.a.** Solubilidade normalizada do oxigênio em solução de hidróxido de sódio.

Observação: os pontos obtidos com o modelo de Schumpe et al. [3], Schumpe [4] e Lang e Zander [6] são mostrados respectivamente como mod[3], mod[4] e mod[6]. Os pontos experimentais encontrados nos artigos de Lang e Zander [6] e Brodén e Simonson [7] são mostrados como exp[6] e exp[7], respectivamente.



**Figura 2.4.b.** Solubilidade normalizada do oxigênio em solução de hidróxido de sódio.

Observação: os pontos obtidos com o modelo que considera os resultados de Brodén e Simonson [7] ou esses resultados combinados com os de Lang e Zander [6] são mostrados como modOH e modger, respectivamente. O modelo para resultados de Brodén e Simonson [7] para o bicarbonato também é mostrado como modHCO3.

Os valores obtidos são mostrados na Tabela 2.6. Uma coluna adicional é mostrada para hidróxido de sódio. Esta coluna considera também os valores experimentais de Lang e Zander [6], sendo considerado como modelo geral.

**Tabela 2.6. Valores numéricos dos coeficientes  $\alpha_i$  e constante k da expressão de concentração de oxigênio<sup>a</sup> para soluções hidróxido e bicarbonato de sódio a qualquer concentração.**

parâmetros	bicarbonato	hidróxido <sup>a</sup>	hidróxido <sup>b</sup>
$\alpha_1$	6,136	6,497	3,559
$\alpha_2$	$-1,521 \cdot 10^{-2}$	$-1,580 \cdot 10^{-2}$	$-6,659 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_3$	$-7,418 \cdot 10^1$	$-7,884 \cdot 10^1$	$-5,606 \cdot 10^1$
$\alpha_4$	$2,037 \cdot 10^{-4}$	$2,128 \cdot 10^{-4}$	$1,594 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_5$	$1,978 \cdot 10^4$	$2,098 \cdot 10^4$	$1,498 \cdot 10^4$
k	$1,332 \cdot 10^{-1}$	$4,434 \cdot 10^{-1}$	$1,440 \cdot 10^{-1}$
erro médio,%	1,3	2,4	4,7

<sup>a</sup> neste caso, foram considerados apenas os dados de Brodén e Simonson [7].

<sup>b</sup> foram considerados os dados de Lang e Zander [6] e de Brodén e Simonson [7], denominado modelo geral.

A Figura 2.4.b mostra a curva destes modelos para o hidróxido de sódio e também os pontos experimentais da literatura. O modelo que considera apenas os dados de Brodén e Simonson [7] forma uma curva muito diferente do modelo geral. A curva correspondente do bicarbonato de sódio é mostrada a nível de informação. Na Tabela 2.7 pode ser visto o resultado do efeito de "salting-out" calculado para os modelos mais importantes na concentração dos pontos experimentais mais expressivos.

A Tabela 2.8 mostra a aplicação do modelo geral para a faixa de trabalho de temperatura, pressão parcial de oxigênio e concentração de hidróxido de sódio. O efeito da temperatura é praticamente nulo para uma certa concentração de sal e pressões parciais de oxigênio. A solubilidade é praticamente constante a 2 bar, sendo levemente decrescente a 1 bar e levemente crescente a 4 bar. A 7 bar, um aumento de temperatura de 100 para 150 °C, aumenta a solubilidade em cerca de 14%. O aumento da pressão parcial, aumenta a solubilidade, quando comparado com 1 bar, em 1,43, 2,29 ou 3,58 vezes, para 2, 4 ou 7 bar, respectivamente. O aumento de concentração de hidróxido de sódio (0 a 4M) diminui a solubilidade do oxigênio com a mesma intensidade que foi observada anteriormente (para a pressão parcial de oxigênio). Neste caso, a solubilidade do oxigênio em água seria maior do que na solução alcalina 1 M, 2 M ou 4 M em 1,39, 1,92 ou 3,85 vezes. Esses valores são levemente menores para pressão de 7 bar.

**Tabela 2.7. Solubilidade (normalizada) de oxigénio em solução aquosa de hidróxido de sódio calculada pelos modelos [3, 4, 6] e modelo completo ou retirados das experiências dos artigos [6, 7].**

concentração de NaOH, M	modelo [3]	modelo [4]	modelo [6]	exper. <sup>a</sup> [6]	exper. <sup>b</sup> [7]	modelo completo
0,00	1,0000	1,0000	1,0000	n.d. <sup>c</sup>	1,0000	0,9518
0,01	0,9956	0,9956	0,9961	n.d. <sup>c</sup>	0,9538	0,9486
0,10	0,9560	0,9566	0,9618	n.d. <sup>c</sup>	0,8547	0,9207
0,50	0,7985	0,8010	0,8232	n.d. <sup>c</sup>	0,8030	0,8064
1,00	0,6375	0,6417	0,6776	n.d. <sup>c</sup>	0,7022	0,6832
1,00	0,6375	0,6417	0,6776	0,6805	n.d. <sup>c</sup>	0,6537
2,00	0,4064	0,4117	0,4592	0,4730	n.d. <sup>c</sup>	0,6243
1,139	0,5989	0,6033	0,6420	0,6432	n.d. <sup>c</sup>	0,4692
2,105	0,3877	0,3930	0,4408	0,4315	n.d. <sup>c</sup>	0,4532
2,122	0,3847	0,3900	0,4379	0,4398	n.d. <sup>c</sup>	0,4506
3,035	0,2551	0,2601	0,3070	0,3071	n.d. <sup>c</sup>	0,3329
4,071	0,1600	0,1643	0,2051	0,2033	n.d. <sup>c</sup>	0,2361

<sup>a</sup> temperatura de 37 °C e pressão parcial de oxigénio de 1 atm.

<sup>b</sup> temperatura de 100 °C e pressão parcial de oxigénio de 1 atm.

<sup>c</sup> não determinado.

**Tabela 2.8. Solubilidade de oxigénio (mmol.ℓ<sup>-1</sup>) em solução aquosa de hidróxido de sódio calculada pelo modelo proposto.**

conc. NaOH M	pressão parcial de oxigénio e temperatura											
	1 bar			2 bar			4 bar			7 bar		
	100°C	125°C	150°C	100°C	125°C	150°C	100°C	125°C	150°C	100°C	125°C	150°C
0,00	1,70	1,59	1,53	2,33	2,28	2,32	3,59	3,64	3,90	5,48	5,70	6,27
0,01	1,70	1,59	1,53	2,32	2,27	2,31	3,58	3,63	3,89	5,46	5,68	6,25
0,02	1,69	1,58	1,52	2,32	2,26	2,30	3,57	3,62	3,87	5,44	5,66	6,22
0,05	1,68	1,57	1,51	2,29	2,24	2,28	3,53	3,58	3,83	5,39	5,60	6,16
1,00	1,22	1,14	1,10	1,67	1,63	1,67	2,58	2,62	2,80	3,93	4,09	4,50
1,50	1,04	0,97	0,93	1,42	1,38	1,41	2,18	2,22	2,37	3,33	3,46	3,81
2,00	0,88	0,82	0,79	1,20	1,17	1,20	1,85	1,88	2,01	2,82	2,94	3,23
2,50	0,74	0,70	0,67	1,02	0,99	1,01	1,57	1,59	1,70	2,39	2,49	2,74
3,00	0,63	0,59	0,57	0,86	0,84	0,86	1,33	1,35	1,44	2,03	2,11	2,32
3,50	0,53	0,50	0,48	0,73	0,71	0,73	1,12	1,14	1,22	1,72	1,79	1,96
4,00	0,45	0,42	0,41	0,62	0,60	0,62	0,95	0,97	1,03	1,45	1,51	1,66

### 2.4.2. Lenhina.

A lenhina nativa (proto-lenhina) não pode ser quantificada na sua forma original. Mesmo depois de ser extraída por processos relativamente pouco severos é bastante questionável sua avaliação. O método mais difundido para análise é a precipitação em meio ácido (ácido

sulfúrico 72%) e determinação gravimétrica, denominando-se como lenhina Klason. O ácido hidrolisa toda a matéria orgânica vegetal, excepto a lenhina que permanece como resíduo com cor de castanho a preto. Essa técnica apresenta duas grandes dificuldades: uma é devido ao erro causado pelas fracções de baixo peso molecular que não ficam retidas no cadinho filtrante e a outra é a necessidade de amostras grandes (entre 1 a 2 g de madeira ou polpa). Efland [8] apresentou algumas modificações do método original que possibilitam o uso de amostras menores (0,1 a 0,2 g de madeira ou 20 a 40 mg de lenhina), sendo que as operações de pesagem necessitam de uma precisão de 0,01 mg. A matéria inorgânica que co-precipita com a lenhina deverá ser eliminada com diversas lavagens do resíduo, o que torna o processo trabalhoso e menos preciso.

A maioria dos métodos descritos para determinar quantitativamente a lenhina em meio aquoso são ópticos. Estes métodos, em ordem crescente de utilização, são: fluorimetria, absorção de ondas electromagnéticas visíveis (após reacção colorimétrica) e absorção na região de ondas ultra-violeta. Os comprimentos de ondas 265 nm e 280 nm são os mais utilizados para o UV, no entanto, outras variantes podem ser encontradas, como por exemplo a medida de absorção em 250 e 310 nm, atribuídas aos grupos carboxílicos. O resultado da subtração dos valores obtidos em meio neutro e alcalino são utilizados na quantificação por esta técnica [9]. A riqueza de unidades e de grupos funcionais da lenhina impossibilita a determinação da absorvidade universal para a lenhina, embora sejam encontrados valores específicos adoptados em algumas referências [9, 10]. A alteração de um grupo funcional ou até mesmo do pH do meio aquoso pode desviar intensamente a forma da curva de absorbância [11]. No caso específico de nosso estudo, a molécula da lenhina é alterada durante a oxidação, o que pode alterar significativamente a sua propriedade de absorção das ondas eletromagnéticas.

Como resultado destes aspectos, não é estranho a afirmação de que, até o presente (1991), não haja uma técnica fidedigna para determinação dos derivados da proto-lenhina, sendo que as técnicas utilizadas devem ser levadas em consideração conforme cada caso, bem como os resultados devem ser considerados com as devidas restrições [9].

Outras técnicas utilizadas são baseadas em grupos funcionais. A dosagem de grupos metoxílicos é apresentada como uma técnica que pode ser realizada como rotina, no entanto, informações obtidas pessoalmente com pesquisadores da Portucel, Aveiro, Portugal e alguns pesquisadores que se encontravam no "Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components" (2-4/09/91, Campinas, Brasil) descrevem-na como imprecisa. Outro inconveniente desta técnica é que a lenhina pode ser desmetilada durante a reacção de oxidação podendo levar a conclusões erradas. A dosagem colorimétrica é baseada na reacção do grupo fenólico livre com um composto, por exemplo ácido nitroso, que forma um conjugado colorido. Esse método está condicionado a precursores que tenham hidroxila livre e que tenham uma posição *para* ou *orto* livres [9].



A análise da lenhina por ressonância nuclear magnética (NMR) de  $^{13}\text{C}$  possivelmente virá a ser uma das melhores técnicas para a determinação de mudanças estruturais que ocorram durante processos químicos, por exemplo para a extracção da lenhina em diferentes condições experimentais. A precisão dos resultados, em termos de reprodutibilidade, foi estimada em menos de 5% [12]. Outra técnica que tem se tornado cada vez mais barata e conseqüentemente mais utilizada é a espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR). Estudos como avaliação da origem vegetal da lenhina e dos componentes da lixívia para diversos tempos de cozimento já são encontrados [13]. Embora a técnica de NMR possa dar informações mais detalhadas, analisar fracções da molécula com pequeno sinal é muito difícil devido ao ruído próprio dos aparelhos. No entanto, com a evolução dos aparelhos e a maior informação específica, como os estudos de compostos modelos relacionados com a lenhina [14], essa técnica tem vindo a se revelar muito promissora. Essas duas técnicas, com amostras submetidas a pré-tratamentos, como fraccionamento por extracção com solvente ou por cromatografia líquida, associadas com análise elementar e cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) estão sendo cada vez mais relatadas para uma avaliação conjunta da lenhina [15-17].

Várias ensaios foram feitos com a lenhina de *Pinus spp.*(Westvaco) e de *Pinus pinaster* (Portucel). Algumas vezes foram utilizadas outras substâncias para comparação dos resultados, como por exemplo lenhina de *Eucalyptus spp.* (Ence). No apêndice C são mostrados detalhes das técnicas utilizadas para caracterização das matérias-primas utilizadas.

O objectivo final do estudo é empregar os conhecimentos adquiridos neste trabalho para a oxidação da lenhina de *Pinus pinaster*, a madeira de conífera utilizada pela Portucel para produção de pasta de celulose. Deste modo, foram feitos testes com a lixívia precipitada, bem como a lenhina ainda solubilizada na lixívia negra.

O conteúdo de sólidos da lixívia negra da fábrica da Portucel de Cacia, Aveiro, Portugal foi determinado. Foram encontrados 14,36 % de sólidos, ou seja, cerca de 143,6 g de matéria orgânica e inorgânica, não voláteis a 100 °C, por litro de lixívia. Essa massa é composta essencialmente por lenhina, carboidratos (fracções e monómeros) e sais inorgânicos que compõem a lixívia (branca) de cozimento. As amostras foram também submetidas a calcinação a 575 °C até não alteração de peso. A matéria orgânica é completamente queimada a essa temperatura [18], enquanto que a matéria inorgânica pode perder massa acima dessa temperatura. No caso, o resíduo a 575 °C (considerado como matéria inorgânica) foi de 4,75% (ou 33,08% dos sólidos presentes no licor) e, conseqüentemente, 9,61% era matéria orgânica (ou 66,92% dos sólidos).

Baseado no trabalho de Lopretti e colaboradores [19] foram desenvolvidos alguns testes para eliminação da fracção inorgânica. A lixívia negra de *Pinus pinaster* foi tratada inicialmente com cloreto de bário e, posteriormente, seria precipitada conforme referido no apêndice C. Segundo informações directas, este pré-tratamento eliminaria os aniões sulfato e

sulfuretos. Teoricamente, somente o primeiro poderia ser eliminado ( $k_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-10}$  [20]), o catião bário também poderia eliminar sais com aniões carbonato ( $k_{ps} = 5,1 \times 10^{-9}$ ), bicarbonato ( $k_{ps} = 4,5 \times 10^{-5}$ ), fosfato ( $k_{ps} = 3,4 \times 10^{-23}$ ) hidróxido ( $k_{ps} = 5 \times 10^{-3}$ ), oxalato ( $k_{ps} = 1,6 \times 10^{-7}$ ), oxalato ( $k_{ps} = 2,3 \times 10^{-8}$ ) e sulfito ( $k_{ps} = 8 \times 10^{-7}$ ).

Cloreto de bário foi adicionado à lixívia negra formando soluções com concentrações finais de: 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,2 e 1,6M. Foi preparada uma solução aquosa de  $BaCl_2$  1,6 M para confirmar sua plena solubilidade na temperatura das experiências (cerca de 23 °C). Após agitação e repouso por 12 horas foram verificados os seguintes comportamentos: a) a solução sem  $BaCl_2$  não apresentava a formação de precipitado; b) a solução 0,1 M e 0,2 M e centrifugação por 15 min a 5000 rpm apresentava a formação de precipitado (maior para a maior concentração); c) a solução 0,4 M formou uma espécie de gel que ocupava todo o tubo de ensaio; d) as soluções com 0,8 a 1,6 M formaram esse gel; ao coagular tornou-se menos denso que a fracção aquosa, subindo a superfície. Após centrifugação por 15 min a 5000 rpm (2680 x g), foi verificado que as fracções líquidas para concentrações 0,8 a 1,6 M eram de coloração alaranjada, o que sugere a precipitação da lenhina. O procedimento descrito por Lopretti et. al. [19], preparo de solução 0,1M de cloreto de bário, foi repetido para 1 ℓ de lixívia negra (*Pinus pinaster*) da Portucel. Foi verificado que a quantidade de precipitado final era muito pequena (22 g.ℓ<sup>-1</sup>), quando comparado com a quantidade de cloreto de bário adicionado, facto que nos fez abandonar esse procedimento.

Teoricamente, a lenhina pode ser isolada das demais substâncias através de adição de ácido para redução do pH do meio. O ácido sulfúrico foi escolhido devido a sua estabilidade e não introdução de aniões diferentes aos já existentes no meio. A lixívia foi previamente aquecida reduzindo a formação de emulsão. O precipitado obtido foi considerado como lenhina bruta de *Pinus pinaster*. Um rendimento médio de 8,25% foi alcançado.

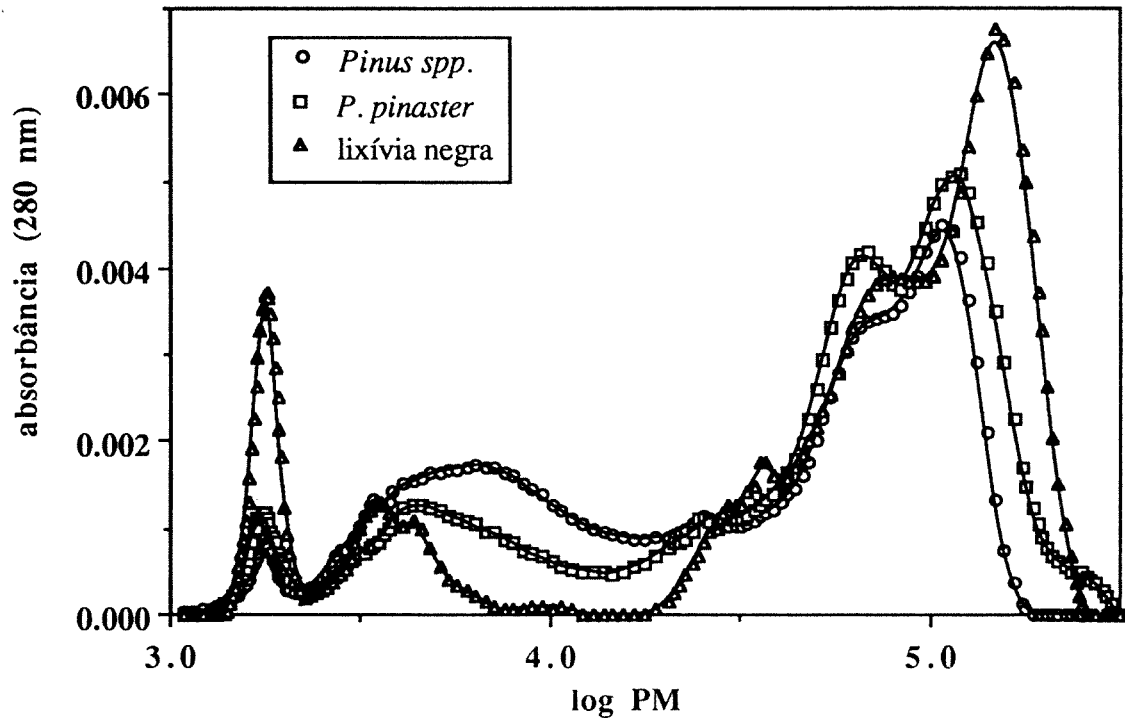
A lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) e a lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) foram secas a 60 °C até peso constante (precisão de 0,1 g) e foram armazenadas em frascos herméticos. A massa de humidade residual (a 60 °C) foi determinada e utilizada para corrigir a massa de amostra durante as pesagens para preparo do meio de reacção. Foi obtida humidade de 3,68 e 3,74% para a lenhina de *Pinus spp.* e de *Pinus pinaster*, respectivamente. A seguir, foi determinado o teor de resíduo a 575 °C (teor de inorgânicos), sendo encontrado 2,79% para lenhina de *Pinus spp.* e 28,21% para a lenhina de *Pinus pinaster*. Deste modo, é notória a quantidade adicional de sais da lenhina bruta obtida em relação a uma lenhina de elevada pureza.

A análise elementar das três lenhinas foi realizada para carbono, hidrogénio, azoto e enxofre (detalhes são mostrados no apêndice C). A vanilina foi utilizada como um padrão adicional. Foram feitas duas análises para cada amostra, sendo obtidos valores médios muito próximos. O valor médio da vanilina foi praticamente o valor calculado através dos pesos atómicos dos seus constituintes. As concentrações de carbono (62,3 e 61,4 %) e de hidrogénio

(5,8 e 5,3) para a lenhina de *Pinus spp.* e de *Eucaliptus spp.* foram bastante próximas. Entretanto, a quantidade de azoto (1,5 % e 0,1%) era superior no *Pinus spp.* e a quantidade de enxofre (0,2 e 1,4%) era superior no *Eucaliptus spp.* A lenhina de *Pinus pinaster* apresentou valores de 47,0% (C) , 4,5% (H), 0,1% (N) e 3,2% (S). O baixo teor de carbono está de acordo com seu elevado conteúdo de matérias inorgânicas. A relação  $\frac{C}{H}$  de *Pinus pinaster* (10,67) foi de mesma grandeza que a de *Pinus spp* (10,40), que é levemente menor que a de *Eucaliptus spp.* (11,70). O teor elevado de enxofre (3,2%) não justifica o teor elevado de matéria inorgânica.

A distribuição de peso molecular da lenhina foi determinada para três sistemas colunas-solventes. Quando se determina a distribuição de peso molecular por permeação em gel, o que está sendo avaliado pode não ser exatamente o peso molecular, mas sim a forma (volume) que a molécula teria para aquele meio. O solvente escolhido deve ser definido como aquele que minimiza as interações soluto-soluto (S-S, agregação), soluto-solvente (S-Sv) e soluto-fase estacionária (S-F) [16]. Deste modo, são bastante discutíveis os resultados para solventes diferentes. O tetrahidrofurano (THF) é o solvente hidrofóbico mais utilizado. Esta selecção é atribuída principalmente à diminuição das interações S-F e S-S, além de não deteriorar as colunas de poliestireno-divinilbenzeno. Entretanto, esse solvente tem dificuldade de solubilizar lenhina de elevado peso molecular [16, 17], inclusive a solubilidade da lenhina pode variar de 0 a 100%, dependendo do tipo [17]. Por outro lado, a dimetilformamida (DMF) solubiliza mais facilmente a lenhina, no entanto, altera o volume morto da coluna, facilita a adsorção do poliestireno pelo poliestireno-divinilbenzeno (fase estacionária), é mais agressiva à fase estacionária e menos eficiente para anular os tipos de interações. A estrutura tridimensional da lenhina facilita a ocorrência de interações S-S, de facto, pode ser tão grande a ponto de ser completamente excluída dos poros da coluna. Os compostos modelos de lenhina não apresentam tal comportamento [17].

Como consequência destas informações, o THF foi utilizado como solvente escolhido para frequente estudo de distribuição de peso molecular, sendo que algumas análises também foram feitas com DMF. A distribuição de peso molecular da lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) precipitada e no licor, e de lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) são mostradas na Figura 2.5. Neste caso, as amostras foram solubilizadas e eluídas com DMF. A lenhina de *Pinus spp.* mostrou quatro picos: um pico pequeno e estreito com log PM de 3,245 (1758 dalton), um pico médio largo com log PM de 3,805 (6377 dalton) e dois picos grandes relativamente estreitos e fundidos a 4,880 (75880 dalton) e a 5,034 (108232 dalton). A lenhina de *Pinus pinaster* apresentou uma distribuição de peso molecular bastante semelhante sendo que os máximos dos picos foram 3,245 (coincidente com anterior), 3,636 (4324 dalton), 4,839 (69080 dalton) e 5,079 (120045 dalton). A curva para a lixívia negra foi levemente diferente. Ela apresentou um



**Figura 2.5.** Distribuição de peso molecular da lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel), precipitada ou solúvel na lixívia negra, e da lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco).

Observação: 50  $\mu\text{l}$  de lixívia negra foram colocados em tubos de ensaio contendo 5 mL de DMF. Alternativamente, 6,3 mg de lenhina de *Pinus pinaster* ou 5,7 mg de lenhina de *Pinus spp.* foram solubilizados. As amostras foram agitadas por 60 s no Vortex, ajustado para 10. As misturas foram centrifugadas a 1000 rpm (436 x g) por 5 min à temperatura ambiente para separar a fracção não solubilizada. A lenhina de *Pinus spp.* foi completamente solúvel, a lenhina de *Pinus pinaster* apresentou um resíduo branco e a lixívia negra apresentou um resíduo levemente castanho. 20  $\mu\text{l}$  da fase orgânica foram injectados no cromatógrafo. O sinal do detector UV (regulado para 280 nm) foi armazenado no computador ao longo do tempo de análise.

pico com log PM de 3,253 (1791 dalton), semelhante ao encontrado para as lenhinas, mas com maior intensidade. Um pico pequeno e largo foi encontrado a cerca de log PM de 3,592 (3,908 dalton). Um pico pequeno, um alto e outro superior fundidos perfazem os picos encontrados, nomeadamente a 4,556 (35917 dalton), 4,901 (79591) e 5,172 (148703). Deste modo, podemos concluir que as lenhinas apresentam curvas de distribuição mais semelhantes que a própria curva da lenhina precipitada e sua lixívia de origem, o que deve ser decorrência da existência de outros componentes no meio alcalino, nomeadamente fragmentos de celulose e de hemicelulose. Outro aspecto importante foi não terem sido obtidos picos com peso molecular abaixo de 1000 dalton, ao contrário do que foi obtido com THF (como será visto no próximo capítulo), possivelmente consequência do fenómeno de agregação.

As absorções de ondas infra-vermelho da vanilina, da lenhina de *Pinus spp.*, da lenhina precipitada de *Pinus pinaster* e da lenhina de *Eucaliptus spp.* foram feitas entre 400 a 4800  $\text{cm}^{-1}$  (ver Figuras 2.6 a 2.9). O espectro de uma mistura com lenhina (*Pinus spp.*) e vanilina também é mostrada (Figura 2.10).

A Tabela 2.9 mostra as regiões (número de onda,  $\text{cm}^{-1}$ ) em que aparecem os principais fenómenos decorrentes da absorção da energia electromagnética para a lenhina e compostos relacionados [21-23]. A análise dos espectros de lenhina pode ser dividida em duas fracções principais a) elevado número de onda (maior que 2782  $\text{cm}^{-1}$ ) e b) baixo número de onda (de 780 a 1800) [21]. Os picos de absorção da vanilina podem ser classificados com os dados da Tabela 2.9. Dois pico adicionais (2340 e 2364  $\text{cm}^{-1}$ ) foram encontrados. Estes picos foram também encontrados nos espectros das lenhinas, embora com menor intensidade.

Os espectros das diversas lenhinas são relativamente mais simples do que o espectro da vanilina. Este facto é decorrente não de uma estrutura mais simples, mas da sobreposição das absorbância dos grupos funcionais adicionais. A resolução do espectro não pode ser melhorada, mas tratamentos matemáticos, como a desconvolução pode melhorar os resultados finais [13]. Sem estes tratamentos adicionais, podemos concluir que as lenhinas tiveram picos praticamente nas mesmas regiões, sendo que em alguns casos, com menor ou maior absorção. A lenhina de *Eucaliptus spp.* não apresentou os picos a 620 e 1270  $\text{cm}^{-1}$ . Ela apresentou um pico a 830, ao contrário das outras duas, que apresentam dois picos nessa região (810 e a 850  $\text{cm}^{-1}$ ). A lenhina de *Eucaliptus spp.* mostrou um pico adicional a 1330  $\text{cm}^{-1}$  e foi maior sua absorção próximo a 1700-1720  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, sua absorção na região alta não foi tão pronunciada. A diferença maior entre os espectros da lenhina de *Pinus spp.* e de *P. pinaster* foi a absorbância superior nos picos com 1270 e 1520  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro da mistura lenhina de *Pinus spp.* e vanilina não foi suficientemente diferente para dosagem quantitativa directa dos componentes; o que era de se esperar, devido a similaridade das regiões de absorção.

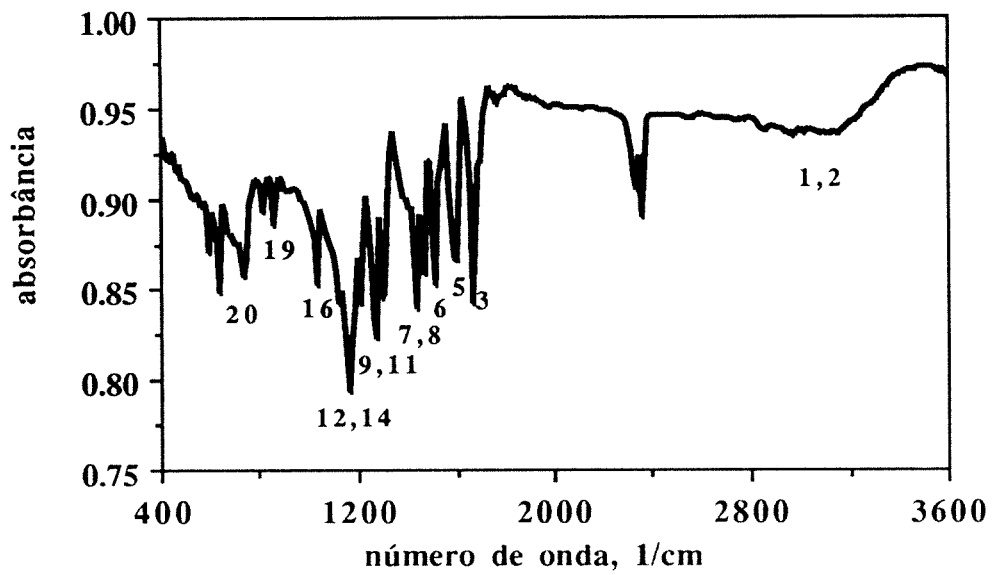


Figura 2.6. Espectro de absorção da vanilina em infra-vermelho.

Observação: 2,8 mg de vanilina foram diluídas com 717,7 mg de KCl. Após preparo de um pastilha de 13 mm por compressão a 8 bar, foi realizada a análise.

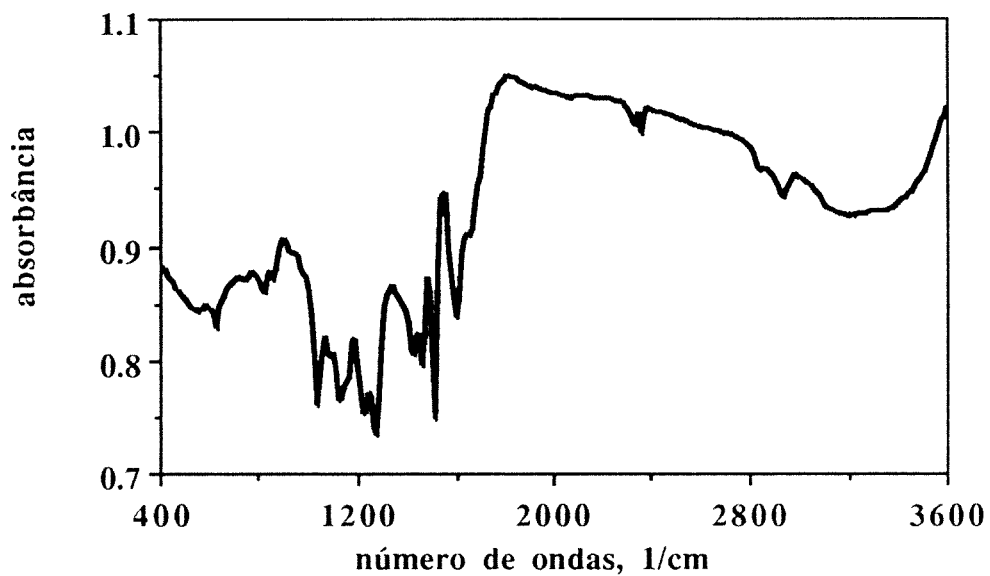
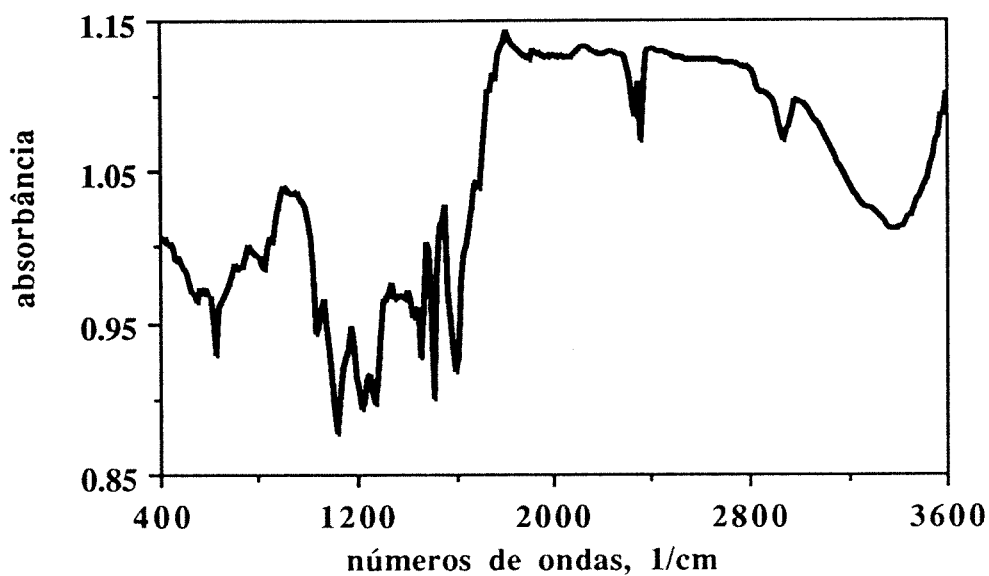


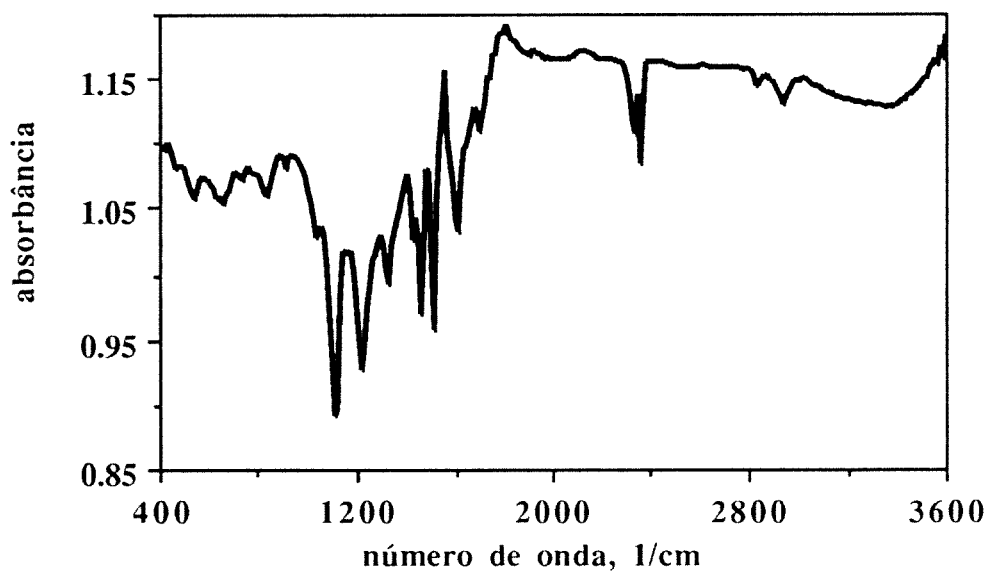
Figura 2.7. Espectro de absorção da lenhina de *Pinus spp.* em infra-vermelho.

Observação: 2,6 mg de lenhina de *Pinus spp.* foram diluídas com 676,8 mg de KCl. Após preparo de um pastilha de 13 mm por compressão a 8 bar, foi realizada a análise.



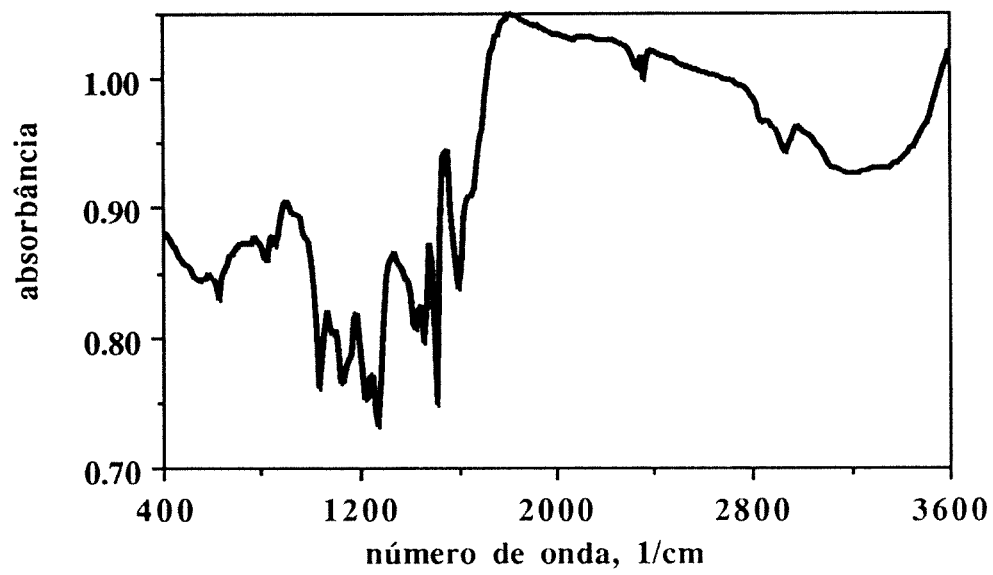
**Figura 2.8.** Espectro de absorção da lenhina de *Pinus pinaster* em infra-vermelho.

Observação: 2,4 mg de lenhina de *Pinus pinaster* foram diluídas com 715,2 mg de KCl. Após preparo de um pastilha de 13 mm por compressão a 8 bar, foi realizada a análise.



**Figura 2.9.** Espectro de absorção da lenhina de *Eucaliptus spp.* em infra-vermelho.

Observação: 2,7 mg de vanilina foram diluídas com 756,0 mg de KCl. Após preparo de um pastilha de 13 mm por compressão a 8 bar, foi realizada a análise.



**Figura 2.10.** Espectro de absorção de uma mistura vanilina e lenhina de *Pinus spp.* em infra-vermelho.

Observação: 0,04 mg de vanilina e 0,58 mg de lenhina de *Pinus spp.* diluídas com 164,1 mg de KCl. Após preparo de um pastilha de 13 mm por compressão a 8 bar, foi realizada a análise.

Tabela 2.9. Principais regiões de absorção de infra-vermelho para as lenhinas<sup>a</sup>.

n° de onda, cm <sup>-1</sup>	fenómeno e comentários	n° na Figura
3412-3460	v(O-H)	1
3000-2842	v(C-H) metilo ou metileno	2
1738-1709	v(C=O) cetona, carbonilo, ester não conjugado (em hidrato de carbono); aldeído conjugado e ácido carboxílico absorve abaixo de 1700 cm <sup>-1</sup>	3
1655-1675	v(C=O) arilcetonas <i>p</i> -substituída (menores n° de onda para substituinte fortemente eletronegativo)	4
1593-1605	vibração do esqueleto aromático; v(C=O); S>G; Gcondensado > Geterificado	5
1505-1515	vibração do esqueleto aromático; G>S	6
1460-1470	deformação C-H, assimétrico em -CH <sub>3</sub> e -CH <sub>2</sub> -	7
1422-1430	vibração do esqueleto aromático e deformação CH no plano	8
1365-1370	v(C-H alifático) em CH <sub>3</sub> (não para o OCH <sub>3</sub> ); OH fenólico	9
1325-1330	Aneis S + G condensados (G substituído C5)	10
1266-1270	Anel G + v(C=O)	11
1221-1230	v(C-C + C-O + C=O); Gcondensado > Geterificado	12
1166	típico para lenhinas HGS, C=O de ester conjugado	13
1140	deformação C-H aromático fora do plano (típico para G); Gcond > Geterific (típico p/ S); álcool secundário; v(C=O)	14
1086	deformação C-O em álcool secundário e éteres alifática	15
1030-1035	deformação C-H aromático no plano, G>S; deformação C-O (álcool primário), v(C=O) não conjugado	16
966-990	deform. -HC=CH- fora plano (trans)	17
915-925	C-H aromático fora do plano	18
853-858	C-H fora do plano (posição 2, 5 e 6) de G	19
834-835	C-H fora do plano (posição 2 e 6) de S ou todas as posições para H	20
817-832	C-H fora do plano (posição 2, 5 e 6) de G	21

<sup>a</sup> v = estiramento; G = guaiacilo, S = sinapilo, hidroxi-*p*-cumárido.

A termogravimetria (TG) tem sido utilizada no estudo da decomposição térmica da madeira, de modo que seus principais componentes podem ser analisados [24, 25]. Diversos tipos de lenhinas de madeiras macias, nomeadamente lenhina de madeira moída (MWL - "milled wood lignin"), lenhina acetosolv, lenhina kraft, lenhina sulfito fermentada ou não, já foram estudados [26]. Jakab e colaboradores usaram espectrometro de massa acoplado ao sistema TG e caracterizaram as amostras através de 14 íons seleccionados. Os produtos voláteis mais abundantes, para aquecimento em atmosfera inerte (20 °C.min<sup>-1</sup>, argônio) foram: água, dióxido de carbono (inorgânico acima de 500 °C), monóxido de carbono (inorgânico acima de 600 °C) e dióxido de enxofre (para lenhina sulfito). Baseado nesses trabalhos, dois conjuntos de experiências foram realizados, um com atmosfera de ar e outro com atmosfera de azoto.

As Figuras de 2.11 a 2.28 mostram os termogramas das lenhinas e de algumas substâncias puras. Estas análises formam um quadro comparativo para os componentes da lixívia negra. Uma substância ao ser aquecida sob o fluxo de um gás inerte (por exemplo azoto) ou oxidante (por exemplo ar) irá se decompor de forma distinta. Deste modo, o uso do ar ou do azoto foi usado de forma a obter resultados distintos (como fosse a impressão digital de dois dedos), para caracterização da pureza das lenhinas. A Tabela 2.10 mostra a massa inicial e final das amostras.

**Tabela 2.10.** Massa inicial e final das amostras submetidas a termogravimetria.

amostra	azoto <sup>a</sup>			ar		
	m <sub>i</sub>	m <sub>f</sub>	perda, %	m <sub>i</sub>	m <sub>f</sub>	perda, %
vanilina	10,591	0,000	100,0	n.d. <sup>b</sup>	n.d. <sup>b</sup>	n.d. <sup>b</sup>
oxalato	9,609	7,454	22,4	10,252 <sup>c</sup>	7,928 <sup>c</sup>	22,7
<i>Pinus spp.</i>	10,648	4,198	60,6	9,989	0,471	95,3
<i>Pinus pinaster</i>	10,524	4,709	55,3	9,513	3,077	67,7
<i>Eucaliptus spp.</i>	10,457	4,182	60,0	9,740	0,256	97,4
papel	9,435	0,692	92,7	9,188	0,314	96,6
algodão	10,219	1,077	89,5	9,644	0,400	95,9
xilano	9,299	1,935	79,2	9,466	0,196	97,9
hemi.A <i>M.bracatinga</i>	9,745	2,357	75,8	9,670	0,556	94,3
hemi.A <i>Sorgus spp.</i>	9,396	2,240	76,2	9,568	0,625	93,5

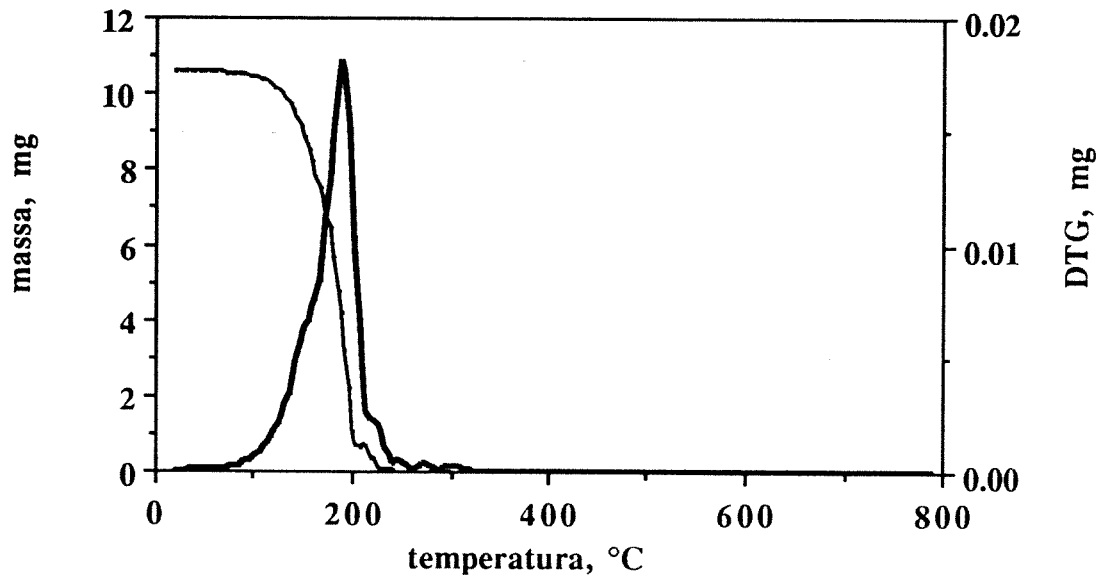
<sup>a</sup> Foi também analisado: sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, m<sub>i</sub> = 10,966, m<sub>f</sub> = 10,908, perda = 0,5%), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, m<sub>i</sub> = 9,840 mg, m<sub>f</sub> = 8,424 mg, perda = 14,4%) e sulfureto de sódio (Na<sub>2</sub>S.7-9H<sub>2</sub>O, m<sub>i</sub> = 10,911 mg, m<sub>f</sub> = 4,395 mg, perda = 60,3%).

<sup>b</sup> n.d. = não determinado.

<sup>c</sup> esse termograma não é mostrado nas figuras.

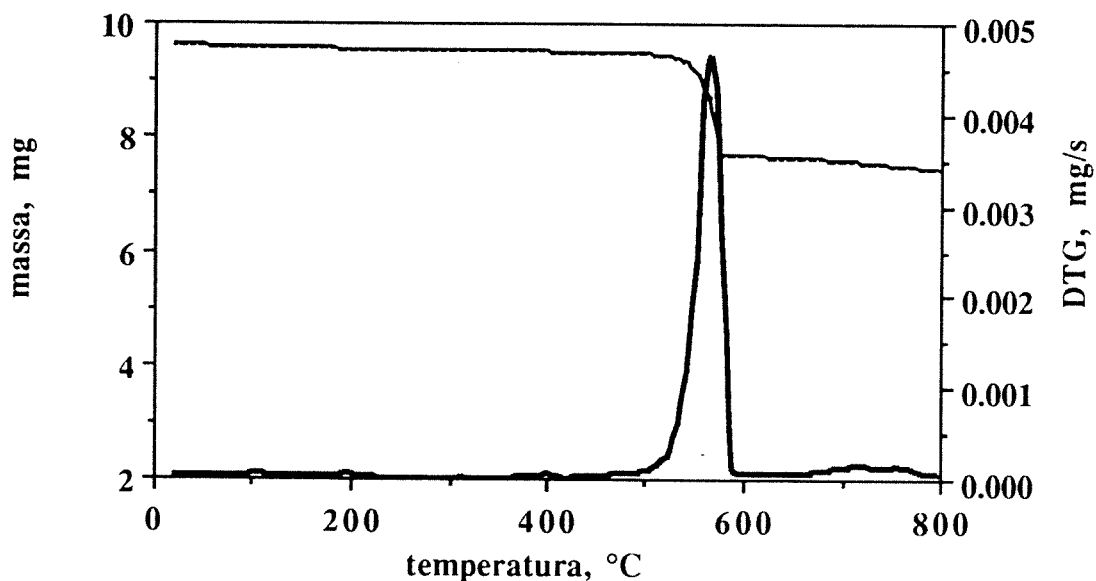
A análise termogravimétrica (TG) de compostos orgânicos de baixo peso molecular e puros são frequentemente simples. Além da perda de massa em relação à temperatura (ou tempo, velocidade de aquecimento linear), também as curvas das velocidades instantâneas (DTG, mg.s<sup>-1</sup>) são mostradas.

A molécula da vanilina é rica em grupos funcionais (um anel aromático, um carbonilo de aldeído, um metoxilo e um hidroxilo), mesmo assim sua TG em azoto é bastante simples (ver Figura 2.11). A DTG da vanilina (sob fluxo de azoto) forma um pico relativamente estreito. Ela perdeu 98% da massa entre 95 e 238 °C, sendo 189 °C o pico de perda de massa. O oxalato (ver Figura 2.12) perdeu apenas 22,4% de sua massa inicial, sendo que 17,8% ocorreu entre 534 °C e 586 °C, com um máximo a 567 °C. O oxalato, até essa temperatura, perdeu apenas 1 mol de monóxido de carbono por mol de sal [27], ou seja, 20,9% da massa inicial. Os sais inorgânicos apresentam perda de massa apenas acima de 575 °C, embora essa afirmação não seja absoluta. Inclusive, pode ser discutível classificar o oxalato como um composto orgânico ou



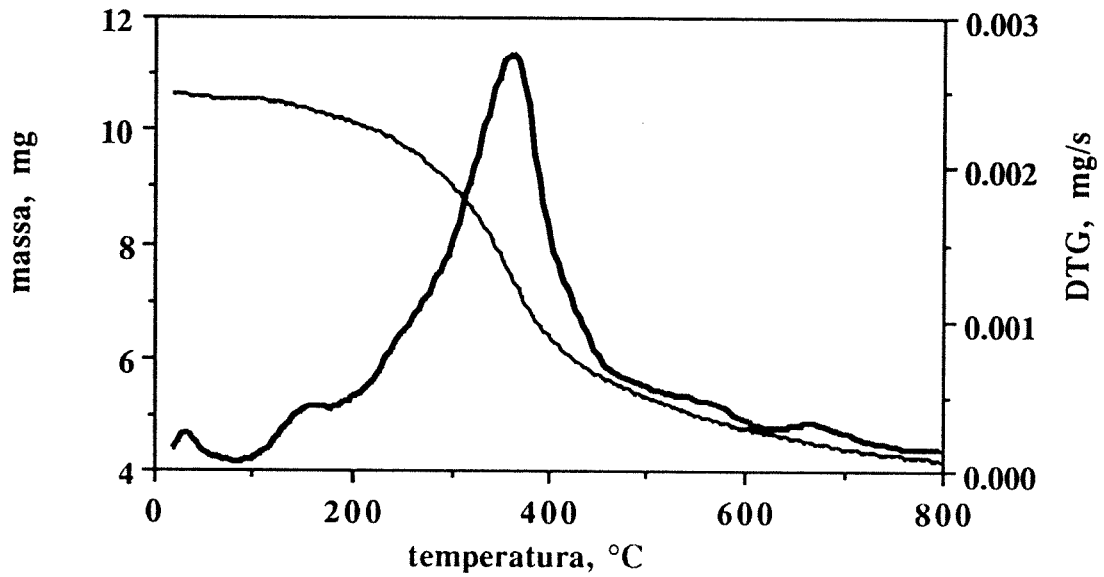
**Figura 2.11.** Termogravimetria da vanilina. A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 10,591 mg de papel, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



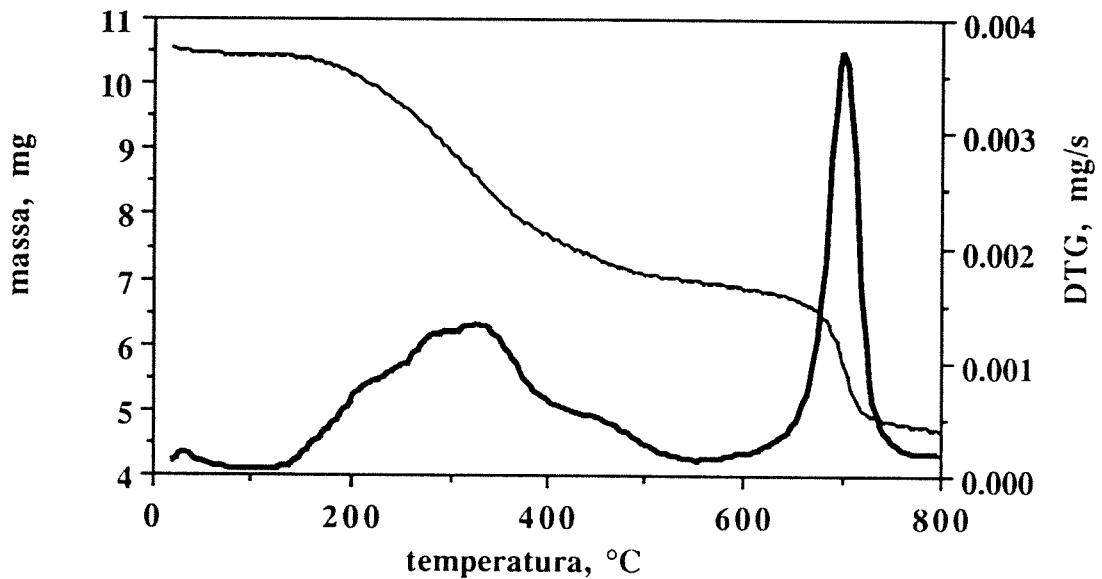
**Figura 2.12.** Termogravimetria de oxalato de sódio. A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,609 mg de papel, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



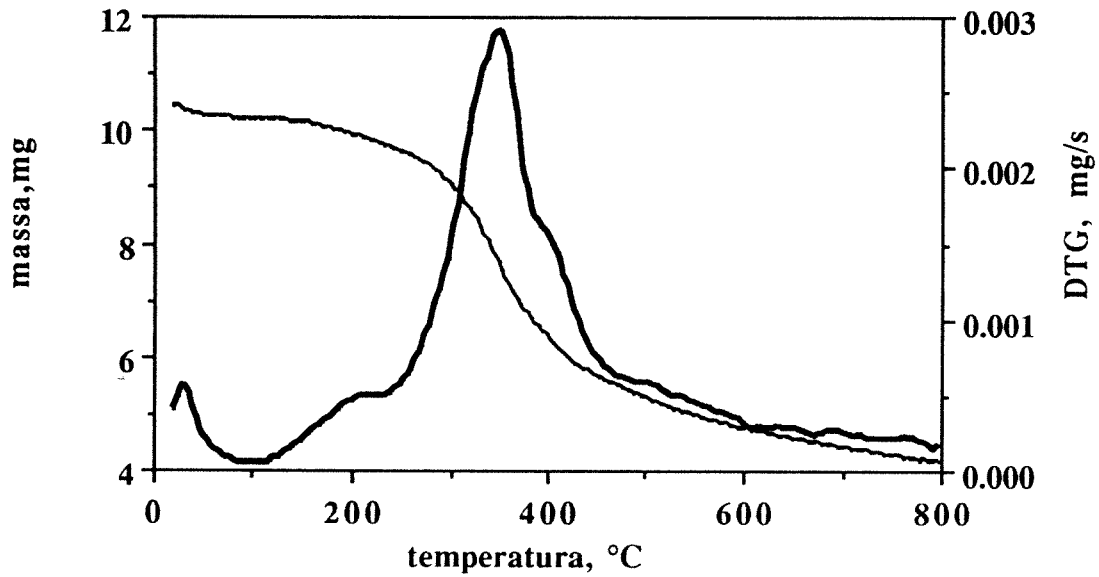
**Figura 2.13.** Termogravimetria da lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco). A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 10,648 mg de lenhina, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



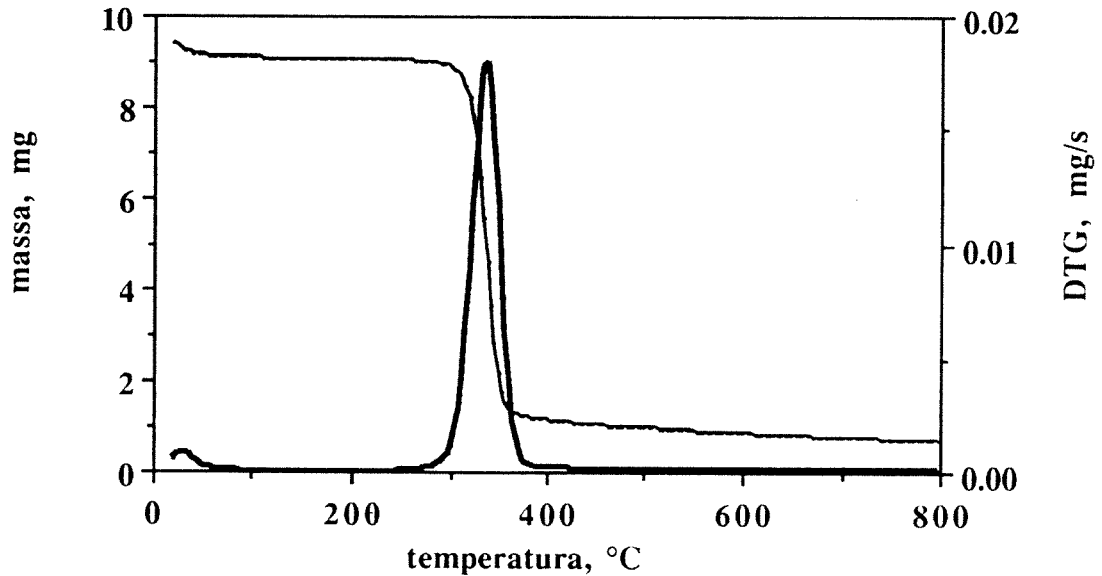
**Figura 2.14.** Termogravimetria da lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel). A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 10,524 mg de lenhina, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



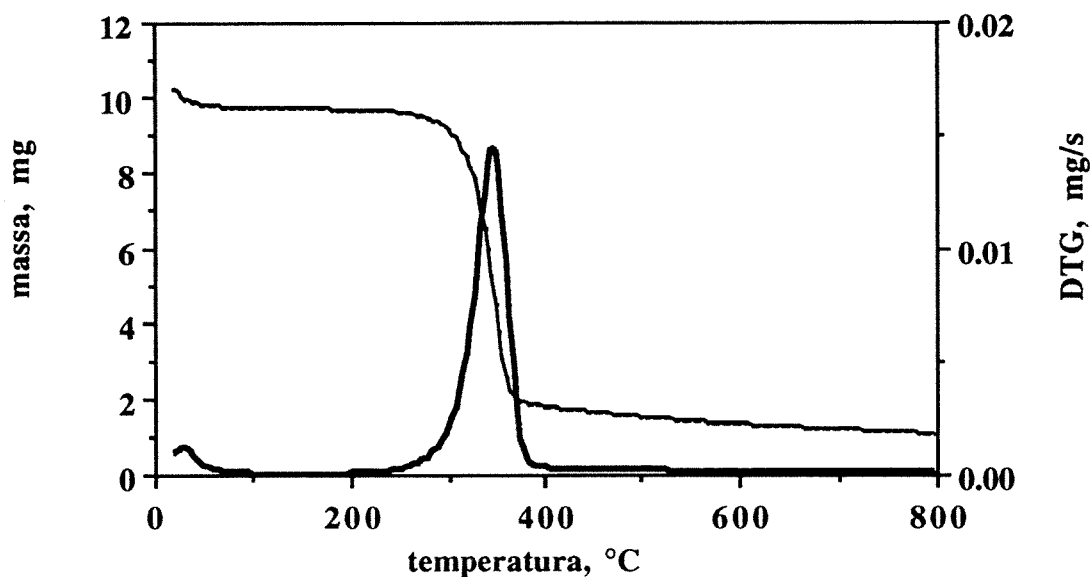
**Figura 2.15.** Termogravimetria da lenhina de *Eucaliptus spp.* (Ence). A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 10,457 mg de lenhina, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



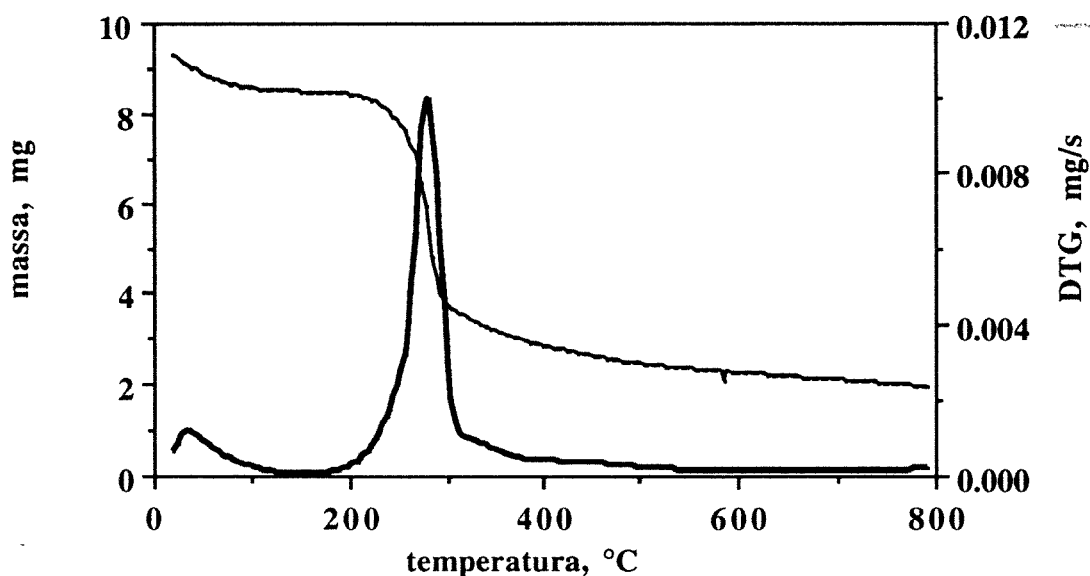
**Figura 2.16.** Termogravimetria de uma amostra de papel Whatman n°42 (baixo teor de cinza). A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,435 mg de papel, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



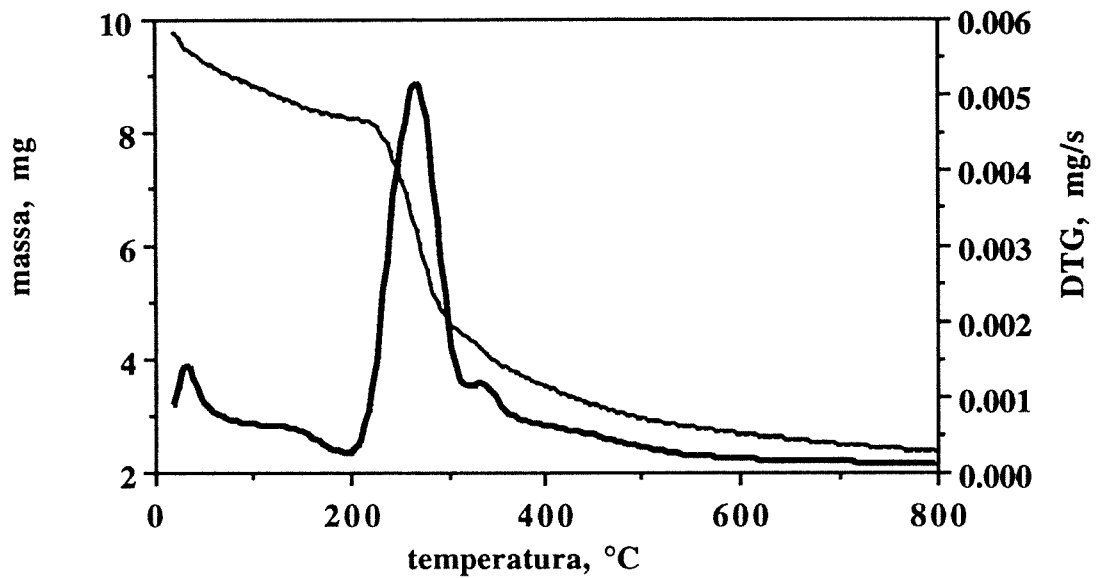
**Figura 2.17.** Termogravimetria de algodão. A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 10,219 mg de papel, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



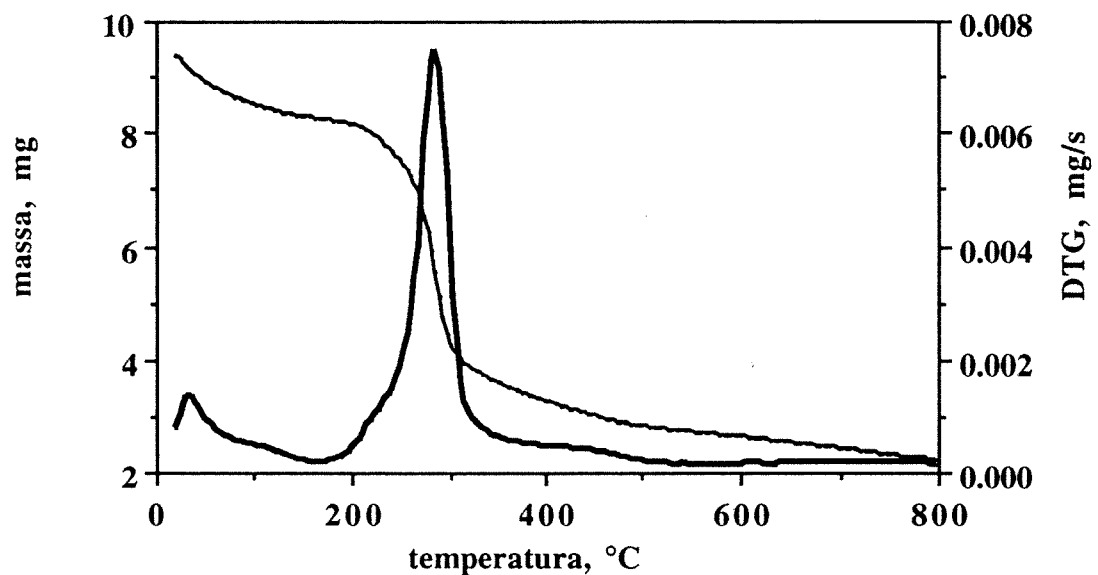
**Figura 2.18.** Termogravimetria de xilano. A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,299 mg de hemicelulose, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



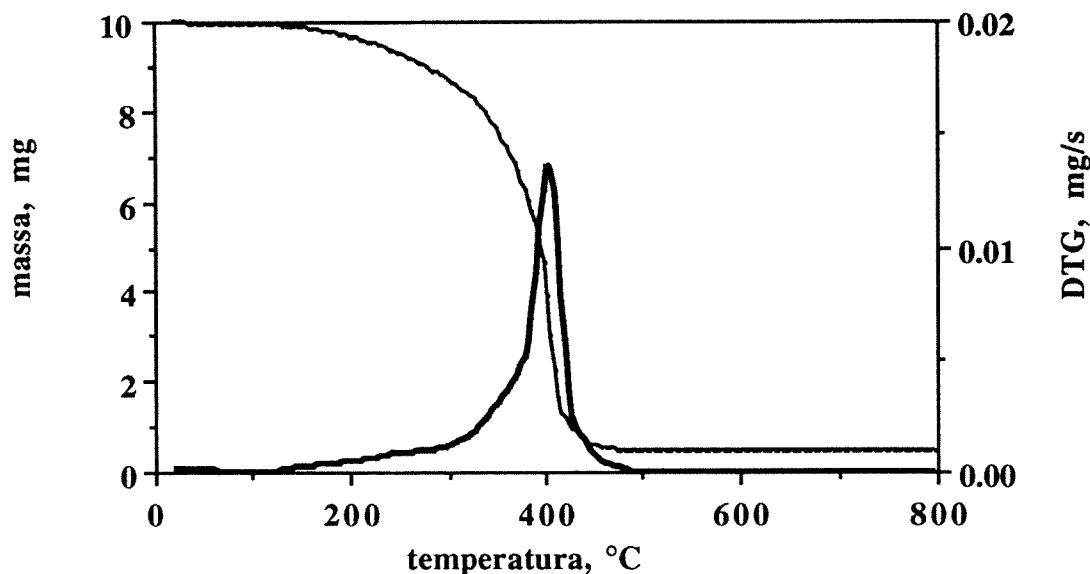
**Figura 2.19.** Termogravimetria de hemicelulose A de *Mimosa bracinga*. A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,745 mg de hemicelulose, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



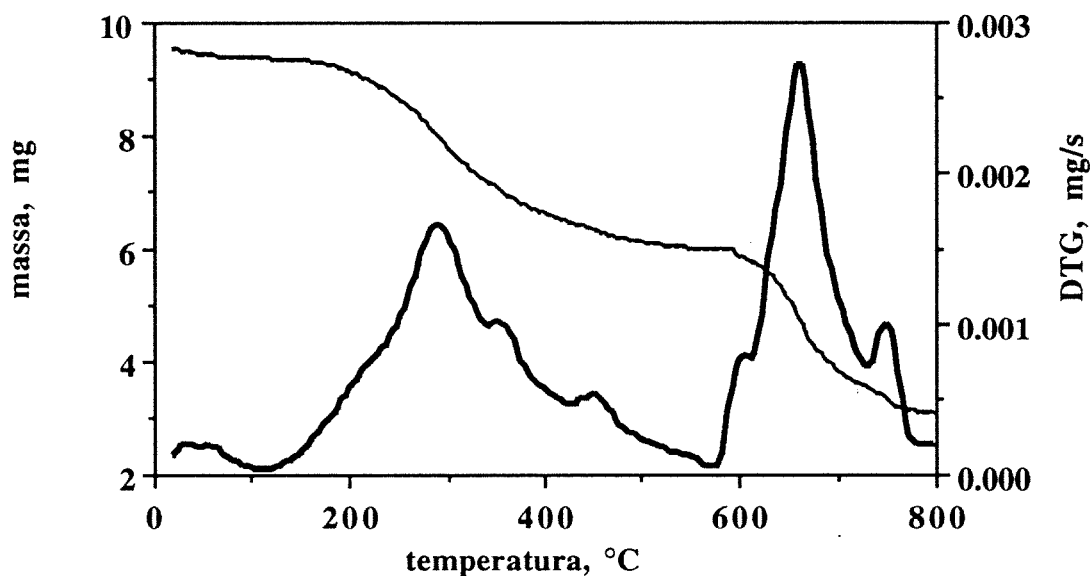
**Figura 2.20.** Termogravimetria de hemicelulose A de *Sorghus spp.* A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,396 mg de hemicelulose, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



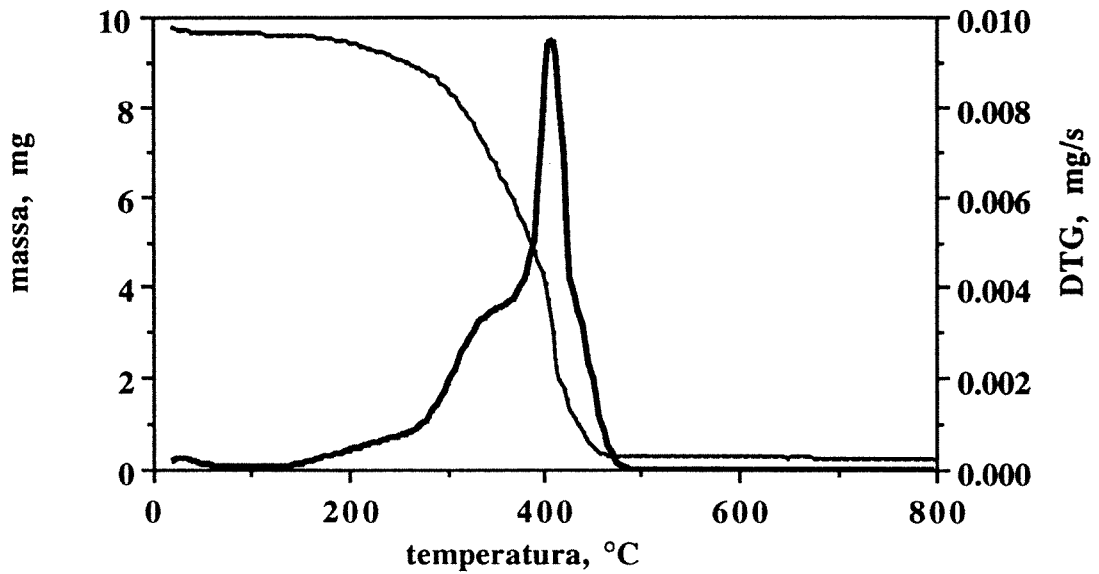
**Figura 2.21.** Termogravimetria de lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco). A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,989 mg de lenhina, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar.



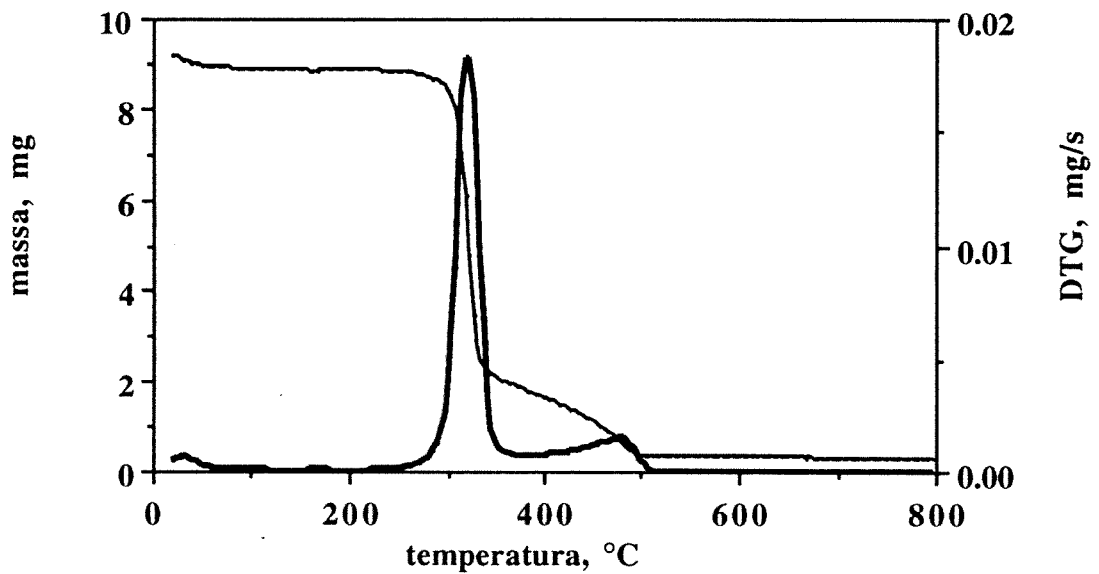
**Figura 2.22.** Termogravimetria de lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel). A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,513 mg de lenhina, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar.



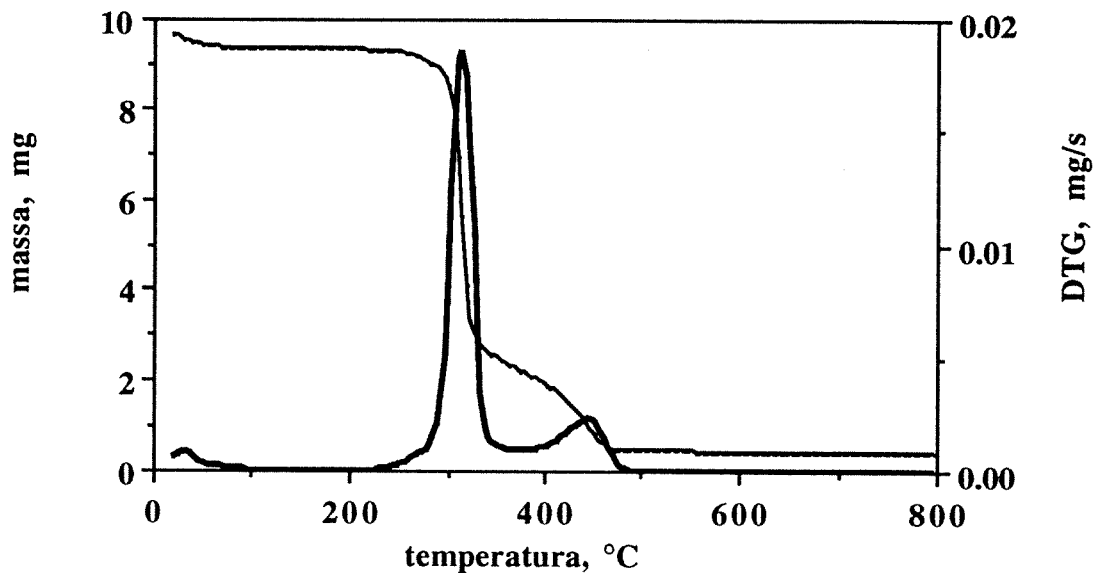
**Figura 2.23.** Termogravimetria de lenhina de *Eucalyptus spp.* (Ence). A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,740 mg de lenhina, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos (5 °C.min<sup>-1</sup>) da temperatura ambiente a 800 °C sob um fluxo de 200 mL.min<sup>-1</sup> de ar.



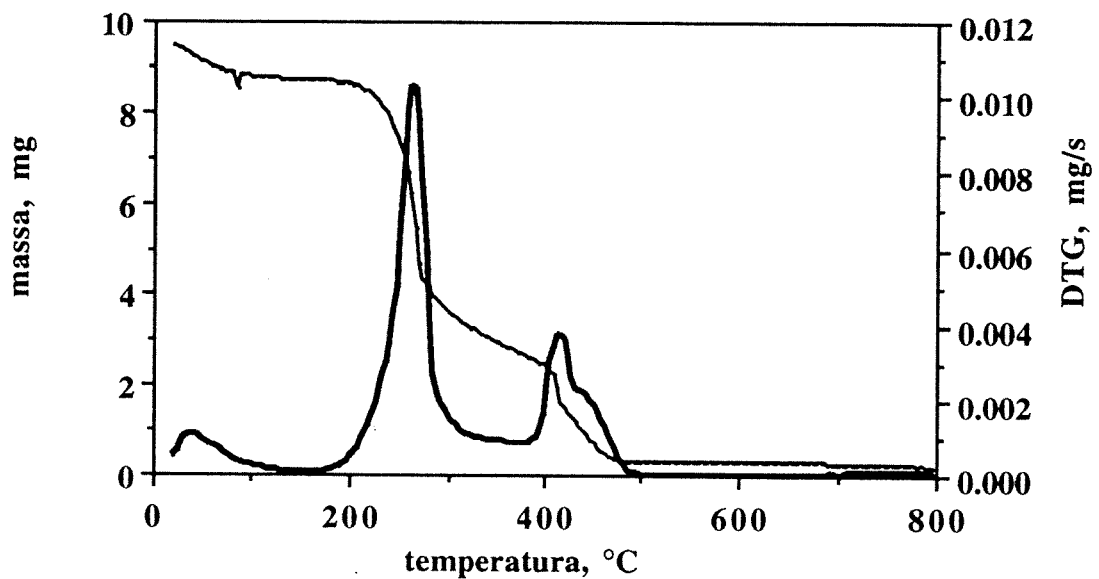
**Figura 2.24.** Termogravimetria de uma amostra de papel Whatman n°42 (baixo teor de cinza). A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,188 mg de papel, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos (5 °C.min<sup>-1</sup>) da temperatura ambiente a 800 °C sob um fluxo de 200 mL.min<sup>-1</sup> de ar.



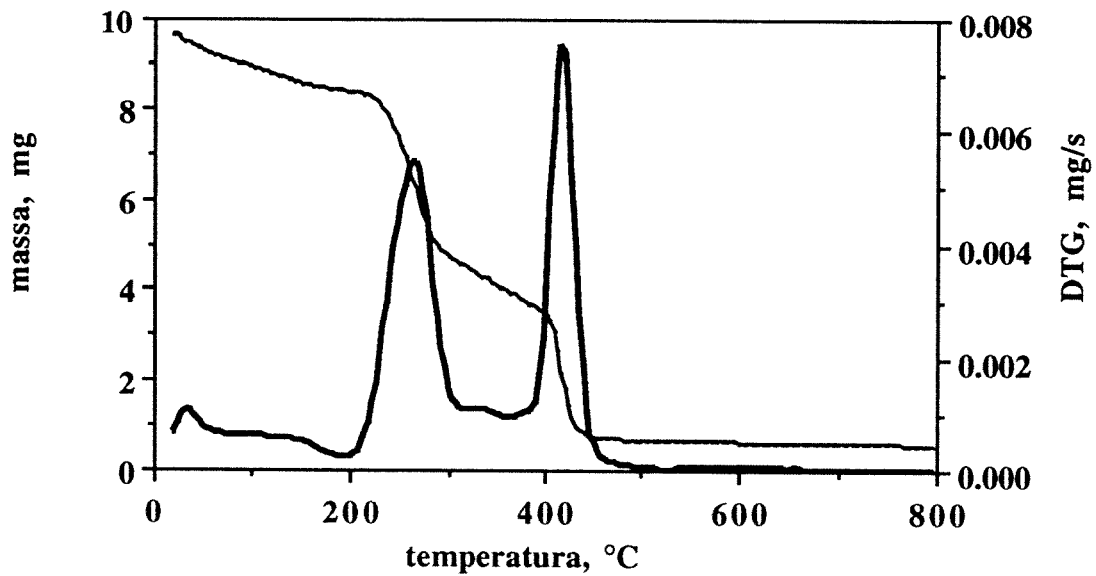
**Figura 2.25.** Termogravimetria de algodão. A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,644 mg de algodão, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar.



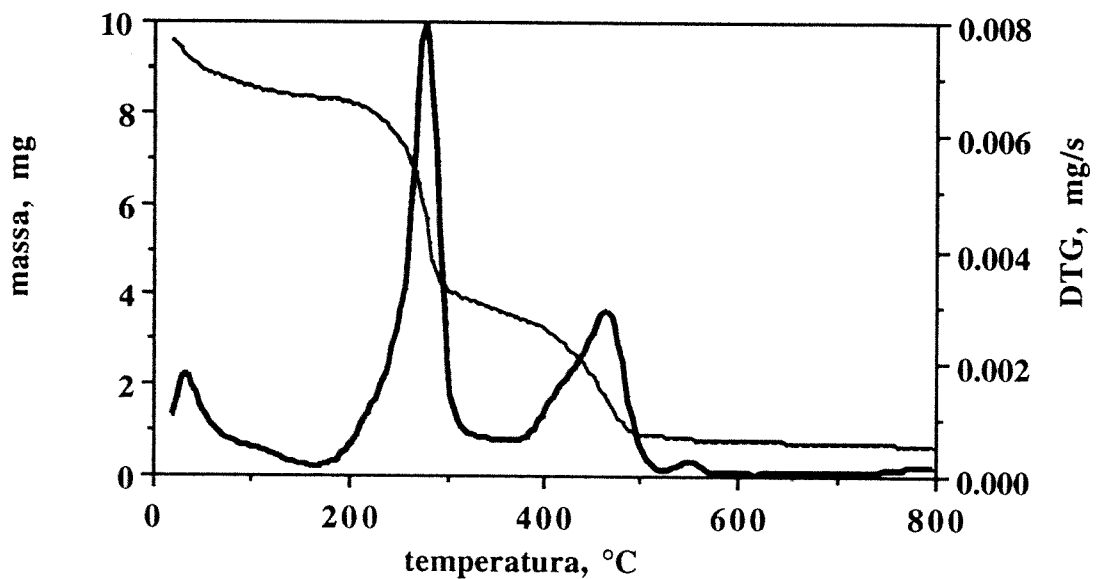
**Figura 2.26.** Termogravimetria de xilano. A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,466 mg de hemicelulose, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar.



**Figura 2.27.** Termogravimetria de hemicelulose A de *Mimosa bracingana*. A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,670 mg de hemicelulose, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar.



**Figura 2.28.** Termogravimetria de hemicelulose A de *Sorghus spp.* A linha fina mostra a curva de massa ao longo do tempo e a linha mais espessa a derivada da massa em ordem ao tempo.

Observação: 9,568 mg de hemicelulose, colocados em cadinho de porcelana, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar.

inorgânico. A análise do sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , May & Baker) não revelou perda de massa significativa (0,5%). O carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Merck) perdeu massa (entre 35 e 95 °C) correspondente a molécula de água de cristalização. O sulfureto de sódio hidratado ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Merck) perdeu massa entre 20 °C a 211 °C, com três picos (31, 84 e 189 °C) que corresponde a pouco menos de 7 moles de água por mol de sal.

As análises termogravimétricas (TG), usando azoto como gás de arraste, dos principais componentes da madeira são mostrados nas Figuras 2.13 a 2.20. As fontes utilizadas para celulose (polímero de  $\beta$ -D-glucose) foram: papel (Papel Whatman n° 42, "ashless") e algodão comercial (Foz Cosméticos). Além das lenhinas descritas anteriormente, foram utilizadas para fonte de hemicelulose: xilano (Aldrich), hemicelulose A de *Mimosa bracinga* (cadeia principal formada pela D-xilose e cadeias laterais com ácido 4-O-metilglucurónico, sendo denominado 4-O-metilglucuronoxilano) e de *Sorgus spp.* (idem a anterior, excepto que também apresenta L-arabinose e grupos O-acetil).

A lenhina se decompõe numa ampla faixa de temperatura quando foi aquecida em atmosfera inerte. A lenhina de *Pinus spp.* sofreu termod decomposição principalmente entre 204 e 534 °C, com perda de 46,7% de sua massa inicial (Figura 2.13), com máximo em 365 °C. Observe na Tabela 2.9 que apenas 61% da massa inicial foi consumida. Deste facto, é evidente que a decomposição ocupa uma região superior a apresentada. A decomposição da lenhina de *Eucalitus spp.* (Figura 2.14) foi bastante semelhante a anterior, (44,1%, máximo a 354 °C) entre 234 e 526 °C. A curva da lenhina de *Pinus pinaster* formou dois picos de decomposição (Figura 2.15). Um pico muito largo com máximo a 328 °C e outro bastante fino a 703 °C. O primeiro pico, que corresponde a fracção orgânica, está mais deslocado para a direita, quando comparado com os picos das outras lenhinas. Uma perda de massa de 27,7% (1° pico) entre 189 e 451 °C e de 17,1% (2° pico) entre 658 e 736 °C formam as regiões principais dos 55,3 % consumidos na totalidade da análise.

O papel apresentou apenas um pico estreito (máximo a 339 °C), entre 294 e 376 °C, que corresponde 81,6% da massa inicial (Figura 2.16). Após vanilina, o papel foi a substância mais consumida (92,7%) durante o ensaio com azoto. O resultado do algodão é similar (máximo a 346 °C), com o pico entre 271 e 346 °C (74,9%).

As hemiceluloses perderam massa formando um pico para a derivada DTG (Figuras 2.18, 2.19 e 2.20). O xilano perdeu 49,8% entre 215 e 283 °C (máximo a 273 °C). A hemicelulose A de *M. bracinga* perdeu 50,8% entre 215 e 440 °C (máximo a 268 °C) e a de *Sogus spp.* perdeu 51,0% entre 204 e 391 °C (pico em 286 °C). Com a excepção da lenhina de *M. bracinga*, que forma um pequeno ombro (333 °C), elas muito parecidas inclusive com a DTG do algodão. A perda total de massa ficou entre 76 a 79 %, ou seja, menor que a de celulose, mas maior que a de lenhina.

O DTG (com ar) para as lenhinas foram muito diferentes entre si. A lenhina de

*Pinus spp.* apresentou apenas um pico com máximo em 403 °C e perdeu 90,5% da massa entre 211 e 455 °C. A lenhina de *Pinus pinaster* perdeu 30,1% de sua massa inicial (entre 196 e 455 °C) e 29,5 % (entre 594 e 766 °C). Na primeira região, além do pico principal (292 °C), apareceu dois picos adicionais fundidos entre si (352 e 451 °C). Na segunda região, o pico principal (661 °C) está entre dois menores (607 e 751 °C). A lenhina de *Eucaliptus spp.* apresentou um pico fino (410 °C), o qual tem um ombro (350 °C). 92,9% desta lenhina foi degradada entre 211 e 466 °C. A decomposição das lenhinas em ambiente oxidante (ar) levou uma degradação total muito elevada, nomeadamente 95,3 (*Pinus spp.*), 97,4% (*Eucaliptus spp.*) e 67,7% (*P. pinaster*)

Curiosamente as fontes de celulose e de hemiceluloses apresentaram dois picos, sendo que para a primeira classe, o segundo pico foi bastante pequeno. O primeiro pico do papel (322 °C) apresentou a perda de 75,2% da massa inicial (entre 275 e 380 °C), enquanto que um pico menor (481 °C) é de 16,2% (entre 380 °C e 500 °C). O algodão apresentou valores de máximos em 316 °C (1º pico) e 444 °C (2º pico), que correspondem a 73,1% (entre 264 e 376 °C) e 17,6% (entre 376 e 470 °C) da massa inicial. O xilano apresentou um pico com valor máximo a 264 °C (61%, entre 204 a 365 °C) e outro a 417 °C (26,2%, entre 365 e 474 °C). A hemicelulose A de *M. bracinga* apresentou dois picos, um a 265 °C (45,3%, entre 215 e 365 °C) e outro a 417 °C (32,7%, entre 365 e 448 °C). A hemicelulose A de *Sorgus spp.* apresentou um pico máximo a 279 (48,6 %, entre 200 e 391 °C) e outro a 464 °C (27,5%, entre 391 e 500 °C).

É impossível afirmar que as lenhinas são puras através do análise em atmosfera de azoto, devido sua grande região de decomposição. No entanto, a termodecomposição com ar acabou sendo mais simples. Em linhas gerais, as DTG das fontes de celulose foram similares entre si tanto para atmosfera com azoto quanto com ar. A termodecomposição em azoto das hemiceluloses ocorreram a temperaturas mais baixas (próximo a 275 °C) do que para a celulose (320 °C). As lenhinas de *Pinus spp.* e de *Eucaliptus spp.* necessitaram temperaturas superiores (cerca de 360 °C). A lenhina de *P. pinaster* decompõe-se a uma temperatura mais próxima da celulose, além de apresentar o pico de compostos inorgânicos (703 °C).

A temperatura máxima do primeiro pico encontrado na termodecomposição com ar frequentemente foi levemente inferior que a encontrada com o uso do azoto. No entanto, para a lenhina de *Pinus spp.* e de *Eucaliptus spp.* ocorreu um deslocamento oposto, para próximo a 410 °C. A lenhina de *Pinus spp.* só se sobrepõe significativamente ao segundo pico do xilano. A lenhina de *Eucaliptus spp.* tem seu pico principal coincidente com o da lenhina anterior e, aparentemente, seu pico fundido (com se fosse um ombro) coincide com a região de decomposição da celulose. A lenhina de *P. pinaster* também apresentou um pico muito disperso para a termodecomposição com ar. Ela apresentou pouca concordância com os TG das outras lenhinas e devido a ampla região que abrange pode conter tanto celulose, quanto hemicelulose. No entanto, como a lenhina é um polímero mais complexo, esses resultados bastantes diferentes

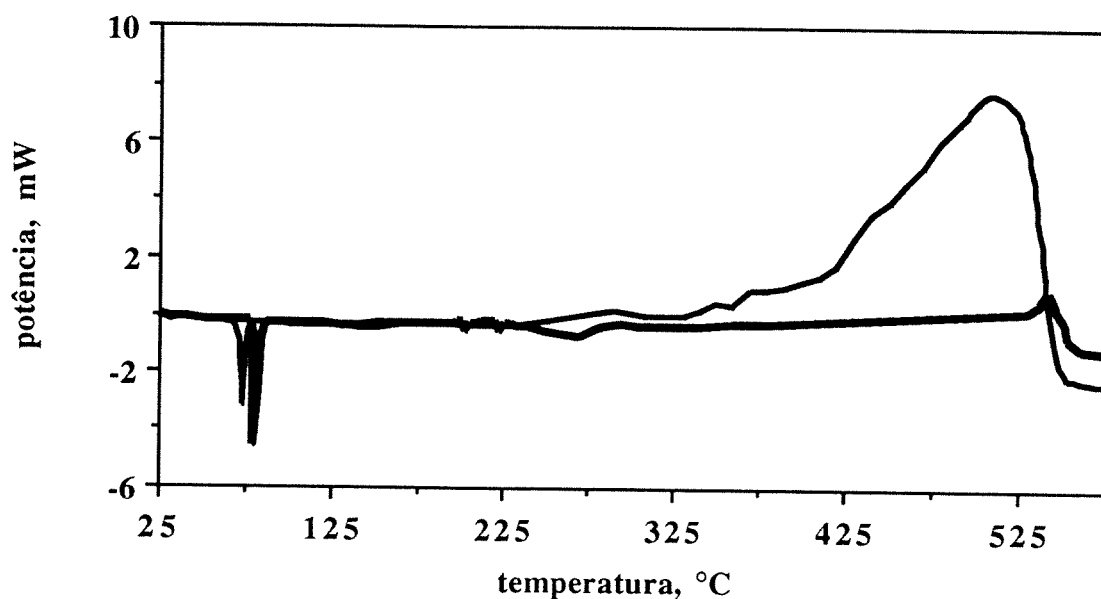
podem ser decorrentes não de contaminações, mas de degradações distintas para as diferentes unidades. Sem dúvida alguma, a lenhina de *P. pinaster* contém uma grande quantidade de compostos inorgânicos, como pode ser observado na Tabela 2.10 e nos termogramas.

A entalpia de combustão da vanilina, do álcool coníferico, da lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco), da lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) e da lenhina de *Eucaliptus spp.* foram determinadas. As curvas obtidas nos ensaios de DSC ("Differential Scanning Calorimetry") são mostradas nas Figuras 2.29 e 2.30. A energia liberada (reações exotérmicas) da vanilina foi muito pequena quando comparado com as do álcool coníferico e das lenhinas. Os pontos de fusão da vanilina (pico a 80,8 °C) e do álcool coníferico (73,1 °C) foram semelhantes aos encontrados na literatura [28]. Além desse pico endotérmico, a vanilina absorveu energia a 265 °C, sendo que em temperaturas um pouco mais elevada, 202 e 223 °C volta a repeti-lo em menor intensidade. A liberação de energia da vanilina ocorre com pico em 541 °C, sendo difícil calcular seu valor com precisão, possivelmente 1,87 KJ.g<sup>-1</sup>. A energia liberada pelo álcool coníferico (12,5 KJ.g<sup>-1</sup>) é de mesma magnitude das lenhinas. A lenhina de *Pinus pinaster* liberou menos energia (11,9 KJ.g<sup>-1</sup>), sendo a de *Eucaliptus spp.* intermediária (18,3 KJ.g<sup>-1</sup>) e a de *Pinus spp.* a mais exotérmica (20,2 KJ.g<sup>-1</sup>). O elevado resíduo da lenhina de *Pinus pinaster* concorda com os resultados anteriormente obtidos com a termogravimetria.

## 2.6. Considerações gerais sobre as matérias-primas.

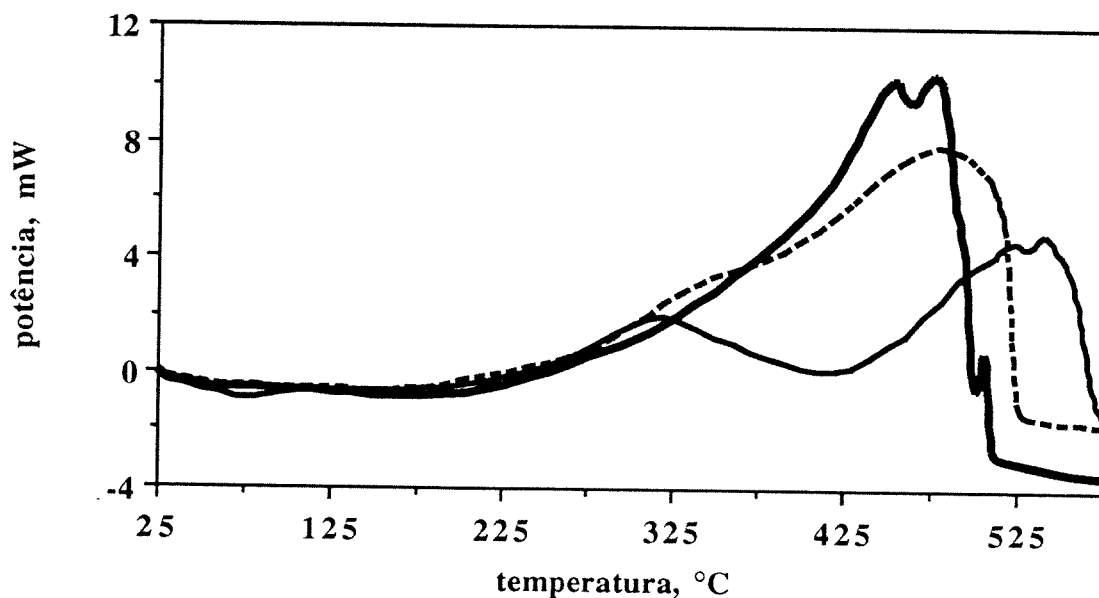
A oxidação da lenhina ocorre em meio aquoso, no entanto, não pudemos medir analiticamente a concentração do oxigénio no meio de reacção. Também não foi encontrado dados na literatura que possibilitassem a interpolação destes valores para condições similares às usadas. A solubilidade de oxigénio é afectada pela concentração de electrólitos, pela pressão parcial de oxigénio e pela temperatura. Modelos baseados nos dados experimentais da literatura possibilitaram a produção de dois modelos. O modelo criado apartir dos dados (da figura do artigo) de Brodén e Simonson [7] para soluções de hidróxido de sódio apresenta um comportamento muito diferente do modelo que, também, utiliza os pontos experimentais de Lang e Zander [6]. Mesmo considerando o segundo modelo (modelo geral), é de se salientar que não podemos estimar a concentração dos produtos da oxidação e como eles influenciariam a solubilidade do oxigénio.

A lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) foi a mais pura de sua classe. A análise das lenhinas e de alguns compostos modelos demonstram que a lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) apresenta contaminantes inorgânicos. A tentativa de retirar esses compostos com uso de cloreto de bário foi negativa. Esses factos justificam a escolha da lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) como matéria-prima para estudo do processo e da cinética de produção de vanilina. A lixívia negra e a lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) foram submetidas a diversos ensaios para caracterizá-las. A concentração de lenhina de *Pinus spp.* (Portucel), geralmente usado no estudo,



**Figura 2.29.** Análise em DSC da vanilina e do álcool coniferílico. A curva da figura mostra a potência ao longo do experiência.

Observação: 4,527 mg de vanilina ou 2,756 mg de álcool coniferílico, colocados em cadinho de alumínio, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $575\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.



**Figura 2.30.** Análise em DSC da vanilina e do álcool coniferílico. A curva da figura mostra a potência ao longo do experiência.

Observação: 2,169 mg de lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco), 5,518 mg de lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) ou 4,203 mg de lenhina de *Eucalyptus spp.*, colocados em cadinho de alumínio, foram aquecidos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) da temperatura ambiente a  $575\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob um fluxo de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de azoto.

foi igual a concentração de matéria orgânica precipitada por redução de pH numa tentativa de usar concentrações próximas das gamas encontradas no licor.

## 2.7. Referências bibliográficas.

- [1]. Battino, R.; Rettich, T.R.; Tominaga, T. *The solubility of oxygen and ozone in liquids*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 12 (2), 163-78 (1983).
- [2]. Pray, H.A.; Schweickert, C.E.; Minnich, B.H. *Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium in water at elevated temperatures*. Ind. Eng. Chem., 44 (5), 1146-51 (1952).
- [3]. Schumpe, A.; Adler, I.; Deckwer, W.-D. *Solubility of oxygen in electrolyte solutions*. Biotech. Bioeng., 20, 145-50 (1978).
- [4]. Schumpe, A. *The estimation of gas solubilities in salt solutions*. Chem. Eng. Sci., 48 (1), 153-8 (1993).
- [5]. Lachenal, D. *Mécanismes réactionnels des constituants du bois au cours de cuissons soude oxygène*. Revue A.T.I.P., 30 (6), 203-13(1976).
- [6]. Lang, W.; Zander, R. *Salting-out of oxygen from aqueous electrolyte solutions: prediction and measurement*. Ind. Eng. Chem. Fund. 25, 775-82 (1986).
- [7]. Brodén, A; Simonson, R. *Solubility of oxygen: part 2. solubility of oxygen in sodium hydrogen carbonate and sodium hydroxide at temperatures  $\leq 150$  °C and pressures  $\leq 5$ MPa*. Svensk Papperstidning, 16, 487-91 (1979).
- [8]. Effland, M.J. *Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp*. Tappi. 60(10), 143-4 (1977).
- [9]. Starck, B.; Sångfors, P.-E. *Problems with the determination of lignin derivatives in effluents from bleached kraft pulping*. VATTEN. 47, 5-7 (1991).
- [10]. Glasser, W.G.; Barnett, C.A.; Muller, P.C.; Sarkanen, K.V. *The chemical of several novel bioconversion lignins*. J.Agric.Food Chem., 31(5), 921-30 (1983).
- [11]. Pecsok, R.L.; Shield, L.D.; Cairns, T.; McWilliam, I.G. *Ultraviolet spectroscopy*. In: Modern methods of chemical analysis, 2ed., John Wiley, New York, 226-42 (1976).
- [12]. Robert, D. *Recent progress in structural analysis of lignins by routine and pulse sequence  $^{13}\text{C}$  NMR: scope and limitations*. In: Proceeding of the first symposium on the chemistry of lignins and other wood components, 4-6 Sept., São Carlos, Brazil. (1989).
- [13]. Faix, O. *FTIR spectroscopy for wood science and technology, with special emphasis on lignin chemistry*. In: Proceeding of the first symposium on the chemistry of lignins and other wood components, 4-6 Sept., São Carlos, Brazil. (1989).
- [14]. Hawkes, G.E.; Smith, C.Z.; Utlely, J.H.P.; Chum, H.L. *Key structural features of acetone-soluble phenol-pulping lignins by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  N.M.R. spectroscopy*. Holzforschung, 40, 115-23 (1986).
- [15]. Thring, R.W.; Chornet, E., Bouchard, J.; Vidal, P.F.; Overend, R.P. *Evidende for the*

- heterogeneity of glycol lignin*. Ind.Eng.Chem.Res. 30,232-40 (1991).
- [16]. Himmel, M.E.; Tatsumoto, K.; Oh, K.K.; Grohmann, K.; Johnson; Chum, H.L. *Molecular weight distribution of aspen lignins estimated by universal calibration*. In: Lignin: properties and materials. W.G. Glasser; Sarkanen, S., eds. ACS, Washington. 82-99 (1989).
- [17]. Johnson, D.K.; Chum, H.L.; Hyatt, J.A. *Molecular weight distribution studies using lignin models compounds*. In: Lignin: properties and materials. W.G. Glasser; Sarkanen, S., eds. ACS, Washington. 109-23 (1989).
- [18]. Alexander, W.J.; Daul, G.C.; ITT Rayonier Incorporated. *Cellulose*. In: Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis by F.D. Snell; L.S. Ettre, ed. John Wiley & Sons, New York. 9, 27-59. (1970).
- [19]. Lopretti, M.; Montalbán, A.; Martinez, E.; Moreno, S.; Martins, J.; Espino, H. *Biotechnological obtention of vanillin from black kraft liquor lignin*. In: Proceedings of the Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Others Wood Components by N. Duran; E. Esposito, FAPESP, Campinas, September 2-4, 1991. 3, 343-7. (1992).
- [20]. *Lange's Handbook of Chemistry* by J.A. Dean, N.A. Lange, McGraw-Hill, New York. 12 ed., 1470pp. (1979).
- [21]. Faix, O. *Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy*. Holzforschung, 45 (suppl.), 21-27 (1991).
- [22]. Pecsok, R.L.; Shields, L.D.; Cairns, T.; McWilliam, I.G. *Modern methods of chemical analysis*, John Willey & Sons, New York, 2 ed., 577pp. (1976).
- [23]. Christian, G.D.; O'Reilly, J.E. *Instrumental analysis*, Allyn & Baxon, Boston, 2 ed., 933pp. (1986).
- [24]. Cordero, T.; Gracia, F.; Rodríguez, J.J. *A kinetic study of holm oak wood pyrolysis from dynamic and isothermal TG experiments*. Thermochemica Acta, 149, 225-237 (1989).
- [25]. Cordero, T.; Rodríguez-Maroto, J.M.; Rodríguez-Mirasol; Rodríguez, J.J. *On the kinetics of thermal decomposition of wood and wood components*. Thermochemica Acta, 164, 135-44 (1990).
- [26]. Jakab, E.; Faix, O.; Till, F.; Székely, T. *Termogravimetry/mass spectrometry of various lignosulfonates as well as of a kraft and acetosolv lignin*. Holzforschung, 45, 355-60 (1991).
- [27]. Vogel, A.I. *A text-book of quantitative inorganic analysis*, Longmans, London, 3 ed., 1216 pp. (1961).
- [28]. *The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. by M. Windholz, Merck Co., 10<sup>th</sup> ed, 4<sup>th</sup> pr., Rahway. (1983).

Capítulo 3 - Estudo do processo e da cinética de oxidação química da lenhina.

3.1. Introdução.

A vanilina é formada durante a oxidação da lenhina com oxigénio mas também pode ser oxidada. A fase de interesse prático é a etapa anterior a se atingir o máximo de concentração de vanilina, no entanto, a etapa de consumo de vanilina também será abordada em nosso estudo. A oxidação da vanilina pode ocorrer através de dois mecanismos distintos. A vanilina, na sua forma de anião, reage com o oxigénio molecular formando um intermediário que pode ser decomposto por dois mecanismos distintos. Esses aspectos foram levados em consideração para a proposição do modelo cinético.

O estudo do processo e da cinética de produção de vanilina a partir da oxidação química da lenhina com oxigénio molecular é o objectivo deste capítulo. A lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco ) foi utilizada como matéria-prima para definir as condições ideais ao processo. A lenhina foi oxidada com nitrobenzeno para que fosse determinada a concentração máxima de vanilina que é possível a partir duma certa quantidade de lenhina. As principais condições de oxidação da lenhina são mostradas através de grupos de experiências. Durante as experiências para estudo da influência de um parâmetro, as demais variáveis foram mantidas constantes dentro da possibilidade prática. A influência dos seguintes parâmetros foram avaliadas:

- a) pressão total,
- b) pressão parcial de oxigénio,
- c) temperatura,
- d) concentração de lenhina,
- e) concentração de hidróxido de sódio e
- f) tempo de reacção.

A Tabela 3.1 mostra as condições iniciais de operação usadas nas experiências consideradas para o estudo da influência dos parâmetros de oxidação da lenhina.

**Tabela 3.1.** Condições iniciais das experiências de oxidação da lenhina kraft de *Pinus spp.* da Westvaco Co.com oxigénio molecular na ausência de catalisador.

ex <sup>a</sup>	T <sub>i</sub> <sup>b</sup>	P <sub>i</sub> <sup>c</sup>	pV <sub>i-1</sub> <sup>d</sup>	pN <sub>i-1</sub> <sup>e</sup>	pO <sub>i</sub> <sup>f</sup>	P <sub>méd</sub> <sup>g</sup>	Len <sup>h</sup>	álcali <sup>i</sup>
ex03	110	1,736	1,460	0,276	1,926	j	100	80
ex11	121	5,287	2,069	3,218	4,085	9,300	60	80
ex12	122	7,090	2,116	5,015	2,074	9,200	60	80
ex13	119	2,838	1,914	0,925	6,512	9,500	60	80
ex14	119	2,964	1,946	1,018	1,812	4,800	60	80
ex24	141	6,045	3,704	2,341	3,838	10,000	60	80
ex26	121	6,027	2,080	3,947	3,582	9,600	120	80

ex27	119	4,662	1,910	3,752	3,966	9,800	60	40
ex28	120	6,055	1,992	4,063	3,621	9,600	60	160
ex29	122	5,526	2,121	3,406	3,811	9,600	30	80
ex30	108	5,579	1,335	4,244	3,768	9,400	60	80
ex31	99	5,750	0,964	4,787	3,857	9,500	60	80
ex32	120	5,989	1,965	4,024	3,663	9,700	60	80

<sup>a</sup>  $n^{\circ}.ex$  = número da experiência.

<sup>b</sup>  $T_i$  = temperatura inicial, °C.

<sup>c</sup>  $P_{i-1}$  = pressão total momentos antes da admissão de oxigénio, bar.

<sup>d</sup>  $pV_{i-1}$  = pressão de vapor momentos antes da admissão de oxigénio, bar.

<sup>e</sup>  $pN_{i-1}$  = pressão parcial de azoto momentos antes da admissão de oxigénio, bar

<sup>f</sup>  $pO_i$  = pressão parcial de oxigénio no tempo zero (início da reacção), bar

<sup>g</sup>  $P_{méd}$  = pressão total média, bar

<sup>h</sup>  $Len$  = concentração inicial de lenhina, g.ℓ<sup>-1</sup>.

<sup>i</sup>  $álcali$  = concentração inicial de hidróxido de sódio, g.ℓ<sup>-1</sup>.

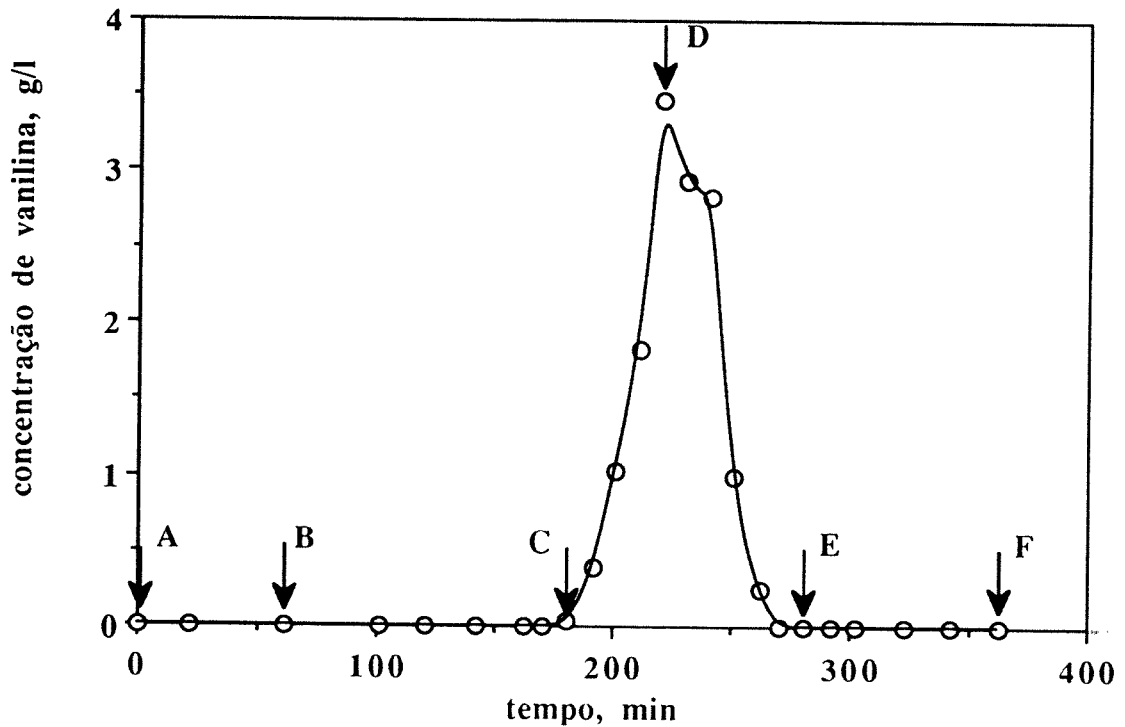
<sup>j</sup> a pressão variou de 3,6 a 11,6 bar.

### 3.2. Estudo do processo.

#### 3.2.1. Influência do período de aquecimento e do processo de hidrólise.

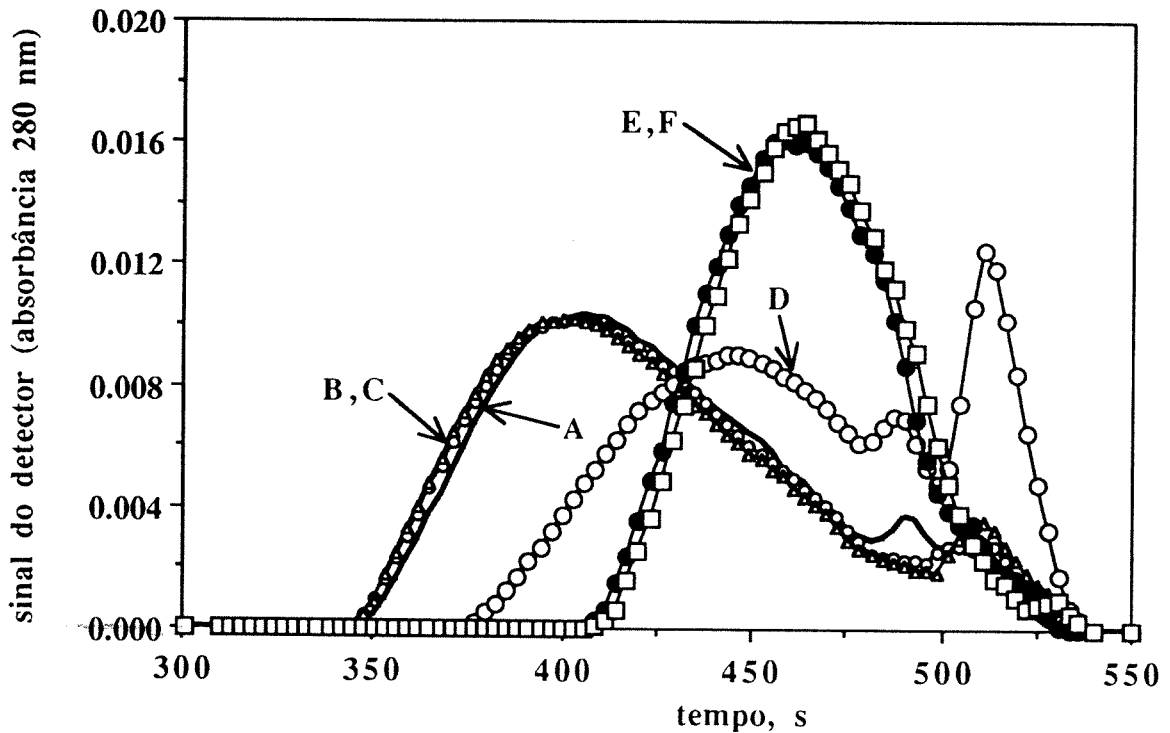
A evolução da concentração de vanilina durante a etapa de aquecimento, a etapa de hidrólise e a etapa de oxidação foi estudada durante a experiência **ex03**. A Figura 3.1 mostra a concentração de vanilina ao longo do tempo de reacção. A temperatura do reactor foi elevada a 110°C durante 61 minutos. Foi mantido nessa temperatura por 120 minutos, seguindo a admissão de oxigénio molecular. A temperatura do reactor elevou-se até cerca de 135°C, sendo mantido nessas condições por mais 181 minutos. A vanilina não foi detectada durante as etapas de aquecimento e de hidrólise; no entanto, ela foi prontamente formada após a admissão de oxigénio molecular. Deste modo, a elevada estabilidade da molécula da lenhina pode ser comprovada. As ligações químicas de sua molécula resistiram à hidrólise alcalina a cerca de 110°C durante 120 minutos. A vanilina foi imediatamente formada com meio oxidante. A concentração de vanilina atingiu um pico máximo. Após esse ponto, a concentração diminuiu até não ser mais detectada a partir de 270 minutos de reacção.

As letras apresentadas na Figura 3.1 mostram as amostras que foram analisadas por HPLC para determinação da distribuição do peso molecular da lenhina durante as diversas condições de reacção. A Figura 3.2 mostra a distribuição de peso molecular da lenhina original (A), aquecida a 120°C durante 61 minutos (B), hidrolisada por 120 minutos (C), oxidada por 40 minutos (D), oxidada por 100 minutos (E) e oxidada por 181 minutos (F). O aquecimento (B) e a hidrólise (C) não alteraram a distribuição de peso molecular; porém 40 minutos de oxidação (D) foram suficientes para alterar significativamente esta distribuição. Um pico fino e alto, após 500 s, foi obtido. A vanilina pura foi cromatografada, sob as mesmas condições, e apresentou o mesmo tempo de retenção. Este pico não apareceu na amostra E (100



**Figura 3.1.** Concentração de vanilina ao longo do tempo de reacção.

Condições: 100 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 400 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C durante 61 minutos. Foi mantida nessa temperatura por 120 minutos (hidrólise). Posteriormente, foi adicionado oxigénio molecular (oxidação), provocando um aumento da temperatura a cerca de 130°C. A cada 10 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina por cromatografia a gás (CG). A distribuição de peso molecular foi determinada para algumas amostras por cromatografia líquida a alta pressão (HPLC), assinaladas com as letras A, B, C, D, E e F.



**Figura 3.2.** Distribuições de pesos moleculares da molécula da lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) para diferentes tempos de reacção da experiência ex03.

Condições: As amostras com 0 (A, molécula original), 61 (B, 61 min de aquecimento), 181 (C, 120 min de hidreolise), 221 (D, 40 min de oxidação), 281 (E, 100 min de oxidação), e 362 (F, 181 min de oxidação) minutos de reacção foram analisadas. A mistura alcalina foi acidificada com ácido clorídrico e a lenhina foi extraída com tetrahydrofurano. 20  $\mu\text{l}$  da fracção orgânica foi injectado no cromatógrafo (HPLC), sendo eluído com  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  do mesmo solvente em coluna Shodex 802/S de 8 x 250mm. A absorbância a 280 nm, fornecida por um detector de ultra-violeta (UV), foi adquirida por computador ao longo do tempo da cromatografia.

minutos de oxidação) quando também a vanilina não foi detectada por cromatografia a gás. Estes factos suportam a ideia deste pico pertencer a vanilina. As curvas E e F foram muito semelhantes, o que sugere que a molécula da lenhina atingiu uma forma compacta e estável, resistente à degradação para o poder de oxidação do meio de reacção.

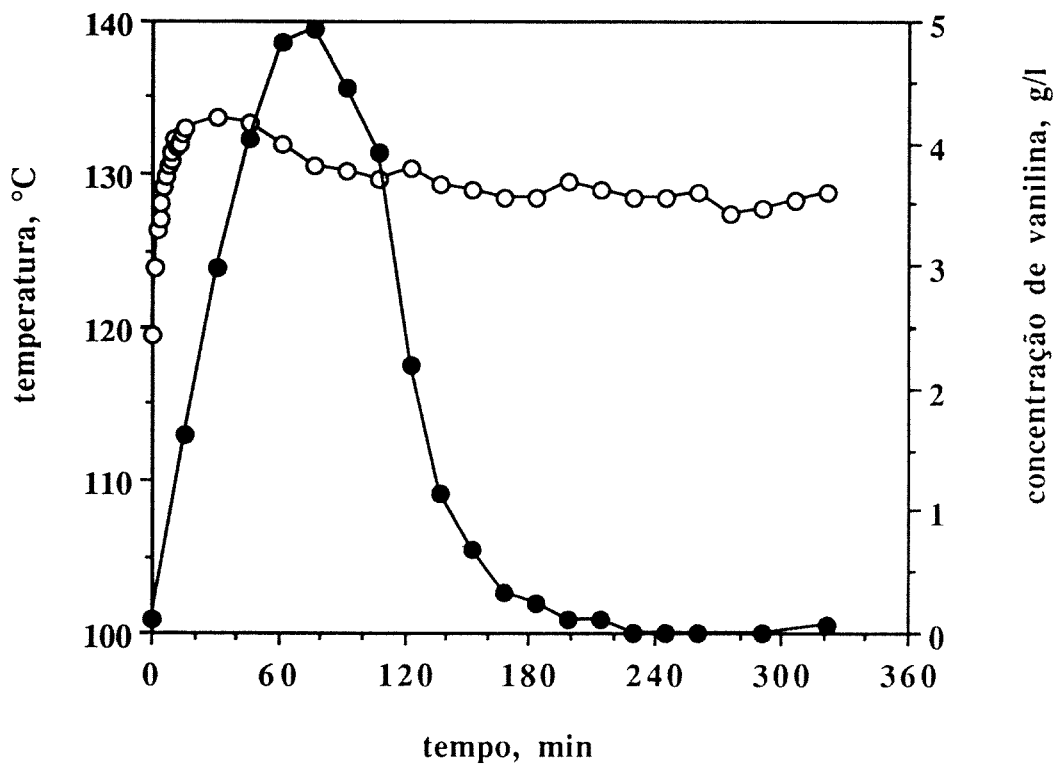
### 3.2.2. Comportamento dos parâmetros de oxidação durante uma reacção.

A temperatura do meio de reacção aumenta após a admissão do gás oxidante no sistema. A Figura 3.3 mostra a evolução da temperatura do reactor após o início da oxidação. Neste exemplo típico, a temperatura atingiu o seu valor máximo na região imediatamente anterior à concentração máxima de vanilina e lentamente foi reduzindo. A pressão total sofre pequenas oscilações devido à precisão limitada do manoredutor. A pressão de vapor sobe acompanhando a temperatura. A pressão parcial de azoto também aumenta devido ao aumento de temperatura; por outro lado, ela é reduzida como consequência do aumento de volume da fase gasosa, devido às amostragens (redução da fase líquida). A pressão parcial de oxigénio é reduzida em relação ao valor apresentado no tempo zero, pois o aumento da pressão parcial de azoto e a pressão de vapor e seu consumo, reduzem a quantidade de oxigénio. Lentamente, ela pode alcançar os valores iniciais, podendo inclusive atingir valores superiores. A Figura 3.4 mostra as diversas pressões parciais ao longo de uma experiência. A alcalinidade do meio é reduzida ao longo do tempo, possivelmente devido à formação de dióxido de carbono e de ácidos orgânicos. A alteração da alcalinidade do meio de reacção, arrefecido à temperatura ambiente, é mostrado na Figura 3.5. O caudal de oxigénio é coincidente com a região em que é detectada a vanilina. O fluxo é completamente reduzido após essa região, como pode ser observado na Figura 3.6.

### 3.2.3. Influências dos parâmetros de oxidação.

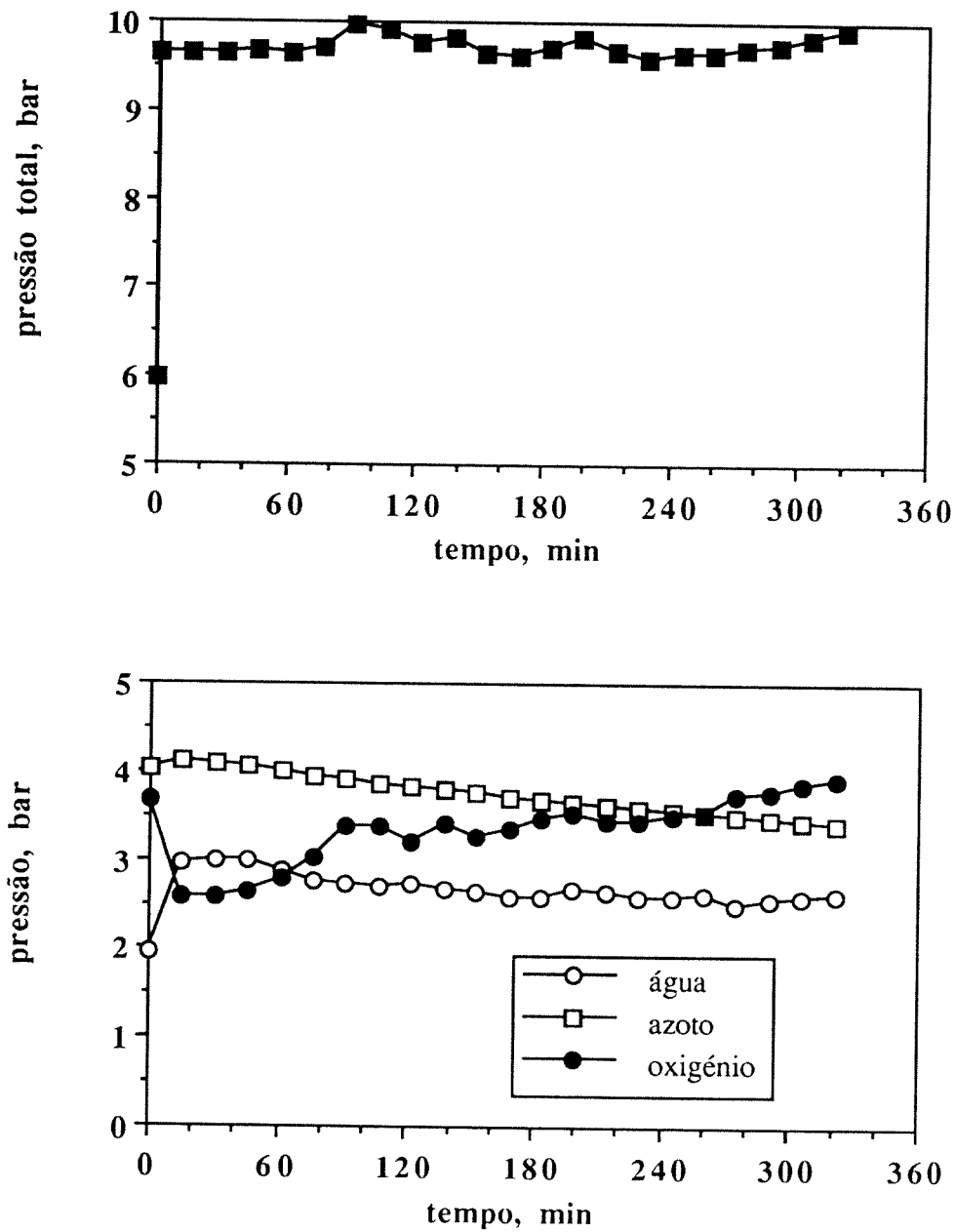
Os valores dos parâmetros de oxidação avaliados no estudo do processo foram seleccionados com dados presentes na literatura, ou em alguns casos, devido a limites de segurança dos equipamentos que compunham a instalação montada. Vários conjuntos de experiências foram realizados para o estudo da influência individual dos diversos parâmetros no rendimento da vanilina em relação à lenhina inicial. A concentração da lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) na mistura de reacção, excepto nas experiências para estudo de sua influência, era semelhante à concentração de matéria orgânica (precipitável a pH 4-4,5) encontrada no licor (lixívia) negro da Portucel, Cacia, Portugal.

A influência da pressão total, da pressão parcial de oxigénio, da temperatura, da concentração de lenhina e da concentração de hidróxido de sódio foram estudadas ao longo do tempo de reacção.



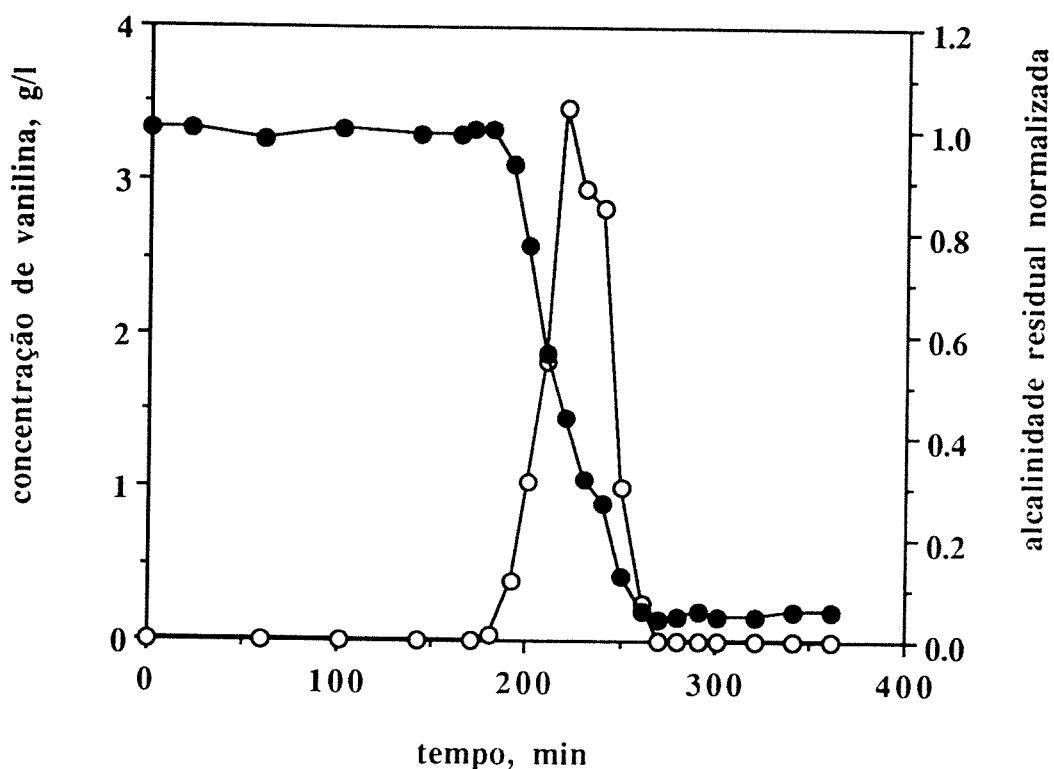
**Figura 3.3.** Perfil da temperatura (círculos brancos) e da concentração de vanilina (círculos pretos) ao longo do tempo de uma reacção típica de oxidação de lenhina de *Pinus spp.*.

Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C (ex32). O azoto foi adicionado até uma pressão de 6,0 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,7 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.



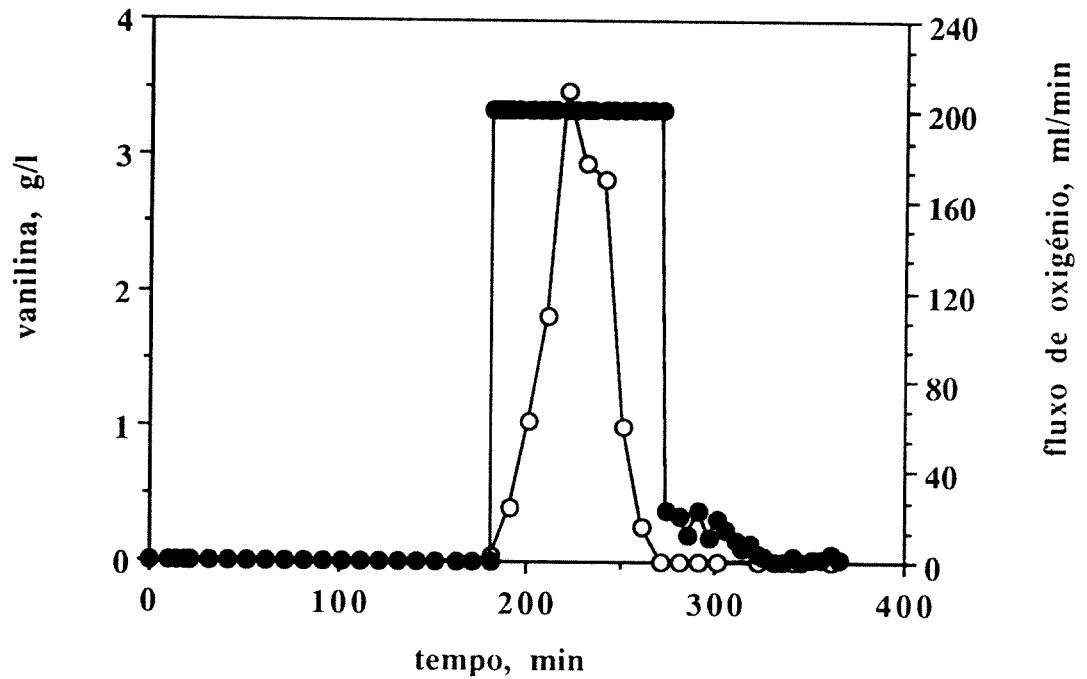
**Figura 3.4.** Perfil da pressão total (início da página) e das pressões parciais (logo acima) ao longo do tempo de uma reacção típica de oxidação de lenhina de *Pinus spp.*.

Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C (ex32). O azoto foi adicionado até uma pressão de 6,0 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,7 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.



**Figura 3.5.** Perfil da concentração de vanilina (círculos brancos) e do teor de álcali (círculos pretos) ao longo do tempo de uma reacção típica de oxidação de lenhina de *Pinus spp.*.

Condições: 100 g. $\ell^{-1}$  de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g. $\ell^{-1}$  de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C (ex03). O oxigénio foi adicionado a 181 min (tempo = 0 para a oxidação). A cada 10 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina e o teor de álcali.



**Figura 3.6.** Perfil da concentração de vanilina (círculos brancos) e do fluxo de oxigênio (círculos pretos) ao longo do tempo de uma reacção típica de oxidação de lenhina de *Pinus spp.*.

Condições: 100 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C (ex03). O oxigênio foi adicionado a 181 min (tempo = 0 para a oxidação). A cada 10 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

#### a. Influência da temperatura do reactor.

A Figura 3.7 mostra a relação entre a temperatura inicial do reactor e a evolução da concentração de vanilina ao longo do tempo de reacção. Essas experiências apresentavam pressão total na ordem de 9,7 bar, sendo que cerca de 40% era devido à pressão parcial de oxigénio. Para 120°C (ex32) e 140°C (ex24), foi verificado um valor máximo da concentração e posteriormente, redução total, até não ser detectado mais vanilina, após 100 e 180 minutos, respectivamente. A concentração máxima de vanilina foi 5 g.ℓ<sup>-1</sup> (ex32) e 6 g.ℓ<sup>-1</sup> (ex24). O valor máximo de vanilina para temperaturas mais baixas, 99°C (ex31) e 108°C (ex30), foi 3 e 4 g.ℓ<sup>-1</sup>, respectivamente. Nessas temperaturas, a degradação da vanilina foi extremamente lenta, sendo possível obter concentrações de 2,5 g.ℓ<sup>-1</sup> mesmo após 200 minutos de reacção.

#### b. Influência da pressão total.

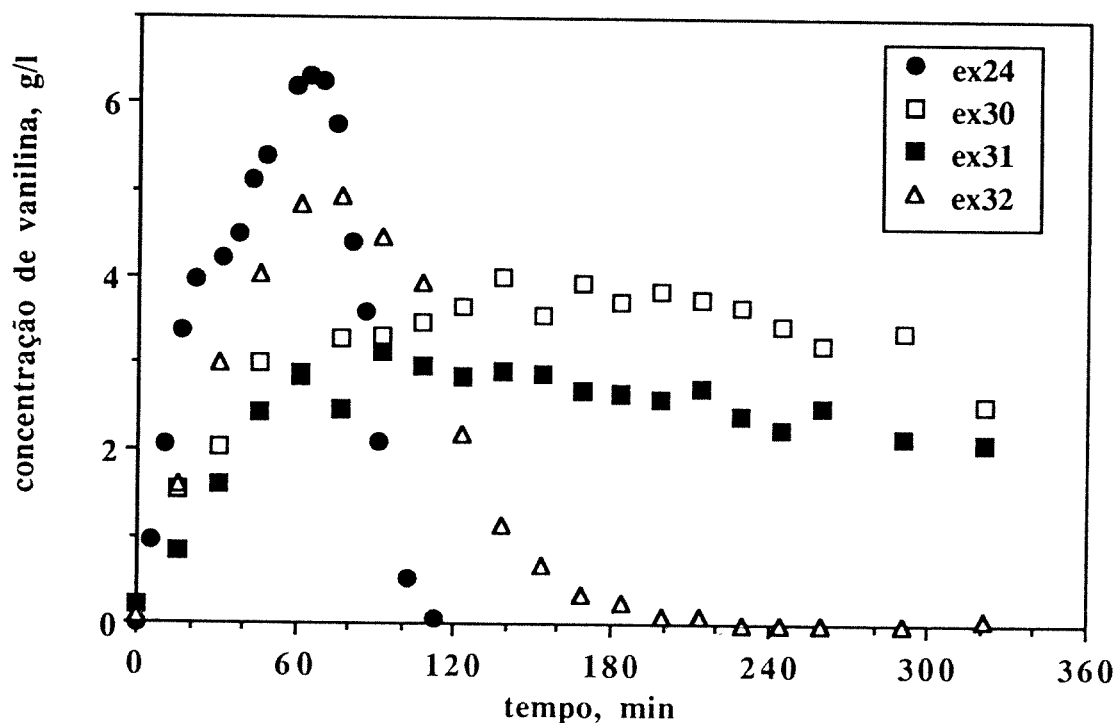
A influência da pressão total é mostrada na Figura 3.8. As experiências ex11 e ex14 foram realizadas a 120°C e operadas a 9,4 e 4,8 bar, respectivamente, sendo que cerca de 40% era oxigénio. Um pico de concentração de vanilina de 4,5 g.ℓ<sup>-1</sup> foi obtido para a experiência ex11 em 45 minutos de reacção. Para a mesma experiência, a vanilina não foi detectada para tempo igual ou superior a 90 minutos. O máximo de concentração para a experiência ex14 foi 2,7 g.ℓ<sup>-1</sup>, permanecendo nesse patamar entre 54 e 114 minutos (fim da experiência). A pressão parcial de oxigénio da experiência ex11 era 4,1 bar, enquanto que para a ex14 era 1,8 bar. Uma terceira experiência, ex12, foi realizada para comparar o efeito da pressão total, mas, neste caso, com pressão parcial de oxigénio de mesma grandeza que a experiência ex14. Foram obtidos os mesmos níveis de vanilina da experiência ex11, mas com a formação de uma curva bem aberta como a experiência ex14. O máximo rendimento de vanilina foi encontrado perto de 100 minutos.

#### c. Influência da pressão parcial de oxigénio.

A Figura 3.9 mostra a influência da pressão parcial de oxigénio sobre a evolução da concentração de vanilina para uma dada temperatura inicial e pressão total, no caso, 120°C e 9,3 bar. Aparentemente os mesmos níveis de concentração máxima de vanilina, 4,5 a 5,0 g.ℓ<sup>-1</sup>, podem ser obtidos, embora em tempos de reacções diferentes. Semelhante ao que ocorre com o crescente aumento de temperatura, quanto maior a concentração de oxigénio na fase gasosa, mais rápido se atinge o pico máximo de concentração de vanilina. Os picos foram obtidos aos 27, 43 e 52 minutos para concentrações de oxigénio na fase gasosa de 70% (ex13), 40% (ex11) e 20% (ex12), respectivamente.

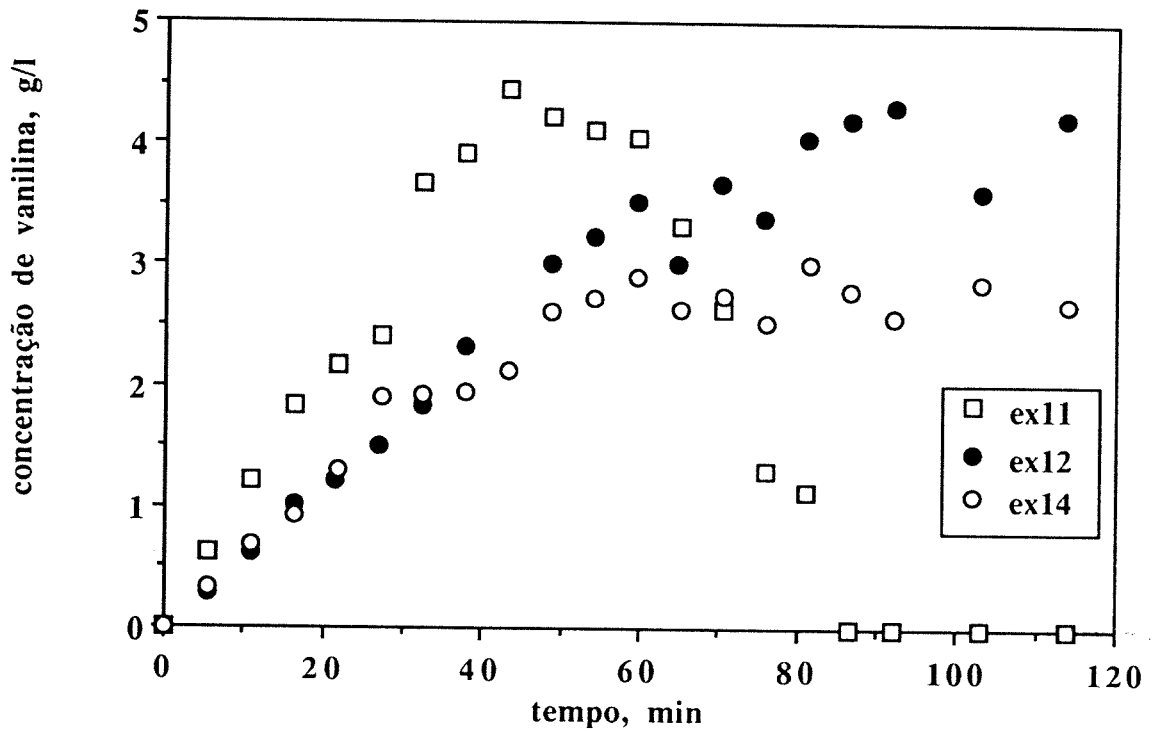
#### d. Influência da concentração de lenhina.

Experiências com temperatura inicial de 120°C e pressão de 9,6 bar, sendo 40%



**Figura 3.7.** Influência da temperatura de reacção sobre a concentração de vanilina ao longo do tempo de reacção.

Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 ml de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), para diferentes temperaturas iniciais, sendo 99°C (ex31), 108°C (ex30), 120°C (ex32), e 140°C (ex24). O azoto foi adicionado até uma pressão de 5,8-6,0 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,6-9,7 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.



**Figura 3.8.** Influência da pressão total sobre a concentração de vanilina ao longo do tempo de reacção.

Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C. Foi adicionado azoto até uma pressão de 5,3 (ex11), 7,1 (ex12) ou 3,0 bar (ex14) bar. Oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,4 (ex11), 9,2 (ex12), ou 4,8 (ex14) bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

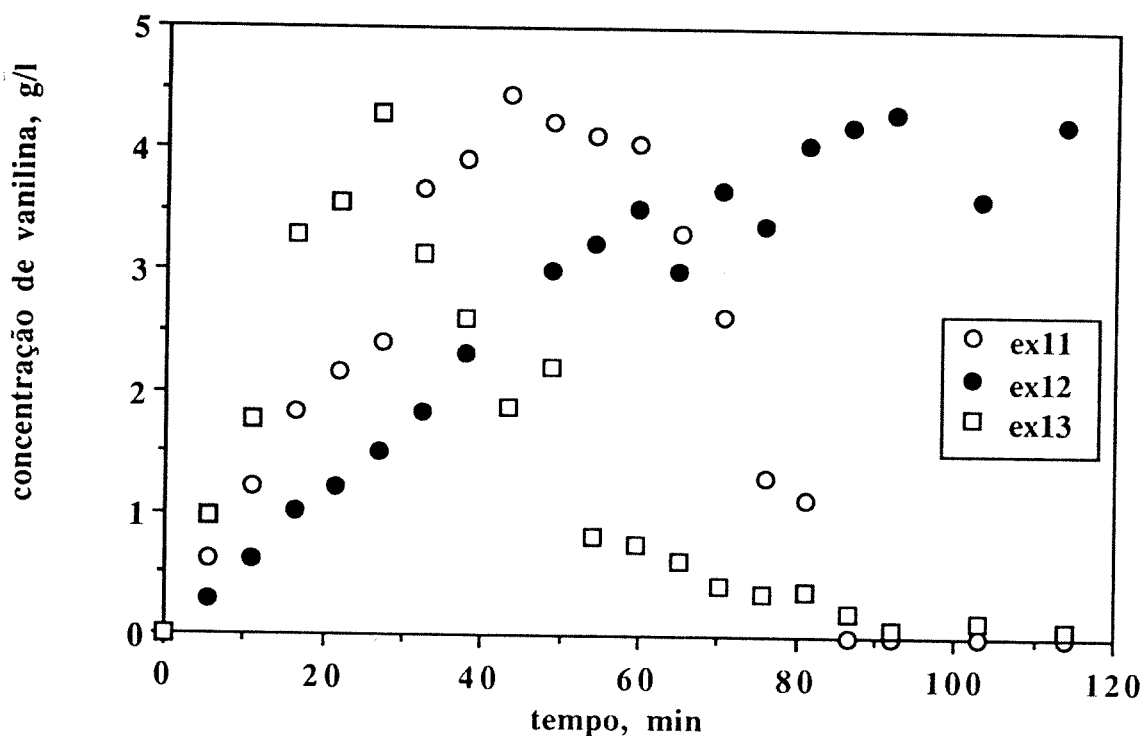


Figura 3.9. Influência da concentração de oxigénio na fase gasosa sobre a concentração de vanilina ao longo do tempo de reacção.

Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C. Foi adicionado azoto até uma pressão de 5,3 (ex11), 7,0 bar (ex12), ou 2,8 bar (ex13) bar. Oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,4 (ex11), 9,2 bar (ex12), ou 9,4 bar (ex13) bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

de oxigénio, e com  $30 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  (ex29),  $60 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  (ex32), ou  $120 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  (ex26) de lenhina, levaram a diferentes concentrações de vanilina, conforme mostra a Figura 3.10. A concentração máxima de vanilina foi de  $3,6 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  em 48 minutos para a experiência ex26,  $3,0 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  em 46 minutos para a ex29 e  $5,0 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  em 77 minutos para a ex32. Consequentemente, os rendimentos foram 3,0% (ex26), 10,0% (ex29) e 8,3% (ex32). Para a experiência ex29 foi obtido uma patamar de vanilina, na ordem de  $2,5 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$ , que lentamente decrescia. Concentrações elevadas de lenhina produzem baixos rendimentos de vanilina em relação à lenhina inicial.

#### e. Influência da concentração de hidróxido de sódio.

A concentração de hidróxido de sódio foi muito importante para obter elevados rendimentos de vanilina, como mostra a Figura 3.11. A concentração máxima de vanilina atingiu apenas  $2,3 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  para experiência ex27 ( $40 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  ou 1M). O rendimento máximo foi muito melhor para as experiências ex32 ( $80 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  ou 2M) e ex28 ( $160 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  ou 4M), 5 e 6%, respectivamente. O excesso de álcali também protegeu a vanilina de ser oxidada na experiência ex28, na qual o decréscimo da concentração de vanilina foi mais lento.

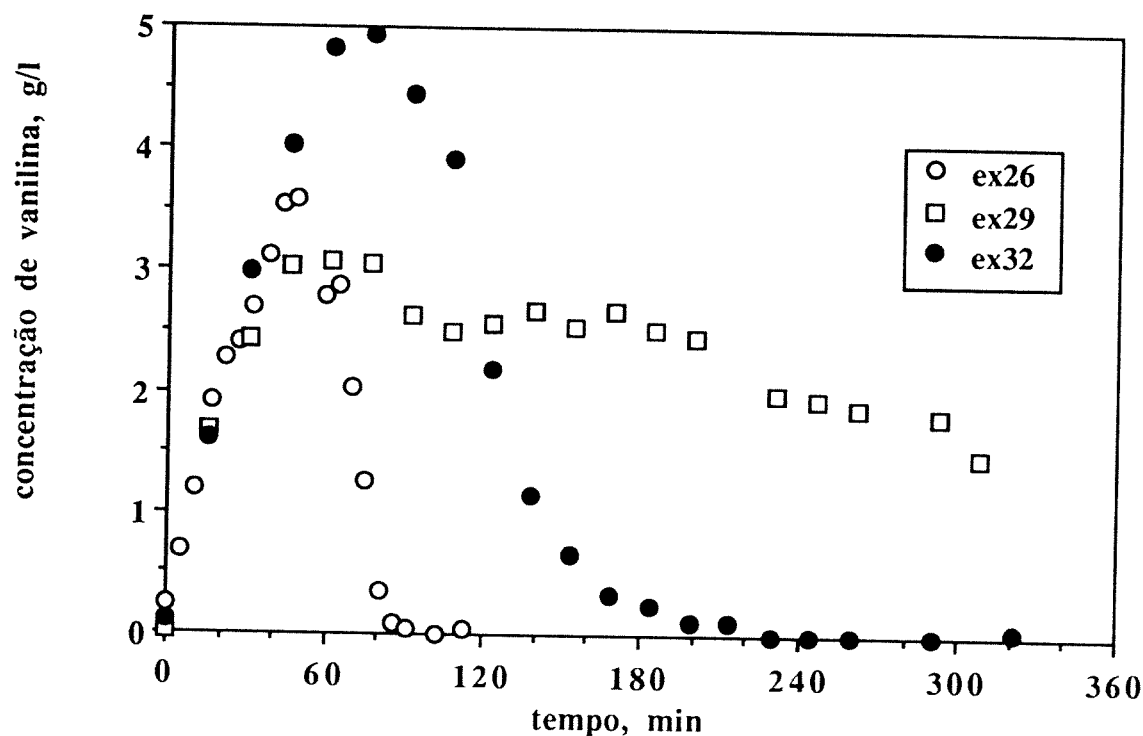
#### f. Influência do tempo de reacção.

A influência do tempo pode ser acompanhada nas diversas figuras mostradas. O rendimento máximo de vanilina pode ser encontrado para diferentes tempos de reacção, conforme os parâmetros utilizados. Quanto maior era o poder de oxidação do meio de reacção (por exemplo, maior temperatura ou maior pressão parcial de oxigénio) mais rapidamente era atingido o rendimento máximo, por outro lado, o intervalo de tempo para os bons rendimento foi mais estreito. Em alguns casos, foi encontrado um valor máximo de concentração de vanilina que foi reduzido muito lentamente ao longo do tempo.

### 3.2.4. Conclusões e considerações gerais do processo.

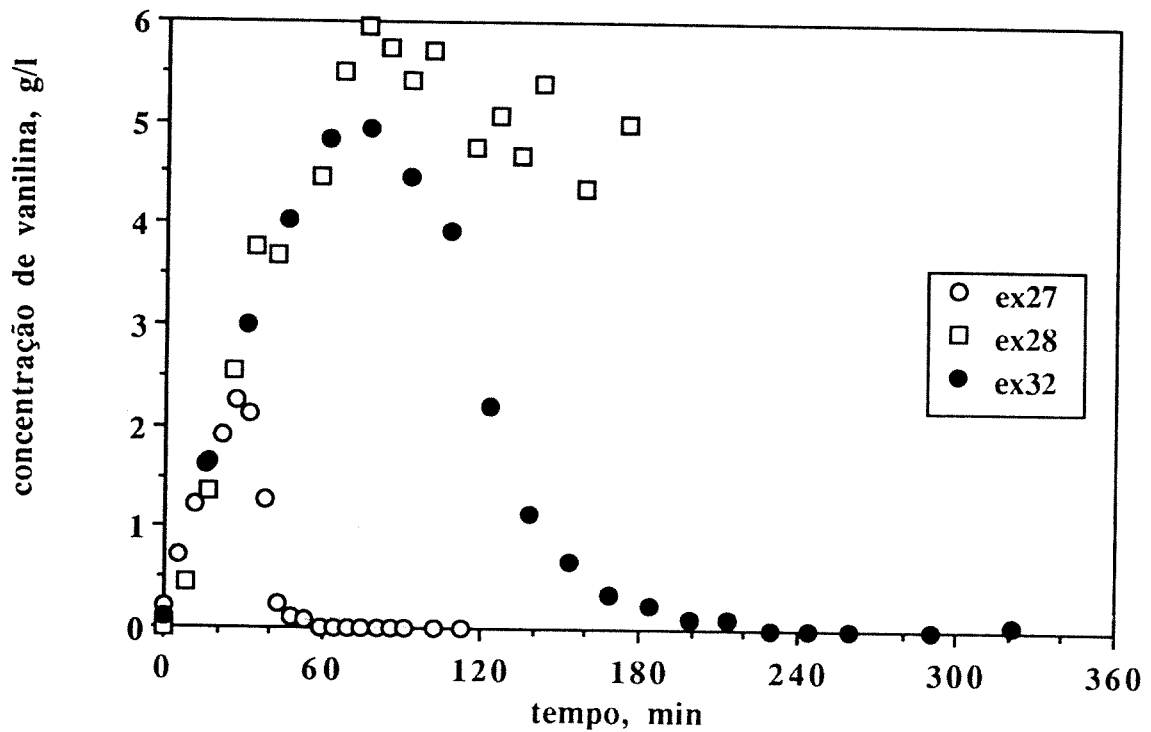
A lenhina em meio alcalino foi oxidada pelo oxigénio molecular produzindo vanilina. A vanilina também pode ser oxidada durante o processo e é mais facilmente oxidada quanto maior a temperatura, maior pressão parcial de oxigénio ou maior pressão (devendo ser considerados as gamas testadas). Nestes casos, o perfil de concentração de vanilina ao longo da reacção apresentou-se na forma da letra "U" invertida. A curvatura foi suavizada até a situação de formar um patamar para temperatura, pressão parcial de oxigénio ou pressão total de pequena ordem de grandeza.

A mistura de reacção foi intensamente agitada, 1100 rpm, para que o contacto entre a fase gasosa e a fase líquida fosse o melhor possível. Deste modo, esperava-se que a transferência do gás oxidante da fase gasosa para a líquida fosse elevada. Os resultados da influência da pressão total sugerem alguma alteração no poder de oxidação da lenhina.



**Figura 3.10.** Influência da concentração de lenhina sobre a concentração de vanilina ao longo do tempo de reacção.

Condições: 30 (ex29), 60 (ex32) ou 120 (ex26) g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C. Foi adicionado azoto até uma pressão de 6,0 (ex26 e ex32) ou 5,5 bar (ex29) bar. Oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,6 (ex26 e ex32) ou 9,3 bar (ex29) bar. A cada 5 (ex26) ou 15 (ex29 e ex32) minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.



**Figura 3.11.** Influência da concentração de hidróxido de sódio sobre a concentração de vanilina ao longo do tempo de reacção.

Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 40 (ex27), 80 (ex32) ou 160 (ex28) g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C. Foi adicionado azoto até uma pressão de 5,7 (ex27), ou 6,0 (ex28 e ex32). Oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,6 (ex27) ou 9,7 bar (ex28 e ex32) bar. A cada 5 (ex27), 8 (ex28), ou 15 (ex32) minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Não foi encontrado um motivo concreto para esse desvio. Segundo a lei de Henry, a solubilidade de um gás num líquido é influenciada pela pressão parcial do gás. A pressão parcial de oxigénio dessas experiências eram de mesma ordem, no entanto o comportamento foi diferente. As experiências mostradas com diferentes concentrações (pressões parciais) de oxigénio estão de acordo com esta lei.

Os melhores rendimentos de vanilina em relação à lenhina inicial são, de acordo com a literatura, obtidos para menores concentrações de lenhina. Esse facto foi verificado nas experiências acima. Por outro lado, se a concentração máxima de vanilina for muito pequena, a sua operação de recuperação pode ser inviável economicamente. A concentração de lenhina de  $60 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  foi a melhor situação para o processo. Baixas concentrações de álcali, levaram a baixos rendimentos de vanilina. Caso a concentração de álcali seja elevada, a vanilina produzida é aparentemente protegida da degradação, permanecendo elevados teores de produto por mais de 100 minutos, após atingir seu pico máximo de concentração.

De forma geral, as condições das experiências ficaram condicionadas aos limites do reactor Büchi, ou seja, 13 bar e  $200^\circ\text{C}$ . No caso de sistema aquoso, a temperatura limite é inferior a  $190^\circ\text{C}$ , pois a pressão de vapor da água ultrapassa o limite máximo para a pressão. A reacção de oxidação da lenhina é exotérmica e elevou a temperatura inicial a mais de  $20^\circ\text{C}$  em diversas situações. Portanto, para trabalhar com certa segurança, o reactor foi operado a até pouco mais de 10 bar e temperaturas iniciais de  $140^\circ\text{C}$ , e em alguns casos,  $150^\circ\text{C}$ . Outro problema verificado, a parede cilíndrica em vidro do reactor foi atacada, tornando-se áspera. Essa situação foi extremamente agravada na experiência ex28 ( $160 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de hidróxido de sódio), facto que nos fez seleccionar a concentração de  $80 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  deste álcali.

### 3.3. Estudo cinético.

Alguns modelos cinéticos foram criados para tentar descrever os resultados acima.

#### 3.3.1. Mecanismo das reacções.

A lenhina kraft apresenta uma molécula bastante complexa contendo diversos tipos de grupos funcionais; no entanto, ela será representada por **ROH** para facilitar a escrita, excepto quando for necessário mostrar alguma peculiaridade essencial para o momento.

A lenhina precipitada foi solubilizada em meio alcalino de hidróxido de sódio, excepto no caso do licor negro, onde já estava solubilizada com este álcali. O hidróxido de sódio em solução aquosa dissocia-se formando o catião  $\text{Na}^+$  e o anião  $\text{OH}^-$  (hidróxido) segundo a reacção 3.1r.



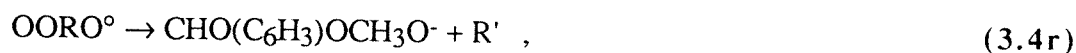
O anião hidróxido é uma base forte e reage com a lenhina, solubilizando-a segundo a reacção 3.2r:



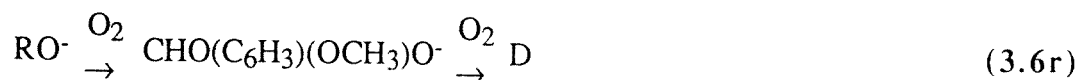
Consequentemente, a lenhina está na forma de um polifenato, vários aniões  $\text{RO}^-$ , no meio de reacção. O anião fenato é atacado pelo oxigénio molecular (agente oxidante) formando o radical  $\text{OORO}^\circ$  (reacção 3.3r). Este radical pode sofrer vários tipos de reacções, dentre as quais, a que pode formar a vanilina (reacção 3.4r). A vanilina, por sua vez, também pode reagir com o oxigénio formando vários compostos, representados genericamente por  $\text{D}$ .



posteriormente, em meio alcalino



A etapa 3.5r é bastante mais complexa que a equação apresentada. Detalhes adicionais podem ser observados adiante. A soma destas reacções parciais leva à reacção que traduz os aspectos mais importantes para o objectivo do estudo.



### 3.3.2. Estudo da cinética da reacção.

O reactor usado para o estudo foi operado sem alimentação contínua de lenhina, vanilina e seus produtos de oxidação. O oxigénio molecular foi alimentado continuamente, conforme seu consumo. Os componentes do sistema não foram retirados, excepto uma pequena fracção que foi utilizada para as análises químicas (amostras). Sendo assim, o reactor será considerado tipo "batch" para os diversos componentes, e tipo "semi-batch" para o oxigénio.

A equação geral do balanço material 3.1e para uma espécie  $i$  em um reactor químico perfeitamente agitado é dado por:

$$F_{i0} - F_i + r_i \cdot V = \frac{dni}{dt} \quad (3.1e)$$

onde:

$F_{i0}$  = fluxo molar de  $i$  que entra no reactor, mol.min<sup>-1</sup>;

$F_i$  = fluxo molar de  $i$  que sai do reactor, mol.min<sup>-1</sup>;

$r_i$  = velocidade de formação ou degradação da espécie  $i$ , mol.m<sup>-3</sup>.min<sup>-1</sup>;

$n_i$  = número de moles de  $i$  no instante  $t$  dentro do reactor, mol; e

$V$  = volume de mistura reaccional.

Não existe correntes de entrada e de saída num reactor do tipo "batch", ou seja:

$$F_{i0} = F_i = 0 ,$$

a equação 3.1e fica reduzida a:

$$\frac{dn_i}{dt} = r_i \cdot V , \tag{3.2e}$$

ou

$$r_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} \tag{3.3e}$$

Esta equação pode ser expressa em relação à concentração, pois:

$$C_i = \frac{n_i}{V} \tag{3.4e}$$

onde:

$n_i$  = número de moles; e

$V$  = volume.

de onde temos, no caso de volume constante,

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \tag{3.5e}$$

As integrações efectuadas durante o estudo foram realizadas considerando os limites de integração dentro de um intervalo de amostragem (o volume é constante dentro deste intervalo). O problema podia ser tratado como um reactor semi-aberto com um caudal de saída  $a$  pois a amostragem faz com que o volume dentro do reactor seja:

$$V = V_0 - a \cdot t, \tag{3.6e}$$

onde:

$V$  = volume da fase líquida no tempo  $t$ , mL;

$V_0$  = volume inicial da fase líquida ( $t = 0$ ), mL;

$a$  = razão de decréscimo do volume  $\left( \frac{\text{volume de limpeza} + \text{volume de amostra}}{\text{tempo de amostragem}} \right)$ , mL.min<sup>-1</sup>;

$t$  = tempo da reacção, min.

Neste caso o balanço material seria:

$$r_i \cdot V = \frac{d(C_i \cdot V)}{dt} + a C_i$$

e como:

$$\frac{dV}{dt} = -a \tag{3.7e}$$

vem

$$\boxed{\frac{dC_i}{dt} = r_i} \tag{3.8e}$$

O oxigénio (B) é admitido ( $F_{B0}$ ) no reactor durante a oxidação. Deste modo, essa equação deve ser alterada para:

$$\boxed{\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{F_{B0}}{V}} \tag{3.9e}$$

O primeiro membro da equação 3.9e será nulo caso o fluxo de entrada do oxigénio seja igual ao consumo decorrente da reacção. Esta hipótese é considerada válida, embora nos momentos iniciais não seja verdadeira.

A influência da actividade do oxigénio na velocidade de reacção poderia ser avaliada como concentração de oxigénio dissolvido na fase aquosa ou como pressão parcial de oxigénio na fase gasosa. Neste estudo foi escolhido a determinação do oxigénio dissolvido, o qual foi calculado utilizando o modelo desenvolvido anteriormente (capítulo 2, denominado modger). O modger considera a influência da concentração de hidróxido de sódio, da temperatura e da pressão parcial de oxigénio. A influência da concentração de hidróxido de sódio varia com o tempo, no entanto, ela foi considerada constante ao longo da reacção. Este facto, talvez, não seja irreal, pois os produtos formados a partir do anião hidróxido podem ter o mesmo efeito sobre a solubilidade. Por exemplo, o erro seria aceitável caso o produto formado fosse somente bicarbonato de sódio (com base no modger e no modHCO3, capítulo 2).

Apenas as contantes de velocidade ( $k_{AC}$  e  $k_{CI}$  ou  $k'_{CD}$ ) que estão relacionados com a pressão parcial de oxigénio serão afectadas. A lei que descreve a concentração de oxigénio no meio alcalino é do tipo:

$$[O_2]_l = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot T + \alpha_3 \cdot p + \alpha_4 \cdot p \cdot T^2 + \alpha_5 \cdot \frac{p}{T} \tag{3.10e}$$

onde:

[O<sub>2</sub>]<sub>l</sub> = concentração de oxigénio dissolvido, mmol.ℓ<sup>-1</sup>;  
 T = temperatura, K; e  
 p = pressão parcial de oxigénio, MPa.

Deste modo, a concentração de oxigénio na solução alcalina e a pressão parcial de oxigénio estão relacionadas por uma equação linear do tipo, a temperatura constante e concentração de sais constante:

$$[O_2]_l = (\alpha + \beta.p)$$

sendo:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2.T$$

$$\beta = \alpha_3 + \alpha_4.T^2 + \alpha_5.\frac{1}{T}$$

### 3.3.3. Oxidação da vanilina.

O estudo está todo baseado na concentração de vanilina, portanto iniciaremos por estabelecer o comportamento da vanilina nas condições iniciais do meio de reacção. Seguir-se-á o estudo sobre as demais constantes cinéticas, inicialmente para formar a vanilina e, posteriormente, as de sua decomposição para valores de pH menos elevados. As curvas dos modelos propostos serão sobrepostas aos pontos experimentais.

#### a. Meio fortemente alcalino.

A vanilina (HC) é um derivado do fenol e como tal dissocia-se segundo a reacção 3.7r.



Por convenção, a relação entre as constantes de velocidade inversa (k<sub>I</sub>) e de velocidade directa (k<sub>D</sub>) é igual à constante de dissociação do ácido. Essa constante para a vanilina é 4,8.10<sup>-8</sup> (pK<sub>a</sub> 7,39 a 25 °C [1], pK<sub>a</sub> 7,40 a 25 °C [2]). Segundo a definição acima tem-se:

$$K_a = \frac{k_I}{k_D} = \frac{[H^+].[C^-]}{[HC]} \tag{3.11e}$$

ou ainda

$$\log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[C^-]}{[HC]} \tag{3.12e}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[C^-]}{[HC]} \tag{3.13e}$$

$$\frac{[C]}{[HC]} = e^{pH-pK_a} \tag{3.14e}$$

Deste modo, pode ser concluído que para os valores de pH encontrados durante as experiências, nunca abaixo de 8,8, a concentração de vanilato nunca foi inferior a 4,1 vezes maior que a vanilina. No caso de pH superior, por exemplo igual a 14, essa relação é tão elevada que a concentração de vanilina pode ser considerada completamente desprezível.

A vanilina não se degrada em atmosfera inerte; por exemplo, ela não sofreu decomposição quando sua solução a pH 9,2 foi submetida a 130 - 170°C sob atmosfera de azoto [3]. Consequentemente, a vanilina não sofre decomposição térmica, mas, se tiver um oxidante presente, sofre oxidação.

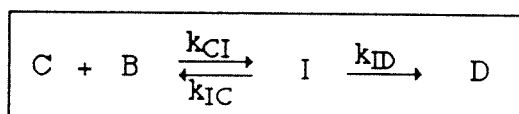
Segundo Wallick e Sarkanen [3], a vanilina pode ser oxidada por dois mecanismos distintos: bimolecular iónico e com formação de radical livre. O primeiro mecanismo é predominante em meio altamente alcalino, enquanto que o segundo mecanismo ocorre em pH próximo do neutro. Esses dois mecanismos apresentam um intermediário em comum, denominado anião hidroperóxido (I).

A Figura 3.12 mostra a formação do anião hidroperóxido e seus produtos, para a sua forma protonada ou não. O vanilato (1) reage com o oxigénio molecular formando o anião hidroperóxido (2). Este intermediário pode ser protonado ou não. Na forma iónica, forma um outro intermediário (3) que rapidamente se rearranja a dioxetano (5) e uma série de produtos podem ser formados. Além do anião *p*-hidroperóxido, duas formas *o* (orto) podem ser formadas, as quais podem produzir dois tipos diferentes de dioxetanos. Este facto ajuda a explicar a complexidade de produtos observados na oxidação alcalina de fenóis. A etapa de formação do anião hidroperóxido é a etapa limitante da velocidade de reacção [3].

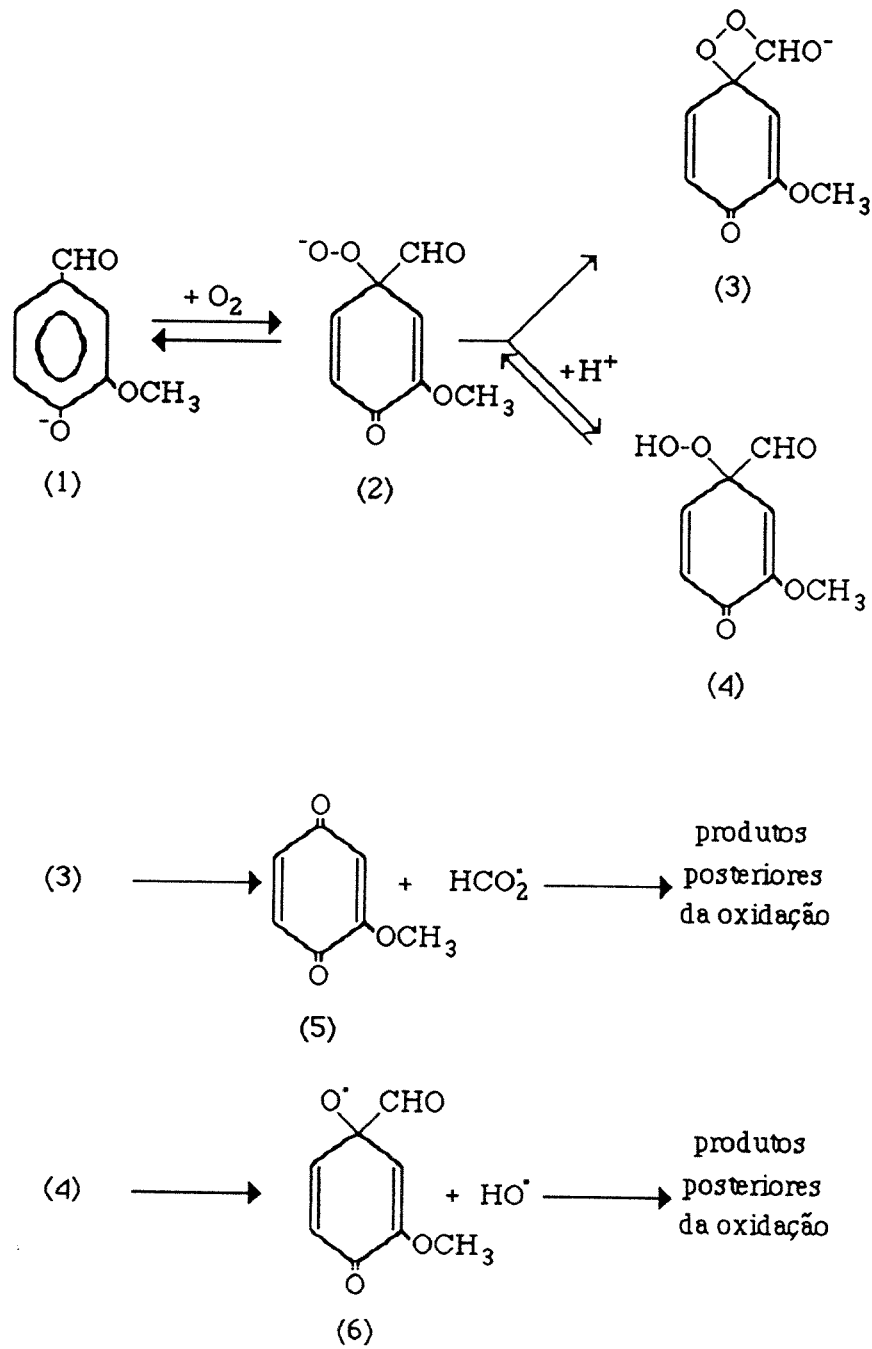
As reacções 3.8r e 3.9r descrevem a degradação da vanilina em meio alcalino considerando esse mecanismo de reacção. Para facilitar a escrita, são usadas letras para representar os compostos (B = oxigénio dissolvido na fase líquida, C = vanilina, I = anião hidroperóxido, D = dioxetano).



ou



e consequentemente:



**Figura 3.12.** Mecanismo de oxidação da vanilina proposto por Wallick e Sarkanen [3]. O anião vanilato (1) reage com oxigénio molecular formando o anião hidropéroxido (2). Este intermediário, se não for protonado, forma outro intermediário (3) que rapidamente se rearranja a dioxetano (5), o qual posteriormente pode originar outros produtos. Caso seja protonado (4), o anião hidropéroxido decompõe-se em dois radicais (6 e  $OH^\bullet$ ) que dão início a uma reacção em cadeia via radicais livres.

$$r_{CI} = k_{CI} \cdot B \cdot C \quad (3.15e)$$

$$r_{IC} = k_{IC} \cdot I \quad (3.16e)$$

$$r_{ID} = k_{ID} \cdot I \quad (3.17e)$$

A relação estequiométrica considerada para todos os componentes é 1. A velocidade de degradação da vanilina, do intermediário I e de seu produto de oxidação D podem ser apresentadas como:

$$r_C = -r_{CI} + r_{IC} \quad (3.18e)$$

$$r_I = +r_{CI} - r_{IC} - r_{ID} \quad (3.19e)$$

$$r_D = +r_{ID} \quad (3.20e)$$

As equações correspondentes a vanilina (C) e ao intermediário (I) serão utilizadas para fazer uma análise das constantes a serem estudadas.

$$r_C = -k_{CI} \cdot B \cdot C + k_{IC} \cdot I \quad (3.21e)$$

$$r_I = +k_{CI} \cdot B \cdot C - k_{IC} \cdot I - k_{ID} \cdot I \quad (3.22e)$$

Consideraremos que  $r_I$  seja praticamente nulo (estado pseudo-estacionário), ou seja,

$$r_I = +k_{CI} \cdot B \cdot C - k_{IC} \cdot I - k_{ID} \cdot I \approx 0$$

portanto,

$$\boxed{I = \frac{k_{CI} \cdot B \cdot C}{k_{IC} + k_{ID}}} \quad (3.23e)$$

Substituindo este valor na equação da vanilina (C) temos:

$$r_C = -k_{CI} \cdot B \cdot C + k_{IC} \cdot \left( \frac{k_{CI} \cdot B \cdot C}{k_{IC} + k_{ID}} \right)$$

ou ainda,

$$\boxed{(-r_C) = k_{CI} \cdot B \cdot C \cdot \left[ \frac{1}{1 + k_{IC}/k_{ID}} \right]} \quad (3.24e)$$

Deste modo, pode ser escrito:

$$\boxed{(-r_C) = k'_{CD} \cdot B \cdot C} \quad (3.25e)$$

onde,

$$\boxed{k'_{CD} = \frac{k_{CI}}{1 + k_{IC}/k_{ID}}} \quad (3.26e)$$

Sendo um reactor "batch" tem-se:

$$-\left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} = k'_{CD} \cdot B \cdot C$$

ou seja, os membros desta equação são o declive inicial encontrado na Figura 3.13. Considerando que a pressão parcial de oxigénio (3,924 bar) e a temperatura (122 °C) são constantes durante a reacção e a concentração inicial de hidróxido de sódio (2,0 M) temos uma concentração de oxigénio dissolvido de 1,84 mmol.l<sup>-1</sup>. Deste modo, para uma concentração inicial de vanilina de 16,43 mmol.l<sup>-1</sup> chega-se a:

$$k'_{CD} = \frac{k_{CI}}{1 + k_{IC}/k_{ID}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

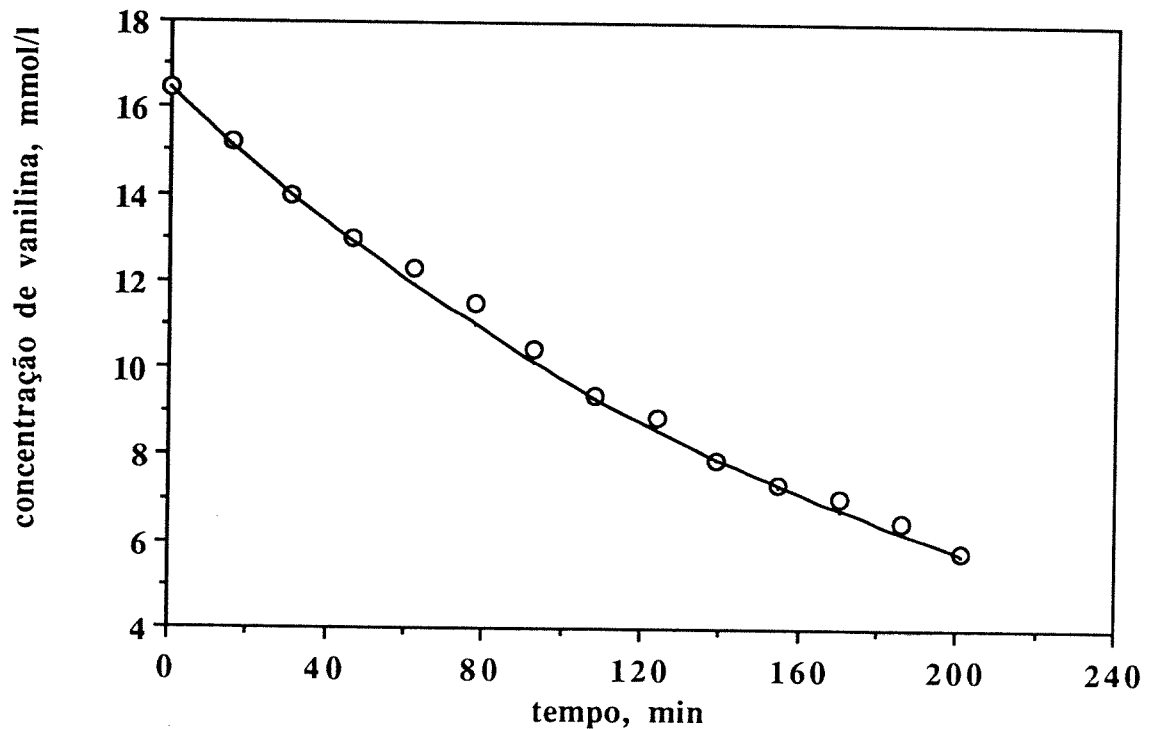
**b. Meio menos alcalino.**

Em pHs inferiores, o mecanismo via radical livre passa a ser importante. Neste caso (ver Figura 3.12), o anião hidroperóxido (2) pode ser protonado (H<sup>+</sup>) formando o hidroperóxido (4). Este decompõe-se em dois radicais (6 e HO°), que dão início a uma reacção em cadeia, via radicais livres. As reacções 3.10r e 3.11r descrevem esses fenómenos.



e portanto:

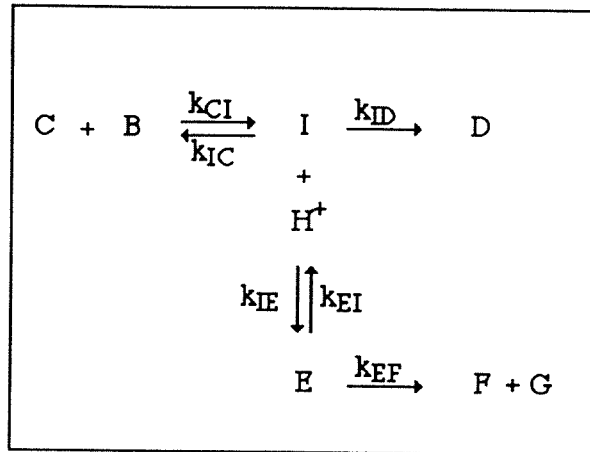




**Figura 3.13.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de de vanilina em meio alcalino. Os pontos experimentais e a linha obtida com o modelo que considera apenas uma constante de velocidade ( $k'_{CD}$ , modelo simples) são mostrados.

Condições:  $2,5 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  ( $16,43 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$ ) de vanilina e  $80 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de NaOH foram solubilizados em  $500 \text{ mL}$  de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação ( $1100 \text{ rpm}$ ), a  $122^\circ\text{C}$  (ex38). O azoto foi adicionado até uma pressão de  $5,2 \text{ bar}$ . O oxigénio foi adicionado até a pressão de  $9,3 \text{ bar}$ . A cada 15 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

ou numa visão global:



Neste caso, também com estequiometria 1 para os componentes, as concentrações do intermediário I e dos produtos de degradação por mecanismo via radical livres (F e G), comum aos mecanismos, serão expressas por:

$$r_I = +r_{CI} - r_{IC} - r_{ID} - r_{IE} + r_{EI} \tag{3.30e}$$

$$r_E = r_{IE} - r_{EI} - r_{EF} \tag{3.31e}$$

$$r_F = r_{EF} \tag{3.32e}$$

$$r_G = k_{EF} \tag{3.33e}$$

Considerando as leis de velocidades da vanilina (C), do intermediário I e do intermediário E podemos fazer o mesmo tipo de análise para as constantes cinética. Considerando estado pseudo-estacionário para I e E.

$$r_C = -k_{CI} \cdot B \cdot C + k_{IC} \cdot I \tag{3.34e}$$

$$r_I = +k_{CI} \cdot B \cdot C - k_{IC} \cdot I - k_{ID} \cdot I - k_{IE} \cdot I \cdot H + k_{EI} \cdot E \approx 0 \tag{3.35e}$$

$$r_E = -k_{IE} \cdot I \cdot H + k_{EI} \cdot E \approx 0 \tag{3.36e}$$

portanto,

$$\boxed{E = \frac{k_{IE} \cdot I \cdot H}{k_{EI} + k_{EF}}} \tag{3.37e}$$

que substituída em

$$I = \frac{k_{CI} \cdot C \cdot B}{k_{IC} + k_{ID} + k_{IE} \cdot H - k_{EI} \cdot E}$$

pode chegar a:

$$I = \frac{k_{CI} \cdot C \cdot B}{k_{IC} + k_{ID} + k_{IE} \cdot H \cdot \frac{1}{(1 + k_{EI}/k_{EF})}} \quad (3.38e)$$

A velocidade de degradação da vanilina será:

$$(-r_C) = k'_{CD} \cdot C \cdot B \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} = k'_{CD} \cdot f(H) \cdot C \cdot B \quad (3.39e)$$

onde:

$$a = 1 + \frac{k_{IC}}{k_{ID}} \quad (3.40e)$$

$$k'_{CD} = \frac{k_{CI}}{a} \quad (3.41e)$$

$$b = \frac{k_{IE}/k_{ID}}{1 + k_{EI}/k_{EF}} \quad (3.42e)$$

Num caso limite, se  $H \cdot b$  for muito pequeno, devido a pH extremamente alcalino,  $k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a}$  tende para  $k'_{CD}$ . Para pH que tornem o produto  $H \cdot b$  maior, ter-se-á um aumento do valor de  $k'_{CD} \cdot f(H)$  cujo limite será  $K_{CI}$ .

Seria possível realizando experiências a pHs mais baixos de oxidação de vanilina obter os parâmetros  $a$  e  $b$ . No entanto, o valor para a constante de velocidade que engloba  $k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a}$  foi determinada durante as experiências de oxidação da lenhina, como será visto adiante. A oxidação da vanilina para pH com valores menores é fortemente influenciada pelos contaminantes dos sais que seriam necessário para tamponar o meio de reacção. Deste modo, optou-se por uma metodologia alternativa. A mudança de comportamento na evolução da concentração de vanilina durante a oxidação da lenhina com pH menos alcalino foi atribuída à mudança de degradação da vanilina apenas.

### c. **Optimização para obter a constante de velocidade para decomposição de vanilina em meio fortemente alcalino.**

O valor dessa constante também foi determinada por meio de método computacional usando a subrotina ROCK (minimiza a soma dos quadrados de  $m$  funções em  $n$  variáveis usando o método de Rosenbrock) e um programa de integração das equações diferenciais ordinárias pelo método Runge Kutta de oitava ordem. A função objectivo utilizada foi:

$$f(i) = \sum ( 1 - \frac{[V(i)]_{\text{calc}}}{[V(i)]_{\text{exp}}} )^2 \quad (3.43e)$$

onde:

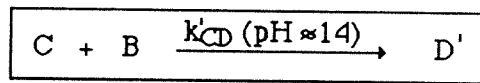
$\sum$  = somatório dos pontos testados (de 1 a i)

$[V(i)]$  = concentração de vanilina no tempo i;

calc = calculado; e

exp = experimental (ex38).

O esquema da reacção de oxidação da vanilina em meio fortemente alcalino é:



consequentemente:

$$\frac{dC}{dt} = - k'_{CD} \cdot B \cdot C \quad (3.44e)$$

integrada a cada intervalo de amostragem (o volume é constante nesse intervalo).

**condições iniciais:**

$$C_0 = 16,43 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1};$$

$$[\text{NaOH}]_0 = 2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}; \text{ e}$$

$$B = f(T,P,[\text{NaOH}]_0) - \text{oxigénio dissolvido calculado através do modger} = 1,83 \text{ mmol} \cdot \ell^{-1}$$

**estimativa inicial:**

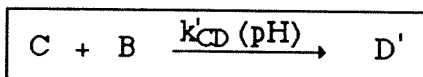
$$k'_{CD} = 2,4 \cdot 10^{-3} \ell \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

**resultado final da optimização:**

$$k'_{CD} = 2,83 \cdot 10^{-3} \ell \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

#### d. Optimização para obter a constante de velocidade para decomposição de vanilina em meio menos alcalino.

O estudo da oxidação da vanilina é muito delicado. Essa reacção é catalisada por metais frequentemente encontrados em reagentes com grau analítico e é impossível dissociar essa interferência de uma reacção não catalisada [3]. Por outro lado, a constante  $k'_{CD}$  é influenciada pelo pH e necessitávamos estudá-la. Deste modo, para obter uma função que descrevesse essa influência foi optado estudá-la nas experiências de oxidação de lenhina.



### 3.3.4. Oxidação da lenhina de *Pinus spp.* a vanilina.

Algumas considerações são feitas para aplicação do modelo que segue e podem ser sumarizadas como:

- a) todo o estudo cinético foi baseado na concentração da vanilina, pois a concentração da lenhina e dos produtos de oxidação não puderam ser determinadas,
- b) a concentração do oxigénio dissolvido na solução alcalina não pode ser determinada experimentalmente, mas foi estimada pelo modger (ver no capítulo 2),
- c) a lenhina é composta por precursores que podem formar apenas vanilina,
- d) a conversão da lenhina em vanilina não é reversível,
- e) a conversão máxima de lenhina a vanilina (52,58 mmoles de unidade precursora em 60 g de lenhina de *Pinus spp.*, ver detalhes no final do capítulo) é igual ao rendimento máximo de vanilina obtido pela oxidação da lenhina com nitrobenzeno em meio alcalino,
- f) velocidade de formação de vanilina é a mesma para os diferentes fragmentos de lenhina,
- g) a reacção ocorre na fase líquida,
- h) o reactor é perfeitamente agitado (consequentemente, a concentração dos reagentes e dos produtos, a temperatura e a velocidade de reacção são constantes nos diversos pontos do meio de reacção),
- i) não há restrição de transferência de massa da fase gasosa para a líquida e vice-versa, e
- j) as constantes de velocidade das reacções são influenciadas somente pela temperatura, excepto para a  $k'_{CD}(\text{pH})$  que também é influenciada pelo pH.

De agora em diante, A representará um fragmento (precursor) de lenhina que pode formar vanilina. A Figura 3.14 mostra um dos possíveis fragmentos que forma a vanilina. O precursor origina dois aldeídos, o vanilato e um outro aldeído.

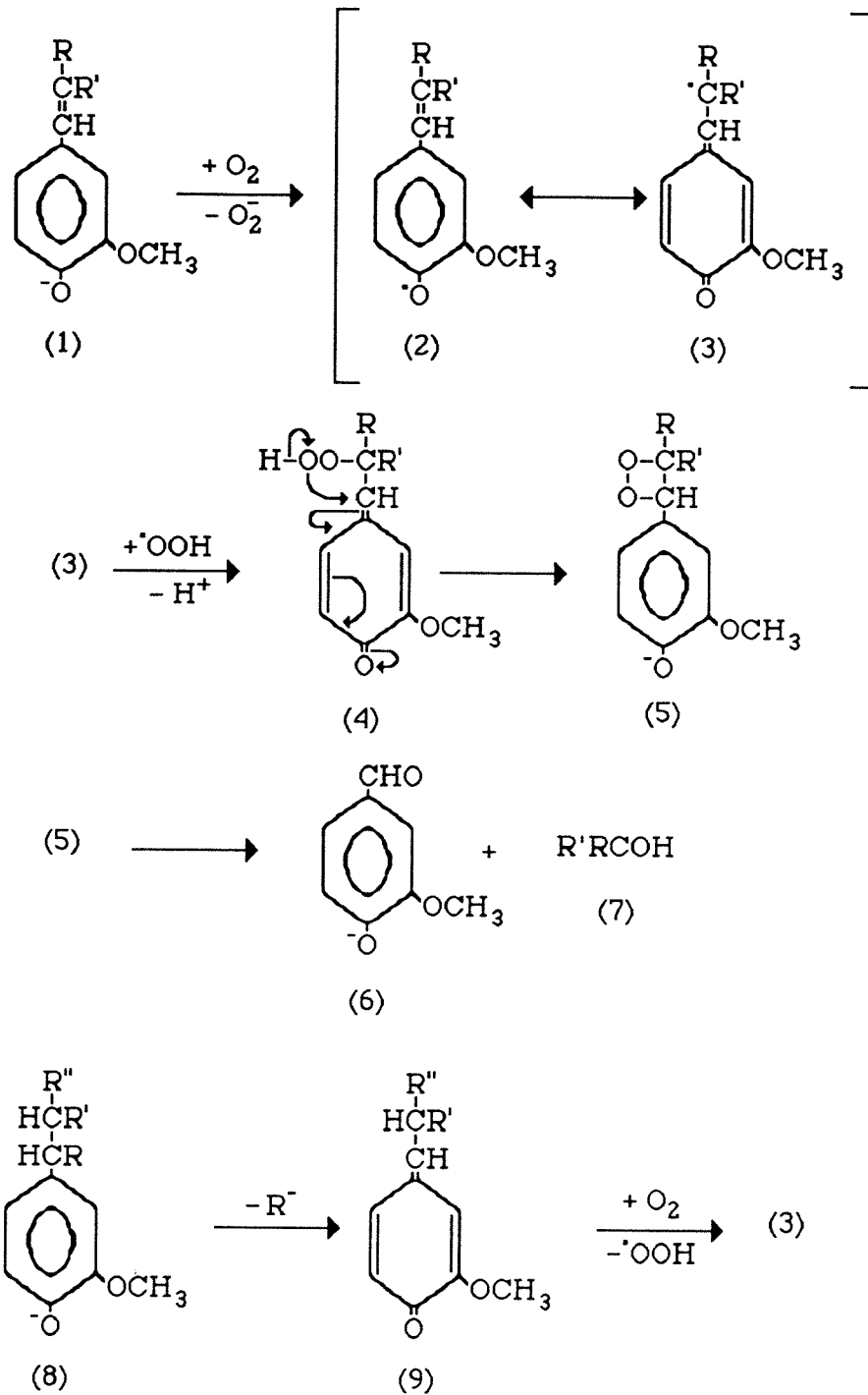
#### a. Reações químicas consideradas para a lei cinética.

##### a.1. Modelo simples (modsim).

As reacções de formação e de degradação da vanilina (C), respectivamente, serão representadas inicialmente, para facilitar a grafia no texto computacional, como:



e



**Figura 3.14.** Formação da vanilina através de dois precursores distintos (1 e 8). Um fragmento de lenhina (1), na forma de fenato, reage com oxigénio formando um radical fenóxi. Este radical apresenta diversas formas mesoméricas, entre elas a forma (3). Este intermediário reage com o radical  $\text{HOO}^{\bullet}$  e forma o intermediário (5), que se decompõe em vanilato (6) e outro aldeído (7). O outro fragmento de lenhina (8) necessita de uma etapa adicional, a perda de um grupo ligado no carbono  $\alpha$  (alfa) na forma de um anião. Os radicais R, R' e R'' são grupos H, arilo, O-arilo, O-alquilo.



onde:

**a** = coeficiente estequiométrico da lenhina (A),

**b<sub>1</sub>** e **b<sub>2</sub>** = coeficiente estequiométrico do oxigénio (B) na etapa de formação da vanilina (oxidação da lenhina) e de consumo da vanilina, respectivamente,

**c<sub>1</sub>** e **c<sub>2</sub>** = coeficiente estequiométrico da vanilina (C) na etapa de sua formação e de sua degradação, respectivamente,

**d** = coeficiente estequiométrico do produto da degradação da vanilina (oxidação da vanilina); e

**k<sub>AC</sub>** e **k'<sub>CD</sub>** = constante de velocidade para a formação e a degradação da vanilina, respectivamente.

As reacções e equações a seguir foram utilizadas para prever a evolução da vanilina ao longo do tempo de reacção. Foram utilizadas letras para representar os compostos envolvidos no mecanismo, deste modo, tem-se: fragmento da lenhina que pode formar a vanilina (A), oxigénio (B), vanilina (C), produto de degradação da vanilina (D).

O valor da constante **k<sub>AC</sub>** também foi determinada por meio de método computacional usando a subrotina ROCK (minimiza a soma dos quadrados de m funções em n variáveis usando o método de Rosenbrock) e um programa de integração das equações diferenciais ordinárias pelo método Runge Kutta de oitava ordem. A função objectivo utilizada foi:

$$f(i) = \sum ( 1 - \frac{[V(i)]_{calc}}{[V(i)]_{exp}} )^2 \tag{3.45e}$$

onde:

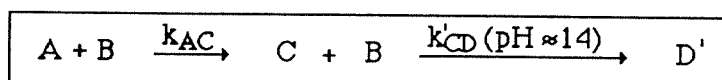
$\sum$  = somatória dos pontos testados (de 1 a i)

[V(i)] = concentração de vanilina no tempo i;

calc = calculado; e

exp = pontos experimentais (ex32) com pH superior a 13.

O esquema da reacção de lenhina e oxidação da vanilina em meio fortemente alcalino é:



consequentemente:

$$\frac{dA}{dt} = -k_{AC} \cdot B \cdot A \tag{3.46e}$$

$$\frac{dC}{dt} = -k'_{CD} \cdot B \cdot C \tag{3.47e}$$

integradas a cada intervalo de amostragem (o volume é constante nesse intervalo).

**condições iniciais:**

$$A_0 = 52,58 \text{ mmol.}\ell^{-1};$$

$$C_0 = \text{concentração de vanilina no tempo zero} = 0, \text{ mmol.}\ell^{-1};$$

$$[\text{NaOH}]_0 = 2 \text{ mol.}\ell^{-1};$$

$$B = f(T,P,[\text{NaOH}]_0) - \text{oxigénio dissolvido calculado através do modger} = 1,38 \text{ mmol.}\ell^{-1}.$$

Trata-se de um modelo com dois parâmetros  $k'_{CD}$  já determinado ( $2,831 \cdot 10^{-3} \ell.\text{mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) e  $k_{AC}$  que se pretende calcular.

**estimativa inicial:**

$$k_{AC} = 8,0 \cdot 10^{-3} \ell.\text{mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

**resultado da optimização:**

$$k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \ell.\text{mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

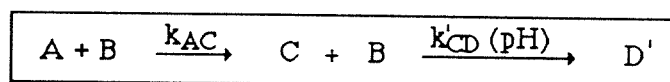
### a.2. Influência do pH sobre a oxidação da vanilina.

A constante da velocidade ( $k_{AC}$ ) foi considerada somente dependente da temperatura e empregada para determinar a influência do pH sobre a constante de oxidação da vanilina. Deste modo, foi criado um programa que calculava o valor da constante  $k'_{CD}$  para um intervalo de amostragem de modo a reproduzir a curva de concentração de vanilina.

O valor dessa constante foi determinada por meio de método computacional usando a subrotina ROCK (minimiza a soma dos quadrados de  $m$  funções em  $n$  variáveis usando o método de Rosenbrock) e um programa de integração das equações diferenciais ordinárias pelo método Runge Kutta de oitava ordem. A função objectivo é a referida atrás onde:

exp = pontos experimentais (ex32) com pH inferior a 12,5.

O esquema da reacção de lenhina e oxidação da vanilina considerado foi:



consequentemente:

$$\frac{dA}{dt} = -k_{AC} \cdot B \cdot A \tag{3.48e}$$

$$\frac{dC}{dt} = -k'_{CD}(\text{pH}) \cdot B \cdot C \quad (3.49e)$$

integradas a cada intervalo de amostragem (o volume é constante nesse intervalo).

**condições iniciais:**

$$A_0 = 52,58 \text{ mmol.}\ell^{-1};$$

$$C_0 = \text{concentração de vanilina no tempo zero} = 0, \text{ mmol.}\ell^{-1};$$

$$[\text{NaOH}]_0 = 2 \text{ mol.}\ell^{-1};$$

$$B = f(T,P,[\text{NaOH}]_0) - \text{oxigénio dissolvido calculado através do modger} = 3,38 \text{ mmol.}\ell^{-1}.$$

Parâmetros do modelo já conhecidos:

$$k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \ell.\text{mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

$$k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \ell.\text{mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

**resultado da optimização:**

Os valores de  $k'_{CD}(\text{pH})$  obtidos foram estão relacionados com o pH médio daquele intervalo de amostragem e são mostrados na Figura 3.15.

O resultado final encontrado foi utilizado para ajustar os parâmetros (a, b) da função:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} = k'_{CD} f(H) \quad (3.50e)$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12},$$

$$b = 1,74 \cdot 10^{11} \ell.\text{mol}^{-1},$$

sendo

$$k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \ell.\text{mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Os pontos experimentais da ex32 são mostrados na Figura 3.16. A curva para os modelo modsim é mostrada. A curva mais aberta do modelo foi determinada no caso de manter o pH extremamente alcalino. Consequentemente, esta curva não leva em conta o mecanismo que forma os radicais livres.

### a.3. Modelo complexo.

O esquema reaccional seguinte é proposto com base nos mecanismo de reacção referidos atrás. Foram utilizadas letras para representar os compostos envolvidos no mecanismo, deste modo, tem-se: fragmento da lenhina que pode formar a vanilina (A), oxigénio (B), vanilina (C), anião hidropéroxido (I), dioxetano (D), hidropéroxido protonado (E) e dois radicais livres (F e G).

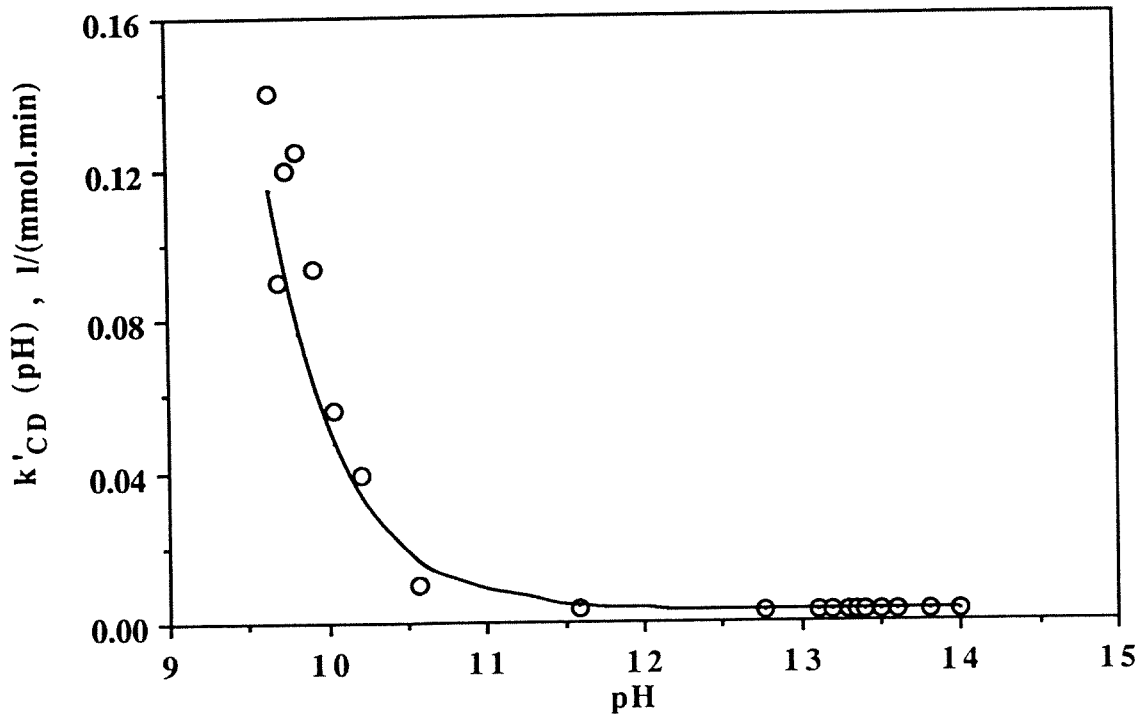


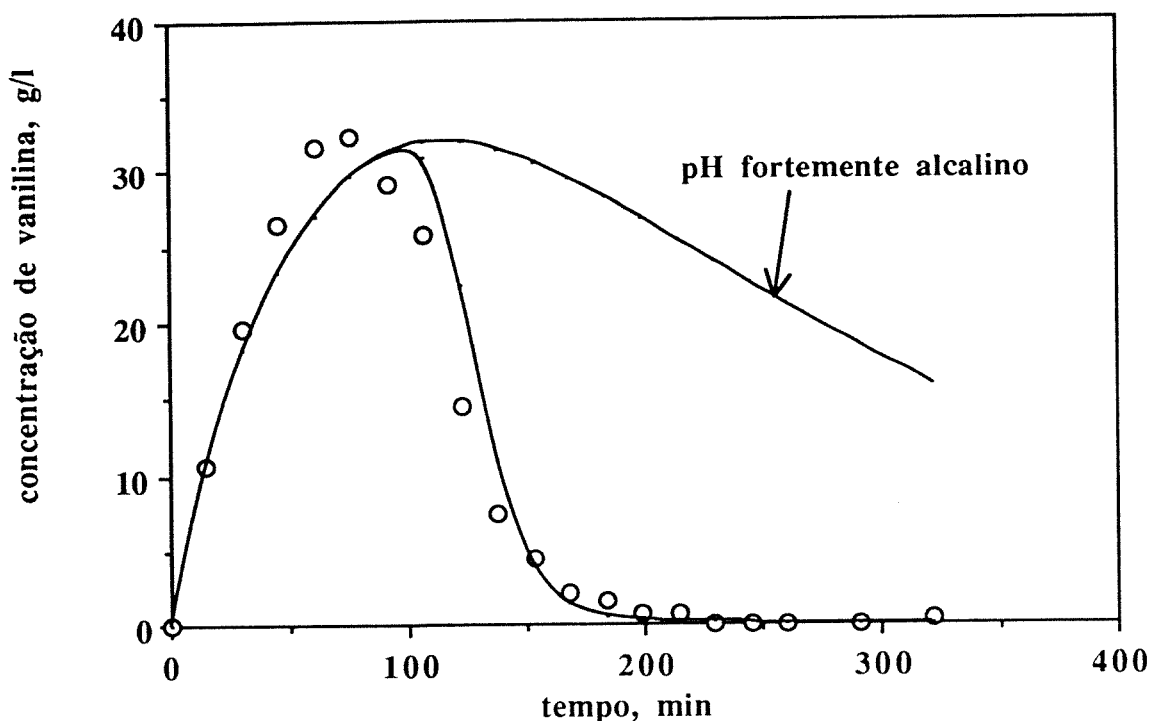
Figura 3.15. Valores de  $k'_{CD}(\text{pH})$  vs pH médio daquele intervalo de amostragem e curva obtida para ajuste dos parâmetros  $a$  e  $b$ .

Observações:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a}$$

sendo:

$$\begin{aligned} a &= 2,41 \cdot 10^{12}, \\ b &= 1,74 \cdot 10^{11} \text{ l.mol}^{-1}, \\ k'_{CD} &= 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ l.mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$



**Figura 3.16.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência ex32 e as linhas obtidas com os parâmetros do modelo são mostrados. A curva mais aberta mostra a evolução da concentração caso o pH do meio se mantivesse fortemente alcalino.

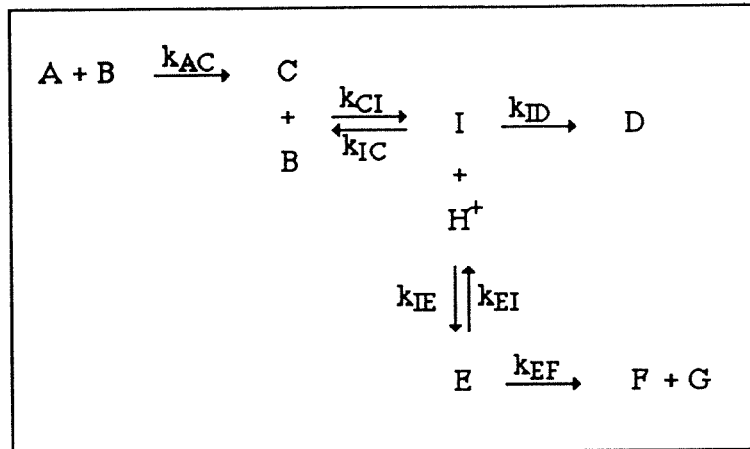
Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C (ex32). O azoto foi adicionado até uma pressão de 6,0 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,7 bar. A cada 15 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

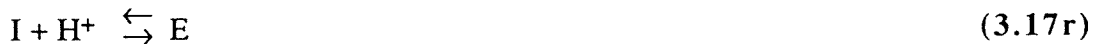
**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \quad \text{sendo:}$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12}, b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$



ou individualmente,



portanto,

$$r_A = -k_{AC}.B.A \tag{3.51e}$$

$$r_B = -k_{AC}.B.A - k_{CI}.B.C + k_{IC}.I \tag{3.52e}$$

$$r_C = +k_{AC}.B.A - k_{CI}.B.C + k_{IC}.I \tag{3.53e}$$

$$r_D = +k_{ID}.I \tag{3.54e}$$

$$r_I = +k_{CI}.B.C - k_{IC}.I - k_{ID}.I - k_{IE}.I.H + k_{EI}.E \tag{3.55e}$$

$$r_E = +k_{IE}.I.H - k_{EI}.E - k_{EF}.E \tag{3.56e}$$

$$r_H = -k_{IE}.I.H + k_{EI}.E \tag{3.57e}$$

$$r_F = k_{EF}.E \tag{3.58e}$$

$$r_G = k_{EF}.E \tag{3.59e}$$

O pH é um factor importante no processo de produção. Várias patentes citam a necessidade de pH superior a 12 [4-8], consequentemente, foi criado um modelo em que o efeito do pH pudesse ser justificado. Segue uma análise do comportamento da vanilina para o modelo. Consideraremos que  $r_I$  seja praticamente nulo (estado pseudo-estacionário), ou seja,

$$r_I = +k_{CI}.B.C - k_{IC}.I - k_{ID}.I - k_{IE}.I.H + k_{EI}.E \approx 0$$

portanto,

$$I = \frac{k_{CI} \cdot C \cdot B}{k_{IC} + k_{ID} + k_{IE} \cdot H \cdot \frac{1}{(1 + k_{EI}/k_{EF})}} \quad (3.60e)$$

Substituindo este valor na equação da vanilina (C) temos:

$$r_C = k_{AC} \cdot B \cdot A - k'_{CD} \cdot C \cdot B \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \quad (3.61e)$$

Deste modo, podemos fazer as seguintes análises. Caso o pH seja alcalino (por exemplo pH = 13, ou seja,  $H = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ ) e  $b$  muito menor que  $a$  a equação fica reduzida:

$$r_C = k_{AC} \cdot B \cdot A - k'_{CD} \cdot C \cdot B \quad (3.62e)$$

Caso o pH seja menor (por exemplo pH = 10, ou seja,  $H = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ ) resulta no limite:

$$r_C = k_{AC} \cdot B \cdot A - k_{CI} \cdot B \cdot C \quad (3.63e)$$

A Figura 3.16 mostra os pontos experimentais e a curva do modelo modsim com variação de pH. Deve-se salvaguardar, que a experiência ex38 (122 °C) foi iniciada a temperatura similar à da ex32, no entanto, ela atingiu no máximo 125 °C, portanto algum erro está embutido. No caso da ex32, a experiência iniciou-se a 120 °C e atingiu 134 °C, sendo que 129 °C, poderia ser tomada como temperatura média. Mesmo assim, por questões de dificuldades de previsão do aumento de temperatura, tivemos que adoptar essas duas experiências.

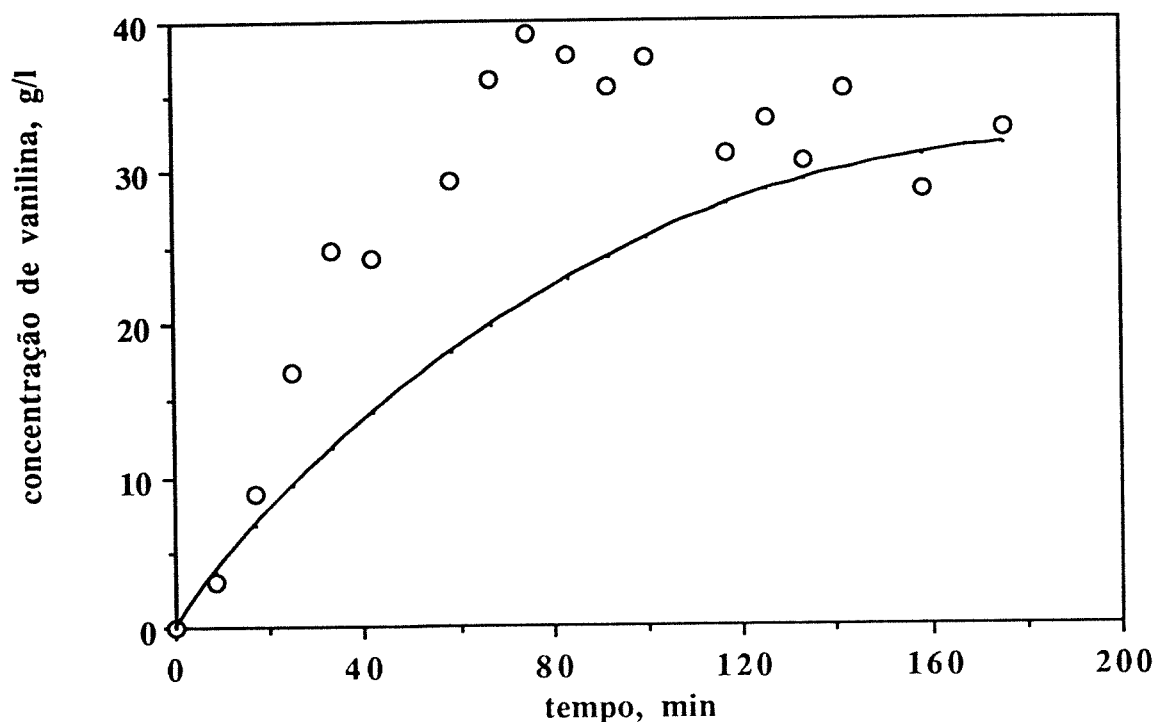
#### b. Comparação do modelo com os pontos experimentais.

O modelo modsim, com esses valores para as constantes de cinética de reacção, foi aplicado em outras experiências conforme será exposto a seguir.

#### Modelo aplicado às experiências com diferentes concentrações de hidróxido de sódio.

O modelo foi aplicado à ex28, experiência em que foi utilizado o dobro (160  $\text{g} \cdot \ell^{-1}$ ) da quantidade usual de álcali e temperatura inicial (120 °C) e máxima (133 °C), com ordem de grandeza próxima à da ex32. A curva obtida, mostrada na Figura 3.17, está afastada dos pontos experimentais de concentração de vanilina. Outro aspecto que pode ser observado é que em meio fortemente alcalino a degradação da vanilina é lenta.

Para a ex27 (Figura 3.18), com metade da concentração de álcali (40  $\text{g} \cdot \ell^{-1}$ ), foi



**Figura 3.17.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência ex28 e a linha obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

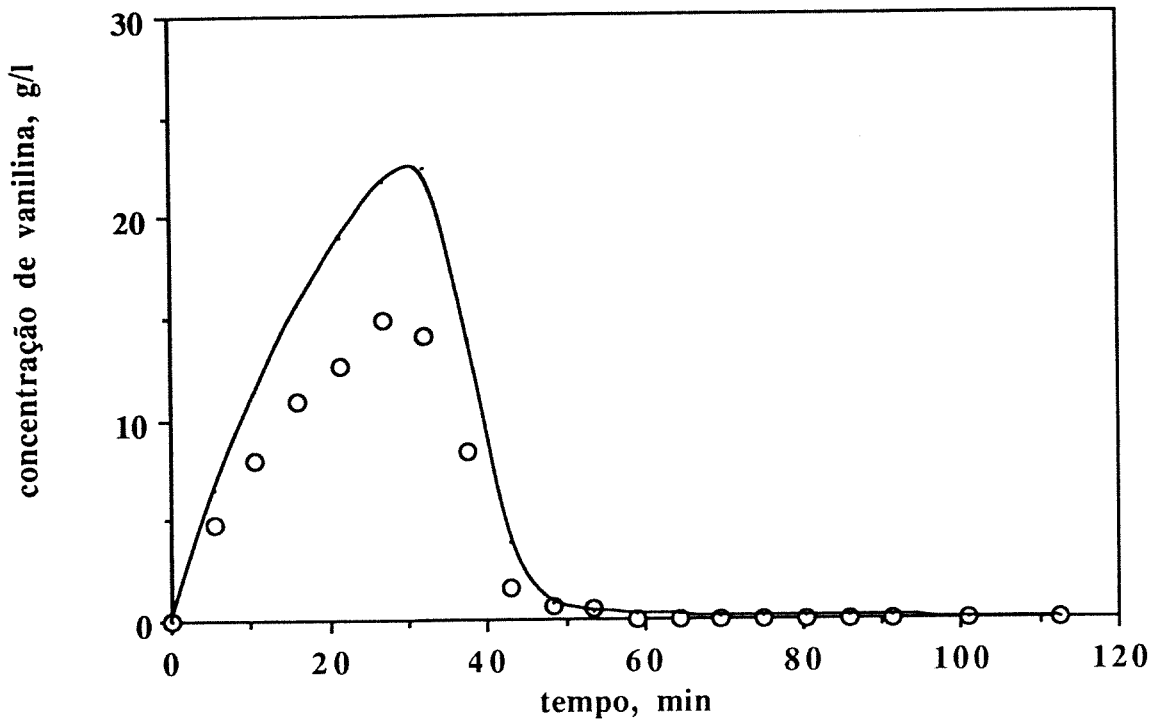
Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 160 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 120°C (ex28). O azoto foi adicionado até uma pressão de 6,1 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,6 bar. A cada 8 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12}, b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$



**Figura 3.18.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência ex27 e a linha obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 40 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 119°C (ex27). O azoto foi adicionado até uma pressão de 4,7 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,8 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$a = 2,41 \cdot 10^{12}$ ,  $b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

observado previsões maiores do que a obtida experimentalmente. Também neste caso as condições de temperatura inicial (119°C) e máxima (134°C) estavam próximos às da **ex32**, sendo que o desvio encontrado não pode ser justificado devido a diferenças na temperatura. Do mesmo modo, a pressão parcial de oxigénio e a pressão total são de mesma grandeza também não sendo motivo para a diferença encontrada.

### **Modelo aplicado às experiências com diferentes concentração de lenhina de *Pinus spp.***

No caso da **ex29** (Figura 3.19), em que temos metade da concentração usual de lenhina, vemos que os pontos experimentais obtidos são levemente maiores que os obtidos pelo modelo. Neste caso, o pH não foi reduzido significativamente, de modo que a degradação da vanilina ficou essencialmente restrita ao mecanismo bimolecular iónico. Nesta experiência, o valor da temperatura máxima (127-128 °C) foi menor do que o encontrado para a **ex32** (experiência base).

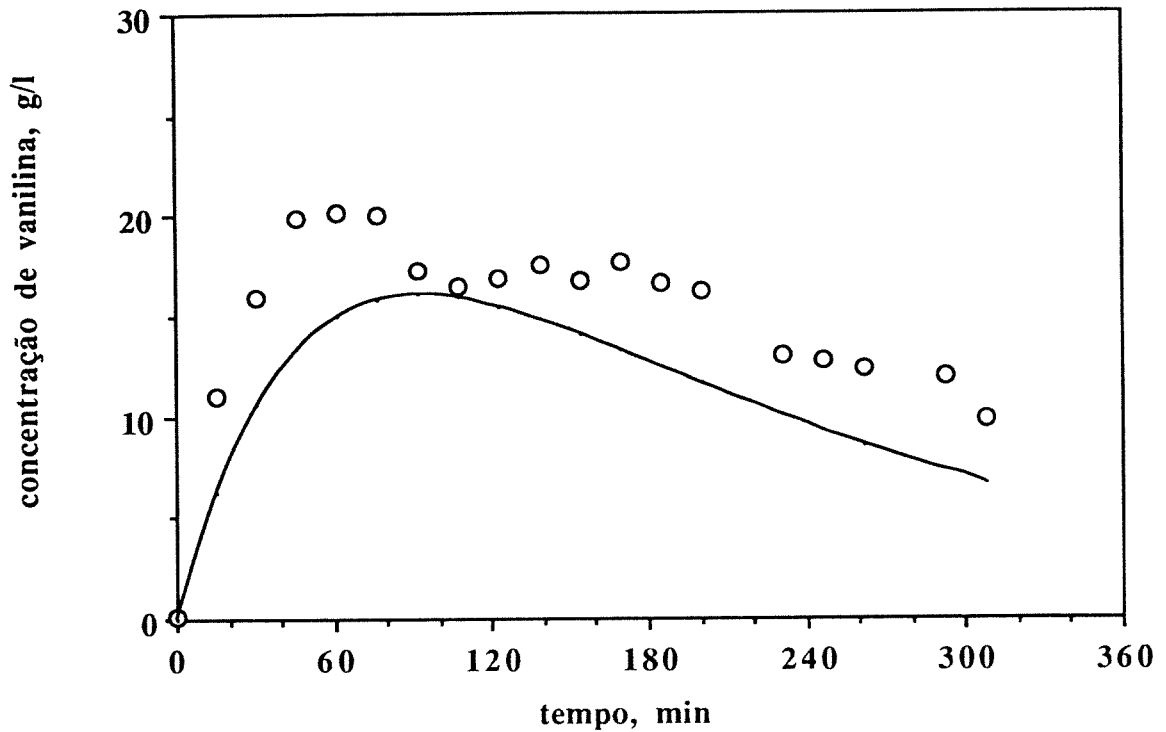
A concentração mais elevada de lenhina (120 g.ℓ<sup>-1</sup>) não aumentou a concentração de vanilina obtida. O pH do meio foi reduzido ao longo do tempo e a temperatura inicial foi elevada até 138-139 °C. Este aumento de temperatura deve estar associado não só com a formação de vanilina, mas também com a fragmentação de lenhina, os quais devem dar origem a produtos que consomem o álcali. A curva do modelo ficou muito distante dos pontos experimentais, ver Figura 3.20 (**ex26**).

Como decorrência destes resultados, podemos concluir que o rendimento de vanilina não é proporcional a concentração de lenhina para toda região. Resultado semelhante foi descrito por Fischer & Marshall [7] que obtiveram melhores rendimentos para baixas concentrações de lenhina sulfito. Aparentemente, os precursores da lenhina podem reagir entre si, inviabilizando a formação de vanilina.

### **Modelo aplicado às experiências com diferentes pressões parciais de oxigénio e pressão total.**

A Figura 3.21 mostra a curva do modelo e os pontos experimentais da **ex11** quase coincidentes. A temperatura inicial (121 °C) e a pressão parcial de oxigénio foram similares às da **ex32**, a temperatura máxima foi superior (140-141 °C) e a mudança de pH foi mais rápida também. Deste modo, uma alteração mais rápida de comportamento de oxidação de vanilina ocorreu.

A temperatura inicial e máxima da **ex12** foram mais próximas do que encontrado no caso da **ex32**. A curva do modelo foi coincidente com os pontos experimentais (Figura 3.22). O pH manteve-se elevado até quase o final da reacção e, conseqüentemente, somente nesse final é que a degradação rápida ocorre.



**Figura 3.19.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência ex29 e a linha obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

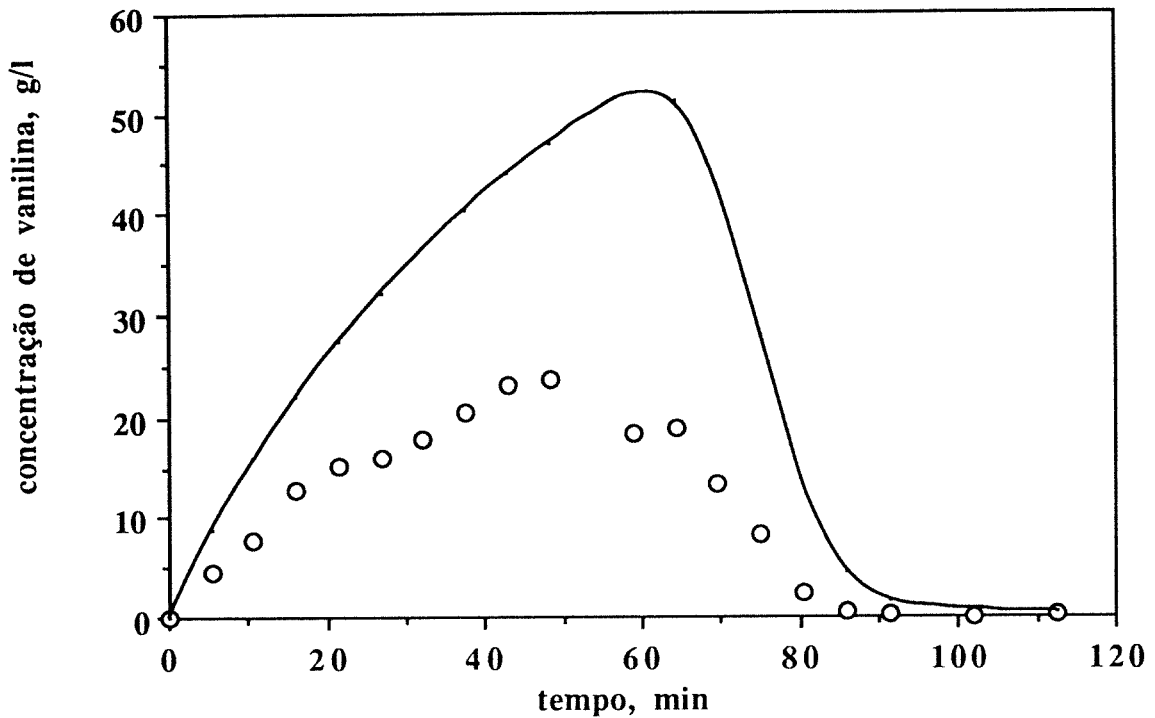
Condições: 30 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 40 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 122°C (ex29). O azoto foi adicionado até uma pressão de 5,5 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,6 bar. A cada 15 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12}, b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$



**Figura 3.20.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência **ex26** e a linha obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

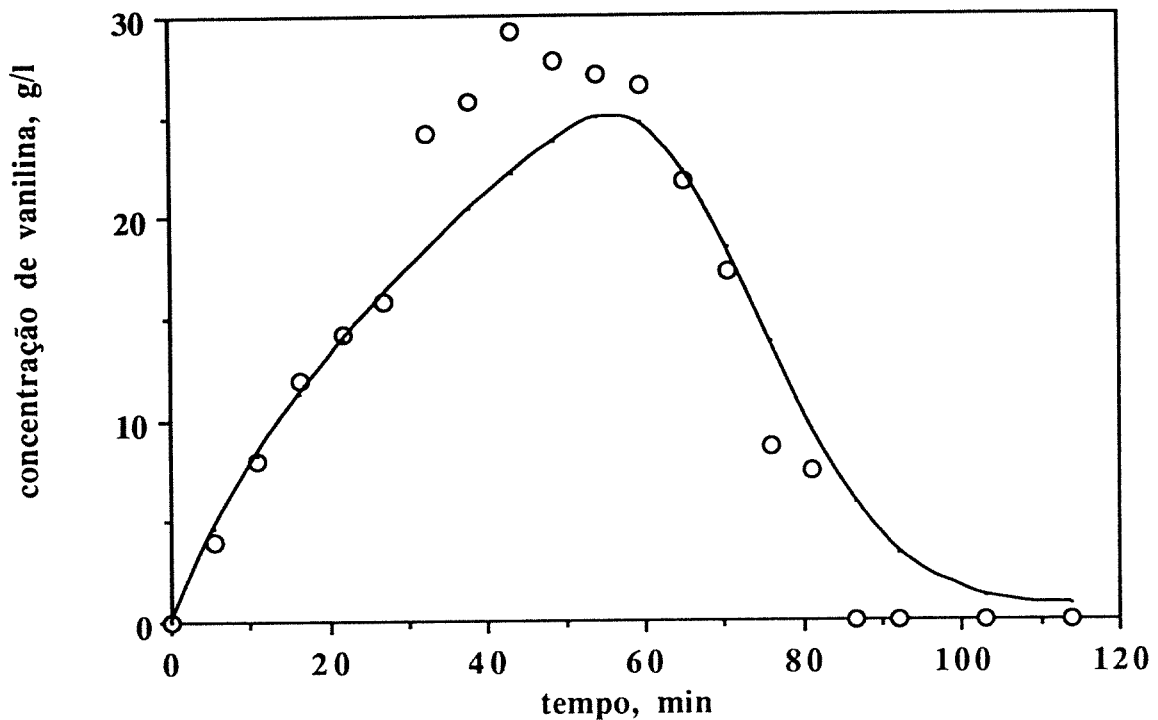
Condições: 120 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 121°C (**ex26**). O azoto foi adicionado até uma pressão de 6,0 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,6 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12}, b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$



**Figura 3.21.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência **ex11** e a linhas obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

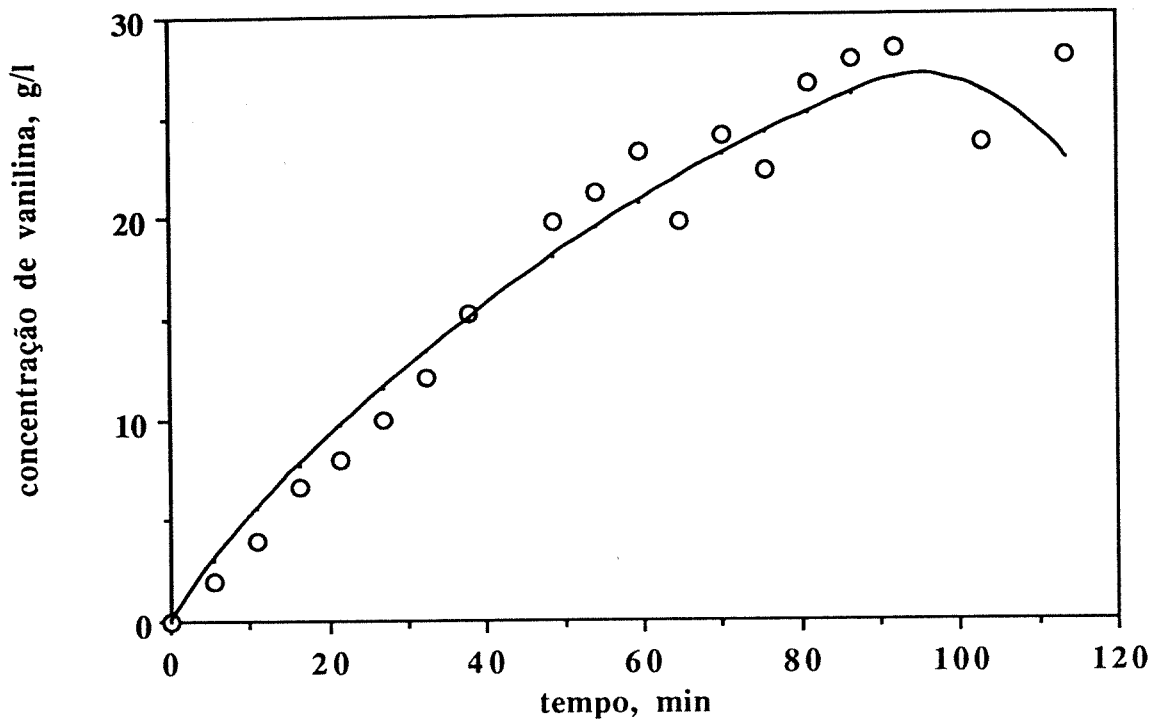
Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 121°C (**ex11**). O azoto foi adicionado até uma pressão de 5,3 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,3 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12}, b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$



**Figura 3.22.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência ex12 e a linha obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

Condições: 60g.ℓ<sup>-1</sup> de vanilina e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 122°C (ex28). O azoto foi adicionado até uma pressão de 7,1 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,2 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$a = 2,41 \cdot 10^{12}$ ,  $b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

A previsão da evolução da vanilina para a **ex13** (Figura 3.23) em que a pressão parcial de oxigénio é muito elevada foi muito má, o que pode sugerir que a correlação para solubilidade deve ser revista.

A influência da pressão total também foi importante. A Figura 3.24 mostra a curva do modelo e os pontos experimentais (**ex14**) quando a pressão total (4,8 bar) é metade da pressão usada na experiência de referência. A curva do modelo não coincide com os últimos pontos experimentais.

### **Modelo aplicado às experiências com diferentes temperaturas iniciais e máximas.**

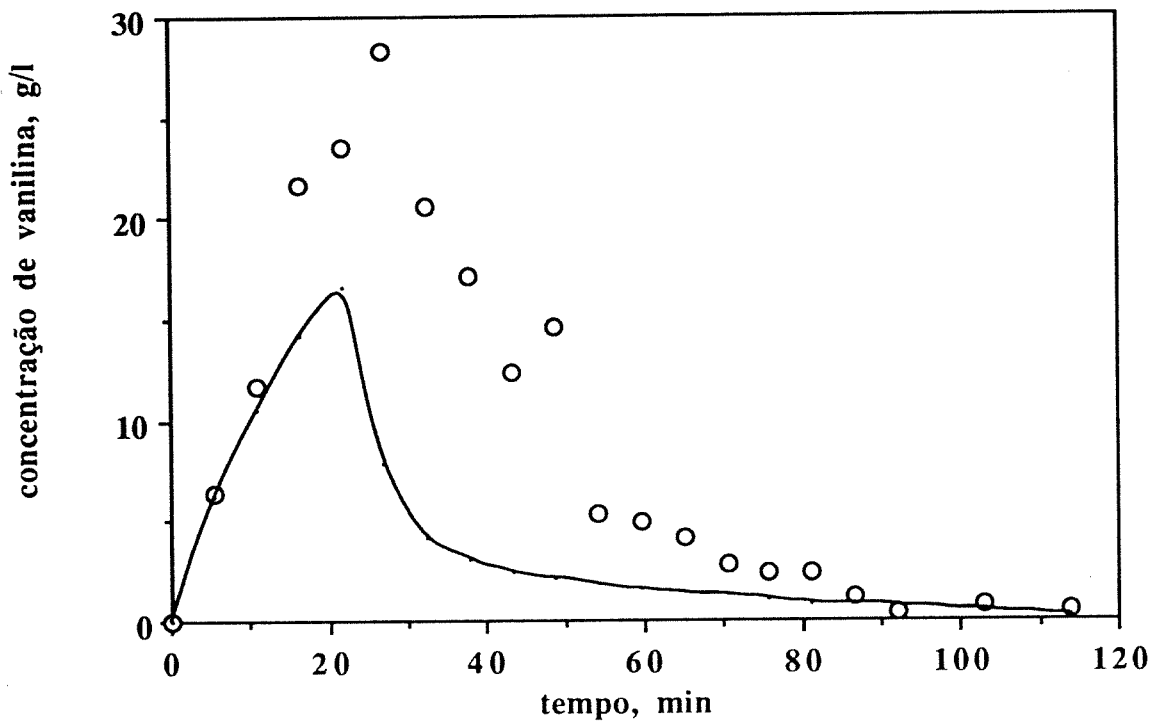
As constantes cinéticas podem depender de outros factores, mas necessariamente dependem da temperatura. Portanto, nos casos seguintes, uma alteração do comportamento já era previsível. A Figura 3.25 mostra os pontos experimentais da **ex24**, a qual tinha uma temperatura inicial de 141 °C e alcançou uma temperatura máxima de 156-157 °C. Os pontos experimentais apresentam um comportamento mais agudo para as etapas de formação e de desaparecimento da vanilina do que a curva do modelo.

A curva da **ex30** (Figura 3.26) e a curva da **ex31** (Figura 3.27) mostram comportamentos muito diferentes dos pontos experimentais. Os pontos experimentais atingem mais lentamente o que seria o pico de concentração de vanilina, no entanto o máximo de concentração apresentou uma gama entre 60-70% do valor máximo predictível. Essa menor concentração máxima talvez devesse ser consequência de reactividades diferentes entre os grupos precursores. Para esta hipótese, cerca de 30% dos precursores não seriam oxidados a baixa temperatura. Para ilustração ver a Figura 3.14, a qual mostra dois tipos de precursores. O segundo precursor apresenta uma etapa difícil de degradação, que é a perda de um anião. Deste modo, se este precursor fosse encontrado em quantidade levemente inferior que o anterior, já seria capaz de justificar os desvios dos pontos experimentais. Outro aspecto peculiar foi obtido para o pH. O declínio acentuado na concentração de vanilina, decorrente do início da degradação com formação de radicais (pH menor que 12,5), não ocorreu. Aparentemente, a decomposição do hidroperóxido em radicais também só ocorre após atingir uma certa temperatura.

## **c. Oxidações especiais da lenhina de *Pinus spp.***

### **c.1. Oxidação da lenhina com nitrobenzeno.**

A lenhina de *Pinus spp.* foi oxidada para obter a concentração máxima de vanilina que poderia ser obtida para esta matéria-prima. Essa técnica foi sugerida por pesquisadores presentes no "Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components" (2-4/09/91, Campinas, Brasil). Neste caso, é admitido que a vanilina não é significativamente oxidada pelo nitrobenzeno, bem como, que esse oxidante é capaz de oxidar todos os precursores existentes que podem formar vanilina através da oxidação com oxigénio. A



**Figura 3.23.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência ex13 e a linha obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

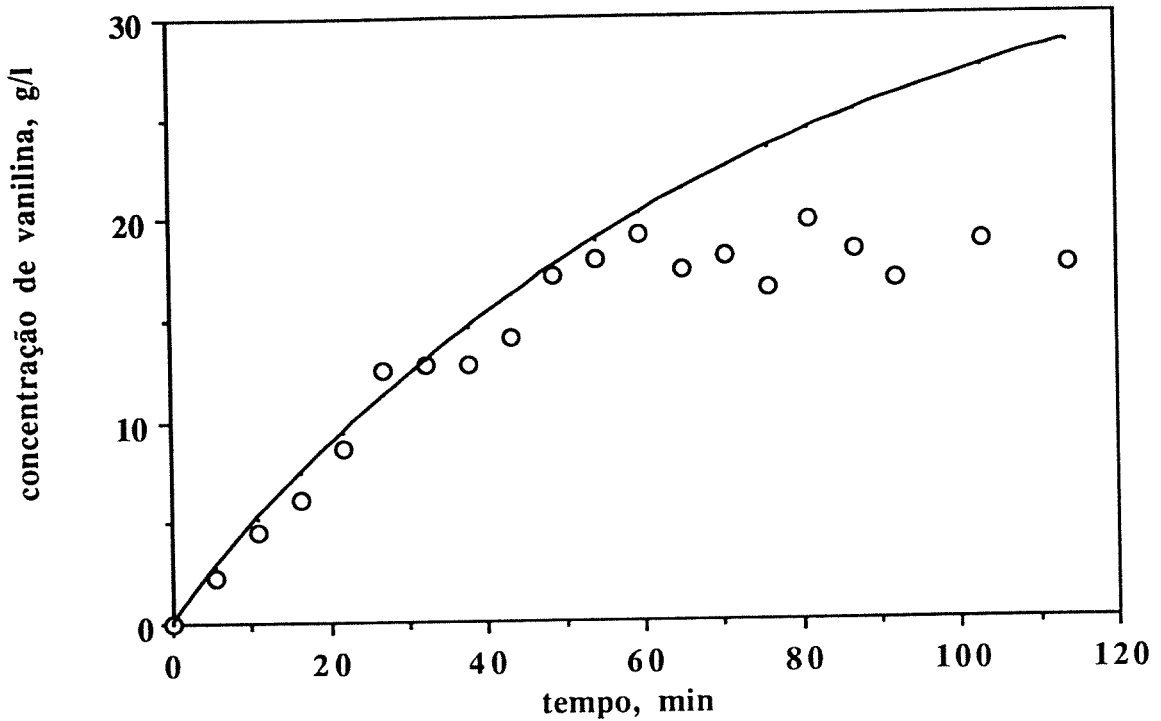
Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 119 °C (ex13). O azoto foi adicionado até uma pressão de 2,8 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,5 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12}, b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$



**Figura 3.24.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência **ex14** e a curva obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

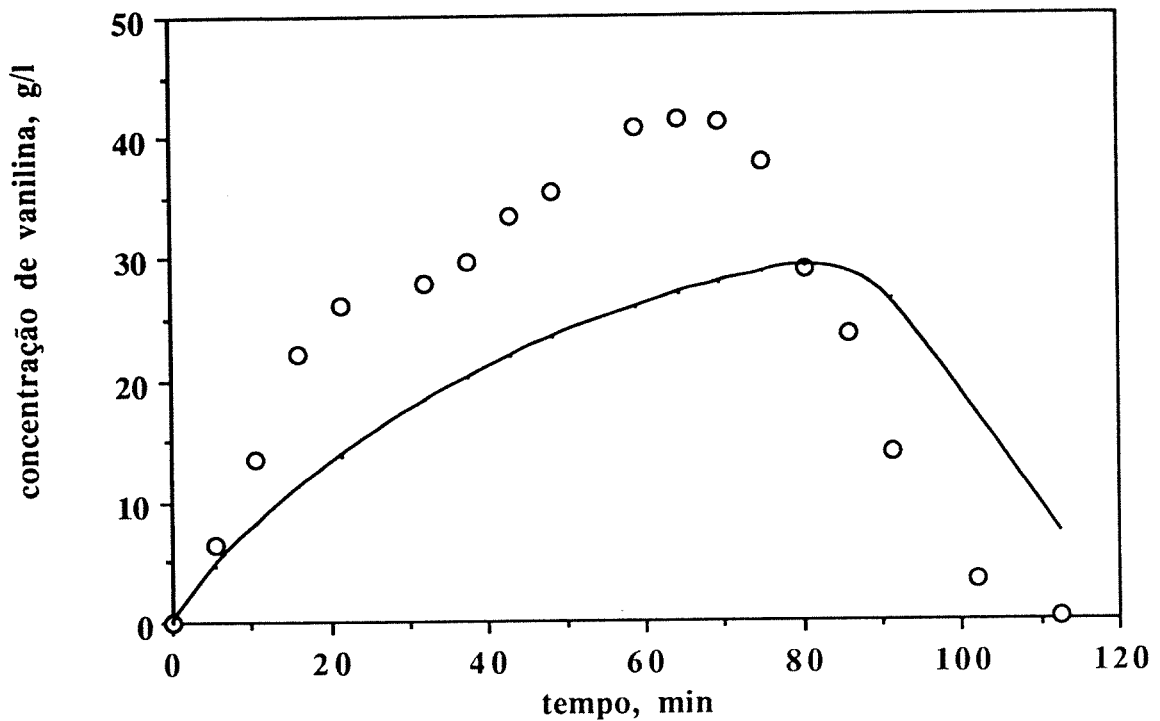
Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 119 °C (**ex14**). O azoto foi adicionado até uma pressão de 3,0 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 4,8 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12}, b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$



**Figura 3.25.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência **ex24** e a linha obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

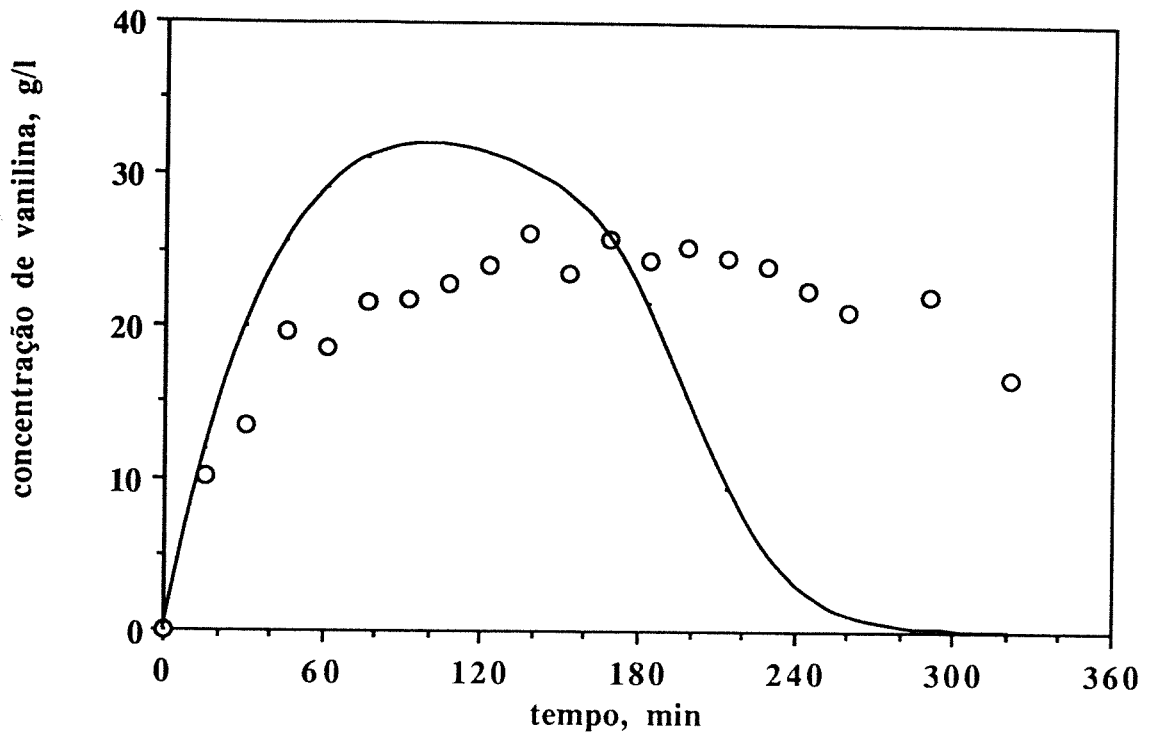
Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 141°C (**ex24**). O azoto foi adicionado até uma pressão de 6,0 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 10,0 bar. A cada 5 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12}, b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$



**Figura 3.26.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência ex30 e a linhas obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 108 °C (ex30). O azoto foi adicionado até uma pressão de 5,6 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,4 bar. A cada 8 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$$a = 2,41 \cdot 10^{12}, b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

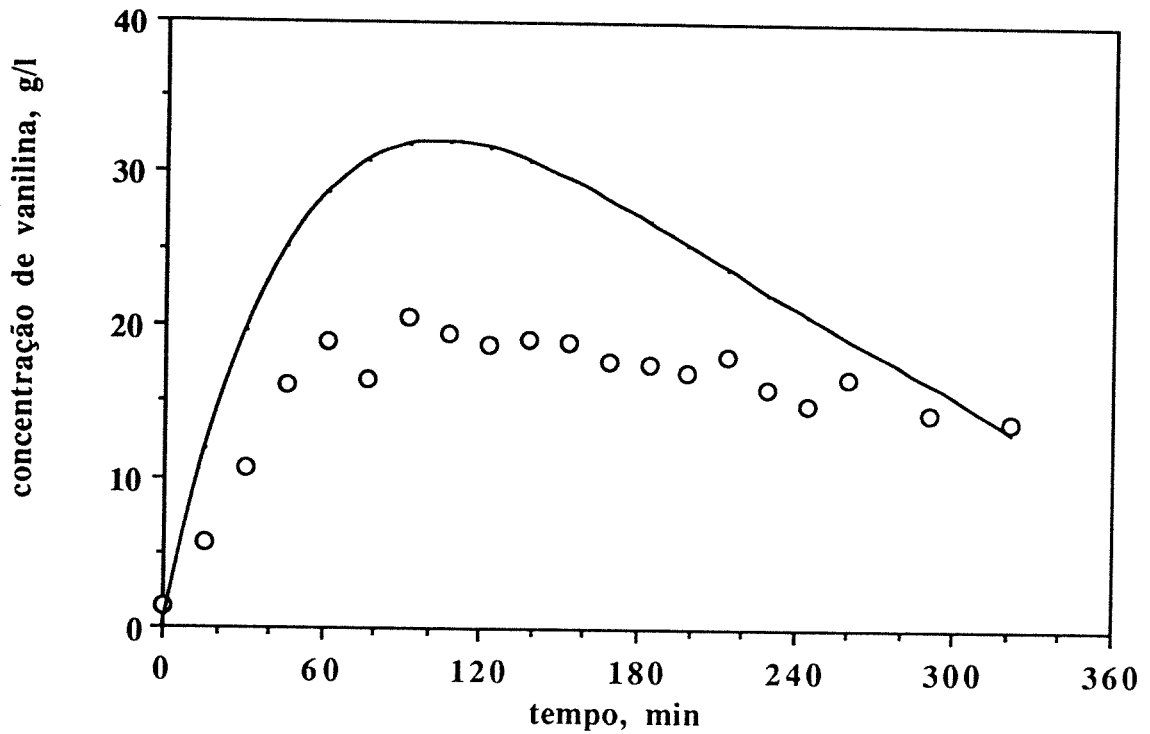


Figura 3.27. Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência ex31 e a linhas obtida com os parâmetros do modelo são mostrados.

Condições: 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 99°C (ex31). O azoto foi adicionado até uma pressão de 5,8 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,5 bar. A cada 15 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

**modsim:**  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$a = 2,41 \cdot 10^{12}$ ,  $b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Figura 3.28 mostra a curva de concentração para a vanilina ao longo da reacção. A concentração máxima de vanilina encontrada foi na ordem de  $8,0 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  (ou  $52,58 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$ ) para  $60 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de lenhina kraft de *Pinus spp.* (Westvaco).

### c.2. Oxidação da lenhina na presença de óxido de cobre II.

O óxido de cobre II é citado na literatura como oxidante capaz de formar a vanilina a partir da lenhina e também como catalisador para oxidação (com o oxigénio) de lenhina sulfito fermentada [4, 5]. Como catalisador, os rendimentos obtidos são até 35,7% superior ao sistema simples [4, 5]. Algumas vezes os rendimentos são muito semelhantes na presença ou não deste sal [4, 5, 9], sendo que é discutível conferir-lhe o atributo de catalisador para a oxidação da lenhina (sulfito fermentada). A presença deste sal para a oxidação (com o oxigénio) de serrim foi prejudicial [10]. O óxido de cobre II é capaz de oxidar as lenhinas na forma de serrim [11-14] ou lenhina solubilizada com solvente neutro (NDF - "neutral detergent fibre") com rendimentos similares aos rendimentos obtidos com nitrobenzeno [15].

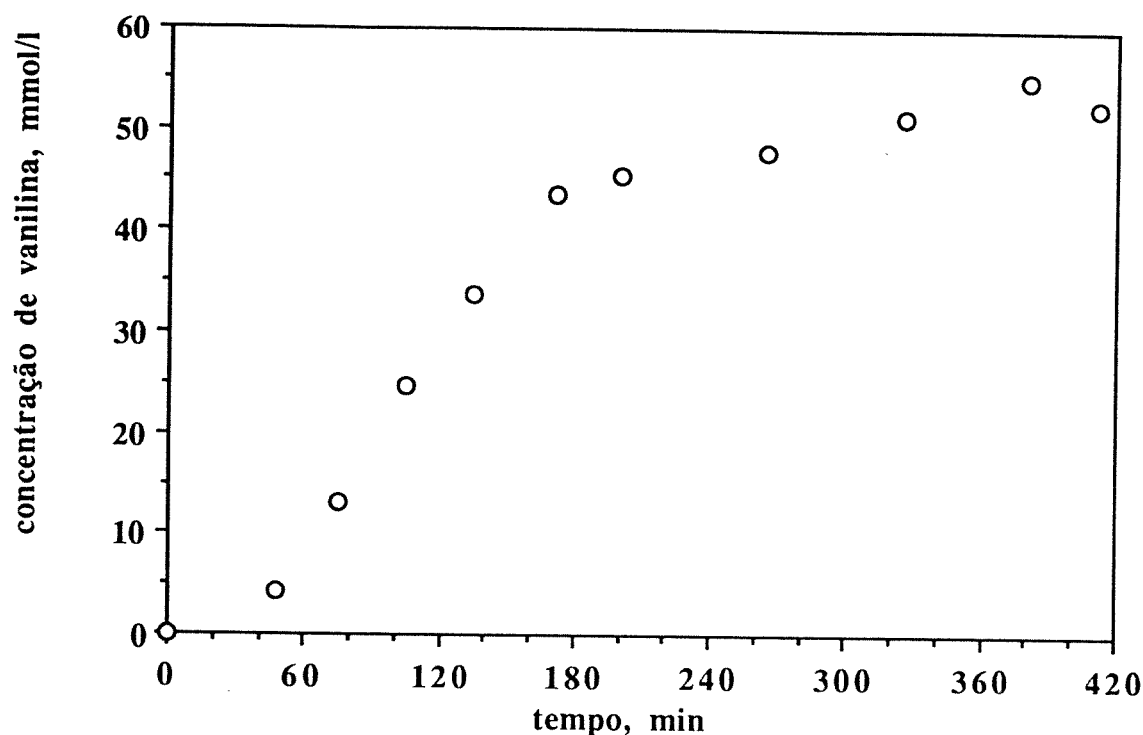
A Figura 3.29 mostra os pontos experimentais obtidos para a oxidação da lenhina com sulfato de cobre II em meio alcalino na presença (ex40) e na ausência de oxigénio (ex39). Na ausência de oxigénio, a produção de vanilina foi praticamente nula, no entanto, uma pequena concentração de vanilina pode ser detectada em todas as amostras. Possivelmente a lenhina kraft não é uma boa fonte de matéria-prima para utilização de sais de cobre (em meio alcalino) como oxidante.

A oxidação com oxigénio na presença de cobre II (ex40) foi similar a ex32 (não catalítica). A concentração máxima de vanilina foi levemente superior para a oxidação catalítica, sendo que a maior diferença encontra-se no declínio da concentração de vanilina. A ex40 apresenta um declínio mais lento, embora o pH seja menor que 12,5 a partir de 77 min. A curva ascendente da concentração de vanilina foi um pouco mais acentuada do que a encontrada para a ex32. Este facto, associado à redução de pH, que também ocorreu em tempos maiores para a ex32, sugere que a presença do sal facilita a oxidação da lenhina como um todo. No entanto, em termos de rendimentos máximos de vanilina não há melhoria significativa. A sobre-exposição não é tão grave quanto para o sistema não catalítico, uma vez que a degradação da vanilina é mais lenta, sendo esta a maior vantagem da presença deste sal.

### d. Oxidação da lenhina de *Pinus pinaster* a vanilina.

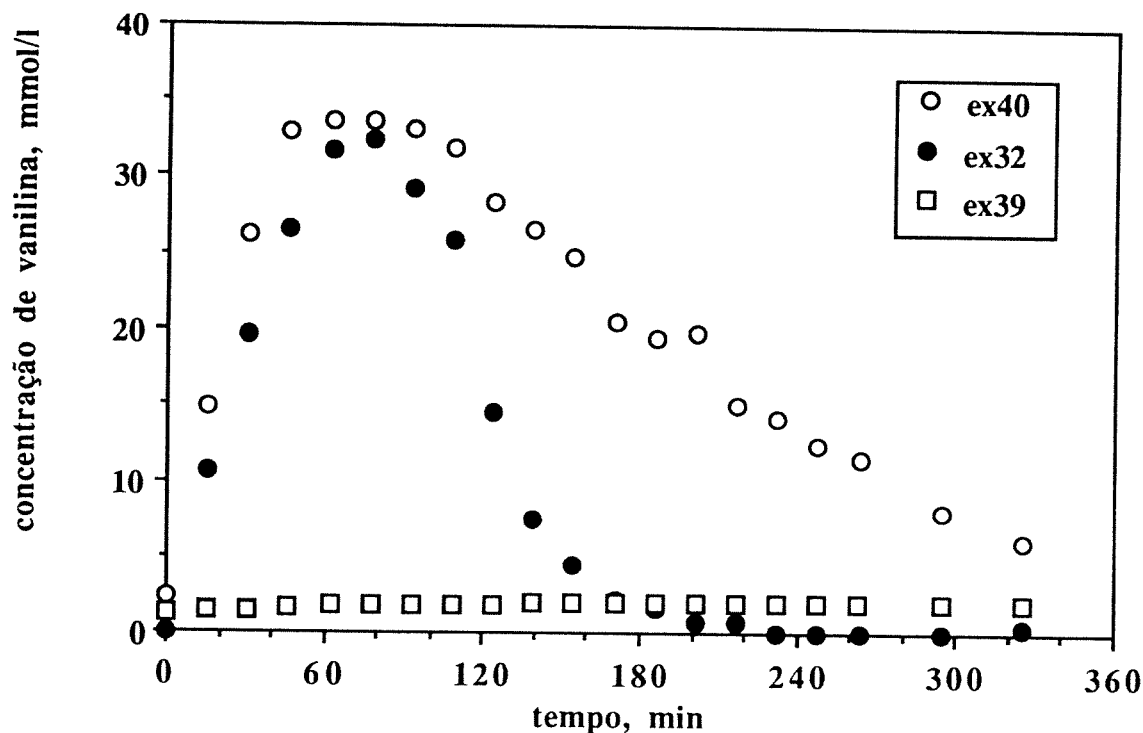
#### d.1. Oxidação da lenhina precipitada.

A Figura 3.30 mostra os pontos experimentais obtidos para a oxidação da lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) utilizando oxigénio como oxidante. A oxidação em condições semelhantes, excepto para a temperatura, formou três curvas (para a concentração de vanilina) típicas. Quanto maior a temperatura inicial, menor foi o tempo para alcançar o máximo, mais



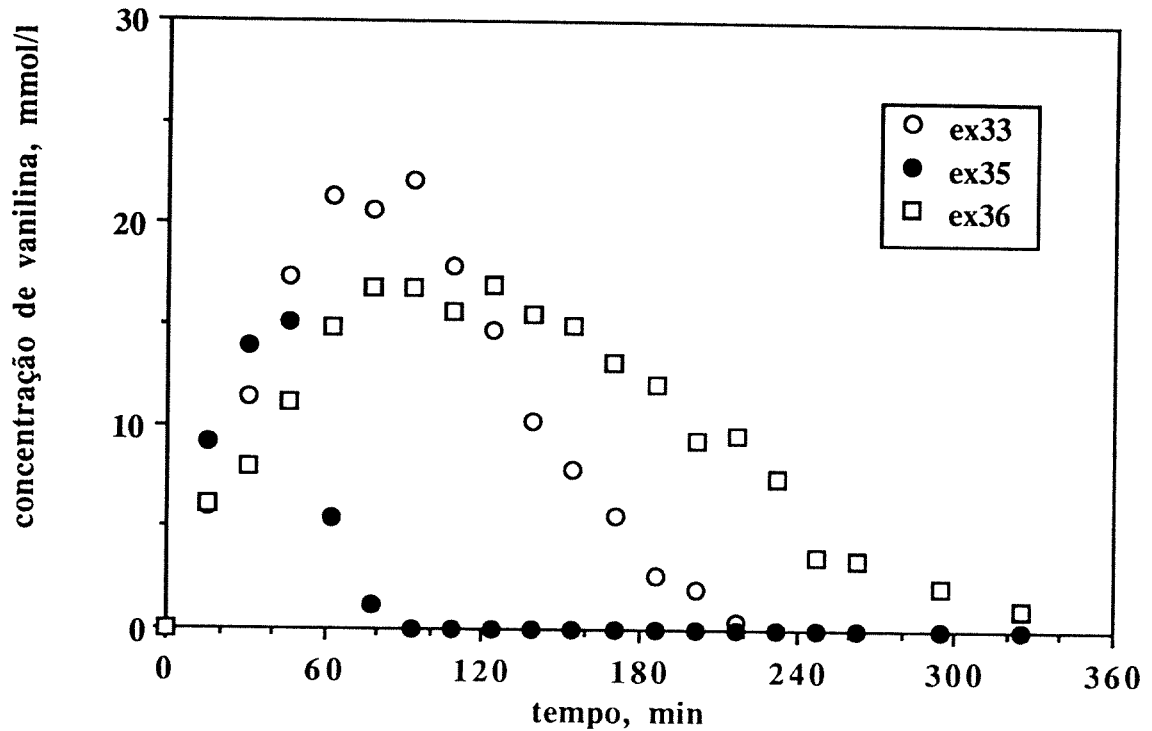
**Figura 3.28.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina com nitrobenzeno em meio alcalino. Os pontos experimentais da experiência ex37 são mostrados.

Condições: 60 g. $\ell^{-1}$  de lenhina de *Pinus spp.* e 80 g. $\ell^{-1}$  de NaOH foram solubilizados em 500 mL de água desionizada. 50 mL. $\ell^{-1}$  de nitrobenzeno foram adicionados a solução aquosa fria. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), até 147°C. O azoto foi adicionado para possibilitar a saída das amostras, sendo a pressão total de 9,0 bar. A cada 15 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.



**Figura 3.30.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação de lenhina em meio alcalino na presença de sal de cobre II. Os pontos experimentais das experiências **ex39** (ausência de oxigénio), **ex40** (presença de oxigénio) e **ex32** (oxidação com oxigénio não catalítica) são mostrados.

Condições:  $60 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de lenhina de *Pinus spp.*,  $2,43 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de sulfato de cobre II pentahidratado (ausente na **ex32**) e  $80 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de NaOH foram solubilizados em  $500 \text{ mL}$  de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação ( $1100 \text{ rpm}$ ), a  $119^\circ\text{C}$  (**ex39**) ou a  $120^\circ\text{C}$  (**ex40** e **ex32**). O azoto foi adicionado até uma pressão de  $9,1 \text{ bar}$  (**ex39**),  $5,1 \text{ bar}$  (**ex40**) ou  $6,0 \text{ bar}$  (**ex32**). O oxigénio foi adicionado até a pressão de  $9,1 \text{ bar}$  na **ex40** ou  $9,6 \text{ bar}$  na **ex32**. A cada  $15$  minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.



**Figura 3.30.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação com oxigénio da lenhina de *P. pinaster* em meio alcalino. Os pontos experimentais das experiências **ex33**, **ex35** e **ex36** são mostrados.

Condições: 82,5 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) e 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500 mℓ de água desionizada. A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), para diferentes temperaturas iniciais, sendo 127°C (**ex33**), 140°C (**ex35**), e 100°C (**ex36**). O azoto foi adicionado até uma pressão de 5,2-5,6 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 8,9-9,3 bar. A cada 15 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

precisamente, 77 min (127 °C), 31 min (140 °C) e cerca de 100 min (100 °C). As concentrações mais elevadas foram 3,4 g.ℓ<sup>-1</sup>, 2,3 g.ℓ<sup>-1</sup>, 2,6 g.ℓ<sup>-1</sup>, respectivamente. As experiências ex33 e ex36 atingiram cerca de 65% dos valores máximos obtidos para a lenhina de *Pinus spp.* em condições semelhantes, enquanto que a experiência ex35 atingiu apenas 37% do valor máximo da experiência que mais se assemelhava. Este facto sugere que a lenhina de *Pinus pinaster* usada é menos propícia à formação de vanilina que a anterior. Esta diferença não pode ser atribuída apenas a uma elevada presença de carboidratos, pois o tratamento de precipitação elimina a maioria dos açúcares. Do mesmo modo, não pode ser atribuída ao teor de matéria inorgânica, uma vez que uma quantidade mais elevada de matéria-prima foi utilizada para compensá-la.

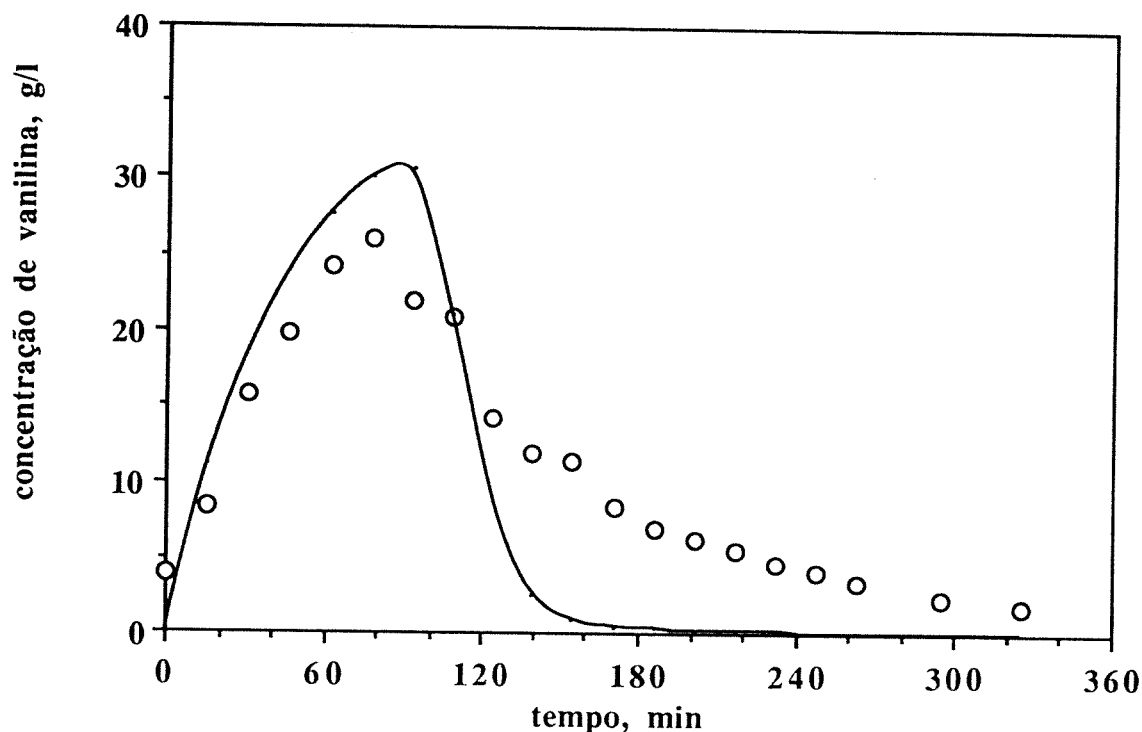
#### d.2. Oxidação da lixívia negra kraft.

A lixívia negra foi oxidada com oxigénio molecular (ex41). O resultado obtido é mostrado na Figura 3.31. A lixívia utilizada não sofreu nenhum tipo de pré-tratamento, sendo somente adicionado hidróxido de sódio. A curva do modelo ficou próxima dos resultados obtidos, sendo que a degradação da vanilina é mais lenta. A máxima concentração de vanilina (4,0 g.ℓ<sup>-1</sup>) foi um pouco superior aos valores encontrados para a lenhina precipitada (ex33).

#### 3.3.4. Conclusões e considerações gerais da cinética.

Um modelo que tentasse explicar os fenómenos observados na oxidação da lenhina com oxigénio foi criado baseando-se na literatura. A complexidade da molécula da lenhina, com impossibilidade de elucidar as moléculas que compõem essa matéria-prima, e a falta de informações sobre reacções para os diversos precursores impossibilitaram ir além do modelo proposto. Como consequência, este modelo simples não consegue prever diversos comportamentos do sistema. Na realidade, ele deverá ser implementado no sentido de poder prever o comportamento do meio de reacção. Por exemplo, é necessário que seja estabelecido o comportamento dos fragmentos de lenhina e dos produtos da oxidação de vanilina que fazem com que ocorra a redução do pH. A solubilidade do oxigénio molecular é outro importante parâmetro que deve ser estudado para as condições específicas do processo. A influência da actividade do oxigénio na velocidade de reacção foi expressa pela concentração de oxigénio dissolvido, que foi estimada pelo modger (ver capítulo 2, cálculo de solubilidade de oxigénio em solução de hidróxido de sódio).

Dois modelos foram analisados para estudo da oxidação da lenhina e da vanilina. O modsim (modelo simples) contém apenas uma constante de velocidade para descrever a oxidação da vanilina. Essa constante é função do pH e é actualizada com o pHmed num intervalo de amostragem. O modelo complexo, baseado em um mecanismo suportado em dados da literatura, apresenta um grande conjunto de constantes de velocidade que não podiam ser



**Figura 3.31.** Perfil da concentração de vanilina ao longo do tempo da reacção de oxidação com oxigénio da lenhina de *P. pinaster* presente na lixívia negra. Os pontos experimentais da experiências ex41 são mostrados, bem como a curva do modelo.

Condições: 80 g.ℓ<sup>-1</sup> de NaOH foram solubilizados em 500.mℓ de lixívia negra contendo lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel). A mistura foi aquecida, sob agitação (1100 rpm), a 119 °C. O azoto foi adicionado até uma pressão de 5,3 bar. O oxigénio foi adicionado até a pressão de 9,1 bar. A cada 15 minutos foi retirada uma amostra do reactor para análise da concentração de vanilina.

Parâmetros:

modsim:  $k_{AC} = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k'_{CD}(\text{pH}) = \text{varia com o pH, ℓ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ , segundo:

$$k'_{CD}(\text{pH}) = k'_{CD} \cdot \frac{1 + H \cdot b}{1 + H \cdot b/a} \text{ sendo:}$$

$a = 2,41 \cdot 10^{12}$ ,  $b = 1,74 \cdot 10^{11} \text{ ℓ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $k'_{CD} = 2,831 \cdot 10^{-3} \text{ ℓ} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

determinadas com as informações disponíveis. Por outro lado, ele ilustra a complexidade do sistema e serve de suporte para a sua compreensão.

As constantes relacionadas com a oxidação da lenhina a vanilina em meio alcalino foram determinadas através da análise das experiências ex38 e ex32. As concentrações de vanilina para as diversas experiências foram comparadas com o modsim. O modelo falhou em descrever o comportamento da concentração de vanilina para experiência com elevada concentração de lenhina e para baixas temperaturas (100-110 °C).

A oxidação da lenhina *Pinus spp.* com nitrobenzeno produziu cerca de 8 g.ℓ<sup>-1</sup> de vanilina, confirmando que a lenhina kraft não é das melhores fontes de matéria-prima. O nitrobenzeno afectou as juntas de vedação do reactor ("Teflon"), embora a literatura de resistência química de materiais diga que esse polímero não devesse ser afectado. A produção de vanilina não foi significativa para a oxidação da lenhina kraft de *Pinus spp.* com cobre II em meio alcalino. A oxidação com cobre II e oxigénio, não melhorou o rendimento em relação ao sistemas sem sal de cobre. Por outro lado, aparentemente a vanilina é degradada mais lentamente, sendo que o tempo para interromper a reacção é menos crítico. A desvantagem da utilização de sais de cobre II (disperso no meio) é o entupimento da válvula de amostragem ou do filtro de HPLC que tinha a finalidade de reter os fragmentos grossos.

A lenhina de *Pinus pinaster* submetida a oxidação não catalítica comportou-se semelhantemente à lenhina anterior; no entanto, apresentou rendimentos máximos inferiores. A utilização de líxivia negra, com uma adição usual de álcali, produziu concentrações mais elevadas de vanilina (4,0 g.ℓ<sup>-1</sup>), o que pode torná-la potencialmente aplicável directamente como matéria-prima.

### 3.4. Referências.

- [1]. *The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. 10<sup>th</sup> ed, 4<sup>th</sup> pr. M. Windholz, ed. Merck Co., Rahway. (1983).
- [2]. Lange's Handbook of Chemistry, 12<sup>a</sup> ed., John H. Dean ed., Mc Graw-Hill, New York, 1979. 1470pp.
- [3]. Wallick, S.A.; Sarkanen, K.V. *Effect of pH on the autoxidation kinetics of vanillin*, Wood Sci. Technol., 17, 107-16 (1983).
- [4]. Marshall, H.B.; Sankey, C.A. *Method of producing vanillin*. U.S. Patent 2,516,827, July 25 (1950).
- [5]. Marshall, H.B.; Sankey, C.A. *Method of producing vanillin*. U.S. Patent 2,544,999, Mar 13 (1951).
- [6]. Fischer, J.H.; Marshall, H.B. *Method of producing vanillin*, U.S. Patent 2,576,752, Nov 27 (1951).
- [7]. Fischer, J.H.; Marshall, H.B. *Method of producing vanillin*, U.S. Patent 2,576,753, Nov

- 27 (1951).
- [8]. Fischer, J.H.; Marshall, H.B. *Method of producing vanillin*, U.S. Patent 2,576,754, Nov 27 (1951).
- [9]. Bryan, C.C. *Manufacture of vanillin from lignin*, U.S. Patent 2,692,291, Oct. 19 (1954).
- [10]. Dardelet, S.; Froment, P.; Lacoste, N.; Robert, A. *Aldehyde syringique: possibilités de production à partir de Bois feuillus*, Revue A.T.I.P., 39 (5), 267-74 (1985).
- [11]. Brand, J.M. *Studies on grass lignins: II- the estimation of lignin oxidation products by gas-liquid chromatography*, J. Chromatog., 26, 373-7 (1967).
- [12]. Steinberg, S. Venkatesan, M.I. *Analysis of the products of the oxidation of lignin by CuO in biological and geological samples by reversed-phase high-performance liquid chromatography*, J. Chromatog., 298, 427-34 (1984).
- [13]. Bist, D.P.S. *Preparation of vanillin from lignin and lignified material*, IPPTA, 19 (1), 33-6 (1982).
- [14]. Pepper, J.M.; Casselman, B.W.; Karapally, J.C. *Lignin oxidation: preferencial use of cupric oxide*, Can. J. Chem., 45, 3009-12 (1967).
- [15]. Hartley, R.D. *Improved methods for the estimation by gas-liquid chromatography of lignin degradation products from plants*, J. Chromatog., 54, 335-44 (1971).

## Capítulo 4. Estudo do processo e da cinética de oxidação biológica da lenhina.

### 4.1. Introdução.

Um dos ciclos ligados a vida em nosso planeta é o ciclo do carbono. A energia solar é utilizada pelos organismos autotrofos para produzir compostos orgânicos que são utilizados directamente ou indirectamente pelos seres vivos. Deste modo, a energia química liberada pela quebra dos compostos orgânicos em água e dióxido de carbono podem ser utilizadas. A lenhina e o tanino estão entre os compostos mais resistentes a essa degradação, consequentemente são a etapa limitante do ciclo de carbono [1].

A falta de estereoregularidade na molécula da lenhina e, em alguns casos, a insolubilidade justificam sua resistência à acção microbiana. Proteína, celulose e hemiceluloses podem ser mais facilmente hidrolizadas e metabolizadas, enquanto que a lenhina necessita ser degradada por uma família de peroxidases (lenhinas) e, posteriormente, sofrer desmetilação, hidroxilação, modificação de cadeia lateral e abertura do anel aromático. Mesmo assim alguns fungos, como o *Polyporus versicolor*, catabolizam-na a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O [2].

A combinação lenhina-polissacarídeos forma uma estrutura compacta, que dificulta a acção dos organismos que podem degradar ou transformar os polissacarídeos. Facto que ilustra sua importância como protecção dos tecidos vegetais, ou seja, aumenta a resistência às doenças [1]. A crescente evidência de que a lenhina pode ser degradada por microrganismo tem colocado a tecnologia para quebra desse polímero em destaque [1, 3, 4].

O ataque preliminar do polímero da lenhina da madeira tem sido creditado aos fungos basidiomicetos causadores do apodrecimento da madeira. Cerca de 2000 espécies de fungos já são conhecidos. O principal grupo destes microorganismos é denominado bolor branco ("white rot fungi") [1, 5]. Os bolores brancos produzem fenol-oxidases, enzimas que estão provavelmente envolvidas com o processo de degradação da lenhina. Eles são os mais eficientes, podendo degradá-la a água e dióxido de carbono. A preferência para degradação varia entre as espécies, algumas vezes é preferida a lenhina aos polissacarídeos. A estrutura C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> (fenilpropanóide) é oxidada a fracções C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> (ácido), por exemplo ácido vanílico [1].

Eles podem gerar intermediários com um a três anéis aromáticos. As três principais alterações produzidas pelo catabolismo são: a) oxidação da cadeia lateral, deixando particularmente intacta a estrutura aromática; b) oxidação do carbono  $\alpha$  na cadeia lateral propanóide; c) clivagem do anel aromático ainda atado ao polímero [6].

*Polyporus (Coriolus) versicolor* é uma ampla gama de fungos, com habitat no solo ou no lixo, e algumas bactérias são capazes de demetilar e degradar o vanilato, veratrato e ácidos fenólicos. Fungos do género *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Neurospora*, *Phoma*, *Cephalosporium*, *Cylindrocephalum*, *Hormodendron*, *Vararia*, *Sphaerobolus*, *Schizophyllum*, *Aureobasidium*, *Sporobolomyces*, *Debaryomyces*, *Rhodotorula*, *Geotrichum*, *Ascolbulus* e

*Humicola* têm se revelados aptos a utilizar uma ampla gama de compostos aromáticos simples. Eles têm altas actividades para as enzimas necessárias para esse catabolismo. Os organismos activos na degradação da lenhina e derivados simples são abundantes nas camadas mais superiores do solo, que são aeróbicas e favorecem uma rápida decomposição [6].

Embora os bolores brancos sejam considerados os mais activos e mais adaptados microrganismos para a degradação da lenhina, algumas bactérias, incluindo *Pseudomonas* [4, 7], *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Nocardia*, *Streptomyces* [4], *Neisseriaceae* [7] podem degradar substâncias aromáticas. O ácido vanílico pode ser usado por *Pseudomonas spp.* com crescimento anaeróbico, mas com presença de nitrato [8].

O uso de bactérias e fungos combinados aumenta a eficiência para degradação da lenhina [1, 5]. A diferença principal entre as bactérias e os fungos é que os últimos necessitam de co-substrato, enquanto que na cultura de bactéria causa repressão por catabólito. As enzimas das bactérias parecem ser mais específicas do que as dos fungos. Algumas são aptas a crescer em dilenhóis  $\beta$ -O-4, enquanto que outras só o fazem para dilenhóis  $\beta$ -O-1 [9].

A vanilina é frequentemente detecada nas culturas de compostos modelos [9] ou mesmo de lenhina [5]. A acção de uma mistura de bactérias crescidas com  $\alpha$ -Veratril- $\beta$ -guaiacilpropionato (dímero  $\beta$ -O-1) produz  $\alpha,\beta$ -diguaiacilpropionato, veratraldeído, veratrilato, vanilato e vanilina. *Agrobacterium radiobacter* degrada o éter veratrilglicerol- $\beta$ -coniferílico (dímero  $\beta$ -O-4) a vanilina, metoxibenzoquinona e álcool coniferílico, além de outros compostos intermediários não identificados [9].

Os estudos das reacções para redução ou oxidação de compostos relacionados com a lenhina por enzimas ou células vivas são duas rotas que podem ser escolhidas. A necessidades de cofactores, tais como NAD(P)H-NAD(P)<sup>+</sup>, para essas reacções enzimáticas, obriga que os mesmos sejam regenerados. Neste caso, a utilização de células intactas mais apropriado. Um exemplo é a redução da vanilina a álcool vanílico na presença de NADPH por um mutante de *Saccharomices cerevisae* [10].

Lenhinase é um nome genérico de isozimas que catabolizam a depolimerização oxidativa da lenhina. Essas enzimas tem sido principalmente estudadas [11, 12, 13] e purificada [14, 15] de *Phanerochaete chrysosporium*. São enzimas extracelulares que são produzidas durante metabolismo secundário (limitação de nutriente, geralmente o azoto) [5, 16]. No entanto, sua produção pode ser estimulada pelos produtos da degradação, por exemplo do ácido vanílico [5]. Elas são glicoproteínas com grupo heme, sendo a lenhinase H8 a principal fracção da enzima. É capaz de catalisar vários tipos de oxidações com um ou dois electrões, frequentemente a valores de pH baixos [16]. A lenhinase H8 tem acção não estereoespecífica de oxidação em várias cadeias laterais alquilo de compostos relacionados com a lenhina, por exemplo, a clivagem C $\alpha$ -C $\beta$ , a oxidação do álcool benzílico a aldeídos e cetonas, etc. Esta enzima requer água oxigenada para sua actividade, embora ela seja uma oxigenase [14].

Alguns microrganismos empregados na bioconversão da lenhina em compostos potencialmente úteis são mostrados na Tabela 4.1 [6]. Os estudos de degradação geralmente não acompanham a formação destes produtos, mas sim o desaparecimento da lenhina. Para tal é acompanhada a absorvância (280 nm) ou, mais recentemente, a evolução de  $^{14}\text{CO}_2$  de lenhocelulose marcada com  $^{14}\text{C}$  [17, 18, 19, 20, 21]. A mineralização frequentemente é baixa [18, 19, 20]. A evolução de 1-3% de  $\text{CO}_2\cdot\text{dia}^{-1}$  durante os primeiros dias de incubação é considerada elevada, no entanto, uma grande parte da lenhina ainda pode permanecer como resíduo não fragmentado [20, 21].

**Tabela 4.1.** Exemplos de microrganismos usados na degradação da lenhina.

bolors brancos ("white-rot fungi")	produtos encontrados
<i>Fomes fomentarius</i> , <i>F. annosus</i> , <i>Poria subacida</i> , <i>Polyporus (Coriolus) versicolor</i> , <i>P. hirsutus</i> , <i>Trametes pini</i>	<b>em madeira macia:</b> éter guaiacilglicerol- $\beta$ -coniferílico, 3-metoxi-4-hidroxi-fenilpiruvato, desidrovanilina, guaiacil-glicerol, vanilina, coniferaldeído, ferulato, vanilato, <i>p</i> -cumarato, <i>p</i> -hydroxibenzoato
<i>Collybia velutipes</i>	<b>em madeira dura:</b> os compostos acima citados mais o siringato

A vanilina e o ácido vanílico desempenham claramente um papel importante no catabolismo da lenhina [5, 6]. Eles têm sido, geralmente, relatados em culturas de bolors brancos incubados com modelos diméricos da lenhina, como por exemplo pinosinol, desidrodiisoeugenol e guaiacilglicerol- $\beta$ -guaiacil éter. Esses compostos foram também identificados pela ação de um *Agrobacterium* sobre o veratrilglicerol- $\beta$ -guaiacil éter, junto com metóxi-*p*-quinona e álcool coniferílico [6].

Recentemente, uma enzima que degrada a lenhina foi extraída da bactéria *Acinetobacter anitratus* e sua actividade sobre a lenhina de *Eucaliptus grandis* e *Trigo aestivum* foi relatada [22, 23]. Ela é uma enzima intracelular contendo duas fracções activas com peso molecular de 63000 e 95000 dalton e pontos isoeléctricos de 5,9 e 7,2, respectivamente.

Neste capítulo serão descritas algumas experiências que foram realizadas com o intuito de caracterizar a lenhinase de *Acinetobacter anitratus* e de avaliar as reais possibilidades da produção da vanilina a partir da lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel). Foi também tentada a integração entre o processo químico e o enzimático, nesta ordem. O capítulo encerra com um quadro comparativo entre os processos.

## 4.2. Estudo da enzima.

### 4.2.1. Actividade específica da enzima.

A enzima purificada (liofilizada) de *Acinetobacter anitratus* N21 foi cedida pela MSc. M. I. Lopretti da Universidad de La Republica, Facultad de Ciências, Instituto de

Investigaciones Nucleares, Montevideo, Uruguai. Esta bactéria foi crescida no meio de Kirk modificado que continha (em 1 ℓ): 0,1 g de D-glucose, 10 mmoles de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH 4,2), 1 mg de tiamina, 0,2 g de tartarato de amónio, 0,4 mmol de álcool benzílico, 60  $\mu\text{g}$  de cloreto de magnésio, 60  $\mu\text{g}$  de cloreto de manganês e, como fonte de carbono, 10 g de lenhina de *Pinus spp.* A solução de D-glucose (1%) foi autoclavada separadamente (121 °C) e adicionada ao meio frio. O extracto livre de células foi preparado com células crescidas por 5 dias em meio líquido a 35 °C. As células foram colhidas por centrifugação (raio do rotor = 16 cm) a 10000 rpm por 15 min a 10 °C. Elas foram suspensas em 20 mL de tampão tartarato de sódio 0,2 mM (pH 4,2), rompidas com ultrassom (Branza Ultrasonic Cleaner) por 30 min (50c) e centrifugadas a 5000 rpm por 5 min a 10 °C. O fluido sobrenadante, depois de filtração através de filtro 0,20  $\mu\text{m}$ , foi concentrado com vácuo por 48 horas a 4 °C. A enzima foi posteriormente purificada e liofilizada. A enzima liofilizada foi resuspensa em tampão fosfato 100 mM (pH 4,2) produzindo uma solução a 10% (10 mg de proteína em 100  $\mu\text{L}$  de tampão).

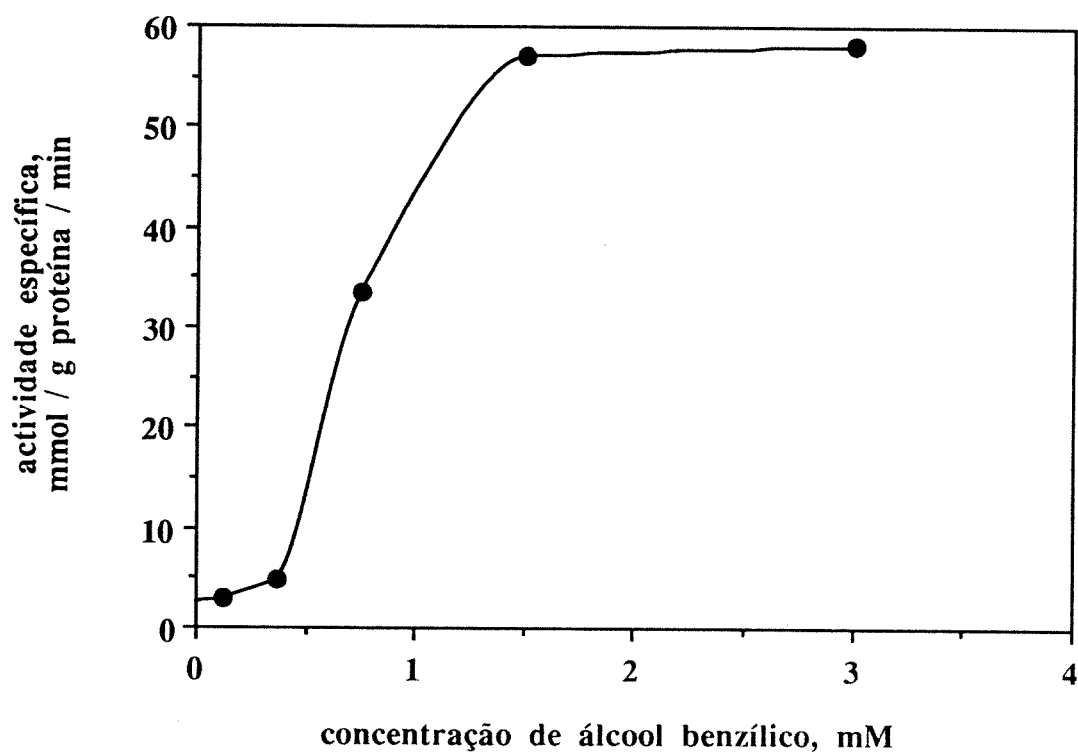
A actividade enzimática foi medida por monitoramento do desaparecimento do álcool benzílico por medida espectrofotométrica em ultra-violeta a 210 nm [22]. A mistura de reacção (3ml) foi preparada com: 50  $\mu\text{g}$  de proteína, 0,4  $\mu\text{mol}$  de água oxigenada e álcool benzílico com concentração até 3 mM. Todos os componentes foram preparados em tampão fosfato com pH 4,2. A lenhinase apresentou uma velocidade máxima de 368 mmoles de álcool benzílico transformado.  $\text{g}^{-1}$  de proteína.  $\text{min}^{-1}$  ao usar álcool benzílico 60 mM, 2  $\mu\text{moles}$  de  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$  (pH 6), 0,4  $\mu\text{mol}$  de água oxigenada e 250  $\mu\text{g}$  de proteína em 2 mL de água.

A cinética de degradação deste substrato modelo foi medida por variação da concentração de álcool benzílico em concentração constante (ou variável) de água oxigenada. A Figura 4.1 mostra a actividade da enzima para diferentes concentrações de álcool benzílico na qual a concentração de água oxigenada foi mantida constante. A curva obtida apresentou forma sigmóide com uma velocidade máxima de 60 mmoles.  $\text{g}^{-1}$  de proteína.  $\text{min}^{-1}$ . O gráfico do  $\log \frac{v}{v_m - v}$  vs.  $\log S$  apresenta um número de Hill maior que 1, o qual sugere mais que um centro catalítico, na mesma unidade ou unidades diferentes. Nas experiências com concentrações diferentes de água oxigenada, foi também verificado que baixas concentrações de água oxigenada reduzem a fase lag, enquanto que concentrações mais elevadas diminuem a velocidade máxima.

#### 4.2.2. Oxidação enzimática da lenhina.

##### a. Lenhina bruta precipitada de *Pinus pinaster*.

A velocidade máxima encontrada para a actividade lenholítica sobre um substrato real foi 38 mg de lenhina de *Pinus pinaster*.  $\text{g}^{-1}$  de proteína.  $\text{min}^{-1}$  ao usar álcool benzílico 60 mM, 2  $\mu\text{moles}$  de  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$  (pH 6), 0,4  $\mu\text{mol}$  de água oxigenada e 250  $\mu\text{g}$  de proteína em 2 mL de água.



**Figure 4.1.** Gráfico de Michaelis: atividade específica da ligninase (10% em tampão fosfato, pH 4,2) vs concentração de álcool benzílico.

condições: foi preparada uma mistura de reacção (3 mL) contendo 50 µg de proteína, água oxigenada (0,267 M) e álcool benzílico com concentração até 3 mM. Todos os componentes foram preparados individualmente em tampão fosfato com pH 4,2. A reacção foi desenvolvida a 35 °C.

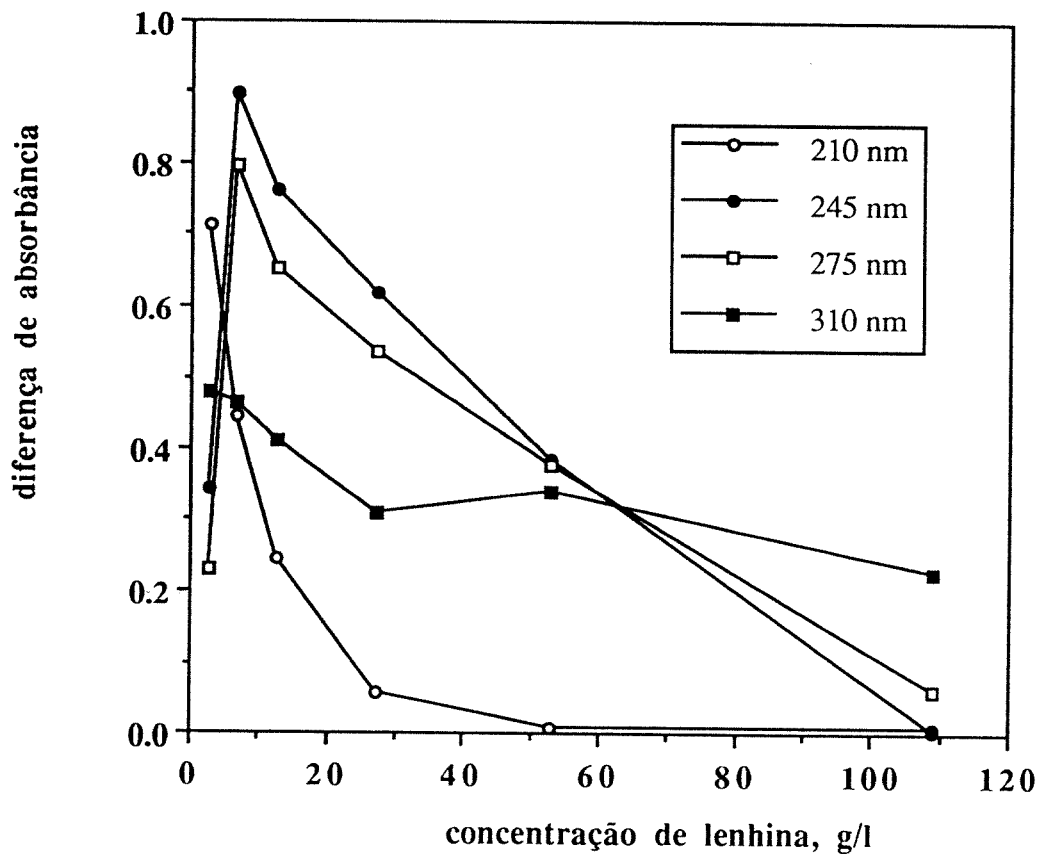
A actividade lenholítica para diferentes concentrações de lenhina foi acompanhada com espectrofotometria em ultra-violeta. A absorção foi medida em 210 nm, 245 nm, 275 nm e 310 nm. Nesses comprimentos de ondas tem-se a avaliação da concentração de grupo hidroxilo, de grupo carbonilo de aldeído, de grupo carboxilo e da máxima absorção do veratraldeído. Uma mistura de reacção (2,3 mL com pH 4,2) contendo 10 µg de proteína, 43 µmoles de água oxigenada e 100 µmoles de fosfato diácido de potássio foi incubada a 35 °C por 12 horas.

A Figura 4.2 mostra a diferença de absorbância vs. concentração de lenhina para os diferentes comprimentos de ondas. Deste modo, os produtos solúveis produzidos pela despolimerização parcial da lenhina com diferentes concentrações de substratos foram acompanhados. A diferença de absorbância (da solução contendo lenhinase activa e inactiva, respectivamente) foi acompanhada. O grupo hidroxilo (210 nm) decresceu com o aumento de substrato. Este fenómeno também ocorreu para o grupo carbonilo (245 nm) e carboxilo (275 nm), excepto para a menor das concentrações de lenhina. Estes factos apontam para uma limitação de substrato, no caso, os fragmentos que podem vir a ser removidos. A absorbância em 310 nm, correspondente ao ponto de máxima absorbância do veratraldeído (um importante intermediário da degradação da lenhina), pareceu ser independente da concentração da lenhina.

Depois de acidificação e extracção com tetrahydrofurano, as amostras foram injectadas em cromatógrafo líquido de alta pressão (HPLC - "high performance liquid chromatography") para determinação de distribuição de peso molecular (MWD - "molecular weight distribution"). As curvas obtidas foram muito similares, o que sugere acções similares para quebra da molécula da lenhina para as concentrações testadas ( de 2,9 a 108,7 g.ℓ<sup>-1</sup>).

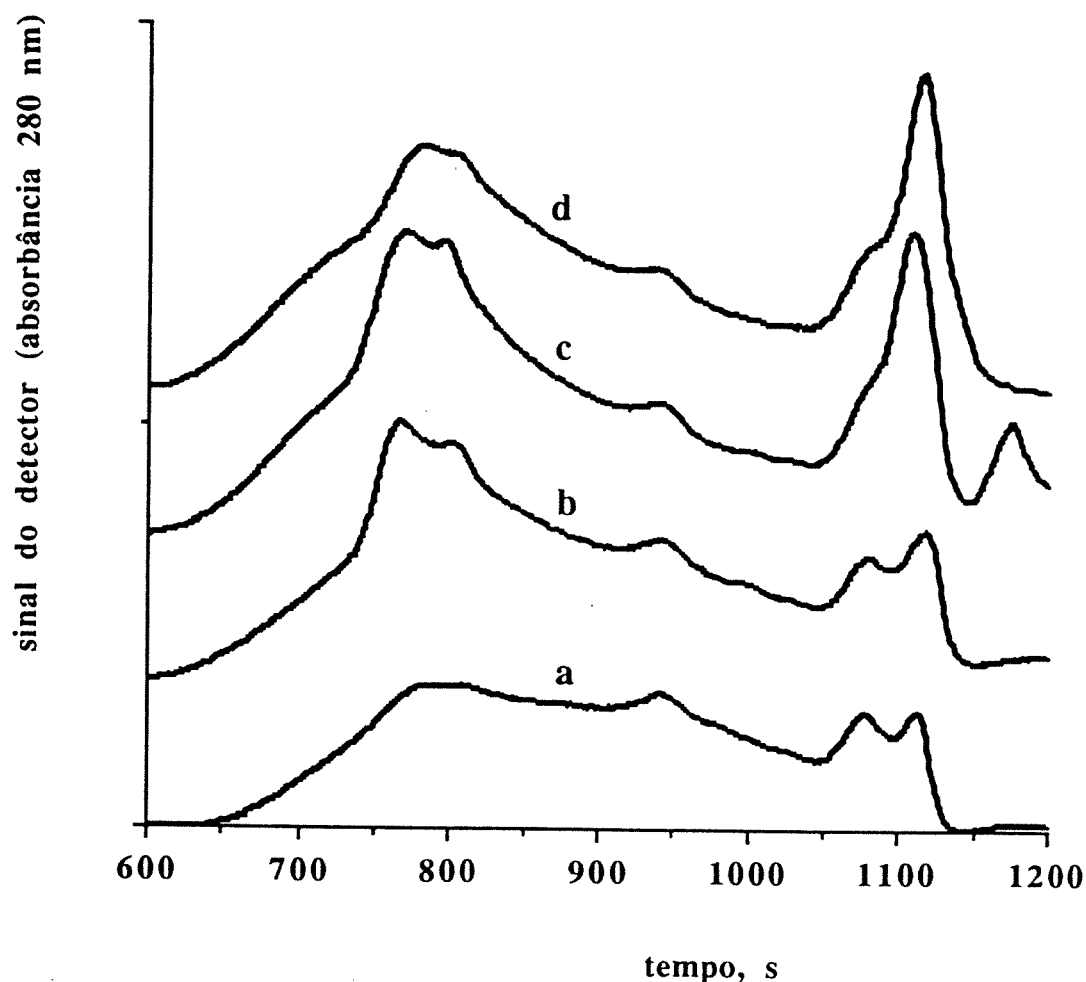
#### **b. Lixívia negra.**

A actividade enzimática sobre a lenhina ainda solubilizada na lixívia negra foi acompanhada somente por HPLC. 200 mL de lixívia com pH reduzido para 6,2 (por adição de HCl) foram pré-aquecidos a 35 °C. Cerca de 200 mL.min<sup>-1</sup> de oxigénio molecular foram borbulhados (bolhas pequenas) durante 1 minuto, seguindo adição de 0,5 mL de solução de enzima (proteína a 10%). Foram adicionados 2 mL de água oxigenada 0,75 mM para dar início à reacção e a mistura final foi mantida por 0, 24, 48 ou 96 horas a 35 °C. A Figura 4.3 mostra os MWD para os diversos tempos de incubação. Para um tempo de incubação de 24 horas, houve um aumento de compostos com peso molecular mais elevado, próximo a 750 e 800 s ou 2470 e 1540 dalton, respectivamente. Este pico mudou muito pouco para os tempos de 48 e 96 horas. O pico com cerca de 925 s mostrou pouca mudança. Um pico próximo a 1075 s (região em que pode ser encontrada a vanilina) aumentou lentamente, mas não se alterou entre 48 e 96 horas de incubação. Um pico próximo a 1150 s foi encontrado na amostra de 48 horas. A vanilina e outros compostos frequentemente encontrados nas reacções de oxidação da lenhina não foram detectados por cromatografia a gás. O veratraldeído foi detectado por cromatografia em camada



**Figura 4.2.** Actividade da lenhina sobre a lenhina bruta precipitada. Diferença de absorbância vs. concentração da lenhina para diferentes comprimentos de ondas.

condições: 2,3 ml de uma mistura de reacção contendo: 100  $\mu$ moles de fosfato diácido de potássio (pH 4,2), lenhina (concentração final de 2,9 a 108,7  $\text{g}\cdot\ell^{-1}$ ), 43  $\mu$ moles de água oxigenada e 10  $\mu$ g de proteína foi incubada a 35 °C por 12 horas.



**Figura 4.3.** Actividade da lenhina sobre a lixívia negra para vários tempos de incubação.

- a) tempo de incubação: 0 horas;
- b) tempo de incubação: 24 horas;
- c) tempo de incubação: 48 horas;
- d) tempo de incubação: 96 horas.

Condições: 200 mL de lixívia negra (com pH reduzido a 6,2) previamente aquecidos a 35°C, 0,5 mL de enzima (solução a 10% em  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 4,2) e 2 mL de água oxigenada 0,75 mM foram incubados a 35 °C nos tempos descritos acima.

delgada. Neste caso, as amostras foram centrifugadas e a fracção sobrenadante foi extraída com éter etílico (relação 1:1). A fase orgânica foi aplicada em uma placa de Sílica Gel G e a mistura foi eluída com clorofórmio:metanol (2:1). Uma mancha com mesmo tempo de retenção que o veratraldeído (padrão) foi encontrada.

### 4.3. Oxidação da lenhina com células vivas de *Acinetobacter anitratus*.

A acção das células intactas de *Acinetobacter anitratus* sobre a lixívia negra foi também analisada. Cerca de  $10^3$  células foram colocadas em 200 mL de lixívia previamente aquecidos a 35 °C. Do mesmo modo anteriormente descrito, oxigénio foi borbulhado durante 1 minuto e 2 mL de água oxigenada 0,75 mM foram colocados para dar início à reacção. A mistura foi incubada a 35 °C por 12 horas e a degradação foi acompanhada por HPLC.

Foram feitas duas experiências adicionais para estudo da acção das células intactas. Numa foi adicionada manitol e na outra cloreto de amónio. A Figura 4.4 mostra a MWD do substrato original (letra a) e das experiências com células acima citadas.

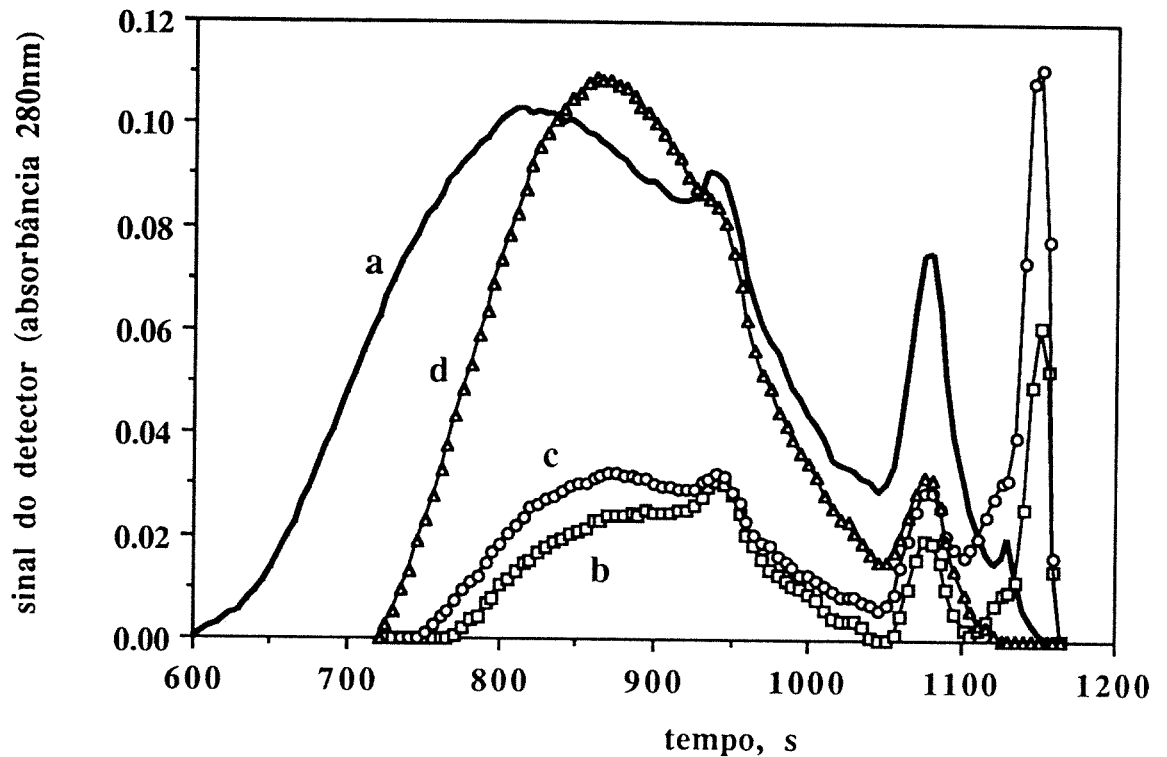
O manitol, um composto aceitador de eléctrons, foi usado para inibir a degradação da lenhina no meio de reacção. A razão entre os picos correspondentes a derivados monofenatos (1075 s) e a fracção de elevado peso molecular (tempos de retenção menores) foi quase a mesma para a cultura sem este aditivo. Um pico com tempo de retenção de 1150 s, que corresponde a peso molecular bastante baixo, foi encontrado nestas duas culturas. Possivelmente são produtos da degradação da lenhina ou catabólitos excretados pelo microrganismo. A lenhinase de *Acinetobacter anitratus*, ao contrário da *Phanerochaete chrysosporium*, é uma enzima intracelular, consequentemente sua acção não ocorre livremente no meio de cultura. Por outro lado, o tamanho elevado da maioria das moléculas de lenhina impossibilita que a mesma entre dentro da célula para iniciar sua degradação. Esses factos sugerem que a molécula de lenhina deva ser degradada quando em contacto com a estrutura externa da célula da bactéria.

O cloreto de amónio, uma boa fonte de azoto, foi usado com o intuito de inibir o metabolismo secundário, isto é, acabar com a condição necessária para estimular a produção de enzimas responsáveis pela degradação da lenhina. A cultura com cloreto de amónio mostrou uma menor relação entre o pico dos monofenatos e o dos componentes de elevado peso molecular. Este facto sugere um consumo dos fragmentos de baixo peso molecular presentes no meio, sem a produção de novos, ou pelo menos na mesma velocidade de consumo.

## 4.4. Oxidação combinada da lenhina presente na lixívia negra.

### 4.4.1. Oxidação química com oxigénio molecular.

A oxidação química e enzimática, nesta ordem, foram combinadas com o intuito de aumentar a produção de vanilina. Para tal foram feitas as duas reacções em série como segue.



**Figura 4.4.** Distribuição de peso molecular da lenhina submetida à acção de células intactas de *Acinetobacter anitratus*.

- a) lenhina da lixívia negra original (diluição diferente);
- b) cultura com células;
- c) cultura com células com manitol;
- d) cultura com células com cloreto de amónio (diluição diferente).

Condições: Oxigénio foi borbulhado durante 1 minuto em 200 ml de lixívia negra (com pH reduzido a 6,2) previamente aquecidos a 35°C; cerca de 10<sup>3</sup> células e 2 ml de água oxigenada 0,75 mM foram incubados a 35 °C por 12 horas.

**a. Oxidação química.**

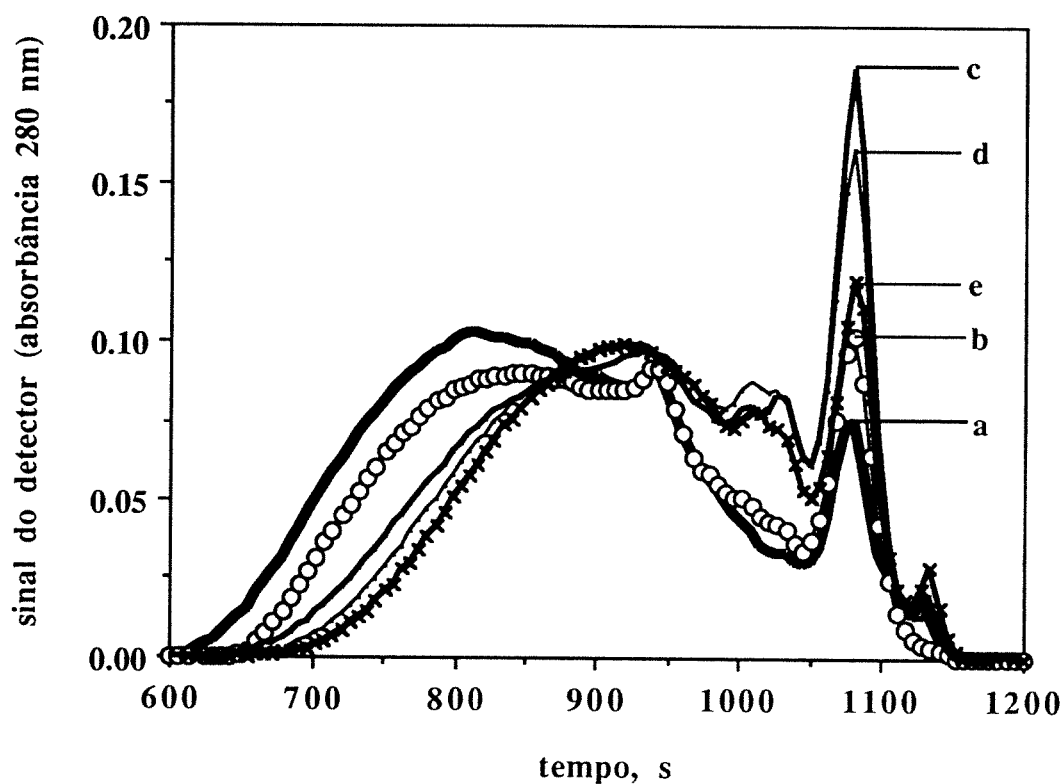
Uma mistura de reacção composta por 500 mL de lixívia negra e 40 g de NaOH foi aquecida a 123 °C sob agitação (1100 rpm). A oxidação foi iniciada com a admissão de oxigénio. A pressão total foi controlada por computador para obter uma pressão parcial de oxigénio próxima a 35 % da pressão total. Desta forma a pressão parcial de gás oxidante era cerca de 1,5 bar. A Tabela 4.2 mostra as condições de operação do reactor e a concentração de vanilina obtida. As amostras foram retiradas do reactor a cada 5,4 minutos e a distribuição de peso molecular (MWD) e a quantidade de vanilina e compostos relacionados foram determinados por HPLC e cromatografia a gás.

**Tabela 4.2.** Condições experimentais da experiência de oxidação química da lixívia negra.

tempo, min	temperatura, °C	pressão, bar	pressão parcial oxigénio, bar	concentração de vanilina, g/l	caudal de oxigénio, mL/min
0,0	123,1	2,596	1,207	0,005	172,6
5,4	127,9	3,008	1,244	n.d. <sup>a</sup>	125,1
10,7	129,9	3,368	1,313	0,037	165,8
16,1	130,7	3,578	1,374	n.d. <sup>a</sup>	184,5
21,5	132,7	3,699	1,371	0,053	184,8
26,8	135,0	3,855	1,424	n.d. <sup>a</sup>	158,0
32,2	135,8	4,097	1,541	0,154	199,9
37,6	136,4	4,272	1,593	n.d. <sup>a</sup>	200,0
42,9	137,0	4,376	1,635	0,683	163,2
48,3	138,1	4,468	1,666	n.d. <sup>a</sup>	185,8
53,7	138,7	4,596	1,613	1,220	86,3
59,1	138,1	4,589	1,567	n.d. <sup>a</sup>	118,6
64,4	138,0	4,485	1,522	0,783	33,1
69,9	137,0	4,424	1,726	n.d. <sup>a</sup>	22,8
75,3	135,0	4,530	1,856	0,478	200,0
80,6	135,9	4,476	1,679	n.d. <sup>a</sup>	118,0
86,1	135,2	4,373	1,513	0,123	39,8
91,5	134,8	4,136	1,684	n.d. <sup>a</sup>	0,0
96,9	134,2	4,267	1,587	n.d. <sup>a</sup>	48,2
102,3	133,6	4,112	1,638	n.d. <sup>a</sup>	4,9

<sup>a</sup> n.d. = não determinado.

A temperatura inicial aumentou de 123 °C até 138 °C, ou seja cerca de 15 °C, como já visto no estudo do processo químico (capítulo 3). A lixívia utilizada continha 14,36% de sólidos e a concentração máxima de vanilina encontrada foi 1,2 g.ℓ<sup>-1</sup>, ou seja, um rendimento de 0,85 % em relação ao teor de sólidos e 3,05 % em relação ao teor de hidróxido de sódio adicional.



**Figura 4.5.** Distribuição de peso molecular da lenhina original e após ser oxidada quimicamente com oxigênio molecular.

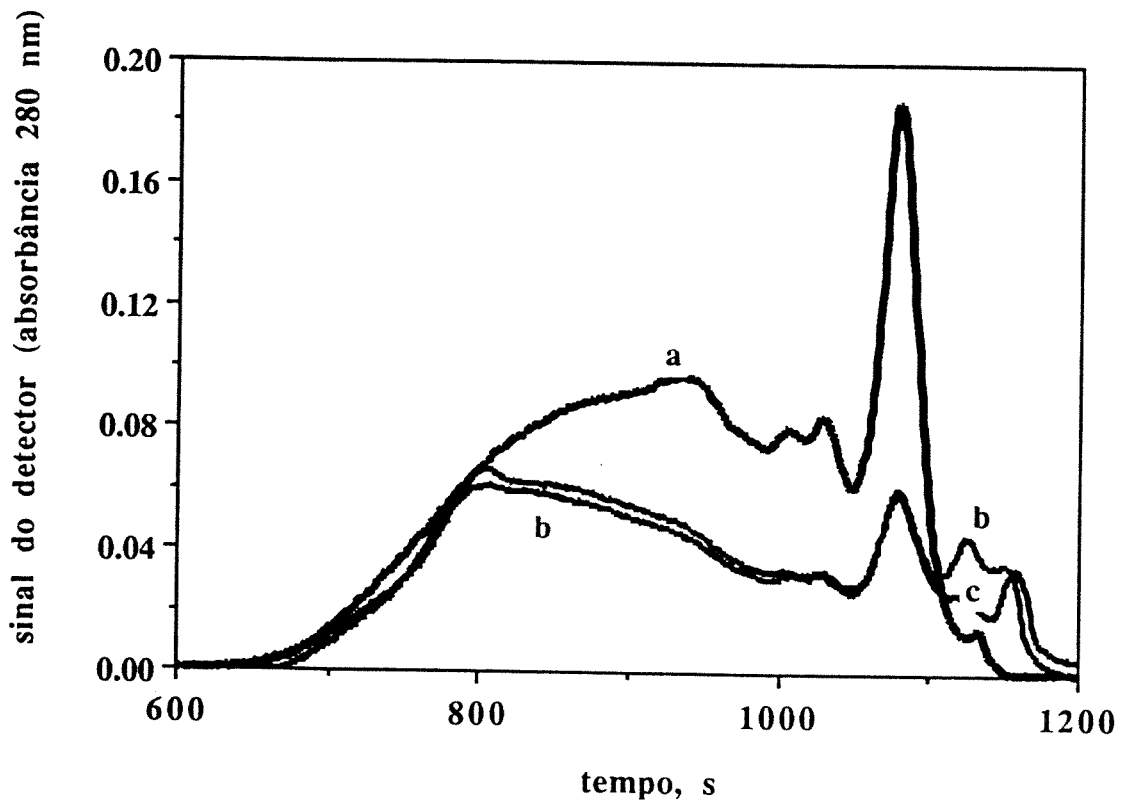
Condições: 500 mL de lixívia negra e 40 g de hidróxido de sódio foram aquecidos a 123 °C sob agitação (1100 rpm). O início da reação foi considerado após a admissão de oxigênio no reactor. As amostras com tempo 0 (curva a), 11 (curva b), 43 (curva c), 64 (curva d) e 86 min (curva e) foram cromatografadas por HPLC.

A evolução da MWD ao longo do tempo de reacção (oxidação química) para os tempos 0, 11, 43, 64 e 86 min é mostrada na Figura 4.5. A curva a mostra a MWD da amostra anterior à admissão do oxigénio no reactor. Nesta curva, um pico pequeno pode ser visto na região de 1077 s, região que corresponde ao peso molecular da vanilina, entretanto não foi detectada vanilina ou qualquer um dos outros compostos encontrados para a oxidação da lenhina por cromatografia a gás. Depois de 11 min de reacção (ver a curva b) houve um atraso na saída dos compostos de peso molecular superior quando comparado com o anterior. Esse atraso foi maior para as curvas seguintes, sendo directamente proporcional ao tempo de reacção. Em outras palavras, o peso molecular da lenhina diminuiu com o aumento do tempo de reacção, como era de se esperar. O pico com 1077 s aumentou com o tempo até atingir 40 min, depois disto ele começou a diminuir novamente. Este facto está de acordo com os resultados encontrados para a análise de vanilina por cromatografia a gás. Um aumento de produtos com peso molecular na gama de 400 a 200 dalton ( intervalo de 950 a 1050 s, respectivamente) foi encontrado.

#### **b. Oxidação enzimática das amostras anteriores.**

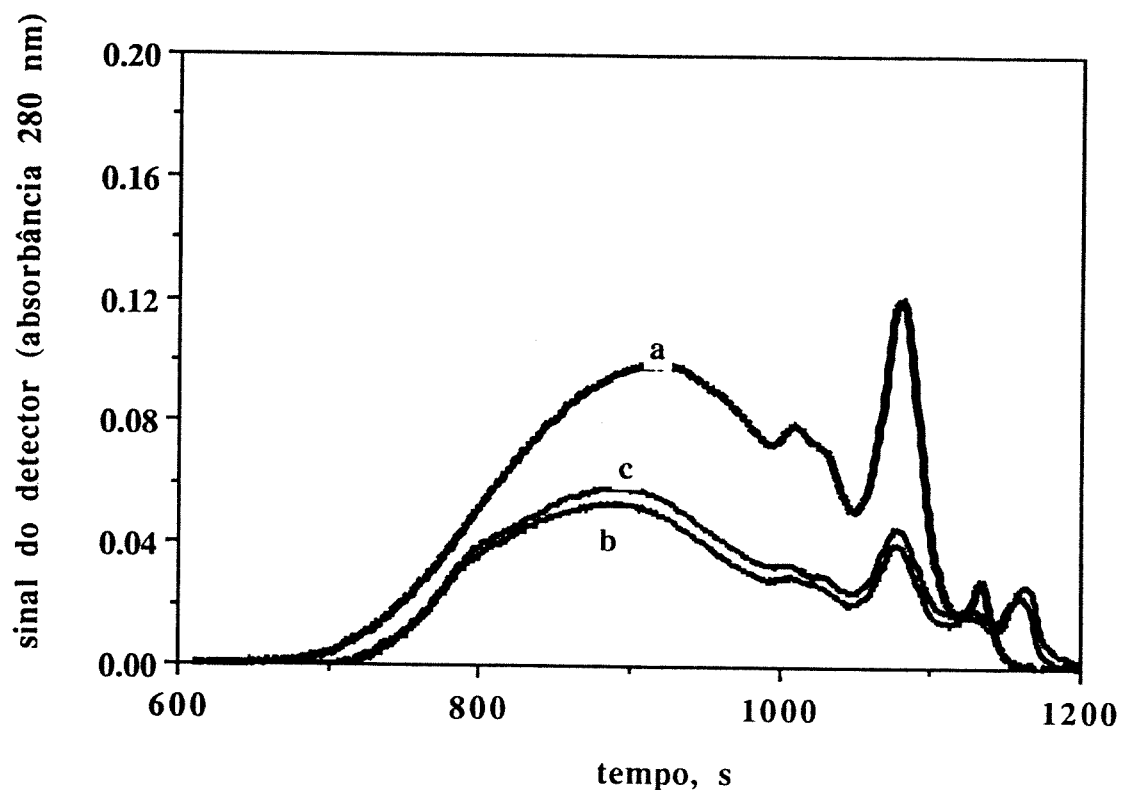
As amostras com tempo 43 e 86 minutos do início da oxidação (química) foram acidificadas a pH 6,2. 2 mL de cada amostra, previamente aquecidos a 35 °C, foram incubados com 100 µL de enzima (proteína a 10% em solução de K<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> pH4,2). 100 µL de água oxigenada 0,75 mM foram adicionados para iniciar a reacção. A mistura foi incubada a 35 °C por um período de 0, 6 e 20 horas. A MWD e a vanilina foram determinada por HPLC e cromatografia a gás, respectivamente.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram a MWD das amostras previamente oxidadas quimicamente (43 min ou 86 min de reacção) após uma incubação de 0, 6 e 20 horas. Após a incubação enzimática a 35 °C por 6 horas, foi observado um decréscimo de intensidade na região entre 800 e 1050 s, correspondente a 1540 e 200 dalton, respectivamente. O pico a 1077 s (pico da vanilina) também diminuiu de intensidade, sendo que apareceram picos de compostos de peso molecular inferior ao da vanilina. Após esta incubação, a vanilina também deixou de ser detectada por cromatografia a gás. Com a incubação de 20 horas, a MWD não mostrou importantes alterações. Para a incubação da amostra de 86 min (Figura 4.7) de oxidação química, a vanilina deixou de ser detectada por cromatografia a gás. A formação de compostos com peso molecular inferior ao da vanilina também foi encontrada. Neste caso, o veratraldeído foi também detectado por cromatografia em camada delgada, conforme a técnica descrita anteriormente.



**Figura 4.6.** Oxidação combinada da lenhina kraft precipitada de *Pinus pinaster*. Distribuição de pesos moleculares (MWD) da amostra com 43 min oxidação química incubada com lenhinase por: a) 0 h, b) 6 h e c) 20 h.

Condições: 2 ml da amostra oxidada quimicamente por 43 min, depois de redução do pH para 6,2, foram incubados a 35 °C com 0,5 ml de enzima (solução a 10% em  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 4,2) e 2 ml de água oxigenada 0,75 mM.



**Figura 4.7.** Oxidação combinada da lenhina kraft precipitada de *Pinus pinaster*. Distribuição de pesos moleculares (MWD) da amostra com 86 min oxidação química incubada com lenhinase por: a) 0 h, b) 6 h e c) 20 h.

Condições: 2 ml da amostra oxidada quimicamente por 86 min, depois de redução do pH para 6,2, foram incubados a 35 °C com 0,5 ml de enzima (solução a 10% em  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 4,2) e 2 ml de água oxigenada 0,75 mM.

#### 4.5. Conclusões.

A bactéria *Acinetobacter anitratus* N21 produz uma enzima que pode oxidar o álcool benzílico, ensaio que a caracteriza como microrganismo lenhinolítico. Essa actividade é dependente de água oxigenada. A actividade sobre o álcool benzílico (substrato modelo) é altamente dependente da concentração de substrato. A actividade específica formou uma curva sigmóide que foi amenizada para as baixas concentrações de substrato, desde que seja reduzido a quantidade de água oxigenada. Por outro lado, altas concentrações de água oxigenada reduziram a actividade específica.

A actividade para a lenhina de *Pinus pinaster* foi menor do que para o substrato modelo. A lenhina precipitada foi alterada de modo similar para concentrações de 2,9 a 108,7 g.ℓ<sup>-1</sup>. As alterações de absorvância de ondas electromagnética com comprimentos de 210 nm (grupo hidroxilo), 245 nm (grupo carbonilo de aldeído), 275 nm (grupo carboxilo) e 310 nm (veratraldeído) está de acordo com os metabolismos frequentemente apresentados para a degradação da lenhina.

A lixívia negra foi alterada pela lenhinase de modo a produzir compostos de baixo peso molecular com peso molecular de mesma grandeza que a vanilina. No entanto, a vanilina não foi detectada por cromatografia a gás. Por outro lado, veratraldeído foi detectado por cromatografia em camada delgada.

As células intactas alteram a distribuição de peso molecular (MWD) da lenhina presente na lixívia. No entanto, essa acção não foi inibida pela adição de um agente acceptor de electrão (manitol). Possivelmente, a lenhinase dessa bactéria situa-se sobre a membrana celular, de modo que sua acção é possível pelo contacto da lenhina com a bactéria. A adição de sal de amónio não inibiu por completo a degradação da lenhina, sendo que persistiu a capacidade de degradação da fracção com peso molecular semelhante a vanilina. Nesse caso, não foi encontrado produtos de peso molecular menores que a vanilina, como ocorreu na cultura sem adição e na cultura com manitol. Os produtos de baixo peso molecular poderiam ser catabólitos, aproveitados pela bactéria na cultura com amónio, uma vez que não teria a mesma facilidade de degradar a lenhina.

A combinação, em sequência, da oxidação química e biológica (enzimática) da lixívia negra não produziu mais vanilina, pelo contrário, consumiu a vanilina existente. Inicialmente foi realizada a reacção química. A MWD das amostras retiradas do reactor evoluíram no sentido de confirmar os resultados obtidos pela análise da vanilina por cromatografia a gás. A formação e posterior consumo da vanilina, bem como a redução das fracções com peso moleculares superiores são evidentes. Ao se oxidar enzimaticamente as amostras com elevado teor de vanilina (43 min) e quase isenta de vanilina (86 min) não produziu mais vanilina, ou compostos com peso molecular de mesma ordem. Pelo contrário, a vanilina foi consumida durante a acção enzimática e foram formados produtos com peso molecular menor.

A Tabela 4.3 mostra um quadro comparativo do processo químico e biológico.

**Tabela 4.3.** Comparação entre a oxidação química e enzimática da lenhina utilizadas.

principais características do processo	química	enzimática
pré-tratamento	adição de álcali	a) retirada de sais inorgânicos da lixívia negra; b) correcção do pH; c) produção da enzima purificada.
aditivos	oxigénio	a) água oxigenada; b) oxigénio.
agitação, rpm	1100	150
temperatura, °C	100-220	30-40
pressão, bar	8-20	1
tempo de reacção, h	0,5-1,5	24 <sup>a</sup>
concentração de vanilina, g.ℓ <sup>-1</sup>	0,9	0,1 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> dados retirados da literatura (uso da enzima purificada de *Acinetobacter anitratus* sobre lenhina de *Eucalyptus grandis* [22]), uma vez que não conseguimos detectar a vanilina.

As condições necessárias para a operação de uma instalação de oxidação química são mais dispendiosas do que para uma instalação enzimática. O consumo de energia para agitação é maior, os materiais utilizados para fabrico dos equipamentos também devem ser resistente a elevadas pressões e temperaturas.

O rendimento (em relação a matéria-prima inicial) do processo enzimático foi muito menor. O rendimento obtido no processo químico foi 1,2 g de vanilina por litro de lixívia negra (*Pinus pinaster*) ou 0,9 g por 100 g de sólidos. O processo enzimático produz 0,1 g por 100 g de sólidos (lenhina de *Eucalyptus grandis*), ou seja, nove vezes inferior ao caso anterior. Fica a dúvida: a elevada diferença de rendimento pode ser atribuída apenas a fontes diferentes de lenhina? Não conseguimos produzir vanilina por oxidação enzimática da lixívia negra de *Pinus pinaster*. Outra desvantagem, o processo enzimático necessita maior tempo de reacção para produzir a vanilina.

Outras situações apontadas como vantagem dos processos biotecnológicos, como a baixa temperatura e pH menos agressivos não são críticos durante a oxidação da lenhina. A temperatura elevada para a oxidação química deixa de ser inconveniente desde que a reacção seja realizada a seguir o cozimento dos cavacos de madeira. O processo kraft de produção de pasta de celulose necessita temperaturas na ordem de 170 °C, considerando a perda de calor para passar de uma unidade de produção para outra, podemos ter a lenhina a temperaturas com até 160 °C. Deste modo, a lixívia estaria disponível a uma temperatura bastante adequada para o processo de produção de vanilina para tempos de oxidação de 0,5 a 1,5 horas (dependendo da pressão parcial de oxigénio).

A desvantagem maior do processo biotecnológico é a fase de pré-tratamento. A produção de enzima, mesmo não purificada, é cara e necessita de equipamentos e pessoais altamente especializados. Uma alternativa seria o uso células mutantes de microrganismos lenhólicos, as quais mantivessem a capacidade de produzir a vanilina, mas perdesse a capacidade de degradá-la, enriquecendo o meio de cultura. Deste modo, lagos de tratamentos poderiam funcionar como reactor batch, depois do pré-tratamento da lixívia (redução de pH a 6,2, eliminação de sulfato [22]).

#### 4.6. Referências.

- [1]. Crawford, R.L. *Lignin biodegradation and transformation*. John Wiley, New York..154 pp. (1981).
- [2]. Crawford, D.L.; Crawford, R.L. *Microbial degradation of lignocellulose: the lignin component*. Appl. Envir. Microb. 31, 714-7 (1976).
- [3]. Harvey, P.J.; Schoemaker, H.E. *Enzymatic degradation of lignin and its potential to supply chemicals*. Ann. Proc. Phytochem.Soc. Eur, 26, 249-66 (1985).
- [4]. Zimmermann, W. *The lignin biopolymer: Products and potential applications of lignin biodegrading systems*. Chimia. 43, 396-403 (1989).
- [5]. Eriksson, K.-E. *Lignin degradation and possible industrial application of lignin-degrading fungi*. In: La biomasse, source d'intermediaires industriels biomass as a source of industrial chemicals, by H. Heslot, R. Villet, ed. Adeprima, Paris, 81-103 (1983).
- [6] Cain, R.B. *The uptake and catabolism of lignin-related aromatic compounds and their regulation in microorganisms*. In: Lignin Biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications. CRC Press, Inc. Boca Raton. T.K. Kirk, T. Higuchi and H.-m. Chang, Editors. 1, 21-60 (1980).
- [7]. Odier, E.; Janin, G.; Monties, B. *Poplar lignin decomposition by gram-negative aerobic bacteria*. Appl. Environm. Microbiol. 42(2), 337-41 (1981).
- [8]. Taylor, B.F. *Aerobic and anaerobic catabolism of vanillic acid and some other methoxy-aromatic compounds by *Pseudomonas sp.* strain PN-1*. Appl. Environm. Microbiol. 46(6), 1286-92 (1983).
- [9]. Vicuña, R. *Bacterial degradation of lignin*. Enzyme Microbiol. Technol., 10, 646-55 (1988).
- [10]. De Wulf, O.; Thonart, Ph. *Bioconversion of vanillin to vanillyl alcohol in two-phase reactor*. I. Parameters improvement. Appl. Biochem. Biotech. 20-21, 165-80 ((1989).
- [11]. Kirk, T.K.; Connors, W.J. and Zeikus, J. *Requirement for a growth substrate during lignin decomposition by two wood rotting fungi*. Appl. Envir. Microb. 32 192-4 (1976).
- [12]. Kirk, T.K.; Windharm, W. *Chemical and bacterial pretreatment of lignocellulosic material*

- to increase ruminant digestibility. *Biotechnology*. 2, 687-9 (1984).
- [13]. Kirk, T.K. *Influence of culture parameters on lignin metabolism by Phanerochaete chrysosporium*. *Arch. Microbiology*. 117, 277-88 (1978).
- [14]. Tien, M.; Kirk, T.K. *Lignin-degradating enzyme from Phanerochaete chrysosporium : purification, characterization, and catalytic properties of a unique H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-requiring oxygenase*. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 81, 2280-4 (1984).
- [15]. Tien, M.; Kirk, T.K. *Lignin Peroxidase of Phanerochaete chrysosporium*. *Methods Enzymology*. 161, 238-49 (1988).
- [16]. Tien, M.; Kirk, T.K. *Lignin peroxidase of Phanerochaete chrysosporium*. *Methods Enzymology*. 161, 238-49 (1988).
- [17]. Crawford, D.L.; Crawford, R.L. *Microbial degradation of lignocellulose: the lignin component*. *Appl. Environm. Microbiol.* 31(5), 714-7 (1976).
- [18]. Benner, R.; Maccubbin, A.E.; Hodson, R.E. *Preparation , characterization, and microbial degradation of specifically radiolabeled [<sup>14</sup>C]lignocelluloses from marine and freshwater macrophytes*. *Appl. Environm. Microbiol.* 47(2), 381-9 (1984).
- [19]. Crawford, D.L. *Lignocellulosic decomposition by selected Streptomyces strains*. *Appl. Environm. Microbiol.* 35(6), 1041-5 (1978).
- [20]. Agosin, E.; Odier, E. *Solid-state fermentation, lignin degradation and resulting digestibility of wheat straw fermented by selected white-rot fungi*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 21: 397-403 (1985).
- [21]. Agosin, E.; Daudin, J.-J.; Odier, E. *Screening of white-rot fungi on (<sup>14</sup>C)lignin-labelled and (<sup>14</sup>C)whole-labelled wheat straw*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 22: 132-8 (1985).
- [22]. Loppreti, M. *Estudios bioquimicos de depolimerizacion de lignina*. Tesis de maestria en biologia, opcion in bioquimica. Faculdade de Humanidades y Ciencias, Universidad de la Republica, Pedeciba, 83p. 1991.
- [23]. Loppreti, M.; Montalbán, A.; Martinez, E.; Moreno, S.; Martins, J.; Espino, H. *Biotechnological obtention of vanillin from black liquor lignin*. In: *Proceedings of the second Brazilian symposium on the chemistry of lignin and others wood components*, by N. Duran; E. Esposito, ed. FAPESP, Campinas. 3 (1992), 343-7.

## Capítulo 5 - Aspectos gerais, conclusões do trabalho realizado e perspectivas futuras.

Este capítulo contém as conclusões do trabalho, bem como aspectos gerais do processo e perspectivas futuras.

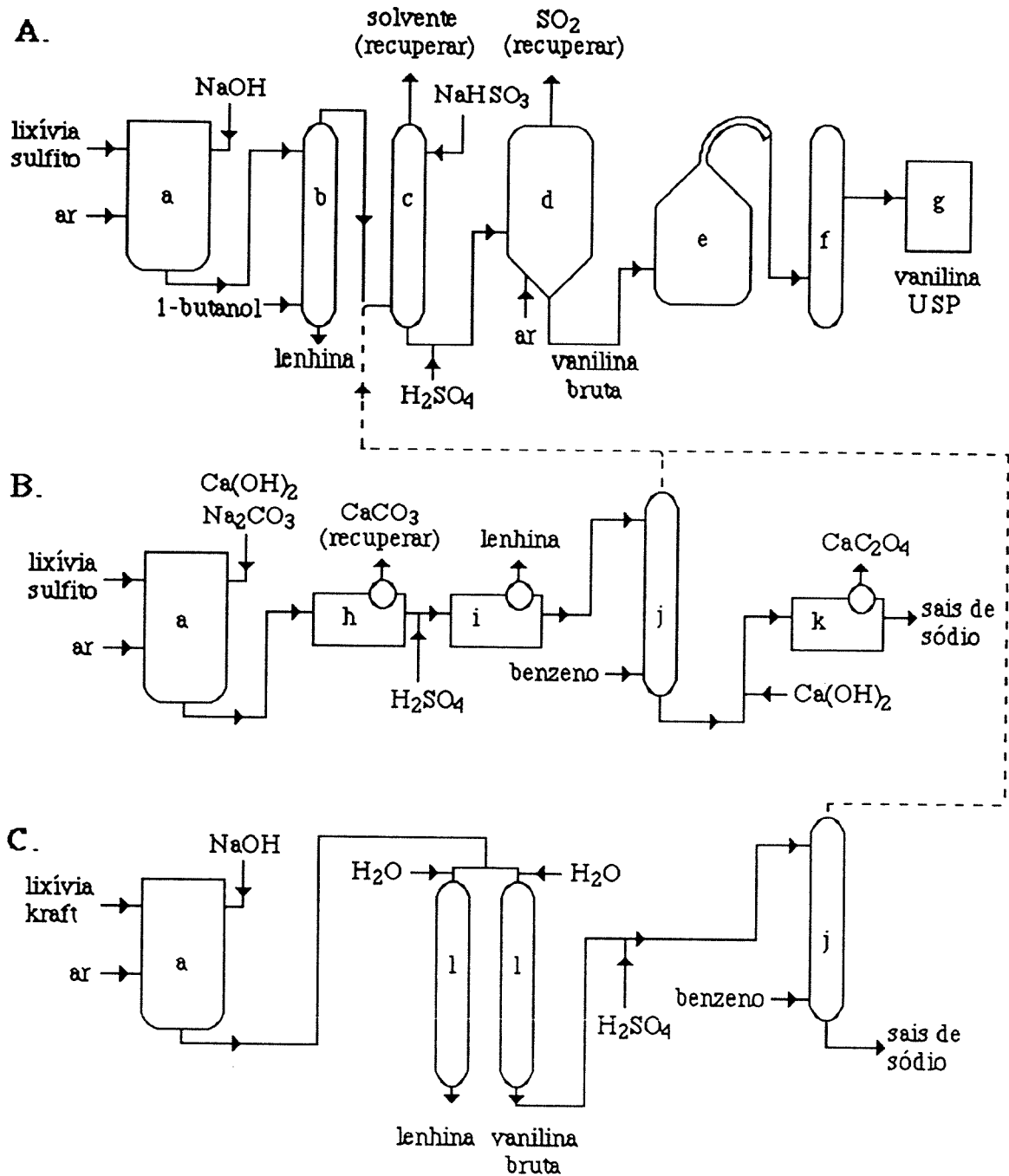
### 5.1. O processo como um todo.

A produção comercial de vanilina é realizada com sucesso por oxidação da lenhina sulfito com ar. A Figura 5.1 mostra os esquemas de oxidação da lenhina. O processo A é utilizado pela Salvo Chemical Co. (EUA) e Monsanto Chemical Co. (EUA), enquanto o processo B é utilizado pela Ontário Paper Co., Lda. (Canadá) [1]. O processo C foi inicialmente imaginado para a lenhina kraft.

O agente alcalino utilizado para a oxidação da lenhina pode ser hidróxido de sódio (processo A) ou uma mistura de hidróxido de cálcio e carbonato de sódio (processo B). Neste último caso, o carbonato de cálcio formado precipita, sendo retirado por filtração. Posteriormente, ele é calcinado e hidratado para regenerar o hidróxido de cálcio [1].

A vanilina formada durante a oxidação pode ser extraída directamente com *n*-butanol (ou 1-butanol), ou ser acidificada com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e ser extraída com benzeno. O segundo caso tem a vantagem do equilíbrio estar deslocado a favor do solvente orgânico; entretanto, a lenhina também precipita e deve ser previamente retirada por filtração. A vanilina solubilizada em um dos solventes orgânicos é extraída com uma solução de sulfito de sódio (forma o complexo estável sulfito-vanilina). O complexo formado é destruído por adição de ácido sulfúrico, liberando o dióxido de enxofre que é utilizado para preparar nova solução de sulfito de sódio. A solução ácida do processo B é misturada com hidróxido de cálcio, que forma um precipitado (oxalato de cálcio, também sulfato de cálcio) que é retirado por filtração. O filtrado resultante (sais de sódio) podem ser concentrados, calcinados e hidratados para formar o hidróxido de sódio [1, 2].

O processo C mostrado na Figura 5.1 é uma proposta para nossa matéria-prima, a lenhina kraft de *Pinus pinaster* presente na lixívia negra (Portucel). A lixívia negra deveria ser retirada do reactor de cozimento de cavacos (processo de produção de pasta de celulose) antes do final do cozimento para evitar o excesso de degradação dos precursores da lenhina que podem formar vanilina [3]. O teor de álcali da lixívia deveria ser acrescido por adição de óxido de sódio até obter uma solução 2M (em  $OH^-$ ), seguindo a oxidação a 120 °C e pressão parcial de oxigénio de 4 bar. A fonte de oxigénio poderia ser ar, mas a pressão total do reactor seria superior. A mistura de reacção seria resfriada e submetida a uma separação cromatográfica [4]. A fracção aquosa contendo a vanilina seria acidificada e submetida a uma extracção com solvente orgânico (por exemplo benzeno). A fracção orgânica deveria ser inserida no mesmo ponto em que o



**Figura 5.1.** Esquema geral de produção de vanilina. O processo A é utilizado pela Salvo e Monsanto, o processo B é utilizado pela Ontário Paper.e o processo C é proposto.

Obssevações: **a** reactor, **b** extractor líquido-líquido (solução alcalina e 1-butanol), **c** extractor líquido-líquido (solução de sulfito de sódio e 1-butanol), **d** torre de expansão, **e** destilador a vácuo, **f** cristalisador, **g** armazém, **h** filtro (CaCO<sub>3</sub>), **i** filtro (lenhina), **j** extractor líquido-líquido (solução de alcalina e benzeno), **k** filtro (oxalato) e **l** coluna de sorção (separação da lenhina e vanilina).

processo B coincide com o A. A fracção aquosa poderia ser concentrada para recuperação dos sais de sódio. A lenhina em solução aquosa poderia ser concentrada e calcinada. Alternativamente, ela poderia ser precipitada e utilizada para outros fins.

Além da vanilina, uma série de compostos podem aparecer como contaminantes durante a despolimerização e oxidação da lenhina, como por exemplo, a acetovanilona (geralmente, o maior contaminante,  $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$ ), o *p*-hidroxibenzaldeído ( $\text{OHC}_6\text{H}_3\text{CHO}$ ), o 5-formilvanilina ( $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})_2$ ) e o siringaldeído ( $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$ ). Para eliminá-los, após a evaporação a vácuo, a vanilina é cristalizada e recristalizada produzindo a vanilina USP ("United State Pharmacopeia") [1, 2].

A lenhina residual (lenhina sulfito oxidada) pode ser comercializada como dispersante para corantes, negro de fumo e água de caldeiras, e lamas para prospecção de petróleo. Aglomerantes para produtos alimentares, ceramicas e revestimento de linóleo, e materiais para a produtos de limpeza industrial e corantes. Essas aplicações são em alguns casos guardadas como sigilo industrial [1].

O preço actual da vanilina (1991) aponta para US\$ 36,00 por kg [5]. O custo de produção da vanilina é muito difícil estimar. Mesmo não levando em considerações como equipamentos, que devem ser definidos em detalhes pois devem ser conhecido o custo de aquisição, de operação, de manutenção e de depreciação.

O processo A consome lixívia com lenhina sulfito, hidróxido de sódio (para oxidação e regenerar o sulfito), ar (para oxidação e retirada do dióxido de enxofre), *n*-butanol (para extrair da vanilina), bissulfito de sódio (para extrair da vanilina), ácido sulfúrico (para romper o complexo bissulfito-vanilina), sais de zinco ou metanol (para purificar a vanilina). No entanto, produz vanilina, sais de sódio e lenhina parcialmente oxidada.

O processo B consome lixívia sulfito, ar e carbonato de sódio (para a oxidação), hidróxido de cálcio (para a oxidação e produzir oxalato), ácido sulfúrico (para recuperação da vanilina e para romper o processo bissulfito-vanilina), benzeno (para extrair a vanilina), e bissulfito de sódio (para extrair a vanilina). Produz vanilina, oxalato de cálcio, sais de sódio e lenhina oxidada.

O processo C consome lixívia kraft, hidróxido de sódio e oxigénio ou ar (para oxidação), água desionizada (para recuperação da vanilina), ácido sulfúrico (para recuperação da vanilina e para romper o processo bissulfito-vanilina), benzeno (para extrair a vanilina), e bissulfito de sódio (para extrair a vanilina). Produz vanilina, oxalato de cálcio, sais de sódio e lenhina oxidada.

A oxidação da lenhina kraft não impossibilita que a mesma seja utilizada para produção de energia, que é a aplicação frequentemente adoptada na indústria de produção de pasta de celulose. Parte da lixívia negra proveniente do reactor de cozimento dos cavacos poderia ser oxidada imediatamente. Deste modo, o aquecimento da lixívia seria desnecessário. Hidróxido

de sódio deve ser adicionado e iniciar a reacção na presença de oxigénio. A fonte de oxigénio pode ser o ar, que pode ser comprimido a custo relativamente baixo. Após a oxidação da lenhina, a mistura deve ser resfriada para a retirada da vanilina do meios reaccional. Caso, se queira queimar a lenhina residual a mistura deve ser aquecida novamente, o que é um custo adicional. Para evitá-lo é útil descobrir uma aplicação para a lenhina, que pode ser retirada por filtração. Os sais de sódio (principalmente carbonato) eventualmente podem ser comercializados a custo que compensem o consumo de hidróxido ou simplesmente utilizar a caldeira de queima de lixívia para reutilizá-lo.

## 5.2. Conclusões do estudo.

O oxigénio dissolvido em solução aquosa foi estimado para dois conjuntos de dados experimentais. O modelo que englobava todos os pontos, modelo geral (modger), foi posteriormente utilizado no modelo cinético (modelo cO) que considera a influência da acitividade do oxigénio como concentração do gás em solução aquosa. O modger considera a influência da concentração de hidróxido de sódio, a pressão parcial de oxigénio e a temperatura, sendo a última menos importante.

A lenhina utilizada para o estudo foi tipo kraft de *Pinus*. A utilização de lenhina kraft deveu-se ao abandono gradativo dos processos de produção de pasta de celulose baseados no sulfito. A lenhina kraft de *Pinus pinaster* é um dos sub-produtos da indústria nacional portuguesa, mais precisamente da Unidade da Portucel em Cacia, e portanto, a produção de produtos de valor acrescentado é justificável. Vários métodos foram realizados na tentativa de caracterizar e quantificar os componentes de reacção. Todos os métodos disponíveis em nosso laboratório foram testados, bem como, em laboratórios a que tivemos acesso. A lenhina não pode ser quantificada por método espectrofotométrico em ultra-violeta (UV), comportando-se de modo irregular para as amostras retiradas do reactor. Este inconveniente foi também relatado por Crawford [6] para acompanhamento da degradação bioquímica de lenhina. A vanilina foi quantificada, após extração com éter etílico, por cromatografia a gás.

A lixívia negra de *Pinus pinaster* (Portucel) continha 13,46% de sólidos, sendo que 8,25% precipitou por redução de pH com ácido sulfúrico. Cerca de um-terço deste valor é matéria inorgânica, e não pode ser eliminada com cloreto de bário. O resíduo da análise elementar (CHNS) e da termogravimetria confirmou a elevada quantidade de matéria inorgânica. A distribuição de peso molecular (em DMF) das lenhinas precipitadas foram similares. A elucidação da estrutura da lenhina com FTIR ao longo do tempo de reacção não foi viável, pois um grande número de grupos funcionais se sobrepõem, absorvendo uma enorme quantidade de ondas IR. A mistura lenhina (*Pinus spp.*, e vanilina) não pode ser facilmente quantificada pelos mesmos motivos. As termogravimetrias da lenhina de *Pinus spp.* em atmosfera de azoto e ar, quando comparado com o da celulose e hemicelulose, apresentaram comportamento

diferenciado, sendo escolhida para o estudo sistemático do processo e da cinética. A lenhina de *Pinus pinaster* mostrou picos característicos para sais inorgânicos que não conseguimos identificar. A energia libertada para a combustão das lenhinas e do álcool coníferico durante a DSC foi muito superior (6 a 11 vezes) que a da combustão da vanilina.

A vanilina não foi detectada durante a etapa de aquecimento do reactor químico. A formação de vanilina também não foi verificada por hidrólise em condições adequadas a oxidação. A distribuição de peso molecular (em THF) foi praticamente constante durante as etapas de aquecimento e hidrólise. A distribuição de peso molecular, após um período de oxidação, foi alterada significativamente. A vanilina pode ser observada na região correspondente do cromatograma. A mudança de distribuição evoluiu até atingir uma situação estável; aparentemente formou-se um núcleo resistente a degradação.

A temperatura, a pressão parcial de oxigénio, a pressão total, a concentração de hidróxido de sódio e a concentração de lenhina influenciam a evolução de vanilina ao longo do tempo de reacção. A oxidação com oxigénio de *Pinus spp.* produz vanilina. Os rendimentos máximos encontrados para as melhores experiências aproximam-se de 5 a 6 g de vanilina por 60g desta lenhina, ou seja cerca de 8 a 10% da massa inicial.

Quanto maior a temperatura e a pressão parcial de oxigénio menor é o tempo para se alcançar a concentração máxima de vanilina. A velocidade de degradação de lenhina para a formação de vanilina não foi linear com o aumento da concentração de lenhina, pelo menos a altas concentrações ( $120 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$ ).

A oxidação da lenhina provoca um aumento da temperatura do reactor entre 10 a 20 °C, consequentemente, a pressão de vapor aumenta e a pressão parcial de oxigénio reduz. O pH do meio é reduzido durante a reacção e, como consequência, a vanilina começa ser degradada intensamente. Deste modo, quanto maior a concentração de álcali, mais protegida é a vanilina.

Uma boa condição para a oxidação da lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) situa-se em:  $60 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de lenhina,  $80 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de hidróxido de sódio, temperatura de 120 °C (inicial), pressão parcial de oxigénio de 4,0 bar (inicial) e pressão total de 9 bar.

Foram criados dois modelos para descrever o comportamento do sistema: modelo simples (modsim) e modelo complexo (modcom). O modsim foi proposto com o intuito de explicar o comportamento do sistema para as diversas experiências de estudo das condições do processo. Inicialmente foi determinado a constante cinética de oxidação da vanilina em pH extremamente alcalino. Posteriormente foi estudado a degradação da lenhina, que devido a alteração de pH foi utilizada para estudar a degradação da vanilina em pHs menos alcalinos. As curvas de integração do modelo levaram em consideração a concentração de oxigénio dissolvido no líquido. Essa concentração foi calculada através do modger, que considera a influência da temperatura, pressão parcial do gás e da concentração de hidróxido de sódio.

As curvas de concentração de vanilina obtida com o modelos foram muito

diferentes que os pontos experimentais para as experiências a baixas temperaturas. Ele também falhou em justificar o comportamento do sistema para elevadas concentrações de lenhina ( $120 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$ ).

A oxidação da lenhina de *Pinus spp.* com nitrobenzeno produziu cerca de  $8 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  ( $52,58 \text{ mmol}\cdot\ell^{-1}$ ) de vanilina para  $60 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de lenhina, ou seja, 13,3 % da lenhina inicial. Este valor foi utilizado como concentração inicial de precursores de lenhina que podem formar vanilina.

A oxidação da lenhina de *Pinus spp.* com sulfato de cobre II pentahidratado não produziu significativamente vanilina. Esse sistema, na presença de oxigénio produziu vanilina ao mesmo nível da experiência sem sal de cobre II. Na reacção catalítica, a degradação foi mais lenta, mesmo na região em que o pH era inferior a 12,5.

A lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel) ao ser oxidada com oxigénio produz vanilina. A lenhina precipitada apresentou rendimentos inferiores a lenhina de *Pinus spp.* A lenhina presente na lixívia negra (Portucel) apresentou rendimento máximo levemente maior que a lenhina precipitada ( $4,0 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  em relação a  $3,4 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$ ).

A oxidação biológica da lixívia negra e da lenhina precipitada de *Pinus pinaster* (Portucel) com lenhinase purificada de *Acinetobacter anitratus* não produziu vanilina. Esta mesma enzima havia sido utilizada com sucesso sobre a lenhina de *Eucalyptus grandis* [5]. A actividade da lenhinase purificada foi comprovada com o álcool benzílico. A utilização de células intactas da bactéria também não produziu o produto desejado.

Baseado na patente de Forss e colaboradores [5x] foi feito um estudo de adsorção de vanilina presente em soluções alcalinas usando resinas permutadoras de catiões. As informações que puderam ser obtidas são mostradas no apêndice E. Possivelmente, o mecanismo de separação não deve ser de adsorção como citado, pelo menos em meio alcalino (pH 14), talvez exclusão. Os resultados preliminares não são conclusivos quanto a possibilidade de isolar a vanilina, embora não seja de excluir que a técnica se aplique melhor a lenhina sulfito, devido seu maior peso molecular.

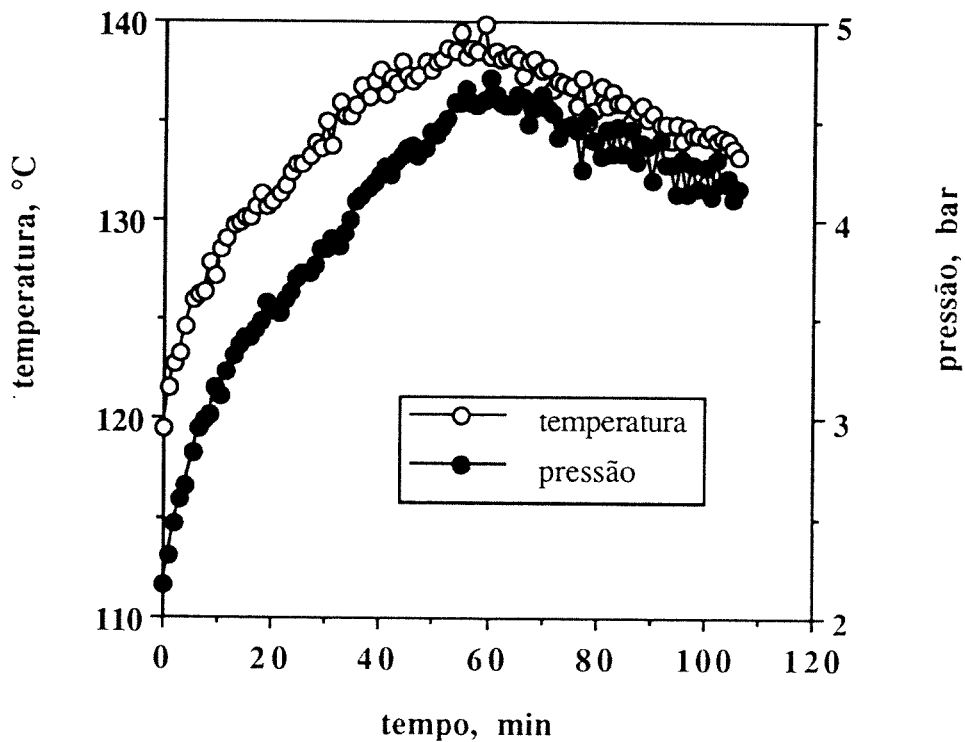
### 5.3. Perspectivas futuras.

O processo de produção de vanilina a partir da oxidação de lenhina com ar é o processo mais utilizado sendo no entanto poucos os trabalhos na literatura científica sobre o assunto. Não foi encontrado um trabalho na literatura que estudasse a oxidação da lenhina kraft com oxigénio molecular para produzir vanilina, mesmo utilizando pesquisa bibliográfica por computador. Os produtos e o mecanismo de degradação da vanilina e, principalmente, da lenhina devem ser elucidados.

As técnicas analíticas actuais ainda não permitem caracterizar com fidelidade as

moléculas de lenhina e os produtos da degradação a ponto de acompanhar as reacções. O desenvolvimento de eléctrodo de oxigénio que possam trabalhar nas condições de estudo e que tenham um preço razoável se faz necessário. Pelo menos o comportamento da solubilidade do oxigénio na lixívia negra com diferentes estado de oxidação.

O reactor a ser usado deve ter um eficiente troca de calor e controlo de temperatura de modo a possibilitar o estudo em condições isotérmicas. Ele também deve ser extremamente resistente a ataques químicos, nomeadamente hidróxido de sódio e, também, nitrobenzeno. O sistema de amostragem deve ser diferente para estudo utilizando sais de cobre II, evitando os entupimentos da válvula. O medidor e controlador mássico foi danificado pelos vapores do meio de reacção. No entanto, não foi encontrado nenhum motivo aparente. A pressão total e a temperatura do reactor são mostrados na Figura 5.2. A única hipótese imaginada é uma queda de pressão no manoreductor (tipo industrial) devido a falha de sua válvula de controlo. O uso de manoreductor de laboratório é mais fiável, embora muito mais caro.



**Figura 5.2.** Evolução da temperatura e da pressão total dentro do reactor.

Condições: 500 mL de lixívia negra e 40 g de hidróxido de sódio foram aquecidos a 123 °C sob agitação (1100 rpm). O início da reacção foi considerado após a admissão de oxigénio no reactor. A pressão total foi controlada por computador para obter uma pressão parcial de oxigénio próxima a 35 % da pressão total.

A selecção de microrganismos aptos de degradar a lenhina à lenhina é outra área

do conhecimento que deve ser estudada. Possivelmente, o ideal seria utilizar uma cepa capaz de degradar a lenhina, mas que não metabolize a vanilina. Outra característica desejada seria que as enzimas responsáveis pela reacção fosse liberadas pelo microrganismo para o meio de cultivo (exo-enzimas).

#### 5.4. Referências.

- [1]. Diddams, D.G.; Krum, J.K. *Vanillin*. In: Kirk-Othner encyclopedia of Chemical technology. 2<sup>a</sup> ed. A. Standen, ed. John Willey & Sons, New York. 21, 180-96 (1970).
- [2]. Van Ness, J.H. *Vanillin*. In: Kirk-Othner encyclopedia of Chemical technology. 3<sup>a</sup> ed. H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G.Overberg, G.T. Seaborg, ed. John Willey & Sons, New York. 23, 704-17 (1983).
- [3]. Marshall, H.B.; Vincent, D.L. *Production of syringaldehyde from hardwood waste pulping liquors*, U.S. Patent 4,075,248, Feb. 21 (1978).
- [4]. Forss, K.G.; Talka, E.T.; Fremer, K.-E. *Method for isolation of vanillin from lignin in alkaline solutions*, U.S. Patent 4,277,626 Jul. 7 (1981).
- [5]. Lopretti, M.; Montalbán, A.; Martinez, E.; Moreno, S.; Martins, J.; Espino, H. Biotechnological obtention of vanillin from black liquor lignin. In: Proceedings of the second Brazilian symposium on the chemistry of lignin and others wood components, by N. Duran; E. Esposito, ed. FAPESP, Campinas. 3, 343-7 (1992).
- [6]. Crawford, R.L. *Lignin biodegradation and transformation*. John Wiley, New York..154 pp. (1981).

**Apêndice A - Condições e resultados das experiências de oxidação química da lenhina e da vanilina.**

Seguem-se as tabelas necessárias para complementar as informações sobre a oxidação química da lenhina e da vanilina.

**Tabela A.1.** Principais pontos da experiência ex03.

tempo <sup>a</sup> , min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	alcalinidade normalizada
0,0	110,4	1,736 <sup>b</sup>	1,926	0,000	1,000
10,0	119,3	3,662	1,409	0,394	0,929
20,0	125,3	4,263	1,595	1,027	0,776
30,0	129,5	4,581	1,585	1,819	0,564
40,0	130,0	4,843	1,802	3,475	0,434
50,0	135,5	5,457	1,927	2,941	0,316
60,0	136,3	5,891	2,277	2,831	0,269
70,0	136,9	6,951	3,280	0,996	0,128
81,0	137,4	9,462	5,737	0,253	0,057
90,0	138,5	11,861	8,018	0,000	0,010
100,0	137,3	11,741	8,020	0,000	0,045
111,0	137,7	11,723	7,952	0,000	0,057
121,0	135,7	11,720	8,141	0,000	0,045
130,0	128,1	11,718	8,799		
142,0	111,7	11,682	9,834	0,000	0,045
150,0	107,2	11,652	10,032		
161,0	117,3 <sup>c</sup>	11,557	9,378	0,000	0,057
170,0	123,6 <sup>c</sup>	11,579	8,977		
181,0	127,0 <sup>c</sup>	11,591	8,733	0,000	0,057

<sup>a</sup> período de oxidação,

<sup>b</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reação.

<sup>c</sup> falta de água na tampa superior.

Tabela A.2. Principais pontos da experiência ex11.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	121,2	5,287 <sup>a</sup>	4,084	0,000	13,910
5,4	134,4	9,371	3,007	0,612	13,865
10,8	139,3	9,344	2,512	1,220	13,803
16,3	140,7	9,334	2,378	1,827	13,734
21,7	141,6	9,328	2,298	2,158	13,653
27,1	141,4	9,324	2,351	2,410	13,592
32,5	140,4	9,322	2,489	3,669	13,439
37,9	140,2	9,341	2,562	3,916	13,261
43,4	140,6	9,336	2,542	4,444	12,942
48,8	140,0	9,336	2,637	4,222	11,966
54,2	138,0	9,311	2,846	4,123	11,012
59,6	136,8	9,320	3,009	4,044	10,540
65,0	136,4	9,320	3,077	3,319	10,328
70,4	135,2	9,323	3,228	2,632	10,146
75,9	136,3	9,315	3,139	1,309	9,996
81,3	135,4	9,317	3,253	1,131	9,893
86,7	135,1	9,303	3,293	0,000	9,803
92,1	133,7	9,315	3,467	0,000	9,676
97,5	133,1	9,302	3,532		
103,0	133,1	9,292	3,550	0,000	9,584
108,4	132,1	9,318	3,687		
113,8	131,7	9,314	3,740	0,000	9,557

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reação.

Tabela A.3. Principais pontos da experiência ex12.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	121,9	7,090 <sup>a</sup>	2,074	0,000	13,917
5,4	129,1	9,164	1,514	0,297	13,941
10,8	132,2	9,138	1,252	0,615	13,934
16,2	132,9	9,115	1,211	1,014	13,944
21,6	134,0	9,131	1,161	1,216	13,865
27,0	133,0	9,109	1,288	1,506	13,841
32,5	134,8	9,121	1,165	1,843	13,776
37,9	134,4	9,192	1,320	2,317	13,803
43,3	135,5	9,233	1,292		13,770
48,7	135,9	9,213	1,281	3,019	13,707
54,1	136,3	9,198	1,259	3,229	13,717
59,5	135,9	9,224	1,374	3,526	13,615
64,9	135,5	9,202	1,433	3,012	13,578
70,3	135,9	9,198	1,424	3,663	13,450
75,7	136,0	9,217	1,473	3,388	13,450
81,2	136,4	9,185	1,441	4,047	13,263
86,6	135,9	9,214	1,565	4,214	12,670
92,0	135,8	9,188	1,584	4,308	11,271
97,4	136,1	9,183	1,592		
102,8	134,6	9,187	1,778	3,598	10,417
108,2	135,1	9,203	1,786		
113,6	135,1	9,190	1,803	4,235	10,541

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reação.

Tabela A.4. Principais pontos da experiência ex13.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	118,7	2,838 <sup>a</sup>	6,512	0,000	13,900
5,4	149,7	9,351	3,650	0,971	13,743
10,9	150,9	9,361	3,517	1,777	13,548
16,3	149,9	9,359	3,652	3,287	12,102
21,7	147,5	9,429	4,032	3,569	9,755
27,1	144,5	9,561	4,533	4,296	9,686
32,5	143,1	9,438	4,571	3,138	9,664
37,9	141,7	9,532	4,832	2,608	9,762
43,3	139,7	9,638	5,157	1,888	9,636
48,7	138,8	9,681	5,302	2,213	9,789
54,1	137,4	9,689	5,453	0,817	9,620
59,5	136,5	9,645	5,506	0,754	9,758
65,0	136,2	9,543	5,438	0,621	9,689
70,4	136,0	9,458	5,387	0,420	9,789
75,8	134,8	9,485	5,533	0,354	9,657
81,2	133,7	9,539	5,692	0,366	9,670
86,6	133,5	9,598	5,778	0,189	9,758
92,0	132,1	9,659	5,966	0,065	9,745
97,4	132,7	9,399	5,663		
102,8	131,2	9,578	5,971	0,124	9,639
108,2	131,2	9,626	6,032		
113,7	131,6	9,573	5,947	0,075	9,282

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reação.

Tabela A.5. Principais pontos da experiência ex14.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	119,2	2,964 <sup>a</sup>	1,812	0,000	13,970
5,4	126,9	4,777	1,288	0,337	13,896
10,8	128,2	4,793	1,207	0,688	13,882
16,3	129,1	4,800	1,156	0,936	13,862
21,7	129,3	4,819	1,170	1,314	13,872
27,1	129,6	4,783	1,113	1,908	13,829
32,5	129,5	4,789	1,141	1,935	13,805
38,0	130,1	4,797	1,112	1,938	13,768
43,4	129,4	4,795	1,168	2,135	13,793
48,8	129,9	4,786	1,133	2,610	13,741
54,2	130,5	4,791	1,095	2,719	13,724
59,6	129,7	4,782	1,159	2,905	13,710
65,1	130,9	4,794	1,079	2,637	13,705
70,5	130,3	4,799	1,147	2,749	13,556
75,9	130,1	4,794	1,164	2,512	13,586
81,3	130,5	4,797	1,139	3,005	13,492
86,8	130,5	4,786	1,142	2,797	13,467
92,2	130,2	4,808	1,197	2,559	13,439
97,6	130,8	4,800	1,141		
103,0	130,3	4,847	1,239	2,848	13,123
108,4	130,3	4,836	1,234		
113,9	130,0	4,833	1,261	2,668	12,877

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.6. Principais pontos da experiência ex24.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	140,9	6,045 <sup>a</sup>	3,838	0,000	14,000
5,4	150,2	9,883	2,737	0,963	14,000
10,7	152,3	9,932	2,525	2,065	14,000
16,1	153,8	9,969	2,372	3,383	14,000
21,4	154,6	9,969	2,280	3,977	13,968
26,8	154,7	9,990	2,297		13,924
32,2	155,2	10,011	2,279	4,226	13,871
37,5	155,2	10,014	2,300	4,495	13,814
42,9	155,6	9,991	2,237	5,098	13,741
48,3	156,2	10,012	2,193	5,399	13,665
53,6	156,6	10,093	2,234		13,565
59,0	156,6	10,026	2,186	6,200	13,443
64,4	156,6	9,960	2,138	6,308	13,276
69,7	156,5	10,069	2,281	6,265	12,983
75,1	156,6	9,959	2,168	5,748	12,331
80,4	156,0	10,055	2,370	4,402	11,238
85,8	156,9	10,085	2,288	3,601	10,714
91,2	156,0	10,030	2,387	2,110	10,356
96,5	156,3	10,096	2,429		
101,9	156,3	9,960	2,304	0,514	9,960
107,3	156,1	10,053	2,441		
112,6	156,4	10,031	2,394	0,049	9,770

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reação.

Tabela A.7. Principais pontos da experiência ex26.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	121,4	6,027 <sup>a</sup>	3,582	0,000	14,000
5,4	130,8	9,609	2,837	0,693	14,000
10,7	132,9	9,627	2,700	1,187	14,000
16,1	135,0	9,629	2,535	1,934	13,979
21,5	136,3	9,623	2,441	2,289	13,921
26,8	136,8	9,663	2,463	2,411	13,864
32,2	136,8	9,650	2,482	2,690	13,777
37,5	137,1	9,613	2,458	3,129	13,680
42,9	138,0	9,663	2,444	3,531	13,516
48,3	138,1	9,642	2,446	3,587	13,228
53,6	138,9	9,635	2,387		12,669
59,0	139,3	9,587	2,334	2,784	11,171
64,4	138,1	9,564	2,467	2,879	10,401
69,7	138,5	9,647	2,546	2,033	10,034
75,1	138,8	9,645	2,539	1,271	9,722
80,5	138,8	9,598	2,526	0,354	9,503
85,8	138,9	9,591	2,542	0,087	9,350
91,2	138,5	9,556	2,582	0,037	9,219
96,5	137,4	9,593	2,757		
101,9	136,4	9,535	2,832	0,002	9,049
107,3	136,1	9,634	2,992		
112,6	135,3	9,520	2,985	0,046	8,978

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.8. Principais pontos da experiência ex27.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	118,6	5,662 <sup>a</sup>	3,966	0,000	13,817
5,4	128,0	9,629	3,277	0,730	13,718
10,7	130,0	9,688	3,195	1,212	13,588
16,1	131,8	9,599	2,979	1,651	13,398
21,5	132,9	9,594	2,908	1,918	13,018
26,8	133,3	9,611	2,924	2,258	11,449
32,2	133,8	9,789	3,093	2,132	10,257
37,6	133,9	9,825	3,154	1,268	9,713
42,9	133,3	9,898	3,313	0,240	9,402
48,3	132,5	9,921	3,444	0,102	9,181
53,6	131,6	9,868	3,507	0,071	9,061
59,0	131,3	9,887	3,586	0,000	8,955
64,4	131,8	9,958	3,642	0,000	8,922
69,7	132,3	9,818	3,487	0,000	8,889
75,1	131,9	9,939	3,674	0,000	8,881
80,5	132,1	9,897	3,648	0,000	8,868
85,8	131,1	9,863	3,734	0,000	8,879
91,2	130,4	9,872	3,835	0,000	8,908
96,5	131,3	9,854	3,764		
101,9	130,3	9,852	3,875	0,000	8,882
107,3	129,7	9,874	3,980		
112,6	129,5	9,929	4,080	0,000	8,905

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.9. Principais pontos da experiência ex28.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	120,0	6,055 <sup>a</sup>	3,621	0,000	14,000
8,4	127,3	9,676	3,083	0,463	14,000
16,8	130,3	9,580	2,768	1,347	14,000
25,1	131,0	9,659	2,820	2,554	14,000
33,5	131,9	9,584	2,703	3,777	14,000
41,8	132,0	9,696	2,841	3,682	14,000
50,2	132,2	9,682	2,846		14,000
58,5	133,2	9,584	2,691	4,465	14,000
66,9	132,7	9,665	2,858	5,492	14,000
75,2	131,3	9,567	2,922	5,938	14,000
83,6	130,8	9,707	3,144	5,729	14,000
91,9	129,4	9,638	3,237	5,408	14,000
100,2	129,1	9,620	3,273	5,716	14,000
108,6	128,7	9,694	3,421		14,000
117,0	127,8	9,628	3,460	4,746	14,000
125,4	127,8	9,673	3,540	5,081	14,000
133,7	127,3	9,521	3,454	4,666	14,000
142,0	127,6	9,558	3,497	5,394	14,000
150,4	127,1	9,603	3,618		
158,7	126,4	9,522	3,623	4,361	14,000
167,1	126,5	9,522	3,643		
175,4	125,8	9,539	3,749	4,984	14,000

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.10. Principais pontos da experiência ex29.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	122,0	5,526 <sup>a</sup>	3,811	0,000	14,000
15,3	120,0	9,338	3,986	1,681	14,000
30,6	120,8	9,374	4,000	2,433	14,000
46,0	121,6	9,444	4,041	3,033	14,000
61,4	123,1	9,596	4,119	3,069	14,000
76,9	125,3	9,663	4,040	3,053	14,000
92,3	126,8	9,764	4,056	2,625	13,986
107,8	127,3	9,868	4,145	2,511	13,970
123,2	126,8	9,584	3,932	2,572	13,954
138,6	127,7	9,666	3,972	2,667	13,934
154,0	127,8	9,727	4,050	2,549	13,916
169,5	127,0	9,859	4,280	2,681	13,904
184,9	127,9	9,674	4,050	2,531	13,880
200,3	126,9	9,762	4,246	2,465	13,902
215,6	127,3	9,845	4,325		13,874
230,9	127,1	9,707	4,231	1,987	13,864
246,2	127,6	9,869	4,372	1,940	13,840
261,6	127,3	9,652	4,206	1,884	13,824
276,9	126,8	9,784	4,405		
292,3	126,8	9,622	4,265	1,810	13,793
307,7	126,9	9,795	4,453	1,488	13,767

<sup>a</sup> a pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.11. Principais pontos da experiência ex30.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	107,9	5,579 <sup>a</sup>	3,768	0,000	14,000
15,3	114,4	9,347	3,408	1,538	14,000
30,6	112,9	9,441	3,638	2,043	13,946
45,9	113,4	9,407	3,613	2,994	13,829
61,2	113,0	9,440	3,712	2,838	13,713
76,5	112,3	9,356	3,710	3,277	13,713
91,8	111,1	9,353	3,821	3,324	13,579
107,1	112,0	9,357	3,806	3,477	13,258
122,4	111,3	9,548	4,077	3,666	13,032
137,7	111,4	9,472	4,033	3,996	12,703
153,0	110,3	9,592	4,256	3,577	11,953
168,3	110,9	9,560	4,223	3,920	11,178
183,6	110,9	9,469	4,168	3,713	10,821
198,9	110,3	9,451	4,220	3,852	10,597
214,2	109,8	9,513	4,345	3,737	10,469
229,5	110,5	9,561	4,380	3,669	10,357
244,8	110,8	9,431	4,266	3,432	10,260
260,1	110,4	9,474	4,366	3,206	10,185
275,4	110,3	9,505	4,431		
290,7	110,7	9,462	4,399	3,378	10,064
306,0	110,7	9,471	4,435		
321,3	111,4	9,473	4,423	2,540	10,027

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.12. Principais pontos da experiência ex31.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	99,3	5,750 <sup>a</sup>	3,857	0,000	14,000
15,3	109,2	9,607	3,344	0,850	14,000
30,6	111,4	9,573	3,218	1,609	14,000
45,9	110,5	9,553	3,302	2,455	13,921
61,2	108,7	9,561	3,464	2,885	13,836
76,5	107,8	9,476	3,478	2,493	13,762
91,8	107,8	9,482	3,530	3,126	13,694
107,1	106,2	9,522	3,707	2,975	13,602
122,4	106,6	9,539	3,746	2,858	13,527
137,7	105,8	9,480	3,771	2,909	13,461
153,0	106,3	9,513	3,816	2,871	13,381
168,3	105,8	9,470	3,841	2,703	13,298
183,6	105,8	9,442	3,852	2,663	13,216
198,8	105,6	9,464	3,923	2,595	13,138
214,1	104,7	9,512	4,060	2,737	13,011
229,4	105,8	9,399	3,925	2,414	12,872
244,7	105,7	9,344	3,911	2,275	12,693
260,1	104,5	9,383	4,049	2,523	12,477
275,4	105,9	9,371	3,997		
290,7	105,8	9,385	4,052	2,175	12,048
306,0	105,7	9,372	4,078		
321,3	106,3	9,390	4,096	2,105	11,265

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção,

Tabela A.13. Principais pontos da experiência ex32.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	119,5	5,989 <sup>a</sup>	3,663	0,000	14,000
15,3	133,0	9,652	2,583	1,623	14,000
30,6	133,6	9,651	2,563	2,992	13,972
45,9	133,4	9,663	2,628	4,028	13,795
61,2	132,0	9,636	2,772	4,829	13,519
76,5	130,5	9,705	3,025	4,933	13,171
91,8	130,1	9,974	3,361	4,455	12,347
107,1	129,7	9,910	3,371	3,920	10,821
122,4	130,3	9,751	3,200	2,199	10,309
137,7	129,3	9,825	3,393	1,143	10,102
153,0	129,0	9,638	3,263	0,673	9,982
168,3	128,5	9,626	3,336	0,332	9,867
183,6	128,4	9,716	3,461	0,237	9,786
198,9	129,4	9,822	3,518	0,107	9,725
214,3	129,0	9,685	3,441	0,105	9,669
229,6	128,5	9,594	3,428	0,000	9,617
244,9	128,5	9,640	3,504	0,000	9,591
260,2	128,8	9,659	3,527	0,000	9,551
275,5	127,3	9,700	3,724		
290,8	127,8	9,744	3,758	0,000	9,544
306,2	128,2	9,825	3,834		
321,5	128,7	9,911	3,910	0,055	9,464

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.14. Principais pontos da experiência ex37.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	33,6	1,493	0,000	0,000	13,843
47,5	123,0	5,669	0,000	0,648	13,820
75,7	138,3	7,593	0,000	1,981	13,851
104,9	143,8	8,585	0,000	3,757	13,768
135,1	146,7	8,973	0,000	5,118	13,706
171,3	146,5	9,048	0,000	6,612	13,642
200,6	146,9	9,040	0,000	6,901	13,583
265,0	147,5	8,984	0,000	7,266	13,422
325,5	146,2	8,840	0,000	7,789	13,189
380,9	143,6	8,692	0,000	8,365	12,703
411,1	143,4	8,397	0,000	7,959	12,365

Tabela A.15. Principais pontos da experiência ex39.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	119,4	9,085	0,000	0,201	13,971
15,5	122,7	9,256	0,000	0,214	13,970
31,0	124,4	9,374	0,000	0,223	13,965
46,4	125,8	9,345	0,000	0,238	13,961
62,0	125,4	9,298	0,000	0,259	13,957
77,4	125,7	9,245	0,000	0,271	13,950
92,9	125,8	9,197	0,000	0,273	13,943
108,4	126,6	9,118	0,000	0,281	13,935
123,9	125,9	9,055	0,000	0,281	13,925
139,4	126,6	9,395	0,000	0,294	13,920
154,9	125,9	9,311	0,000	0,291	13,919
170,4	126,0	9,246	0,000	0,293	13,905
185,9	125,8	9,125	0,000	0,295	13,903
201,4	124,8	9,043	0,000	0,293	13,899
216,8	124,9	9,374	0,000	0,293	13,898
232,3	125,7	9,296	0,000	0,291	13,883
247,8	125,9	9,217	0,000	0,293	13,878
263,3	124,6	9,143	0,000	0,294	13,875
278,8	125,7	9,320	0,000		
294,3	125,2	9,256	0,000	0,293	13,867
309,8	125,4	9,182	0,000		
325,3	125,9	9,109	0,000	0,295	13,817

Tabela A.16. Principais pontos da experiência ex40.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	119,8	5,064	3,874	0,345	13,851
15,5	128,5	8,939	3,014	2,260	13,785
31,0	130,3	8,930	2,782	3,980	13,690
46,5	131,6	9,147	2,825	5,022	13,515
62,0	131,5	9,208	2,853	5,119	13,127
77,4	131,1	9,092	2,747	5,128	10,826
92,9	129,7	9,089	2,856	5,037	10,125
108,4	129,3	9,154	2,925	4,858	9,866
123,9	127,9	9,214	3,100	4,302	9,716
139,4	128,5	9,066	2,846	4,050	9,605
154,9	127,5	9,044	2,885	3,771	9,519
170,4	126,7	9,157	3,042	3,133	9,444
185,9	126,8	9,076	2,911	2,967	9,380
201,4	126,3	9,124	2,969	3,024	9,324
216,9	126,3	9,154	2,955	2,299	9,270
232,4	125,6	8,984	2,816	2,151	9,235
247,9	125,6	8,956	2,740	1,873	9,218
263,4	125,1	8,916	2,704	1,743	9,187
278,8	124,2	8,972	2,805		
294,3	123,8	8,934	2,762	1,201	9,137
309,8	125,8	9,006	2,572		
325,3	124,8	9,041	2,662	0,917	9,124

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.17. Principais pontos da experiência ex33.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	126,8	5,600 <sup>a</sup>	3,492	0,000	13,862
15,5	132,9	9,092	2,825	0,916	13,801
31,0	134,3	9,115	2,650	1,734	13,728
46,5	136,9	9,117	2,315	2,649	13,633
61,9	137,1	9,103	2,238	3,248	13,470
77,4	138,1	9,102	2,084	3,142	13,270
92,9	137,1	9,124	2,184	3,370	12,718
108,3	135,9	9,100	2,275	2,726	10,869
123,8	134,1	9,075	2,417	2,241	10,291
139,3	132,9	9,016	2,457	1,557	10,031
154,8	131,7	9,146	2,682	1,184	9,887
170,3	132,2	9,003	2,438	0,844	9,788
185,8	132,0	9,135	2,548	0,406	9,724
201,2	132,6	9,130	2,438	0,301	9,660
216,7	131,1	9,019	2,451	0,057	9,610
232,2	131,0	9,073	2,470	0,008	9,565
247,7	131,5	9,023	2,325	0,004	9,530
263,2	130,8	9,068	2,395	0,000	9,499
278,7	131,4	9,114	2,328		
294,2	130,8	9,006	2,243	0,000	9,450
309,6	132,0	9,089	2,140		
325,1	132,2	9,015	1,985	0,000	9,416

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.18. Principais pontos da experiência ex35.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	139,8	5392 <sup>a</sup>	3,844	0,000	13,779
15,5	147,0	9,237	2,945	1,385	13,649
31,0	148,0	9,499	3,052	2,115	13,423
46,4	147,6	9,486	3,069	2,309	12,975
61,9	147,5	9,405	2,983	0,836	10,864
77,4	148,5	9,281	2,711	0,176	9,972
92,9	146,7	9,244	2,891	0,007	9,665
108,4	144,6	9,432	3,322	0,000	9,527
123,9	145,2	9,405	3,204	0,000	9,450
139,4	144,3	9,329	3,218	0,000	9,381
154,8	144,1	9,392	3,291	0,000	9,341
170,3	144,0	9,234	3,116	0,000	9,295
185,8	144,2	9,181	3,013	0,000	9,262
201,3	143,0	9,155	3,113	0,000	9,241
216,8	142,0	9,237	3,294	0,000	9,206
232,3	141,6	9,293	3,373	0,000	9,184
247,7	141,1	9,334	3,444	0,000	9,184
263,2	142,3	9,148	3,094	0,000	9,173
278,7	141,7	9,208	3,199		
294,2	142,0	9,282	3,214	0,000	9,151
309,7	142,1	9,315	3,196		
325,2	142,3	9,262	3,098	0,000	9,161

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reação.

Tabela A.19. Principais pontos da experiência ex36.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	100,3	5,241 <sup>a</sup>	3,713	0,000	13,884
15,5	110,1	8,953	2,818	0,922	13,824
31,0	112,7	9,113	2,686	1,217	13,753
46,5	113,6	9,001	2,433	1,688	13,673
61,9	113,0	9,171	2,613	2,256	13,539
77,4	112,6	8,858	2,284	2,571	13,359
92,9	112,1	8,916	2,332	2,561	13,139
108,4	110,2	9,026	2,575	2,386	12,878
123,8	108,1	8,978	2,672	2,584	12,521
139,3	107,4	8,816	2,523	2,369	11,885
154,8	106,9	8,769	2,465	2,275	11,169
170,2	106,1	8,853	2,564	2,009	10,837
185,7	106,8	8,873	2,462	1,836	10,686
201,2	105,7	8,926	2,561	1,404	10,573
216,7	106,1	9,059	2,594	1,450	10,483
232,2	106,6	8,798	2,229	1,128	10,395
247,7	106,3	8,955	2,348	0,550	10,322
263,2	106,5	8,726	2,037	0,535	10,256
278,7	106,2	8,963	2,241		
294,1	106,2	8,760	1,962	0,331	10,157
309,6	106,2	8,972	2,111		
325,1	105,5	8,787	1,921	0,171	10,140

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.20. Principais pontos da experiência ex38.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigênio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	121,7	5,224 <sup>a</sup>	4,062	2,500	13,792
15,5	123,7	9,286	3,943	2,314	13,796
31,0	124,0	9,197	3,860	2,124	13,794
46,5	125,0	9,080	3,697	1,979	13,792
62,0	124,4	8,979	3,670	1,815	13,794
77,4	124,3	9,446	4,173	1,752	13,797
92,9	125,0	9,367	4,069	1,591	13,791
108,4	124,8	9,256	4,000	1,424	13,789
123,9	124,3	9,169	3,981	1,355	13,785
139,4	124,4	9,059	3,888	1,201	13,806
154,9	124,7	8,975	3,811	1,118	13,797
170,4	124,6	8,964	3,833	1,075	13,796
185,9	124,0	9,042	3,977	0,984	13,796
201,4	124,0	9,011	3,973	0,884	13,785

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

Tabela A.21. Principais pontos da experiência ex41.

tempo, min	temperatura, °C	pressão total, bar	pressão parcial de oxigénio, bar	concentração de vanilina, g/ℓ	pH
0,0	119,1	5,346 <sup>a</sup>	3,463	0,590	13,771
15,5	125,5	8,808	2,820	1,278	13,767
31,0	124,9	8,796	2,829	2,402	13,750
46,5	124,6	8,757	2,784	3,013	13,611
62,0	126,6	9,053	2,836	3,696	13,391
77,5	126,2	9,153	2,936	3,955	12,673
92,9	125,2	8,919	2,770	3,334	10,664
108,4	125,2	9,095	2,905	3,167	10,196
123,9	123,8	9,259	3,163	2,162	9,957
139,4	123,1	9,262	3,190	1,813	9,816
154,9	123,4	9,133	2,991	1,714	9,706
170,4	124,0	9,110	2,861	1,273	9,636
185,9	125,2	8,913	2,504	1,063	9,573
201,4	124,2	8,979	2,619	0,933	9,528
216,8	124,5	9,063	2,633	0,828	9,478
232,3	124,2	9,141	2,684	0,694	9,439
247,8	123,5	8,906	2,477	0,608	9,406
263,3	123,6	8,865	2,377	0,521	9,356
278,8	124,5	9,039	2,399		
294,3	123,6	8,995	2,397	0,347	9,308
309,8	122,2	8,957	2,451		
325,3	122,4	8,990	2,408	0,260	9,251

<sup>a</sup> pressão imediatamente anterior ao início da reacção.

## Apêndice B - Métodos de análise da vanilina.

### B.1. Introdução.

Como já foi mencionado, a vanilina pode ser quantificada por meio de diversas técnicas. Folin e Denis [1] descreveram um método colorimétrico com o uso do ácido fosfotungsténico-fosfomolibdénico, na presença de um excesso de carbonato de sódio, que forma uma coloração azul marinho.

A vanilina em meio alcalino absorve luz ultravioleta em 348 nm. Esta propriedade pode ser utilizada para a determinação de sua concentração. Uma operação preliminar de separação é conveniente, caso estejam presentes outros componentes [2]. Brand descreveu a separação prévia da vanilina (V), *p*-hidroxibenzaldeído (P) e siringaldeído (S) através da cromatografia de camada fina em Sílica Gel G, usando como eluente *n*-hexano: álcool *iso*-amílico: ácido acético (100:16:0,25). Os valores de deslocamento em relação ao eluente ( $R_F$ ) foram de 0,87, 0,61 e 0,34 para P, V e S, respectivamente. Nas posições correspondentes, os aldeídos foram raspados, diluídos com 10 mL de etanol e, posteriormente, foi adicionado 50 µL de KOH 1,25M. Os aldeídos foram extraídos da solução aquosa, saturada de sulfato de amônio, com clorofórmio. Os comprimentos de ondas de 335 nm para P, 352 nm para V e 368 nm para S foram sugeridos para a análise por espectrofotometria [3]. Chua e Wayman [4] propuseram um processo modificado para a determinação de vanilina e de siringaldeído produzidos por oxidação de lenhina com nitrobenzeno. A mistura de reacção foi extraída com 50 mL de éter etílico por 12 horas em extractor líquido-líquido para remover o excesso de nitrobenzeno e seus produtos reduzidos. A fase aquosa (10-15 °C) foi acidificada (pH 3) com ácido clorídrico e centrifugada. Após extracção com 20 mL de éter etílico por 3 horas, a fracção orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro e finalmente concentrada a 2 mL em exsiccador a vácuo. 0,2 mL da amostra foi aplicada a um papel de filtro Whatman nº1, previamente equilibrado com água, e foi eluída com éter *n*-butílico por 3 horas. A 2,4-dinitrofenilhidrazina 0,4% em ácido clorídrico 2 M foi pulverizada sobre o papel. Esse sistema separou completamente a vanilina (V) e o siringaldeído (S) dos demais produtos da oxidação. Excepção se faz ao *p*-hidroxibenzaldeído que apresentou o mesmo  $R_F$  que a vanilina, no entanto, como compunha menos de 1,5% do total, foi considerado irrelevante. Fez-se o corte a 1,27 cm da linha de base, sendo que os demais produtos de oxidação foram deixados para trás. Os aldeídos foram extraídos em Soxhlet com 45 mL de etanol 95% e foi medida a absorção em 353 nm e 272 nm, máxima absorção para V e S, respectivamente. Um sistema de duas equações e duas incógnitas foi resolvido para quantificar V e S [4].

O método espectrofotométrico descrito como método USP ("United States Pharmacopeia") solubiliza um padrão e a amostra (400 mg.ℓ<sup>-1</sup>) em metanol com leitura contra metanol em 308 nm. O mesmo procedimento é feito com um padrão. A vanilina (um aldeído)

pode formar 2,4-dinitrofenilhidrazonas, que podem ser separadas por métodos cromatográficos e quantificadas. Deste modo, a vanilina pode ser separada do siringaldeído e do *p*-hidroxibenzaldeído por cromatografia em papel com o sistema éter de petróleo (100-120 °C), éter *n*-butílico (saturado com água) e água, na proporção 6:1:1. A vanilina pode formar o complexo bissulfito-vanilina, que, embora também não seja específico, é utilizado para avaliar sua pureza. O complexo bissulfito-vanilina pode ser quantificado por iodometria. Esse procedimento é associado com o valor de acidez, compostos clorados, ponto de congelamento e solubilidade em etanol [5, 6].

Hirano e colaboradores [7] centrifugaram a mistura de lenhina sulfito de sódio oxidada com dióxido de titânio. O sobrenadante foi extraído dez vezes com éter etílico, secado com sulfato de sódio e filtrado. O solvente foi evaporado e o resíduo foi dissolvido com 5 mL de metanol. Após aplicar 0,2 mL em placa cromatográfica fina de sílica e feita a eluição, as manchas de vanilina foram localizadas e raspadas para análise com metanol por espectrofotometria em UV.

Os métodos baseados em cromatografia em camada fina não são adequados para a separação das cetonas e dos aldeídos correspondentes, como por exemplo, vanilina e acetovanilona [8]. O método analítico mais difundido para a determinação da vanilina e compostos relacionados é a cromatografia a gás, podendo empregar detector de ionização de chama (FID - "flame ionization detector") ou de condutividade térmica (TCD - "thermal conductivity detector"). Algumas fases líquidas utilizadas são: "Carbowax 20M", "XE-60 cyanoethyl methyl silicone gum", "Reoplex 400 polyester", "phenyldiethanolamine succinate" (PDEAS) e "diethylene glycol succinate". A Carbowax 20M - terephthalic (TPA) é amplamente utilizada devido à sua boa separação e estabilidade. 125 mL.min<sup>-1</sup> de hélio numa coluna de 1/4" x 2 m com XE-60 "cyanoethyl methyl silicone gum" 15% sobre Chromosorb W (177-250 μm ou 60-80 mesh) a 220 °C (isoterma) separou os compostos com os seguintes tempos de retenção: acetona (0,3 min), anisol (0,4 min), guaiacol (1,4 min), timol (2,4 min), anisalaldeído (3,0 min), *o*-vanilina (3,7 min), heliotropina (4,2 min), vanitrope (5,4 min), veratraldeído (6,7 min), vanilina (7,8 min), acetovanilona (10,0 min) e *iso*-vanilina (11,6 min) [6].

Hartley [9] usou 100 mL.min<sup>-1</sup> de argônio numa coluna de 4 mm x 2,75 m com CDMS 10% sobre Diatomite C'Q' (149-177 μm ou 80-100 mesh) a 190 °C (isoterma) com FID e separou: ácido ferúlico (13,9 min), ácido *p*-coumárico (19,0 min), vanilina (38,8 min) e ácido siríngico (50,4 min). Em outra condição, 110 mL.min<sup>-1</sup> de argônio e 210 °C (isoterma), separou: ácido ferúlico (5,4 min), ácido *p*-coumárico (6,5 min), vanilina (13,0 min), acetovanilona (16,3 min), *p*-hidroxibenzaldeído (27,5 min), *p*-hidroxiacetofenona (32,6 min), siringaldeído (43,0 min) e acetosiringona (47,5 min).

Sato e colaboradores [10] usaram hélio como gás de arraste em uma coluna de 1 m com DC 550 20% sobre Chromosorb W a 196 °C com FID para separar a vanilina (2,4 min) e

o siringaldeído (7,0 min).

Brand [8] usou  $62 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de hélio numa coluna de  $1/4'' \times 2 \text{ m}$  com SE-30 30% sobre Chromport XXX ( $125\text{-}149 \text{ }\mu\text{m}$  ou 100-120 mesh) com operação não isotérmica (30 min a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , de 100 a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  em 2 minutos e de 180 a  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  em 6 minutos) com TCD. O sistema separou: *p*-hidroxibenzaldeído (34,7 min,  $215 \text{ }^\circ\text{C}$ ), vanilina (35,2 min,  $222 \text{ }^\circ\text{C}$ ), *p*-hidroxiacetofenona (35,6 min,  $227 \text{ }^\circ\text{C}$ ), acetovanilona (36,2 min,  $235 \text{ }^\circ\text{C}$ ), siringaldeído (37,8 min,  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e acetosiringona (38,5 min,  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Kagawa [11] usou  $23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de hélio numa coluna de  $2 \text{ mm} \times 1 \text{ m}$  com Reoplex 400 a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (isotérmica) com FID e separou: guaiacol (1,14 min), *o*-cresol (1,30 min), 2-hidroxiacetonofenona (1,40 min), *o*-(*iso*-propil)fenol (1,85 min), *o*-vanilina (3,00 min), 2,5-dimetoxibenzeno (4,10 min), 3,5-dimetoxibenzeno (4,20 min), veratraldeído (5,40 min), vanilina (8,00 min), 4-hidroxiacetonofenona (9,50 min), acetovanilona (10,10 min), *iso*-vanilina (11,70), *p*-hidroxibenzaldeído (19,70 min) e siringaldeído (26,40). Também foi obtido para o nitrobenzeno e seus derivados os seguintes valores: anilina (0,65 min), nitrobenzeno (0,75 min), azobenzeno (3,85 min) e azobenzeno (12,05 min).

Johansen [12] usou  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de hélio numa coluna de  $1/4'' \times 1 \text{ m}$  com Carbowax 20M 5% em Chromosorb G ( $177\text{-}250 \text{ }\mu\text{m}$  ou 60-80 mesh) a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  (isotérmica) com TCD separou: guaiacol (0,61 min), eugenol (1,44 min), *o*-vanilina (1,52 min), *iso*-eugenol (2,23 min), veratraldeído (2,74 min), cumarina (3,48 min), etilvanilina (3,87 min), vanilina (4,75 min), acetovanilona (5,35 min), *iso*-vanilina (6,35), *p*-hidroxibenzaldeído (12,31 min) e siringaldeído (12,66 min).

Pepper e colaboradores [13] usaram  $42 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de hélio numa coluna de  $1/4'' \times 2 \text{ m}$  com apiezon N 15% em Fluoropak ( $177\text{-}250 \text{ }\mu\text{m}$  ou 60-80 mesh) a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  (isotérmica) com TCD separou: *p*-hidroxibenzaldeído (5,8 min), vanilina (8,2 min), acetovanilona (13,2 min) e siringaldeído (19,3 min).

Martin e colaboradores [14] compararam as técnicas cromatográficas gás-líquido (GLC - "gas-liquid chromatography"), gás-sólido (GSC - "gas solid-chromatography"), líquido-líquido (LLC - "liquid-liquid chromatography") e líquido-sólido (LSC - "liquid-solid chromatography"). A GLC usava  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  numa coluna de  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ metros}$  com Carbowax 20M 8% em Chromosorb WAW ( $125\text{-}149 \text{ }\mu\text{m}$  ou 100-120 mesh) a  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  com FID. A GSC usava  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  numa coluna de  $2 \text{ mm} \times 1,67 \text{ metros}$  com Chromosorb 101 ( $125\text{-}149 \text{ }\mu\text{m}$  ou 100-120 mesh) a  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  com FID. A LLC usou  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de eluente (75% hexano e 25% de clorofórmio), sob 17,2 bar, e uma coluna Carbowax 400 1,8% em Porosil C ( $36\text{-}75 \text{ }\mu\text{m}$ ) a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  com detector de UV (254 nm). A LSC usou  $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de eluente (50% hexano e 50% de clorofórmio), sob 86,2 bar, e uma coluna Sil-X ( $37\text{-}74 \text{ }\mu\text{m}$ ) a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  com detector de UV (254 nm). A determinação quantitativa da vanilina também foi feita por espectrofotometria, que junto com a GLC, apresentou os maiores valores. A melhor separação da vanilina e da "etilvanilina"

foi obtida pela LLC. As alturas dos picos vs. concentração da amostra foram lineares para todas as técnicas, no entanto, as retas de vanilina para LSC passam distantes da origem.

O uso de cromatografia líquida em alta pressão (HPLC - "high-performance liquid chromatography) de fase inversa, usando grupos *n*-alquílicos ligados à fase estacionária, associada a misturas de solventes para a eluição, é, possivelmente, uma poderosa ferramenta. Os grupos funcionais podem ser sistematicamente e precisamente influenciados por sistemas ternários de solventes. 1 mL.min<sup>-1</sup> de solvente foi eluído em uma coluna 4,6 x 250 mm com LiChrosorb RP-8 (octil grupos, 10 μm) a 35 °C com detector de UV (254 nm). A vanilina e o siringaldeído foram separados com a mistura água: metanol: tetrahydrofurano (7:2:1), o que não é possível com o sistema água: metanol (7:3). O tetrahydrofurano acelera a saída dos compostos que contém grupo éter, demonstrando a eficiência da mistura ternária [15].

McKague [16] usou uma coluna de 3 mm x 1,8 metros com OV-17 10% (177-250 μm ou 60-80 mesh) com operação não isotérmica. 8 min a 90 °C e de 90 a 180 °C em 22,5 minutos com detector de captura de elétron (ECD - "electron capture detector"). Foram analisados: guaiacol (4,6 min), 2,3-diclorofenol (7,2 min), vanilina (27,6 min), acetovanilona (20,1 min), álcool desidroconiferílico (21,3 min) e propionovanilona (22,1 min). Uma segunda amostra continha: 2,4-diclorofenol (6,0 min), 2,3-diclorofenol (7,3 min), 2,4,6-triclorofenol (11,9 min), 4,5-dicloroguaiacol (17,1 min), 3,4,5-tricloroguaiacol (17,8 min), 4,5,6-tricloroguaiacol (21,8 min) e tetracloroguaiacol (22,2 min). Com a coluna capilar SP2100 de 12 metros com operação não isotérmica, 8 min a 50 °C e de 50 a 140 °C em 45 minutos com ECD, foi separado: guaiacol (4,7 min), 2,3-diclorofenol (8,5 min), vanilina (17,7 min), acetovanilona (23,4 min), álcool desidroconiferílico (28,6 min) e propionovanilona (36,1). Numa segunda amostra continha: 2,3-diclorofenol (9,2 min), 2,4,6-triclorofenol (13,9 min), 4,5-dicloroguaiacol (21,6 min), 3,4,5-tricloroguaiacol (25,3 min), 4,5,6-tricloroguaiacol (29,7 min), tetracloroguaiacol (32,2 min). A separação completa de todos os picos foi possível somente pela coluna capilar.

Herrmann e Stöckli [17] usaram 1 mL.min<sup>-1</sup> de solvente eluído em uma coluna 4,6 x 250 mm com RP-18 (10 μm) e um detector de UV (275 nm). O eluente foi composto por uma solução aquosa de ácido acético 0,2 M (A) e uma mistura água:metanol (2:8). A coluna foi condicionada com 10% de B em A, sendo aumentado para 60% de B em 14 min, mantido nessa proporção por 8 min, e finalmente reduzido para 10% de B em 1 min. Foi separado: álcool *p*-hidroxibenzílico (9,2 min), álcool vanílico (10,5 min), ácido *p*-hidroxibenzóico (12,8 min), aldeído *p*-hidroxibenzóico (14,1 min), vanilina (14,8 min), "etilvanilina" (17,8 min) e cumarina (20,0 min).

Steinberg e Venkatesan [18] usaram 1 mL.min<sup>-1</sup> de solvente eluído em uma coluna 5 x 250 mm com C<sub>18</sub> (10 μm) e um detector de UV (280 nm). O eluente foi composto por uma solução aquosa de ácido fosfórico 0,086% (A) e por uma mistura acetonitrilo:metanol

(1:1). A coluna foi condicionada com a mistura A:B (95:5), sendo alterada para A:B (80:20) em 40 minutos. Foi separado: ácido *p*-hidroxibenzóico (42,9 min), *p*-hidroxibenzaldeído (48,7 min), ácido vanílico (50,9 min), ácido siríngico (54,4 min), *p*-hidroxiacetofenona (55,6 min), vanilina (56,4 min), siringaldeído (62,0 min), acetovanilona (63,4 min), ácido *p*-cumárico (64,6 min), acetosiringona (68,2 min) e ácido ferúlico (72,5 min).

Luo e colaboradores [19] usaram HPLC para dosar a vanilina e outros produtos da oxidação com ar da lenhina sulfito. A mistura acetonitrilo: água com 1% de ácido acético (1:8) foi eluída em uma coluna  $\mu$ -C<sub>18</sub> ligada a um detector UV (280 nm). Os produtos da oxidação foram extraídos três vezes com álcool *iso*-propílico, filtrado e evaporado o solvente. Esses produtos foram solubilizados em acetonitrilo e diluídos com água antes da injeção.

Dardelet e colaboradores [20] extraíram os produtos da oxidação de folhosa com ar ou nitrobenzeno por cromatografia a gás. Os compostos fenólicos foram extraídos, após acidificação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N a pH 1,5, usando um extractor líquido-líquido por 8 a 10 horas. A fracção orgânica foi secada com sulfato de sódio e todo o solvente orgânico foi evaporado. Os produtos foram silanados com 1 mL da mistura piridina, bistrimetilsilil-trifluoroacetamida e trimetilclorosilano (4:5:1). Os derivados silanados foram injectados em um cromatógrafo a gás. 20 mL.min<sup>-1</sup> foram eluídos em um coluna de 2 m com OV225 em Gaschrom Q a 160 °C. Quando nitrobenzeno foi utilizado, éter etílico foi empregado para extracção prévia deste oxidante e de seus produtos reduzidos.

Bist e colaborados [21] extraíram, com éter etílico em funil de separação, o nitrobenzeno excedente e seus produtos reduzidos. A fracção aquosa foi acidificada com ácido acético glacial e, posteriormente, os aldeídos foram extraídos com éter. A fracção orgânica foi concentrada em vapor d'água e posteriormente a vácuo. Os produtos da oxidação foram separados por cromatografia em papel descendente (partição) usando *n*-butanol saturado com solução aquosa de amónia 2%. Uma quantidade conhecida de produtos da oxidação, solubilizados em álcool etílico, foi aplicada em papel de filtro Whatman n° 1. A completa separação da vanilina e do siringaldeído ocorreu após 16-18 horas a 27 °C. As manchas dos aldeídos foram localizadas com ajuda de lâmpada ultra-violeta e foram cortadas com tesoura. Os fragmentos de papel e 25 mL de álcool etílico foram colocados em extractor Soxhlet por 2 horas. A solução resultante foi alcalinizada por adição de 5 mL de KOH 0,2% alcoólico, completando seu volume a 50 mL com álcool etílico. A absorvância de vanilina (352 nm) e de siringaldeído (368 nm) foram determinadas com espectrofotómetro em ultra-violeta. Os padrões foram submetidos a todas as etapas, excepto à oxidação.

Lee e colaboradores [22] removeram o nitrobenzeno e seus produtos reduzidos por extracção com 10 mL de éter etílico. A fracção aquosa foi acidificada com ácido clorídrico 1 M e extraída 3 vezes com 15 mL de éter etílico. A fracção aquosa foi secada com sulfato de sódio e evaporada a vácuo. Os produtos foram convertidos em trimetilsilil (TMS) derivados com bis-

trimetilsilil-acetamida (BSA) em piridina. A vanilina e o ácido vanílico foram determinados por cromatografia a gás, conforme descrito na literatura.

Fukuda [23] extraiu o excesso de nitrobenzeno (e seus derivados da redução) por destilação com arraste de vapor. A mistura de reacção foi extraída com éter etílico por diversas vezes. A vanilina foi determinada por gravimetria na forma de *m*-nitrobenzohidrazona, após tratamento com o respectivo reagente.

Pepper e colaboradores [24] usaram cromatografia a gás para análise dos produtos da oxidação com nitrobenzeno ou óxido cúprico de serrim de abeto e de choupo. Após a oxidação, a mistura foi filtrada e lavada com hidróxido de sódio 0,5 M. Foi feita a extracção (3-4 vezes) com éter etílico. A fracção aquosa foi acidificada (pH 3) com ácido clorídrico diluído. Após extracção contínua com éter por 36 horas, a fracção orgânica foi lavada com água até pH neutro ao litmus, seguindo secagem com sulfato de magnésio. A mistura foi concentrada para remover o éter. O resíduo foi dissolvido com 1 mL de clorofórmio ou de acetona. As amostras foram injectadas em cromatógrafo a gás, com ou sem metilação com dimetilsulfato alcalino. No primeiro caso, foi usado 75 mL.min<sup>-1</sup> de hélio numa coluna de 1/4" x 2 m com Apiezon N 10% em Fluoropack 80 a 190 °C e um TCD. Com os produtos metilados foi usado 75 mL.min<sup>-1</sup> de hélio numa coluna de 1/4" x 0,83 m de SE 30 10% em Firebrick lavado com ácido (250-420 µm ou 40-60 mesh) a 255 °C e um TCD. Foi usado *o*-metano-sulfoniltoluideto como padrão interno.

Para Bist [25], a vanilina foi separada dos outros produtos de oxidação com sulfato cúprico alcalino de lenhina álcali e de serrim de cedro por cromatografia em papel (partição) descendente. A mistura de reacção foi filtrada e lavada com água. O filtrado foi acidificado com ácido acético glacial e submetido várias vezes a extracção com éter. A fracção orgânica foi concentrada com vapor de água, sob vácuo. O xarope foi secado em exsiccador e pesado. A vanilina foi separada dos outros produtos da oxidação por cromatografia em papel descendente. O sistema foi eluído com benzeno: água (1:4), após aplicação das amostras no papel de filtro Whatman n°1 impregnado com tetraborato de sódio 0,05 M, durante 6 horas (30 °C). A presença de vanilina foi localizada (cor fluorescente violeta à luz ultra-violeta), seguindo o corte da fracção do papel que a continha. Os fragmentos de papel foram eluídos com 50 mL de etanol por 30 minutos. A absorção da vanilina foi determinada a 352 nm.

## B.2. Análise da vanilina por cromatografia a gás.

### B.2.1. Introdução.

O princípio da cromatografia a gás é baseado na interação dos compostos

volatilizados (conduzidos por um gás) com fase estacionária (enchimento) de uma coluna. A separação dos componentes depende da maior ou menor afinidade pelo enchimento a certa temperatura. Se esta interação for suficientemente diferente, os componentes poderão ser completamente separados e quantificados por meio de um detector apropriado. No presente caso, foi utilizado um detector de ionização de chama (FID - "flame ionization detector"), ou seja, os componentes são ionizados por uma chama de hidrogénio e ar. Os iões formados permitem a passagem de corrente eléctrica entre dois electrodos, a qual é utilizada para dar os diversos pontos de diferença de potencial em relação ao tempo da análise. Os gráficos obtidos relacionando tempo e sinal do detector, formam os chamados cromatogramas; ver a Figura B.1. As áreas abaixo de cada curva, sendo proporcionais à concentração do componentes, são comparadas com as áreas de padrões com concentração conhecida, possibilitando o cálculo do teor do componente.

Os possíveis compostos formados durante a oxidação da lenhina foram comparados e analisados por cromatografia a gás, segundo o método descrito por Hartley [9]. A amostra contendo vanilina, compostos relacionados e lenhina degradada ou não, foi acidificada com ácido clorídrico. Deste modo, é possível extrair os derivados de baixo peso molecular solúvel em solvente orgânico, como é o caso da vanilina. Posteriormente, a vanilina na forma ácida foi extraída da fase aquosa por meio de solvente orgânico, com éter etílico. Uma pequena quantidade da fracção orgânica foi injectada em cromatógrafo a gás e pôde ser dosada. As áreas obtidas foram comparadas com as áreas dos padrões anteriormente ou posteriormente injectados, sendo que foram relacionadas de forma a fornecer os componentes presentes e a concentração de vanilina na amostra.

### B.2.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- agitador de tubo Retsch tipo "mixer" com escala de 0 a 10;
- centrífuga Sigma modelo 203 (220V, 50/69Hz, 85 W), com temporizador de 0-60 min e velocidade 0-5000 rpm com rotor de 8 x 15 mL, correspondendo a 2680 x g para a velocidade máxima;
- cromatógrafo Carlo Erba GC 6000 vega série 2, modelo 6300/03 tipo 1858/2 com um registador e integrador Spectra-Physics modelo 4290 ou cromatógrafo Varian Aerograph 1440 série 1400 modelo 1440/10 com um registador e integrador Spectra-Physics modelo 4270, equipados com uma coluna de aço inoxidável com diâmetro de 1/4" e comprimento de 2,75 m. A coluna com CDMS (ciclohexano dimetanol succinato) a 10% em Diatomite CQ (149-177 µm ou 80-100 mesh) foi preparada pela Phase Separation, U.K. A temperatura do injector era 245 °C, da coluna era 220 °C e do detector era 265 °C, o fluxo do azoto ou hélio era de 97 mL.min<sup>-1</sup>, do

hidrogénio de 35 mL.min<sup>-1</sup> e do ar de 350 mL.min<sup>-1</sup>.

### B.2.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- HCl (Merck, eventualmente Pronalab) 2,5 N;
- éter etílico (Riedel-de Haën) para análises, estabilizado;
- solução padrão de vanilina (Aldrich) 1 g.ℓ<sup>-1</sup> e 10 g.ℓ<sup>-1</sup> em solução de NaOH (Merck) 2 N;
- gases (Ar líquido) para cromatografia: hélio N46 (ou N50) ou azoto N46, ar comprimido seco, hidrogénio;
- tubo de ensaio com 12 x 120 mm e resistente a centrifugação intensa;
- tubo de ensaio com de 12 x 120 mm com tampa, resistente a solventes orgânicos e a centrifugação.

### B.2.4. Procedimento.

Colocar 700 µℓ de amostra em tubo de ensaio sem tampa e adicionar, cuidadosamente, 700 µℓ de HCl 2,5N. Agitar a mistura por 15 s com o agitador de tubo na velocidade 10. Centrifugar a 5000 rpm (2680 x g) por 15 minutos. Transferir 500 µℓ do sobrenadante para um tubo com tampa, adicionar 500 µℓ de éter etílico e tampar firmemente o frasco. Agitar a mistura por 60 s com o agitador de tubo na velocidade 10. Centrifugar a 1000 rpm (436 x g) por 5 minutos, para definir as duas fases líquidas. Injectar 2,5 µℓ de amostra no cromatógrafo, acionando o registador. Preparar, pelo menos, três tubos como padrão e injectá-los a cada 3 a 5 amostras.

### B.2.5. Cálculos.

O cálculo do teor de vanilina é dado por leitura das áreas calculadas pelo registador e integrador, ver a Figura B.2.1. Com os diversos padrões e injeções, podem ser feitas correcções dos erros de manipulação decorrentes da técnica usada.

O teor de vanilina na amostra, em g.ℓ<sup>-1</sup>, é obtido a partir da equação:

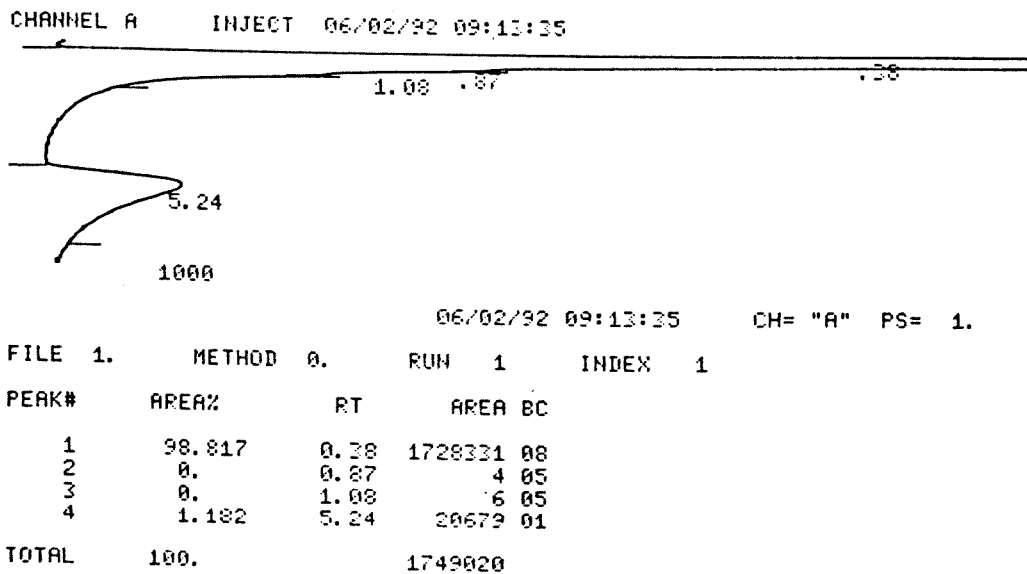
$$\text{teor de vanilina (g.ℓ}^{-1}\text{)} = \frac{A_a}{A_p}$$

onde:

A<sub>a</sub> = área da amostra calculada pelo integrador, e

A<sub>p</sub> = área média dos padrões de vanilina (geralmente 1 g.ℓ<sup>-1</sup> em NaOH 2N).

A Figura B.2.2 mostra a área fornecida pelo registador para diferentes concentrações de vanilina em solução de NaOH 2 M e com 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina.

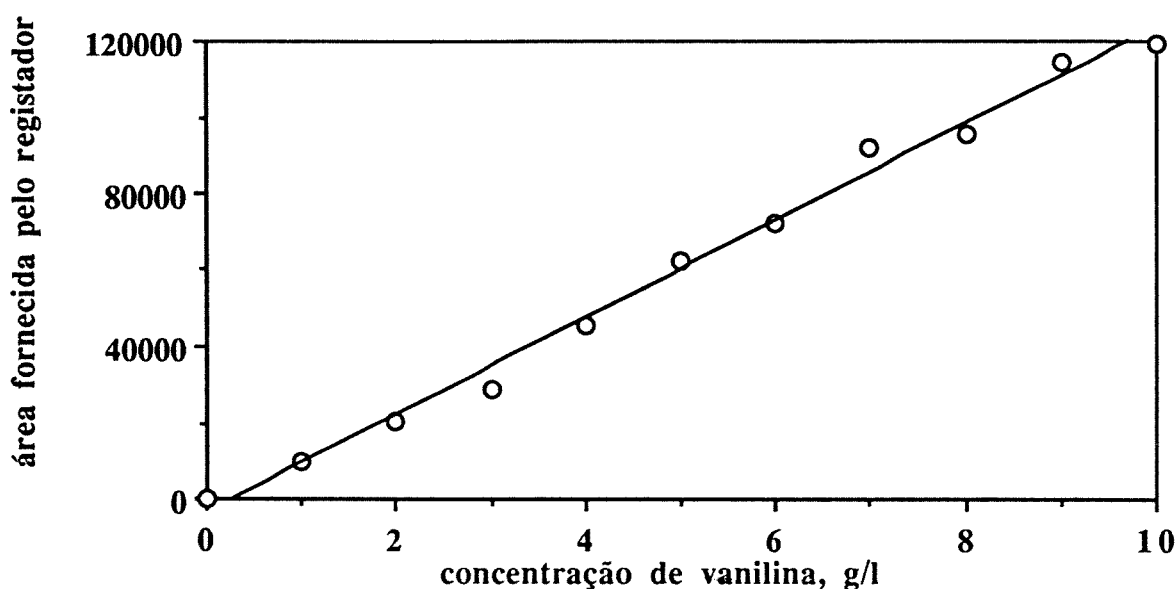


**Figura B.2.1.** Cromatograma típico encontrado para o padrão de vanilina  $1 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  em NaOH 2N, após acidificação com ácido sulfúrico e extração da vanilina do sobrenadante com éter etílico.

**Condições:**  $700 \mu\ell$  de solução com  $1 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de vanilina e  $60 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$  de lenhina em NaOH 2 M foram misturados com  $700 \mu\ell$  de HCl 2,5N. A mistura foi agitada (15 s) e centrifugada por 15 min a 5000 rpm.  $500 \mu\ell$  do sobrenadante foram misturados com  $500 \mu\ell$  de éter etílico. A mistura foi intensamente agitada (60 s) e centrifugada por 5 min a 1000 rpm.  $2,5 \mu\ell$  da solução de éter etílico (fase superior) foram injectados no cromatógrafo. A atenuação do sinal (no cromatógrafo) era de 32 e a velocidade do papel era de  $0,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . O primeiro pico (0,38 min) corresponde ao solvente e o segundo ao da vanilina (5,24 min).

### B.2.6. Detecção de outros monofenatos relacionados.

Além da vanilina, outros monofenatos podem ser detectados por este método. Os tempos de retenção dos compostos: vanilina (V), acetovanilona (AV), ácido vanílico (VA), ácido ferúlico (VC), siringaldeído (S), acetosiringona (AS), ácido siríngico (SA), ácido sinápico (SC), *p*-hidroxibenzaldeído (P), *p*-hidroxiacetofenona (AP), *p*-hidroxibenzóico (PA) e *p*-cumárico (PC) foram determinados e estão relacionados na tabela a seguir. Os tempos de retenção obtidos foram cerca de três vezes inferiores aos encontrados pelo autor do método. Naquele caso, Hartley utilizou argônio como gás de arraste e detector de condutividade térmica (TCD) [9].



**Figura B.2.2.** Área fornecida pelo registrador para diferentes concentrações de vanilina em solução de NaOH 2 M e de lenhina 60 g.ℓ<sup>-1</sup>. A vanilina, após acidificação com ácido sulfúrico e centrifugação, foi extraída do sobrenadante com éter etílico.

Condições: 700 μℓ de solução com diferentes quantidades de vanilina e 60 g.ℓ<sup>-1</sup> de lenhina em NaOH 2 M foram misturados com 700 μℓ de HCl 2,5N. A mistura foi agitada (15 s) e centrifugada por 15 min a 5000 rpm. 500 μℓ do sobrenadante foram misturados com 500 μℓ de éter etílico. A mistura foi intensamente agitada (60 s) e centrifugada por 5 min a 1000 rpm. 2,5 μℓ da solução de éter etílico (fase superior) foram injectados no cromatógrafo.

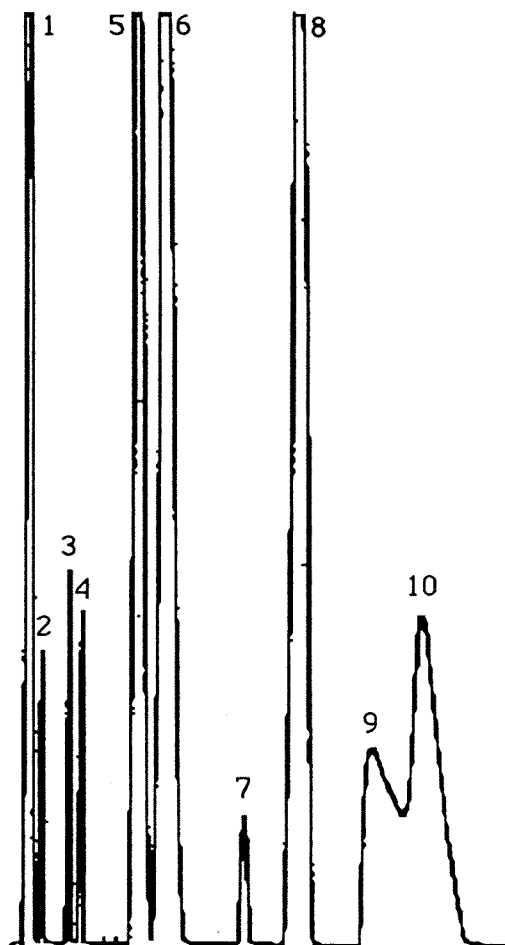
**Tabela B.2.1.** Tempos de retenção ( $t_r$ ) obtidos e encontrados na literatura.

composto	$t_r$ obtido, min	$t_r$ literatura, min	relação $\frac{t_{r\text{liter.}}}{t_{r\text{obt.}}}$
ácido ferúlico (VC)	1,64	5,4 <sup>a</sup>	≈ 3,3
ácido <i>p</i> -cumárico (PC)	2,08	6,5 <sup>a</sup>	≈ 3,1
vanilina (V)	4,09	13,0 <sup>a</sup>	≈ 3,2
acetovanilona (AV)	5,16	16,3 <sup>a</sup>	≈ 3,2
ácido sinápico (SC)	5,09	19,1 <sup>a</sup>	≈ 3,8
<i>p</i> -hidroxibenzaldeído (P)	8,4	27,5 <sup>a</sup>	≈ 3,3
<i>p</i> -hidroxiacetofenona (AP)	10,37	32,6 <sup>a</sup>	≈ 3,1
siringaldeído (S)	12,97	43,0 <sup>a</sup>	≈ 3,3
acetosiringona (AS)	15,04	47,5 <sup>a</sup>	≈ 3,2
ácido vanílico (VA)	0,68	n.d. <sup>b</sup>	-
ácido siríngico (SA)	0,68	n.d. <sup>b</sup>	-
ácido <i>p</i> -hidróxibenzóico (PA)	0,68	n.d. <sup>b</sup>	-

<sup>a</sup> Coluna de 4 mm x 2,75 m com CDMS 10% sobre Diatomite C'Q' (149-177 μm ou 80-100 mesh) eluída com argônio (100 ml.min<sup>-1</sup>) a 190 °C (isotérmica) com FID.

<sup>b</sup> n.d. = não determinado.

Alguns dos compostos acima foram misturados e injectados no cromatógrafo. Nem todos os compostos apresentavam a mesma concentração, pois alguns deles não eram completamente solúveis em clorofórmio. A Figura B.2.3 mostra o cromatograma obtido. O ácido sinápico (SC), embora tenha tempo de retenção semelhante ao da acetovanilona (AV), não é problemático, pois, segundo Hartley, este composto não é obtido na oxidação da lenhina [9].



**Figura B.2.3.** Cromatograma obtido da mistura de diversos monofenatos relacionados com a vanilina. Os tempos de retenção, com as siglas adoptadas para o componente entre parênteses, são apresentados a seguir. Dez picos foram obtidos (composto) de: 1° = 0,50 min (clorofórmio), 2° = 0,68 min (VA+SA+PA), 3° = 1,69 min (VC), 4° = 2,19 min (PC), 5° = 4,26 min (V), 6° = 5,35 min (AV+SC), 7° = 8,58 min (P), 8° = 10,60 min (AP), 9° = 13,98 min (S) e 10° = 16,09 min (AS).

Condições: a massa de cada uma das substâncias acima foi adicionada de modo a compor, com cerca de 2 mL de éter etílico, uma solução com 10 g.ℓ<sup>-1</sup>. A mistura foi intensamente agitada (60 s). 2,5 µℓ da solução de éter etílico (fase superior) foram injectados no cromatógrafo.

### **B.2.7. Valores obtidos.**

Os resultados compõem o corpo da tese (capítulo 3 e 4) e apêndice A.

## **B.3. Análise da vanilina por espectroscopia (absorção em ultra-violeta).**

### **B.3.1. Introdução.**

A vanilina foi analisada por absorção de onda electromagnética na região de ultra-violeta nos estudos de adsorção em resina permutadora de catiões. A vanilina em meio alcalino absorve principalmente entre 348 e 350 nm [26].

### **B.3.2. Aparelhagem.**

Foram utilizados:

- espectrofotómetro Perkin-Elmer regulado para 348 nm.

### **B.3.3. Reagentes e materiais.**

Foram utilizados:

- duas cuvetes de quartzo com passo óptico de 10 mm;
- esguicho;
- micropipeta Gilson 200 ou seringa;
- balão volumétrico de 250 mL;
- NaOH (Merck) 1 M e 0,01 M.

### **B.3.4. Procedimento.**

Diluir 100 µL de amostra com NaOH 0,01 M, perfazendo um volume total de 250 mL. Ler a absorbância da amostra contra NaOH 0,01M. Outras diluições foram utilizadas para casos específicos, mas o princípio de utilização foi o mesmo.

### **B.3.5. Cálculos e precisão.**

A relação entre a concentração e a absorção foi linear para absorbância de até 0,8. A concentração da amostra sem resina foi considerada como padrão para avaliar a concentração das amostras.

### **B.3.6. Valores obtidos.**

Os resultados compõem o corpo da tese (capítulo 5) e apêndice E.

**B.4. Referências.**

- [1]. Folin, O.; Denis, W. *A new colorimetric method for the determination of vanillin in flavoring extracts*, J. Ind. Eng. Chem., 4, 670-2 (1912).
- [2]. Horwitz, W. *Vanillin and Vanillin, ethyl vanillin, and coumarin*, Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 10th ed, AOAC, 287-89 (1965).
- [3]. Brand, J.M. *I.-Separation and quantitative determination of p-hidroxybenzaldehyde, vanillin and syringaldehyde by thin-layer chromatography*, J. Chromatog., 21, 424-9 (1966).
- [4]. Chua, M.G.S.; Wayman, M. *A modified method for determination of the oxidation products of lignin*, TAPPI, 62 (3), 103-5 (1979).
- [5]. Snell, F.D.; Ettore, L.S. *Benzaldehyde and its derivatives*, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, F.D. Snell, L.S. Ettore, eds., John Wiley & Sons, New York, vol. 6, 594-639 (1968).
- [6]. Barr, J.W. *Vanillin*. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, F.D. Snell, L.S. Ettore, eds., John Wiley & Sons, New York, vol. 19, 347-51 (1974).
- [7]. Hirano, K.; Asami, Y.; Takagi, R. *Photochemical formation of vanillin from lignin in TiO<sub>2</sub> powder suspended aqueous solutions*, Cellulose Chem. and Technol., 23, 191-4 (1989).
- [8]. Brand, J.M. *Studies on grass lignins: II- the estimation of lignin oxidation products by gas-liquid chromatography*, J. Chromatog., 26, 373-7 (1967).
- [9]. Hartley, R.D. *Improved methods for the estimation by gas-liquid chromatography of lignin degradation products from plants*, J. Chromatog., 54, 335-44 (1971).
- [10]. Sato, A.; Nishio, K.; Kitamura, T. *On the ratio of siringaldehyde to vanillin (S/V value) of the lignin in peanuts (*Arachis hypogaea* L.)*, Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 46 (11), 603-5 (1972).
- [11]. Kagawa, S. *Studies on the utilization of alkali lignin (part 4): the determination by gas-liquid chromatography of products in oxidized alkali lignin*, J.Jap. Tappi, 26, (11), 550-8 (1972).
- [12]. Johansen, N.G. *Identification of vanillin in U.S.P. vanillin and the detection of various impurities by gas-liquid chromatography*, J. Gas Chromatog., 3 (6), 202-3 (1965).
- [13]. Pepper, J.M.; Manolopoulos, M; Burton, R. *Gas-liquid chromatographic analysis of lignin oxidation products*, Can. J. Chem., 40, 1976-80 (1962).
- [14]. Martin, G.E.; Guinand, G.C.; Figert, D.M. *Comparison of gas-liquid, gas-solid, liquid-liquid, and liquid-solid chromatographic techniques in analysis of vanillin and ethylvanillin in alcoholic solutions*, J.Agr.Food Chem., 21 (4), 544-7 (1973).
- [15]. Roggendorf, E.; Spatz, R. *Systematic use of tetrahydrofurane in reversed-phase high-*

- performance liquid chromatography: an example of the selectivity benefits of ternary mobile phases*, J. Chromatog., 204, 263-8 (1981).
- [16]. McKague, A.B. *Phenolic constituents in pulp mill process streams*, J. Chromatog., 208, 287-93 (1981).
- [17]. Herrmann, A.; Stöckli, M. *Rapid control of vanilla-containing products using high-performance liquid chromatography*, J. Chromatog., 246, 313-6 (1982).
- [18]. Steinberg, S. Venkatesan, M.I. *Analysis of the products of the oxidation of lignin by CuO in biological and geological samples by reversed-phase high-performance liquid chromatography*, J. Chromatog., 298, 427-34 (1984).
- [19]. Kagawa, S.; Rokugawa, M. *Studies on the utilization of lignin (part 3): on the preparation of vanillin by air oxidation*, J.Jap. Tappi, 28, 506-11 (1971).
- [20]. Luo, L.; Li, J.; Yu, S. *Oxidation of lignosulfonate to vanillin*, Chemical Reaction Engineering and Technology, 6 (4), 53-9 (1990).
- [21]. Bist, D.P.; Negi, J.S. Singh, Man Mohan, Guha, S.R.D. *Effect of delignification conditions on S/V ratio (of *Eucaliptus grandis* lignin)*, IPPTA, 19 (4), 29-32 (1982).
- [22]. Lee, D.Y.; Tachibana, S.; Sumimoto, M. *Mechanochemistry of lignin I: alkaline-nitrobenzene oxidation of dimeric lignin model compounds*, Mokuzai Gakkaishi, 34 (1), 34-41 (1988).
- [23]. Fukuda, Y. *Study on the preparation of vanillin from lignin*, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 21: 74-75 (1950).
- [24]. Pepper, J.M.; Casselman, B.W.; Karapally, J.C. *Lignin oxidation: preferential use of cupric oxide*, Can. J. Chem., 45, 3009-12 (1967).
- [25]. Bist, D.P.S. *Preparation of vanillin from lignin and lignified material*, IPPTA, 19 (1), 33-6 (1982).
- [26]. Forss, K.G.; Talka, E.T.; Fremer, K.-E. *Method for isolation of vanillin from lignin in alkaline solutions*, U.S. Patent 4,277,626 Jul. 7 (1981).

## Apêndice C - Métodos utilizados para a caracterização da lenhina e da lixívia negra (licor negro).

As lenhinas e a lixívia negra foram submetidas a alguns ensaios com o intuito de caracterizá-las. Os detalhes dos métodos utilizados são descritos a seguir.

### C.1. Conteúdo de sólidos e resíduo de sólido a 575 °C presentes na lixívia negra kraft de *Pinus pinaster*.

#### C.1.1. Introdução.

O conteúdo de sólidos é baseado na medida gravimétrica dos compostos que permanecem após a remoção de água e de outros materiais voláteis a 100°C. Um determinado volume de lixívia negra é seca sob um meio inerte de grande área de superfície. Semelhantemente, o resíduo após aquecimento a 575 °C, temperatura limite para perda de massa decorrente da oxidação da matéria orgânica, é acompanhado a seguir. As amostras são secas em estufa e calcinadas em mufla até peso constante.

#### C.1.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- estufa Memmert U30;
- mufla Salford;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais.

#### C.1.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- cadinhos de porcelana;
- pipeta volumétrica de 10 mL;
- NaOH e HCl (Merck);
- areia com elevada quantidade de sílica e com granulometria entre 149 µm e 250 µm (60 e 100 mesh). A areia foi quimicamente purificada adicionando-se soluções aquosas (5 vezes ao seu volume inicial) como segue. Inicialmente foi agitada com NaOH 2 N a 90°C por 3 h. A fase líquida foi desprezada, sendo a areia lavada com água desionizada por 5 vezes. Após decantação, HCl 2 N foi adicionado e foi aquecido com agitação a 50°C por 2 h. Novamente, a fase sólida foi lavada e decantada seguindo uma secagem a 105°C. A areia purificada foi colocada nos cadinhos preparados para análise. Os cadinhos foram calcinados com 18 g de areia a 850°C por 12 h e,

após resfriamento à temperatura ambiente em excicador, foram tarados.

#### C.1.4. Procedimento.

10 mL de lixívia negra homogeneizada foram colocados nos cadinhos com areia (previamente tarados). Foram secos em estufa a 100°C até peso constante. Após medida dos pesos foram calcinados a 575 °C até peso constante novamente.

#### C.1.5. Cálculos.

A diferença entre a massa final e a massa inicial é igual a massa de sólidos na amostra de lixívia negra.

A quantidade de sólidos na amostra é obtida a partir da equação:

$$\text{quantidade de sólidos (\%)} = \frac{(m_f - m_i) * 100}{V}$$

onde  $m_f$  é a massa final,  $m_i$  é a massa inicial e  $V$  é o volume de amostra.

O procedimento para o cálculo da massa de resíduo a 575 °C é semelhante.

#### C.1.6. Valores obtidos.

A Tabela C.1.1 e a Tabela C.1.2 mostram os valores obtidos.

**Tabela C.1.1.** Valores obtidos para a quantidade de sólidos na lixívia negra kraft.

$m_1^a$	$m_2^b$	$(m_1 - m_2)$	quant. média sólidos, %
47,7976	46,3590	1,4386	14,358 ± 0,028
46,1753	44,7395	1,4358	
37,6031	36,1701	1,4330	

<sup>a</sup>  $m_1$  = massa do cadinho + massa da areia+massa de lenhina seca.

<sup>b</sup>  $m_2$  = massa do cadinho + massa da areia.

**Tabela C.1.2.** Valores obtidos para a quantidade de resíduo a 550 °C na lixívia negra kraft.

$m_1$	$m_2$	$(m_1 - m_2)$	quant. média resíduo, %
46,8326	46,3590	0,4736	4,754 ± 0,015
45,2144	44,7395	0,4749	
36,6477	36,1701	0,4776	

<sup>a</sup>  $m_1$  = massa do cadinho + massa da areia+massa de lenhina calcinada.

<sup>b</sup>  $m_2$  = massa do cadinho + massa da areia.

A quantidade de sólidos foi 14,36 %, sendo que 4,75% permaneceram como resíduo após calcinação a 575 °C.

## C.2. Separação da lenhina kraft bruta de *Pinus pinaster* da lixívia negra.

### C.2.1. Introdução.

A lenhina é insolúvel em meio ácido e sua molécula não é alterada nestas condições. Deste modo, foi adicionado ácido sulfúrico à lixívia negra do Centro Fabril de Cacia da Portucel, Aveiro, para separação da lenhina e os demais componentes orgânicos da madeira presentes na lixívia.

### C.2.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- estufa Memmert U30;
- balança Sartorius U3600 com 1 casa decimal;
- centrífuga Sigma modelo 203.

### C.2.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- gobelé de 2 ℓ;
- barra magnética de 30 mm;
- pipeta graduada de 10 mL ;
- bastão de vidro de 3 x 300 mm;
- trompa de vácuo;
- funil de büchner;
- tubos de centrifugação;
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck).

### C.2.4. Procedimento.

1 ℓ de lixívia negra foi homogeneizado e colocado em gobelé de 2 ℓ. Foi adicionado ácido sulfúrico 96-98% sob agitação, cerca de 9 mL , até pH 4,2 a 4,5. A mistura ácida foi aquecida a 50°C e foi colocada em repouso por, pelo menos, 12 horas. Após 10 min de centrifugação a 5000 rpm ou filtração a vácuo, a fracção sólida foi seca em estufa a 60°C até peso constante.

### C.2.5. Cálculos.

A massa final de sólidos obtida com um litro de lixívia negra foi diferente para as diversas preparações, sendo geralmente contida entre 80 e 85 g e com valor médio de 82,5 g para as diversas amostras.

A quantidade de sólidos na amostra foi obtido a partir da equação:

$$\text{quantidade de lenhina bruta (\%)} = \frac{(82,5 \text{ g} * 100)}{1000 \text{ mL}} = 8,25 \%$$

O valor final considerado para a quantidade de lenhina bruta foi 8,25 %.

### **C.3. Conteúdo de água e resíduo a 575 °C para a lenhina kraft precipitada de *Pinus pinaster* (Portucel) e para a lenhina kraft de *Pinus spp.* (Westvaco).**

#### **C.3.1. Introdução.**

Este método é baseado na medida gravimétrica dos compostos que permanecem após a remoção de água e de outros materiais voláteis a 100°C. Uma determinada massa de lenhina é seca a 100 °C. Uma vez pesada para determinar a massa perdida de humidade, a amostra é calcinada a 575 °C até peso constante.

#### **C.3.2. Aparelhagem.**

Foram utilizados:

- estufa Memmert U30;
- mufla Salfor;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais.

#### **C.3.3. Reagentes e materiais.**

Foram utilizados:

- cadinhos de porcelana;
- espátula metálica.

#### **C.3.4. Procedimento.**

Cerca de 3 g de lenhina foram colocados nos cadinhos (previamente tarados) e pesados quantitativamente. As amostras foram secas em estufa a 100°C até peso constante.

#### **C.3.5. Cálculos.**

A diferença entre a massa inicial e a massa final é igual a massa de água (humidade) na amostra de lenhina.

A quantidade de humidade na amostra é obtida a partir da equação:

$$\text{quantidade de humidade (\%)} = \frac{m_{\text{água}} * 100}{m_i}$$

onde  $m_{\text{água}}$  é a massa perdida e  $m_i$  é a massa inicial de amostra.

### C.3.6. Valores obtidos.

As Tabelas C.3.1 e C.3.2 mostram os valores de humidade obtidos para lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) e de *Pinus pinaster* bruta (Portucel), respectivamente. Do mesmo modo, as Tabelas C.3.3 e C.3.4 mostram os valores de resíduo a 575 °C.

Tabela C.3.1. Valores obtidos para a humidade na lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco).

$m_i$	$m_{\text{água}}$	quant. humidade, %	quant. méd. humidade, %
3,0278	0,1112	3,673	3,676 ± 0,003
3,0279	0,1094	3,613	
3,0200	0,1130	3,742	

O valor considerado para a quantidade de humidade da lenhina de *Pinus spp.* da Westvaco foi 3,68 %.

Tabela C.3.2. Valores obtidos para a humidade na lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel).

$m_i$	$m_{\text{água}}$	quant. humidade, %	quant. méd. humidade, %
2,9962	0,1136	3,792	3,745 ± 0,047
3,0094	0,1094	3,742	
2,9686	0,1098	3,700	

O valor considerado para a quantidade de humidade para lenhina de *Pinus pinaster* da Portucel foi 3,74 %.

Tabela C.3.3. Valores obtidos para resíduo a 575 °C na lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco).

$m_i$	$m_{\text{resíduo}}$	quant. de resíduo, %	quant. méd. de resíduo, %
3,0278	0,0798	2,636	2,789 ± 0,014
3,0279	0,0801	2,644	
3,0200	0,0788	2,609	

O valor considerado para resíduo a 575 °C da lenhina de *Pinus spp.* da Westvaco foi 2,79 %.

Tabela C.3.4. Valores obtidos para resíduo a 575 °C na lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel).

$m_i$	$m_{\text{resíduo}}$	quant. de resíduo, %	quant. méd. de resíduo, %
2,9962	0,9251	30,88	28,207 ± 0,047
3,0094	0,8296	27,57	
2,9686	0,7769	26,17	

O valor considerado para o resíduo a 575 °C para lenhina de *Pinus pinaster* da Portucel foi 28,21 %.

#### C.4. Distribuição de peso molecular da lenhina kraft de *Pinus pinaster* da Portucel e na lenhina kraft de *Pinus spp.* da Westvaco.

##### C.4.1. Introdução.

A cromatografia líquida de alta pressão (HPLC - "high pressure liquid chromatograph") foi utilizada para determinar a distribuição de peso molecular das lenhinas. Tetrahydrofurano (THF) ou dimetilformamida (DMF) foram os solventes usados para a eluição das amostras através de colunas metálicas preenchidas com meio poroso (poliestireno divinilbenzeno). O princípio desta técnica é baseado no retardamento das moléculas durante sua eluição. A amostra solubilizada no próprio solvente é injectada sob elevada pressão através de um enchimento poroso até atingir um detector. As partículas pequenas entram mais facilmente nos poros da fase estacionária e, conseqüentemente, são mais retardadas. Conseqüentemente, quanto maior a molécula, menos será retardada; inclusive, se a molécula for demasiado grande, tamanho superior aos poros, sua eluição será simultânea ao solvente (denominado exclusão total). O detector usado foi de medida de absorção de luz ultra-violeta (UV); ajustado a 280 nm. Neste caso, quanto maior a densidade de moléculas, maior é a absorção e maior é a resposta do detector.

##### C.4.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- agitador de tubo Retsch tipo "mixer" (Vortex) com escala de 0 a 10;
- centrífuga Sigma modelo 203 (220V, 50/69Hz, 85 W), com temporizador de 0-60 min e velocidade 0-5000 rpm com rotor de 8 x 15 ml, correspondendo a 2680 x g para a velocidade máxima;
- sistema cromatógrafo Gilson para HPLC (módulo manométrico 802C, bomba 302 e detector espectrofotométrico UV 116). O sinal do registador foi adquirido por um computador MIC ATLXT10 (compatível com o PC da IBM) através de uma placa de aquisição de dados Metrabyte DAS 8. Uma coluna cromatográfica com 8 x 250 mm da Shodex modelo AC802/C

(fornecida por Macherey-Nagel) ligada, ou não, a uma coluna com 8 x 300 mm da TSK modelo G2500H6 (fornecida pela Phenomenex, Inglaterra) foi utilizada, sendo eluída com THF. Alternativamente, uma coluna 7,5 x 600 mm fornecida pela Phenomenex tipo 10-500  $\mu\text{m}$  (23743) foi eluída com DMF;

- micropipeta Pipetman 0-200  $\mu\text{l}$  da Gilson;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais.

#### C.4.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- HCl (Merck) 2,5 N;
- tetrahidrofurano (THF) e dimetilformamida (DMF) (Merk, para análise cromatográfica);
- tubo de ensaio com de 12 x 120 mm com tampa, resistente a solventes orgânicos e a centrifugação.

#### C.4.4. Procedimento.

100  $\mu\text{l}$  de amostra foram colocados em tubos de ensaio com tampa contendo 100  $\mu\text{l}$  de HCl 2,5 M. Foram agitados por 15 s no Vortex, ajustado para velocidade 10. 2,5 mL de THF (ou DMF) foi adicionado e a mistura foi agitada por 60 s sob as mesmas condições. A mistura foi centrifugada a 1000 rpm (436 x g) por 5 min em temperatura ambiente para definir as fases. 20  $\mu\text{l}$  da fase orgânica foram injectados no cromatógrafo. O sinal do detector UV (280 nm) foi armazenado no computador.

#### C.4.5. Resultados e cálculos.

As colunas foram calibradas com polietilenoglicol (PEG) ou com poliestireno (PS) e tolueno. Os tempos de retenção e o logaritmo do peso molecular das amostras são mostrados na Tabela C.4.1.

Tabela C.4.1. Tempo de eluição dos padrões de poliestireno e tolueno ou polietilenoglicol.

AC802/S <sup>a</sup>		AC802/S + G2500H6		23743	
tempo, s	log PM	tempo, s	log PM	tempo, s	log PM
387	3,477	563	4,833 <sup>b</sup>	721	4,833
452	3,000	563	4,538 <sup>b</sup>	802	4,538
498	2,602	626	3,964	1000	3,964
545	2,176	718	3,512	1173	3,512
580	2,025	826	3,097	1336	3,097
		1164	1,964	1608	1,964

<sup>a</sup> calibrada exclusivamente com polietilenoglicol.

<sup>b</sup> totalmente excluídas.

Um polinómio foi obtido para para cada uma das colunas utilizando os pontos da Tabela C.4.1 .

a) para a coluna Shodex AC802/S eluída com THF e calibrada com PEG:

$$\log PM = - 15.543 + 0.13388.x - 2.9982.10^{-4}.x^2 + 2.0898.10^{-7}.x^3 \quad R^2 = 0.999$$

b) para as colunas Shodex AC802/S e TSK G2500H6 (ligadas) eluídas com THF e calibradas com poliestireno e tolueno:

$$\log PM = 12.157 - 2.3652.10^{-2}.x + 2.160610^{-5}.x^2 - 7.5673.10^{-9}.x^3 \quad R^2 = 1.000$$

c) para a coluna 23743 (60 cm) eluída com DMF e calibrada com poliestireno e tolueno:

$$\log PM = 11.480 - 1.6346.10^2.x + 1.2663.10^{-5}.x^2 - 3.8410.10^{-9}.x^3 \quad R^2 = 1.000$$

onde: PM é o peso molecular e t é o tempo de eluição.

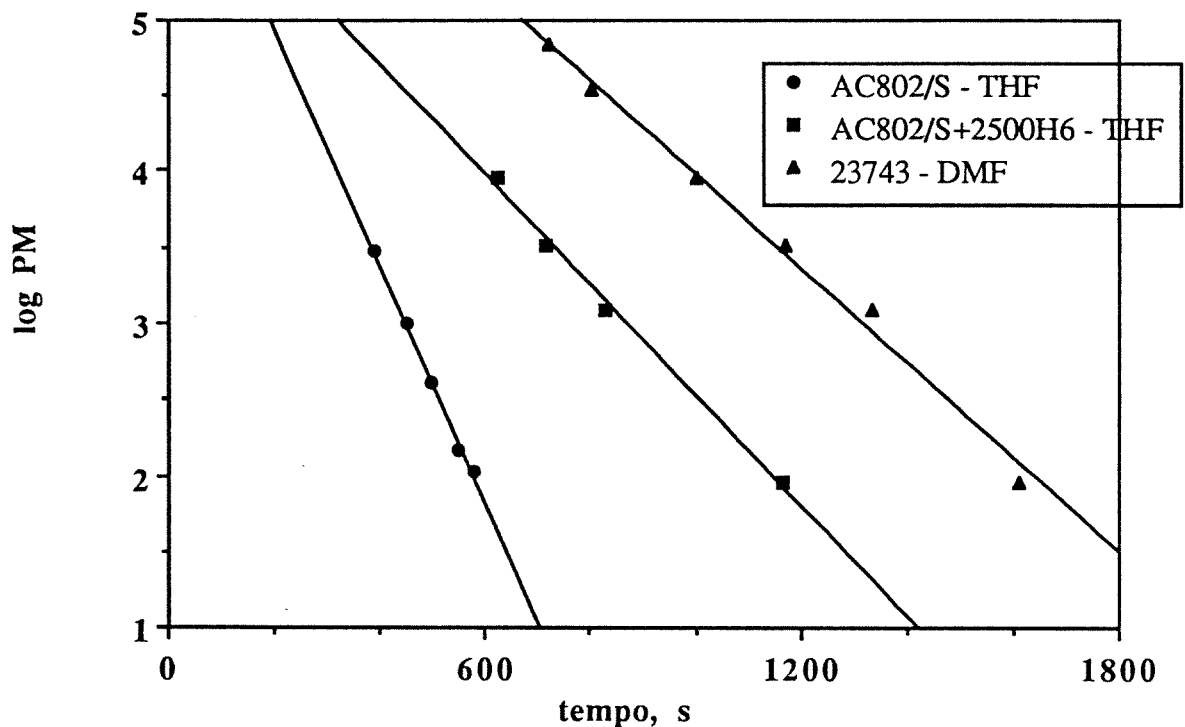


Figura C.4.1. Os tempos de retenção do pico máximo dos padrões vs. log do peso molecular.

Condições: As amostras com polietilenoglicol (PEG) ou poliestireno (PS) e tolueno foram solubilizadas no solvente de eluição.

#### C.4.6. Valores obtidos.

As distribuições de peso molecular (MWD - "molecular weight distribution") para lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) e de *Pinus pinaster* bruta (Portucel) são mostrados em relação ao tempo, no corpo da tese (capítulos 2, 3 e 4), durante a discussão dos resultados.

### C.5. Análise elementar da lenhina de *Pinus pinaster* da Portucel e de *Pinus spp.* da Westvaco.

#### C.5.1. Introdução.

Este método é baseado na medida gravimétrica de uma amostra que é decomposta termicamente de forma a ser possível determinar a concentração percentual de elementos que a compõem. A quantidade de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre foi analisada.

#### C.5.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- estufa Memmert U30;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais;
- balança Mettler M3 (Greifensee, Suíça) com precisão de 1 µg;
- sistema de análise elementar Carlo Erba CHNS-O EA 1108, acoplado a um integrador Eager 200 Stripchart.

#### C.5.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- cadinhos de estanho;
- microespátula.

#### C.5.4. Procedimento.

As amostras foram secas em estufa a 100°C até peso constante para a balança Sartorius. Foram pesadas analiticamente duas amostras de cada lenhina contendo cerca de 1-2 mg. As amostras foram colocadas no aparelho de determinação da análise elementar, o qual injectou-as automaticamente e calculou suas composições. Sulfanilamida foi utilizada como padrão. Duas amostras do padrão foram utilizadas para calibração e uma terceira para conferir a operação. Também foi analisada a composição da vanilina pura.

**C.5.5. Cálculos.**

O aparelho faz o cálculo automático da composição da amostra comparando seu resultado com o valor da calibração.

**C.5.6. Valores obtidos.**

A quantidade de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre na amostra é mostrada na Tabela C.5.1.

**Tabela C.5.1.** Valores obtidos para a análise elementar das lenhinas de *Pinus pinaster*, *Pinus spp.*, *Eucalyptus spp.* e vanilina.

<i>Pinus spp.</i> - Westvaco			
elemento	amostra 1	amostra 2	média
C	62,374	62,236	62,305
H	5,773	5,895	5,834
N	1,517	1,563	1,540
S	0,000	0,542	0,271
outros	30,336	29,764	30,050

<i>Pinus pinaster</i> - Portucel			
elemento	amostra 1	amostra 2	média
C	48,570	45,480	47,025
H	4,728	4,314	4,521
N	0,087	0,079	0,083
S	2,538	3,943	3,240
outros	44,077	46,184	45,130

<i>Eucalyptus spp.</i> - Ence			
elemento	amostra 1	amostra 2	média
C	61,467	61,402	61,434
H	5,322	5,177	5,250
N	0,135	0,112	0,124
S	1,667	1,181	1,424
outros	31,409	32,128	31,768

vanilina <sup>a</sup> - Aldrich			
elemento	amostra 1	amostra 2	média
C	63,259	63,272	63,266
H	5,462	5,511	5,486
N	0,013	0,016	0,014
S	0,000	0,000	0,000
outros	31,266	31,201	31,234

<sup>a</sup> considerando os pesos atômicos do carbono (12,01115), hidrogénio (1,00797) e oxigénio (15,9994), dados pelo fornecedor (baseado na massa atômica do  $^{12}\text{C} = 12$ ), e sabendo que a fórmula da vanilina é  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  podemos concluir que a composição teórica seria: 63,154% de carbono, 5,300% de hidrogénio e 31,546% de oxigénio.

O valor final considerado para a discussão foi a média das duas amostras.

## C.6. Análise de TGA ("Thermogravimetric Analysis") da lenhina de *Pinus pinaster* e de *Pinus spp.*

### C.6.1. Introdução.

Este método é baseado na medida gravimétrica de uma amostra que está sob fluxo de um gás e que é aquecida a uma determinada velocidade. A velocidade de decomposição da amostra pode ser obtida em relação ao tempo ou temperatura.

### C.6.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- estufa Memmert U30;
- balança Mettler M3 (Greifensee, Suíça) com precisão de 1  $\mu\text{g}$ ;
- sistema termogravimétrico Mettler TA4000 (Greifensee, Suíça), Mettler TG50 (temperatura ambiente a 1000  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\pm 2$   $^{\circ}\text{C}$ , velocidade de aquecimento até 100  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e sistema de controlo TC11 (sensor de temperatura Pt100, precisão 0,1  $^{\circ}\text{C}$ ).

### C.6.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- microcadinhos de porcelana;
- pipeta volumétrica de 10 mL;
- ar reconstituído;
- azoto N46.

#### C.6.4. Procedimento.

As amostras foram secas em estufa a 60°C por 24 horas. As amostras foram pesadas analiticamente, contendo cerca de 8-10 mg, em microcadinho de porcelana. A perda de massa foi acompanhada sob um fluxo de gás (azoto ou ar) de 200 mL.min<sup>-1</sup>. A operação foi iniciada à temperatura ambiente (20-25 °C), sendo que a amostra foi aquecida a 5 °C.min<sup>-1</sup>, até atingir 800 °C.

#### C.6.5. Cálculos.

O registador-integrador que compõe o sistema calculou a derivada da perda de massa em relação ao tempo (s) e temperatura (°C).

#### C.6.6. Valores obtidos.

Os valores obtidos, na forma de gráficos, estão colocados no corpo da tese (capítulo 2) para respectiva discussão.

### C.7. Análise de DSC ("Differential Scanning Calorimetry") da lenhina de *Pinus pinaster* e de *Pinus spp.*

#### C.7.1. Introdução.

Este método é baseado na medida do fluxo de calor ao longo do aquecimento de uma amostra que está sob fluxo de um gás. O fluxo de calor, entre a amostra e o meio (exotérmico) ou do meio para a amostra (endotérmico), pode ser obtido em relação ao tempo ou a temperatura. Deste modo, fenómenos exotérmicos (adsorção, absorção e degradação oxidativa), endotérmicos (desorção, desidratação, desolvatação, fusão, vaporização e sublimação) ou não definidos de antemão (transição cristalina, decomposição, reacção gás sólido e reacção no estado sólido) podem ser analisados.

#### C.7.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- balança Mettler M3 (Greifensee, Suíça) com precisão de 1 µg;
- sistema termogravimétrico Mettler TA4000 (Greifensee, Suíça), forno Mettler DSC25 (da temperatura ambiente a 750 °C, precisão 0,2 °C, velocidade de aquecimento até 100 °C.min<sup>-1</sup>), com o sistema de controlo TC11 (sensor de temperatura Pt100, precisão 0,1 °C). Esse sistema está interligado a um computador MIC Intel 80286 12 MHz, que contém "software" Mettler de comunicação e de manuseamento de dados;

- prensa de fechamento de cadinho de alumínio (2 bar) para DSC.

### C.7.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- microespátula;
- cadinho de alumínio de 40  $\mu\text{l}$ ;
- ar reconstituído.

### C.7.4. Procedimento.

As amostras previamente secas em estufa foram pesadas analiticamente, contendo cerca de 2-5 mg, em microcadinho de alumínio. A perda ou ganho de energia foi acompanhada sob um fluxo (azoto) de 50  $\text{m}\ell\cdot\text{min}^{-1}$ . A operação foi iniciada à temperatura ambiente (25 °C), sendo a amostra e o cadinho de referência aquecidos a 5 °C. $\text{min}^{-1}$  até atingir 600 °C. A temperatura foi calibrada com índio (ponto de fusão 156,6 °C), chumbo (ponto de fusão 327,4 °C) e zinco (ponto de fusão 419,5 °C), enquanto que o fluxo de calor foi calibrado com o calor de fusão do índio (28,45  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

### C.7.5. Cálculos.

O registrador-integrador calcula o fluxo de calor e a respectiva derivada em ordem ao tempo. Essas informações foram passadas para o computador manuseamento dos resultados. O fluxo de energia por unidade de massa foi calculada através de "software" Mettler.

### C.7.6. Valores obtidos.

Os valores obtidos, na forma de gráficos, estão colocados no corpo da tese (capítulo 2) para respectiva discussão. As massas iniciais e finais das amostras e o fluxo de energia (por unidade de massa) para os picos obtidos são mostrados nas Tabelas C.7.1 e C.7.2.

**Tabela C.7.1.** Massa inicial e final de vanilina, álcool coníferlico, lenhina de *Pinus pinaster* (Portucel), lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) e lenhina de *Eucalyptus spp.* (Ence).

substância	massa inicial, mg	massa de final, mg	massa consumida, mg (%)
vanilina	4,527	0,008	4,519 (99,82)
álcool coníferlico	2,756	0,021	2,735 (99,24)
lenhina Westvaco	2,169	0,055	2,114 (97,46)
lenhina Portucel	5,518	2,653	2.865 (51,92)
lenhina Ence	4,203	0,112	4,091 (97,34)

**Tabela C.7.2.** Fluxo de energia para a vanilina, para o álcool coníferico, para a lenhina de *Pinus pinaster*, para a lenhina de *Pinus spp.* e para a lenhina de *Eucalyptus spp.*

substância	Energia normalizada <sup>a</sup> , J.g <sup>-1</sup> (temperatura, °C)		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3
vanilina	+167,6 (80,8)	+150,7 (265,0)	-1374,1 <sup>b</sup> (99,82)
álcool coníferico	+112,2 (73,1)	-12547,9 (509,4)	-
lenhina Westvaco	-20189,2 (477,0)	-	-
lenhina Portucel	-2502,7 (314,8)	-5962,1 (541,6)	-11934,9 <sup>c</sup> (541,6)
lenhina Ence	-18333,0 (482,3)	-	-

<sup>a</sup> a massa utilizada foi corrigida para massa perdida durante o aquecimento. O sinal positivo corresponde a fenômeno endotérmico e o negativo a exotérmico.

<sup>b</sup> valor difícil de ser estimado devido a complexidade da curva de fluxo de calor em relação ao tempo. Também foram encontrados dois pequenos picos endotérmicos: 14,9 J.g<sup>-1</sup> (202,1 °C) e 9,1 J.g<sup>-1</sup> (223,1 °C).

<sup>c</sup> este não é um novo pico, mas sim considera o ponto anterior do Pico 1 e o posterior do Pico 2 como limites da integração.

## C.8. Análise com espectroscopia de infra-vermelho da lenhina de *Pinus pinaster* e de *Pinus spp.*

### C.8.1. Introdução.

Este método é baseado na absorção de onda eletromagnética com comprimento de onda na região do infra-vermelho. As ligações dos compostos absorvem essa energia utilizando-a para deformar a ligação entre os átomos. Deste modo, a estrutura da molécula pode ser determinada.

### C.8.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- estufa Memmert U30;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais;
- sistema de preparo de amostra na forma de pastilha de KCl com 13 mm;
- sistema FT/IR Nicolet 510P.

### C.8.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- microespátula;
- tubos de ensaio com tampa;
- cloreto de potássio (Merck).

#### C.8.4. Procedimento.

2,4-2,8 mg de amostra foram diluídas com 0,67 a 0,76 g de cloreto de potássio. Foram homogeneizadas por esmagamento e agitação. Um pequena fracção foi colocada na forma e prensada a 8 bar. As amostras foram colocadas em suportes de forma a possibilitar a leitura da absorção.

#### C.8.5. Cálculos.

Os próprios aparelhos fazem a conversão de transmitância em absorbância e possibilitam descontar do branco a influência da água e do dióxido de carbono.

#### C.8.6. Valores obtidos.

Os valores obtidos, na forma de gráficos, estão colocados no corpo da tese (capítulo 2) para respectiva discussão. As massas de amostra e de cloreto de potássio utilizadas são mostradas na Tabela C.8.1.

Tabela C.8.1. Diluição das amostras com cloreto de potássio.

amostra	m <sub>amostra</sub> , mg	m <sub>KCl</sub> , mg	quant. média amostra, %
vanilina	0,0028	0,7177	0,3901
<i>Pinus spp.</i>	0,0026	0,6768	0,3842
<i>Pinus pinaster</i>	0,0024	0,7152	0,3371
<i>Eucalyptus spp.</i>	0,0027	0,7560	0,3571
<i>Pinus spp.</i> + vanilina	mistura <sup>a</sup>	0,1635	mistura <sup>a</sup>

<sup>a</sup> foi feita uma pequena mistura das amostras anteriores perfazendo: 0,58 µg de lenhina e 0,04 µg de vanilina, ou seja, uma quantidade de 0,3570% e 0,0267%, respectivamente.

### C.9. Medida da alcalinidade da mistura de reacção e da lixívia negra kraft de *Pinus pinaster* (Portucel).

#### C.9.1. Introdução.

A quantidade de álcali da meio da lenhina solubilizada em solução de hidróxido de sódio foi avaliada por medida de pH e, em alguns casos, por titulação ácido base.

#### C.9.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais;
- bureta de vidro de 25 mL ou bureta automática Mettler Dosimet;

- medidor de pH Crison modelo micropH 2002 com electrodo (de uso geral) combinado;
- agitador magnético Heidolph modelo MR2002 com agitação de 0-1250 rpm e, possibilidade de aquecimento da temperatura ambiente a 350°C.

### C.9.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- pipeta volumétrica de 10 mL ;
- seringa Gilson de 500 ou 1000 µL;
- barra magnética de 10mm;
- esguicho de 500 mL ;
- padrões de calibração de pH (7,020 e 4,000 a 20°C) da Crison;
- NaOH (Merck);
- HCl (Merck);
- biftalato de potássio (Merck);
- fenolftaleína 0,1% em álcool (Merck).

### C.9.4. Procedimento.

Calibrar o medidor de pH com os padrões. Colocar o electrodo de pH (combinado) dentro dos tubos de armazenamento de amostras, sob leve agitação, até que se estabeleça três vezes o equilíbrio. O medidor mantém o valor do pH (equilíbrio) automaticamente. No entanto, esse valor frequentemente é alterado num segundo pedido de leitura, sendo portanto necessário mais um ou dois pedidos.

A titulação foi feita com o mesmo electrodo até atingir o pH  $7,0 \pm 0,1$  e/ou com indicador até alterar sua coloração. O factor de correcção volumétrico ( $f_{cv}$ ) da solução de HCl 1 N foi determinado com 10 mL de solução de NaOH 0,1 N. Inicialmente foi determinado o  $f_{cv}$  da base com biftalato de potássio. Posteriormente, 10 mL de NaOH foi titulado pelo ácido para determinar o  $f_{cv}$  deste.

### C.9.5. Cálculos.

O biftalato de potássio (seco, 204,23 dalton) é o padrão primário para titulação ácido base. Uma solução exata de  $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de NaOH corresponde a  $0,20423 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de biftalato de potássio. Deste modo, usando a fórmula abaixo pode ser determinado o  $f_{cv}$  da base.

$$f_{cv} = \frac{m_{\text{pesada}} \cdot V_{\text{aliquota}}}{V_{\text{base}} \cdot m_{\text{bift}}}$$

onde:

$m_{\text{pesada}}$  = massa de biftalato pesada quantitativamente (cerca de 0,2 para 10 mL de NaOH 0,1 N);

$V_{\text{aliquota}}$  = volume de base teórica (10 mL );

$V_{\text{base}}$  = volume de base consumido;

$m_{\text{bift}}$  = massa de biftalato teórico para titular o  $V_{\text{aliquota}}$ .

Deste modo foi obtido o do  $f_{\text{cv}}$  NaOH e então segue a determinação do  $f_{\text{cv}}$  do ácido clorídrico 1 N. O ácido (titulante) consumido por 10 mL de NaOH 0,1 N com  $f_{\text{cv}}$  conhecido é utilizado na fórmula.

$$f_{\text{cv}}(\text{HCl}) = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{cv}}(\text{NaOH})}{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}$$

onde:

V = volume;

N = normalidade;

$f_{\text{cv}}$  = factor de correcção volumétrico.

#### C.9.6. Valores obtidos.

Os valores obtidos são apresentados no corpo da tese (capítulo 3) e no apêndice A. Os valores da quantidade de álcali foram normalizados em relação ao valor inicial.

## Apêndice D - Programas utilizados.

Diversos programas foram utilizados para aquisição e tratamento de dados. Seguem-se os programas necessários para complementar as informações para total compreensão do trabalho. Os programas estão escritos em Fortran, excepto para o programa de aquisição de dados, que foi escrito em QuickBasic.

### D.1. Aquisição de dados.

```

'*****
' Este programa foi desenvolvido para utilização de um computador IBM Perso-
' nal System/2 modelo 55 SX, ou seja, um computador com microprocessador
' 80386sx e bus do tipo Micro Channel (MCA). Foi utilizada uma placa de a-
' quisição de dados DT2905, ligada a uma placa terminadora DT707-T, da
' DATA TRANSLATION. Este programa corre sobre o software QuickBASIC V4.5 da
' MICROSOFT CORPORATION e utiliza algumas rotinas da biblioteca PS/LAB
' (SP0801) V02.00 da DATA TRANSLATION. Alvaro Luiz Mathias, última alteração
' no dia 92/09/22.
'*****

'*****
' Programa para aquisição e controlo das variáveis do processo de oxidação
' da lenhina para a produção de vanilina. Neste programa ter-se-á controlada
' a pressão total do reactor até um valor final. Deverá ser aplicado três
' vezes: (1) para aquecimento; (2) para admissão de gás inerte (azoto) e (3)
' para admissão de oxigénio até a pressão total desejada.
'*****

' $INCLUDE: 'psldefs.bi'
' $INCLUDE: 'pslerrs.bi'

' aumentar o "stack space"
CLEAR , , 4000

' definir os tipos de variáveis, seus valores e dimensioná-las
DEFSNG A-H
DEFINT I-N

CONST IBUFFERSIZEad = 10000
CONST IBUFFERSIZEda = 2
CONST mask = &HFFFF

DIM iBuff1 (IBUFFERSIZEad)
DIM iBuff2 (IBUFFERSIZEad)
DIM iBuff3 (IBUFFERSIZEda)
DIM iBuff4 (IBUFFERSIZEda)
DIM ifhead (1024)
DIM iChan (8)
DIM iGain (8)

' definir o tipo de "ecran" e limpá-lo
SCREEN 12

```

```

CLS
' seleccionar o tipo de operação
20 LOCATE 3, 10: PRINT "Programa de aquisição e controlo"
   LOCATE 5, 10: PRINT "opções:"
   LOCATE 8, 10: PRINT "1 - simples aquecimento"
   LOCATE 10, 10: PRINT "2 - admissão de azoto"
   LOCATE 12, 10: PRINT "3 - admissão de oxigénio"
   LOCATE 14, 10: PRINT "4 - sair do programa"
   LOCATE 17, 10: PRINT "faça sua opção: _"
50 OPCAO1$ = INPUT$(1): IF OPCAO1$ < "1" OR OPCAO1$ > "4" THEN LOCATE 19,
10: PRINT "valor indevido, repita": GOTO 50
   OPCAO = VAL(OPCAO1$)
   ON OPCAO GOSUB 100, 200, 300, 400
GOTO 20
100 CLS : LOCATE 1, 10: PRINT "aquecimento do reactor"
   pN2Teor! = 0: pControlo! = 0: pO2Teor! = 0: PalaTest1$ = ""
   EsperaAnalogica% = 480
   EsperaDigital% = 480
   TempoAmos% = 480
GOTO 600
200 CLS : PRINT "admissão de azoto"
   pN2Teor! = 0: pO2Teor! = 0: PalaTest1$ = "AdmiAzot"
   LOCATE 3, 10: INPUT "qual é a pressão total final com a admissão do
azoto, mbar"; pControlo!
GOTO 500
300 CLS : PRINT "admissão de oxigénio"
   PalaTest1$ = "AdmiOxig"
   LOCATE 3, 10: INPUT "qual é a pressão total final com a admissão do
oxigénio, mbar"; pControlo!
   LOCATE 4, 10: INPUT "qual é a pressão parcial do azoto mais vapor,
mbar"; pNpV!
GOTO 500
400 CLS : PRINT "sair do programa"
GOTO Fim
500

' introduzir as condições da experiência
DO
  CLS
  LOCATE 4, 10: INPUT "qual é o tempo para iniciar o controlo analógico,
min "; EsperaAnalogicaMin%
  EsperaAnalogica% = EsperaAnalogicaMin% * 60
  LOCATE 5, 10: INPUT "qual é o intervalo de amostragem, min ";
TempoAmos%
  LOCATE 6, 10: INPUT "qual é o tempo sem amostragem, min ";
EsperaDigitalMin%
  EsperaDigital% = EsperaDigitalMin% * 60
600
  LOCATE 7, 10: INPUT "qual é a concentração de lenhina, %           ";
ConcLenh!
  LOCATE 8, 10: INPUT "qual é a concentração de hidróxido de sódio, % ";
ConcNaOH!
  LOCATE 9, 10: INPUT "qual é a concentração de catalizador, m%           ";
ConcCata!
  LOCATE 10, 10: INPUT "qual é o volume de mistura reagente, ml
"; VoluReac!

```

```

LOCATE 11, 10: INPUT "qual é a temperatura inicial de trabalho, C
"; TempReatTeor!
PresVapoInic% = (-6.686 + .1839 * TempReatTeor! - .0017779# * (TempReatTeor!
^ 2) + 7.0682E-06 * (TempReatTeor! ^ 3)) * 1000 - 994.1
pN2Teor! = pNpV! - PresVapoInic%
LOCATE 12, 10: INPUT "qual é o tempo previsto de reacção, min      ";
TempoPrev%
LOCATE 16, 10: INPUT "qual é o tipo de lenhina "; lenhinatipo$
LOCATE 18, 10: INPUT "qual é o número da experiência (formato: aqNN ou
exNN)? ", NumeExpe$
ficheiroRp$ = "c:\fileres\" + NumeExpe$ + "Rp.bas"
ficheiroAl$ = "c:\fileres\" + NumeExpe$ + "Al.bas"
ficheiroUl$ = "c:\fileres\" + NumeExpe$ + "Ul.bas"
ficheiroIA$ = "c:\fileres\" + NumeExpe$ + "IA.bas"

IF PalaTest1$ = "AdmiOxig" THEN
pO2Teor! = pControlo! - pNpV!
ELSE
IF PalaTest1$ = "AdmiAzot" THEN
pO2Teor! = 0
pN2Teor! = pControlo! - PresVapoInic%
ELSE
pO2Teor! = 0
pN2Teor! = 0
END IF
END IF

LOCATE 21, 10: INPUT "as condições estão correctas (ok): ", PalaTest2$
LOOP WHILE (PalaTest2$ <> "ok")
OPEN ficheiroRp$ FOR APPEND AS #1
PRINT #1, "experiência: "; NumeExpe$
PRINT #1, "tipo de lenhina: "; lenhinatipo$
PRINT #1, "conc. lenhina: "; ConcLenh!; "%"
PRINT #1, "conc. NaOH: "; ConcNaOH!; "%"
PRINT #1, "conc. cataliz.: "; ConcCata!; "m%"
PRINT #1, "volume: "; VoluReac!; "ml"
PRINT #1, "temp. teor.: "; TempReatTeor!; "C"
PRINT #1, "pressão final: "; pControlo!; "mbar"
PRINT #1, "pressão parc. oxig. teor.: "; pO2Teor!; "mbar"
PRINT #1, "pressão parc. nitrog.: "; pN2Teor!; "mbar"
PRINT #1, "pressão vapor inicial: "; PresVapoInic%; "mbar"
CLOSE #1

'*****
' preparar o "ecran", fazer as janelas do gráfico e das condições da reacção
'*****
'* limpar e fazer o "ecran" 639x479
CLS
LINE (0, 0)-(639, 0), 10
LINE (0, 0)-(0, 459), 10
LINE (0, 459)-(639, 459), 10
LINE (639, 0)-(639, 459), 10
LINE (3, 3)-(636, 3), 10
LINE (3, 3)-(3, 97), 10
LINE (3, 97)-(636, 97), 10
LINE (636, 3)-(636, 97), 10

```

```

'* preparar e definir o gráfico
  VIEW (3, 100)-(636, 456), , 10
  VIEW (53, 130)-(606, 406), , 10
'* definir os tiques horizontais
  FOR i = 56 TO 504 STEP 56
    LINE (i, 300)-(i, 0), 2
    LINE (i, 276)-STEP(0, -5), 10
    LINE (i - 1, 276)-STEP(0, -5), 10
  NEXT i
  FOR i = 28 TO 504 STEP 28
    LINE (i, 276)-STEP(0, -2), 10
    LINE (i - 1, 276)-STEP(0, -2), 10
  NEXT i
  LOCATE 27, 7, 0: PRINT "0"
  LOCATE 27, 14, 0: PRINT "40"
  LOCATE 27, 21, 0: PRINT "80"
  LOCATE 27, 28, 0: PRINT "120"
  LOCATE 27, 35, 0: PRINT "160"
  LOCATE 27, 41, 0: PRINT "200"
  LOCATE 27, 48, 0: PRINT "240"
  LOCATE 27, 55, 0: PRINT "280"
  LOCATE 27, 62, 0: PRINT "320"
  LOCATE 27, 69, 0: PRINT "360"
  LOCATE 28, 49, 0: PRINT "tempo, min"
'* definir os tiques verticais
  WINDOW (0, 5)-(100, 0)
  FOR i! = .25 TO 4.75 STEP .25
    LINE (0, i!)-STEP(.4, 0), 10
  NEXT i!
  FOR i! = .5 TO 4.5 STEP .5
    LINE (0, i!)-STEP(.4 + .5, 0), 10
  NEXT i!
  FOR i! = 0 TO 5 STEP .5
    LINE (0, i!)-(100, i!), 2
  NEXT i!
  LOCATE 26, 5, 0: PRINT "0"
  LOCATE 22, 5, 0: PRINT "20"
  LOCATE 19, 5, 0: PRINT "40"
  LOCATE 15, 5, 0: PRINT "60"
  LOCATE 12, 5, 0: PRINT "80"
  LOCATE 9, 4, 0: PRINT "100"
  LOCATE 10, 2, 0: PRINT "FS"
  LOCATE 11, 2, 0: PRINT "%"

'* visualizar as condições da experiência
  LOCATE 2, 2: PRINT "NoExp= "; NumeExpe$
  LOCATE 3, 2: PRINT USING "Lenhi= ### %"; ConcLenh!
  LOCATE 4, 2: PRINT USING "NaOH = ### %"; ConcNaOH!
  LOCATE 5, 2: PRINT USING "Catal= ### m%"; ConcCata!
  LOCATE 6, 2: PRINT USING "VolLi= ### ml"; VoluReac!
  LOCATE 2, 17: PRINT USING "TempTeor= ### .C"; TempReatTeor!
  LOCATE 3, 17: PRINT USING "PVapInic= ##### mbar"; PresVapoInic%
  LOCATE 4, 17: PRINT USING "POxigTeo= ##### mbar"; pO2Teor!
  LOCATE 5, 17: PRINT USING "PNitrTeo= ##### mbar"; pN2Teor!

' calcular a pressão total teórica
  PresTotaTeor% = PresVapoInic% + pO2Teor! + pN2Teor!

```

```

LOCATE 6, 17: PRINT USING "PTotTeor= ##### mbar"; PresTotaTeor%
' garantir que o tempo aparecerá correctamente e mostrar o fluxo de
oxigénio
' inicial e zerar o contador de amostras.
TempoReac! = 0: SetFluxOxig! = 0: Amostragem! = 0
LOCATE 5, 60: PRINT USING "TempoReac= ###.# min"; TempoReac!
LOCATE 6, 60: PRINT USING "TempoRest= ###.# min"; TempoPrev%
LOCATE 2, 60: PRINT USING "SetFOxig=   ## ml/m"; SetFluxOxig!
' definir o volume total do reactor, o fluxo máximo de gás e a pressão
desejada
VoluTota% = 1000: FluxMaxiGas! = 200

'*****
' aquisição de dados e controlo da instalação
'*****
' inicializar, seleccionar a placa e relatar os erros
status = psInitialize
status = psSelectUnit(1)
status = psSetErrorControlWord(1)
' seleccionar o modo PIO (programmed I/O), o "trigger" e o "timeout"
idma = 0
timeout = 0
status = psSetTimeout(timeout)
trigger = 4
' definições para a aquisição analógica
' seleccionar os canais e os respectivos ganhos
nChan = 4
iChan(1) = 1: iGain(1) = 0
iChan(2) = 2: iGain(2) = 0
iChan(3) = 3: iGain(3) = 0
iChan(4) = 4: iGain(4) = 0
' ajustar os "buffers" para a aquisição
status = psSetTransferSize(opAdc, IBUFFERSIZEad - 1)
status = psDeclareUserBuffer(iBuff1(1), IBUFFERSIZEad - 1, ihandle1)
status = psLinkBuffer(opAdc, ihandle1)
status = psDeclareUserBuffer(iBuff2(1), IBUFFERSIZEad - 1, ihandle2)
status = psLinkBuffer(opAdc, ihandle2)
' seleccionar e ajustar a frequência de aquisição
hfrAD = 1000
status = psSetFrequency(opAdc, hfrAD)
status = psGetFrequency(opAdc, hfrAD)
' definições para o controlo analógico
' ajustar os "buffers" para o controlo
status = psSetTransferSize(opDac, IBUFFERSIZEda - 1)
status = psDeclareUserBuffer(iBuff3(1), IBUFFERSIZEda - 1, ihandle3)
status = psLinkBuffer(opDac, ihandle3)
status = psDeclareUserBuffer(iBuff4(1), IBUFFERSIZEda - 1, ihandle4)
status = psLinkBuffer(opDac, ihandle4)
' seleccionar e ajustar a frequência do controlo
hfrDA = 10
status = psSetFrequency(opDac, hfrDA)
status = psGetFrequency(opDac, hfrDA)
' definir o tempo zero do programa
tempo0! = TIMER

'*****

```

```

' controlo do programa
'*****
' controlo do tempo de aquisição analógica
FOR iciclogrande = 1 TO 480
  FOR iciclopequeno = 1 TO TempoAmos%
    IF iciclopequeno = 1 AND iciclogrande > 1 THEN intervalo = (60 -
(tempoa - tempod))
    IF iciclopequeno = 1 AND iciclogrande = 1 OR iciclopequeno > 1 THEN
intervalo = (60 - tempoa)
    tstart1 = TIMER
' controlador do início do ciclo analógico e finalizador do programa
DO
Paragem:
  PalaTest3$ = INKEY$
  IF PalaTest3$ = "p" THEN
Fim:
  status = psTerminate
  END
  END IF
  LOOP WHILE TIMER - tstart1 <= intervalo
  GOSUB Analogicos
NEXT iciclopequeno
  GOSUB Digitais
NEXT iciclogrande

' IN=CIO DO CICLO
'sub-rotina para aquisição e controlo analógicos
Analogicos:
' abrir os arquivos para dados
  OPEN ficheiroA1$ FOR APPEND AS #2
  OPEN ficheiroU1$ FOR APPEND AS #3
  OPEN ficheiro1A$ FOR APPEND AS #4
' definir o valor para fechar a válvula de admissão de gás
  Flux = 1
' definir o tempo zero da sub-rotina Analogicos
  tempo0a = TIMER
' ajustar as condições pré-definidas para a aquisição contonua
  status = psSetAdOperation(trigger, nChan, iChan(1), iGain(0),
NoTrScan, idna)
  status = psDoContinuousOperation(opAdc)
' liberar o "buffer" para novas aquisições
  status = psReleaseBuffer(opAdc, ihandle)
  status = psReturnAsLast(ihandle)
' mostrar a média dos valores de um buffer de aquisição
IF ihandle = ihandle1 THEN
  SUM1 = 0: SUM2 = 0: SUM3 = 0: SUM4 = 0
  FOR j = 1 TO IBUFFERSIZEad STEP nChan
    SUM1 = SUM1 + iBuff1(j)
    SUM2 = SUM2 + iBuff1(j + 1)
    SUM3 = SUM3 + iBuff1(j + 2)
' evitar valores negativos (acima de 2,5V) para o medidor mássico
    IF iBuff1(j + 3) > 0 GOTO pulo0
    iBuff1(j + 3) = iBuff1(j + 3) + 4096
pulo0:
  SUM4 = SUM4 + iBuff1(j + 3)
NEXT j

```

```

SUM1 = SUM1 / (IBUFFERSIZEad / nChan) * 5 / 4096
SUM2 = SUM2 / (IBUFFERSIZEad / nChan) * 5 / 4096
SUM3 = SUM3 / (IBUFFERSIZEad / nChan) * 5 / 4096
SUM4 = SUM4 / (IBUFFERSIZEad / nChan) * 5 / 4096
TempoReac! = (TIMER - tempo0!) / 60
TempoReac! = 24792 * SUM1 - 30.858
TempoBanh! = 25099 * SUM2 - 40.85
PresAtua! = 226550 * SUM3 - 9011.3
FluxOxig! = SUM4 * FluxMaxiGas! / 5
LOCATE 5, 60: PRINT USING "TempoReac= ###.# min"; TempoReac!
TempoRest! = TempoPrev% - TempoReac!
LOCATE 6, 60: PRINT USING "TempoRest= ###.# min"; TempoRest!
'* canal 1, temperatura do reactor
TREACTOR! = TempoReac! / 200 * 5
LOCATE 2, 39: PRINT USING "TempReat= ###.## .C"; TempoReac!
LINE (TempoReac! / 4, TREACTOR!)-STEP(.5, .01), 14, BF
'* canal 2, temperatura do banho
TBANHO! = TempoBanh! / 200 * 5
LINE (TempoReac! / 4, TBANHO!)-STEP(.5, .01), 11, BF
LOCATE 3, 39: PRINT USING "TempoBanh= ###.## .C"; TempoBanh!
'* canal 3, pressão total do reactor
PATUA! = (PresAtua! / 10000) * 5
IF PresAtua! < 0 THEN PresAtua! = 0
LOCATE 4, 39: PRINT USING "PTotReal= ##### mbar"; PresAtua!
LINE (TempoReac! / 4, PATUA!)-STEP(.5, .01), 13, BF
'* calcular a pressão de vapor real
PresVapoReal! = (-6.686 + .1839 * TempoReac! - .0017779# * (TempoReac! ^
2) + 7.0682E-06 * (TempoReac! ^ 3)) * 1000 - 994.1
IF PresVapoReal! < 0 THEN PresVapoReal! = 0
'* temporariamente desligado
LINE (TempoReac! / 4, PresVapoReal! / 10000 * 5)-STEP(.5, .01), 16, BF
LOCATE 5, 39: PRINT USING "PVapReal= ##### mbar"; PresVapoReal!
'* calcular a pressão parcial de oxigênio real (instantânea)
PresParcOxigReal% = PresAtua! - PresVapoReal! - PresAzotReal!
LOCATE 6, 39: PRINT USING "POxigRea= ##### mbar"; PresParcOxigReal%
'* canal 4, fluxo de oxigênio
FOINST! = FluxOxig! / FluxMaxiGas! * 5
LINE (TempoReac! / 4, FOINST!)-STEP(.5, .01), 15, BF
LINE (TempoReacVelh! / 4, FOINSTVELH!)-(TempoReac! / 4, FOINST!), 15
TempoReacVelh! = TempoReac!: FOINSTVELH! = FOINST!
LOCATE 3, 60: PRINT USING "FInstOxi= ### ml/m"; FluxOxig!
IF FluxOxig! < 3 THEN FluxOxig! = 0
VoluGastOxig = VoluGastOxig + FluxOxig!
LOCATE 4, 60: PRINT USING "OxigUsad= ##### ml"; VoluGastOxig

IF TempoReac! > (10 + EsperaDigitalMin%) GOTO Salto3
PRINT #4, TempoReac!; TempoReac!; TempoBanh!; PresAtua!; PresVapoReal!;
FluxOxig!; Amostragem!
Salto3:
PRINT #2, USING "#####.##"; TempoReac!; TempoReac!; TempoBanh!; PresAtua!;
PresVapoReal!; FluxOxig!
PRINT #3, TempoReac!, SUM1, SUM2, SUM3, SUM4

ELSE

' não foi usado o "buffer" "2"

```

```

END IF
' parar a aquisição analógica
  status = psDoStopOperation(opAdc)

' CONTROLO
' selecção do valor do fluxo de oxigênio
IF TIMER - tempo0! < EsperaAnalogica% GOTO Saltol
  Dife! = pControlo! - PresAtua!
IF Dife! <= 0 THEN
  Flux = 1
ELSE
  VoluCorr! = (VoluTota% / ((VoluTota% - VoluReac!) / FluxMaxiGas!))
  IF Dife! > VoluCorr! THEN
    Flux = 4095
  ELSE
    Flux = 4095 * Dife! / VoluCorr!
  END IF
END IF
END IF
  SetFluxOxig! = FluxMaxiGas! * Flux / 4095
  LOCATE 2, 60: PRINT USING "SetFOxig= ### ml/m"; SetFluxOxig!
Saltol:
' montar a matriz de controlo
  FOR i = 1 TO 2
    iBuff3(i) = Flux
    iBuff4(i) = Flux
  NEXT i
' seleccionar as condições de controlo e efetuá-las
  status = psSetDaOperation(trigger, Dac0, idma)
  status = psDoContinuousOperation(opDac)
' liberar o buffer para novo controlo
  status = psReleaseBuffer(opDac, ihandle)
  status = psReturnAsLast(ihandle)
' gravar o valor usado no controlo
  TempoReac! = (TIMER - tempo0!) / 60
  FOR i = 1 TO IBUFFERSIZEDa
    NEXT i
' terminar o controlo
  status = psDoStopOperation(opDac)
' fechar os arquivos para dados
  CLOSE #2
  CLOSE #3
  CLOSE #4
' cálculo do tempo gasto com a aquisição e controlo analógicos
  tempoa = TIMER - tempo0a
' retornar ao controlo do programa
RETURN
' O CICLO ACABOU AQUI

' sub-rotina para controlo digital
Digitais:
' definir o tempo zero da sub-rotina Digitais
  tempo0d = TIMER
  TempoAmost! = (TIMER - tempo0!) / 60
IF TIMER - tempo0! < EsperaDigital% GOTO Salto2
  LINE (TempoAmost! / 4, 0) -STEP(.1, .25), 9, BF

```

```

' limpar a linha de amostragem
' abrir e fechar a válvula de amostragem
  value = 2
  status = psSetDigitalPort(port0, outputport)
  status = psPutDigitalValue(port0, mask, value)
      IF PresAtua! > 0 AND PresAtua! < 10000 THEN
          j = 4
          IF PresAtua! > 5000 THEN j = 3
          IF PresAtua! > 7000 THEN j = 2
      ELSE
          j = 2
      END IF
  FOR ii = 1 TO j STEP 1
  FOR i = 1 TO 8000 STEP .9: NEXT i
  NEXT ii
  value = 0
  status = psSetDigitalPort(port0, outputport)
  status = psPutDigitalValue(port0, mask, value)
' esperar o colector terminar o movimento (5s)
  tstart2 = TIMER
  DO
  LOOP WHILE TIMER - tstart2 <= 3
' dar um pulso de 5 Volts por 1/10 s para mover o colector
  value = 1
  status = psSetDigitalPort(port0, outputport)
  status = psPutDigitalValue(port0, mask, value)
  FOR i = 1 TO 10000 STEP .7: NEXT i
  value = 0
  status = psSetDigitalPort(port0, outputport)
  status = psPutDigitalValue(port0, mask, value)
  tstart3 = TIMER
' esperar o colector terminar o movimento (5s)
  DO
  LOOP WHILE TIMER - tstart3 <= 5
  GOSUB Amostra
' retornar ao ponto que a sub-rotina foi chamada
  RETURN
' fazer a amostragem
Amostra:

' contador de amostragem
  Amostragem! = Amostragem! + 1
  LOCATE 8, 27: PRINT USING "Amostragem nº #"; Amostragem!

' abrir e fechar a válvula de amostragem para obter a verdadeira amostra
  value = 2
  status = psSetDigitalPort(port0, outputport)
  status = psPutDigitalValue(port0, mask, value)
      IF PresAtua! > 0 AND PresAtua! < 10000 THEN
          j = 4
          IF PresAtua! > 4000 THEN j = 3
          IF PresAtua! > 7000 THEN j = 2
      ELSE
          j = 2
      END IF
  FOR ii = 1 TO j STEP 1

```

```

        FOR i = 1 TO 10000 STEP .9: NEXT i
        NEXT ii
        value = 0
        status = psSetDigitalPort(port0, outputport)
        status = psPutDigitalValue(port0, mask, value)
        iciclo = 0
' esperar o colector terminar o movimento (5s)
        tstart4 = TIMER
        DO
        LOOP WHILE TIMER - tstart4 <= 3
' dar um pulso de 5 Volts por 1/10 s para mover o colector
        value = 1
        status = psSetDigitalPort(port0, outputport)
        status = psPutDigitalValue(port0, mask, value)
        FOR i = 1 TO 10000 STEP .7: NEXT i
        value = 0
        status = psSetDigitalPort(port0, outputport)
        status = psPutDigitalValue(port0, mask, value)
' gravar os tempos de amostragem e as condições
        OPEN ficheiro1A$ FOR APPEND AS #4
        PresVapoReal! = (-6.686 + .1839 * TempReac! - .0017779# * (TempReac! ^
2) + 7.0682E-06 * (TempReac! ^ 3)) * 1000 - 994.1
        PRINT #4, (TIMER - tempo0!) / 60; TempReac!; TempBanh!; PresAtua!;
PresVapoReal!; FluxOxig!; Amostragem!
        CLOSE #4

' cálculo da pressão parcial de azoto real no início da oxidação
        IF Amostragem! = 1 THEN
            PresAzotReal! = PresAtua! - PresVapoReal!
        ELSE
            GOTO Salto4
        END IF

Salto4:
' cálculo do tempo gasto com os controlos digitais
Salto2:
        tempod = TIMER - tempo0d
' retornar ao ponto que a sub-rotina foi chamada
        RETURN

```

## D.2. Solubilidade de oxigénio em meio aquoso.

### a. Ajuste dos parâmetros de $\alpha_1$ a $\alpha_5$ para avaliar a influência da temperatura e da pressão parcial de oxigénio.

```
program modelar_dados_experimentais
```

```

integer n_points, n_parms, i, nsig, maxfn, ixjac, iopt, infer, ier
double precision O2_conc(25), temperature(25), pressure(25), a(5)
double precision parm(4), f(25), xjac(25, 5), xjtj(15), work(90)
double precision eps, delta, ssq
character*50 filename, parmfile

```

```
external func
```

```

common O2_conc,temperature,pressure

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os dados?'
read(*,'(A)') filename
write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro a criar com os parametros?'
read(*,'(A)') parmfile

open(UNIT=50,FILE=filename,STATUS='old')
open(UNIT=55,FILE=parmfile)

read(50,*)
read(50,*) a(1),a(2),a(3),a(4),a(5)
read(50,*)

read(50,*) n_points
do i = 1,n_points
  read(50,*) O2_conc(i),temperature(i),pressure(i)
end do

n_parms = 5
nsig = 4
eps = 0.00001
delta = 0.0
maxfn = 1000
iopt = 1
ixjac = 25

call zxssq(func,n_points,n_parms,nsig,eps,delta,maxfn,iopt,
> parm,a,ssq,f,xjac,ixjac,xjtj,work,infer,ier)

write(55,'(A)') 'Valores dos parametros:'
write(55,10) (a(i),i = 1,n_parms)
10   format (10(F15.8,/))

close(50)
close(55)
end

subroutine func(x,m,n,f)
integer m,n
double precision x(*),f(*)

integer i
double precision O2_conc(25),temperature(25),pressure(25),value

common O2_conc,temperature,pressure

do i = 1,m
  f(i) = DABS(O2_conc(i) - value(x,n,temperature(i),
>   pressure(i)))
end do

return
end

double precision function value(x,n,t,p)

```

```

integer n
double precision x(*),t,p

value = x(1) + x(2)*t + x(3)*p + x(4)*p*t*t + x(5)*p/t

return
end

```

**b. Ajuste dos parâmetros de  $\alpha_1$  a  $\alpha_6$  para avaliar a influência da temperatura, da pressão parcial de oxigênio e de uma concentração de sal.**

```

program ajuste_6_param

integer n_points,n_parms,i,nsig,maxfn,ixjac,iopt,infer,ier
double precision O2_conc(100),temperature(100),pressure(100),a(6)
double precision parm(4),f(100),xjac(100,6),xjtj(21),work(251),eps
double precision delta,ssq,conc(100)
character*50 filename,parmfile

external func

common O2_conc,temperature,pressure,conc

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os dados?'
read(*,'(A)') filename

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro a criar com os parametros?'
read(*,'(A)') parmfile

open(UNIT=50,FILE=filename,STATUS='old')
open(UNIT=55,FILE=parmfile)

read(50,*)
read(50,*) a(1),a(2),a(3),a(4),a(5),a(6)
read(50,*)

read(50,*) n_points
do i = 1,n_points
  read(50,*) O2_conc(i),temperature(i),pressure(i),conc(i)
end do

n_parms = 6
nsig = 4
eps = 0.00001
delta = 0.0
maxfn = 1000
iopt = 1
ixjac = 100

call zxssq(func,n_points,n_parms,nsig,eps,delta,maxfn,iopt,
> parm,a,ssq,f,xjac,ixjac,xjtj,work,infer,ier)

write(55,'(A)') 'Valores dos parametros:'
write(55,10) (a(i),i = 1,n_parms)
format (10(F15.8,/))

```

```

close(50)
close(55)
end

subroutine func(x,m,n,f)
integer m,n
double precision x(*),f(*)

integer i
double precision O2_conc(100),temperature(100),pressure(100)
double precision value,conc(100)

common O2_conc,temperature,pressure,conc

do i = 1,m
  f(i) = DABS(O2_conc(i) - value(x,n,temperature(i),
>   pressure(i),conc(i)))
end do

return
end

double precision function value(x,n,t,p,c)
integer n
double precision x(*),t,p,c

value = (x(1) + x(2)*t + x(3)*p + x(4)*p*t*t + x(5)*p/t)*
> 10.0**(-c*x(6))

return
end

```

**c. Ajuste dos parâmetros de  $\alpha_1$  a  $\alpha_6$  para avaliar a influência da temperatura, da pressão parcial de oxigênio e de uma gama de concentração de sal.**

```

program modelo_geral

integer n_points,n_parms,i,nsig,maxfn,ixjac,iopt,infer,ier
double precision solub(100),temperature(100),pressure(100),a(6)
double precision parm(4),f(100),xjac(100,6),xjtj(21),work(251),eps
double precision delta,ssq,conc(100),aH2O(5),s0,calcula_s0
character*50 filename,parmfile1,parmfile2

external func

common solub,temperature,pressure,conc

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os dados?'
read(*,'(A)') filename

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os parametros de H2O?'
read(*,'(A)') parmfile1

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro a criar com os parametros?'

```

```

read(*, '(A)') parmfile2

open(UNIT=50, FILE=filename, STATUS='old')
open(UNIT=52, FILE=parmfile1, STATUS='old')
open(UNIT=55, FILE=parmfile2)

read(50, *)
read(50, *) a(1), a(2), a(3), a(4), a(5), a(6)
read(50, *)

read(50, *) n_points
do i = 1, n_points
  read(50, *) solub(i), temperature(i), pressure(i), conc(i)
end do

read(52, *)
do i = 1, 5
  read(52, *) aH2O(i)
end do

do i = 1, n_points
  s0 = calcula_s0(aH2O, temperature(i), pressure(i))
  solub(i) = solub(i) * s0
end do

n_parms = 6
nsig = 4
eps = 0.00001
delta = 0.0
maxfn = 1000
iopt = 1
ixjac = 100

call zxssq(func, n_points, n_parms, nsig, eps, delta, maxfn, iopt,
> parm, a, ssq, f, xjac, ixjac, xjtj, work, infer, ier)

write(55, '(A)') 'Valores dos parametros:'
write(55, 10) (a(i), i = 1, n_parms)
10   format (10(F15.8, /))

close(50)
close(52)
close(55)
end

subroutine func(x, m, n, f)
integer m, n
double precision x(*), f(*)

integer i
double precision O2_conc(100), temperature(100), pressure(100)
double precision value, conc(100)

common O2_conc, temperature, pressure, conc

do i = 1, m

```

```

    f(i) = DABS(O2_conc(i) - value(x,n,temperature(i),
>     pressure(i),conc(i)))
end do

return
end

double precision function value(x,n,t,p,c)
integer n
double precision x(*),t,p,c

value = (x(1) + x(2)*t + x(3)*p + x(4)*p*t*t + x(5)*p/t)*
> 10.0**(-c*x(6))

return
end

double precision function calcula_s0(a,t,p)
double precision a(*),t,p

calcula_s0 = a(1) + a(2)*t + a(3)*p + a(4)*p*t*t + a(5)*p/t

return
end

```

**d. Cálculo da solubilidade com o modelo com os parâmetros de  $\alpha_1$  a  $\alpha_5$  e calcular os erros.**

```

program ver_ajuste

integer i,j,n_points
double precision O2(25),temp(25),press(25),erro(25),a(5),value
double precision O2_exp(25),temp_exp(25),press_exp(25)
double precision erro_total,erro_medio
character*50 file1,file2,file3,meio

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os dados experimentais?'
read(*,'(A)') file1

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os parametros do modelo?'
read(*,'(A)') file2

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os resultados de saida?'
read(*,'(A)') file3

open(UNIT=50,FILE=file1,STATUS='old')
open(UNIT=55,FILE=file2,STATUS='old')
open(UNIT=60,FILE=file3)

write(*,*) 'Qual o nome da solucao utilizada?'
read(*,'(A)') meio

read(50,*)
read(50,*)
read(50,*)

```

```

read(50,*) n_points
do i = 1,n_points
  read(50,*) O2_exp(i),temp_exp(i),press_exp(i)
  temp(i) = temp_exp(i)
  press(i) = press_exp(i)
end do

read(55,*)
do i = 1,5
  read(55,*) a(i)
end do

do i = 1,n_points
  O2(i) = value(a,temp(i),press(i))
end do

erro_total = 0.0
do i = 1,n_points
  erro(i) = DABS(O2(i)-O2_exp(i))/O2_exp(i)*100
  erro_total = erro_total + erro(i)
end do

erro_medio = erro_total / n_points

write(60,25)
25  format('Resultados experimentais e calculados para [O2]:')
write(60,30) meio
30  format(A,/,/, 'Valores dos parametros do modelo:')
write(60,40) (i,a(i),i = 1,5)
40  format(5('a',11,'=',D10.4,2X),/)

write(60,50)
50  format(3X,'PRESSAO',6X,'TEMP',6X,'[O2]exp',6X,'[O2]calc',6X,
> 'ERRO')
write(60,55)
55  format(4X,'(MPa)',7X,'(oC)',6X,'(mmol/l)',5X,'(mmol/l)',7X,
> '(%)')

do i = 1,n_points
  write(60,60) press_exp(i),temp_exp(i)-273.15,O2_exp(i),
> O2(i),erro(i)
end do
60  format(5X,F3.1,8X,F5.1,6X,F5.2,9X,F5.2,7X,F4.1)
write(60,*)
write(60,70) erro_medio
70  format('Erro de ajuste medio (%): ',F4.1)

close(50)
close(55)
close(60)

end

double precision function value(a,t,p)
double precision a(*),t,p

```

```

value = a(1)+a(2)*t+a(3)*p+a(4)*p*t*t+a(5)*p/t
return
end

```

e. Cálculo da solubilidade com o modelo com os parâmetros de  $\alpha_1$  a  $\alpha_6$  e calcular os erros.

```

program ver_ajuste

integer i,j,n_points
double precision O2(100),conc_exp(100),erro(100),a(6),value
double precision O2_exp(100),temp_exp(100),press_exp(100)
double precision erro_total,erro_medio
character*50 file1,file2,file3,meio

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os dados experimentais?'
read(*,'(A)') file1

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os parametros do modelo?'
read(*,'(A)') file2

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os resultados de saida?'
read(*,'(A)') file3

open(UNIT=50,FILE=file1,STATUS='old')
open(UNIT=55,FILE=file2,STATUS='old')
open(UNIT=60,FILE=file3)

write(*,*) 'Qual o nome da solucao utilizada?'
read(*,'(A)') meio

read(50,*)
read(50,*)
read(50,*)

read(50,*) n_points
do i = 1,n_points
  read(50,*) O2_exp(i),temp_exp(i),press_exp(i),conc_exp(i)
end do

read(55,*)
do i = 1,6
  read(55,*) a(i)
end do

do i = 1,n_points
  O2(i) = value(a,temp_exp(i),press_exp(i),conc_exp(i))
end do

erro_total = 0.0
do i = 1,n_points
  erro(i) = DABS(O2(i)-O2_exp(i))/O2_exp(i)*100

```

```

    erro_total = erro_total + erro(i)
end do

erro_medio = erro_total / n_points

write(60,25)
25   format('Resultados experimentais e calculados para [O2]:')
write(60,30) meio
30   format(A,/,/, 'Valores dos parametros do modelo:')
write(60,40) (i,a(i),i = 1,6)
40   format(2(3('a',11,'=',D10.4,2X),/))

write(60,50)
50   format(3X, 'PRESSAO', 6X, 'TEMP', 6X, 'CONC', 6X, '[O2]exp', 6X,
>   '[O2]calc', 6X, 'ERRO')
write(60,55)
55   format(4X, ' (MPa) ', 7X, ' (oC) ', 6X, ' (M) ', 7X, ' (mmol/l) ', 5X,
>   ' (mmol/l) ', 7X, ' (%) ')

do i = 1,n_points
    write(60,60) press_exp(i),temp_exp(i)-273.15,conc_exp(i),
>   O2_exp(i),O2(i),erro(i)
end do
60   format(5X,F3.1,8X,F5.1,4X,F5.2,8X,F5.2,8X,F5.2,7X,F4.1)
write(60,*)
write(60,70) erro_medio
70   format('Erro de ajuste medio (%): ',F4.1)

close(50)
close(55)
close(60)

end

double precision function value(a,t,p,c)
double precision a(*),t,p,c

value = (a(1)+a(2)*t+a(3)*p+a(4)*p*t*t+a(5)*p/t)*
> 10.0**(-a(6)*c)

return
end

```

**f. Cálculo da solubilidade com o modelo com os parâmetros de  $\alpha_1$  a  $\alpha_6$  para diversas concentrações de sal e calcular os erros.**

```

program ver_ajuste_geral

integer i,j,n_points
double precision solub(100),conc_exp(100),erro(100),a(6),value
double precision solub_exp(100),temp_exp(100),press_exp(100)
double precision erro_total,erro_medio,aH2O(5),s0(100)
double precision calcula_s0
character*50 file1,file2,file3,file4,meio

```

```
write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os dados experimentais?'
read(*,'(A)') file1

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os parametros do modelo?'
read(*,'(A)') file2

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os parametros de H2O?'
read(*,'(A)') file3

write(*,*) 'Qual o nome do ficheiro com os resultados de saida?'
read(*,'(A)') file4

open(UNIT=50,FILE=file1,STATUS='old')
open(UNIT=55,FILE=file2,STATUS='old')
open(UNIT=57,FILE=file3,STATUS='old')
open(UNIT=60,FILE=file4)

write(*,*) 'Qual o nome da solucao utilizada?'
read(*,'(A)') meio

read(50,*)
read(50,*)
read(50,*)

read(50,*) n_points
do i = 1,n_points
  read(50,*) solub_exp(i),temp_exp(i),press_exp(i),conc_exp(i)
end do

read(55,*)
do i = 1,6
  read(55,*) a(i)
end do

read(57,*)
do i = 1,5
  read(57,*) aH2O(i)
end do

do i = 1,n_points
  s0(i) = calcula_s0(aH2O,temp_exp(i),press_exp(i))
  solub_exp(i) = solub_exp(i) * s0(i)
  solub(i) = value(a,temp_exp(i),press_exp(i),conc_exp(i))
end do

erro_total = 0.0
do i = 1,n_points
  erro(i) = DABS(solub(i)-solub_exp(i))/solub_exp(i)*100
  erro_total = erro_total + erro(i)
end do

erro_medio = erro_total / n_points

write(60,25)
25  format('Resultados experimentais e calculados para [O2]:')
write(60,30) meio
```

```

30     format (A,/,/, 'Valores dos parametros do modelo:')
write(60,40) (i,a(i),i = 1,6)
40     format (2(3('a',11,'=',D10.4,2X),/))

write(60,50)
50     format (3X, 'PRESSAO', 6X, 'TEMP', 6X, 'CONC', 6X, '[O2]exp', 6X,
> '[O2]calc', 6X, 'ERRO', 5X, 'S0')
write(60,55)
55     format (4X, ' (MPa) ', 7X, ' (oC) ', 6X, ' (M) ', 7X, ' (mmol/l) ', 5X,
> ' (mmol/l) ', 7X, ' (%) ', 3X, ' (mmol/l) ')

do i = 1,n_points
write(60,60) press_exp(i),temp_exp(i)-273.15,conc_exp(i),
> solub_exp(i),solub(i),erro(i),s0(i)
end do
60     format (5X,F3.1,8X,F5.1,4X,F5.2,8X,F5.2,8X,F5.2,7X,F4.1,4X,F5.2)
write(60,*)
write(60,70) erro_medio
70     format ('Erro de ajuste medio (%): ',F4.1)

close(50)
close(55)
close(57)
close(60)

end

double precision function value(a,t,p,c)
double precision a(*),t,p,c

value = (a(1)+a(2)*t+a(3)*p+a(4)*p*t*t+a(5)*p/t)*
> 10.0**(-a(6)*c)

return
end

double precision function calcula_s0(a,t,p)
double precision a(*),t,p

calcula_s0 = a(1) + a(2)*t + a(3)*p + a(4)*p*t*t + a(5)*p/t

return
end

```

### D.3. Programas para estudo da cinética química.

#### a. Otimização de $k'_{CD}$ e $k_{AC}$ .

O programa abaixo foi utilizado para otimizar o valor de  $k'_{CD}$  e é semelhante ao utilizado para otimizar o  $k_{AC}$ .

```

C =====
C Programa para obter a constante k'cd da lei cinetica da oxidacao da
C vanilina em meio alcalino
C =====
C PROGRAMA PRINCIPAL

```

```

C -----
C definir as variaveis e matrizes
C -----
  program teste

  implicit real*8 (a-h,o-z)

  common/rexp/ tempo (30),volum(30),veexp(30),tempe(30),vanil(30),
* oxige(30),npont,lout
  common/rcalc/ vacal(30)

  dimension x(4),itabx(4)

  external rock,casub

  lout = 26
  nmax = 999
  prec = 1D-5

C -----
C abrir file de dados e criar o de resultado, ler e escrever os dados
C -----

  open(UNIT=25,FILE='DDEXopt_k',STATUS='old')
  open(UNIT=lout,FILE='RSEXopt_k',STATUS='new')

  read(25,*) nexp,npont
  read(25,*) x(1)

  write(lout,20) nexp,npont,prec
20   format('EXP.N.: ',I3,' N.PONT.: ',I3,' PREC.: ',E11.3,/)

  write(lout,*) 'TEMPO(MIN)  VOLUME(L)  TEMP.(K)  OXIGENIO(BAR)  VA
*NIL(MMOL/L)  VEEXP(MMOL/L.MIN) '
  write(lout,*)

  do i = 1,npont
    read(25,*) tempo(i),volum(i),tempe(i),oxige(i),vanil(i),
*   veexp(i)
    write(lout,30) tempo(i),volum(i),tempe(i),oxige(i),vanil(i),
*   veexp(i)
  end do
30   format(F8.4,4(5X,F8.4),3X,F12.8)

  write(lout,40) x(1)
40   format(//5X,'VALOR INICIAL DO PARAMETRO'/5X,'X1=',E15.6)

C -----
C dados para a subrotina ROCK, chamar a mesma, escrever os resultados
C -----

  nx = 1
  iw = 0

  do i = 1,nx
    itabx(i) = i

```

```

end do

call rock(iw,nx,itabx,x,nmax,prec,casub,f)

write(lout,50) DABS(x(1))
50   format (//5X, 'VALOR OPTIMIZADO DO PARAMETRO'/5X, 'X1=',E15.6)

write(lout,60) f
60   format (/5X, 'SQDESV=',E14.6,/)

write(lout,*) 'TEMPO (MIN)   VANIL (mmol/l)   VACAL (mmol/l) '
do i = 1,npont
    write(lout,75) tempo(i),vanil(i),vacal(i)
end do
75   format (1X,F8.4,7X,F8.4,7X,F8.4)

close(25)
close(lout)
end

```

```

C -----
C SUBROTINA CASUB
C -----
C definir as variaveis e matrizes
C -----

```

```

subroutine casub(x,f)
real*8 x(*),f

implicit real*8 (a-h,o-z)
real*8 k_unico
logical imprime

dimension y(5),d(5),aux(5,8)

common/rexp/ tempo(30),volum(30),veexp(30),tempe(30),vanil(30),
* oxige(30),npont,lout
common/optint/k_unico,tempered,poxxmed
common/rcalc/ vacal(30)

parameter (uround=5.56D-16,eps=1D-15,nmaxi=1000000)

external solout,fcn,dopri8

imprime = .FALSE.

k_unico = x(1)

```

```

C -----
C calcular a velocidade e o erro
C -----

```

```

vacal(1) = vanil(1)
n = 2

```

```

do i = 2,npont
    xi = tempo(i-1)
    xend = tempo(i)
    y(1) = vanil(i-1)
    y(2) = 16.43D0

    tempemed = (tempe(i-1)+tempe(i)) / 2.0
    poxmed = (oxige(i-1)+oxige(i)) / 2.0

```

C chamar a subrotina de integracao

```

    h = xend*eps**0.125
    hmax = xend-xi

    call dopri8(fcn,n,xi,y,xend,eps,hmax,nmaxi,h,ier,uround,aux,
*       solout)

    if (ier .ne. 1) then
        write(*,*) 'Erro na integracao...'
    end if

    vacal(i) = y(1)

end do

f = 0.0D0
do i = 1,npont
    f = f+(1.0-vacal(i)/vanil(i))**2
end do
C    f = DSQRT(f)/FLOAT(npont)

if (imprime .eqv. .TRUE.) then

    write(lout,70)
70    format (//5X, 'I', 9X, 'VAEXP', 11X, 'VACALC', 10X, 'DESVABS', 8X,
*       'DESVREL'/)

```

C -----  
C calcular para imprimir os desvios (relativo e absoluto)  
C -----

```

    do i = 1,npont
        desv1 = DABS(vacal(i)-vanil(i))
        desv2 = desv1*100.0/vanil(i)
        write(lout,80) i,vanil(i),vacal(i),desv1,desv2
    end do
80    format (3X, I3, 5X, E12.4, 5X, E12.4, 5X, E10.3, 5X, E10.3)

end if

return
end

```

C -----  
C subrotina para calcular o lado direito do sistema

```

subroutine fcn(n,xi,y,d)
integer n
real*8 xi,y(*),d(*)

implicit real*8 (a-h,o-z)
real*8 k_unico

common/optint/ k_unico,tempemed,poxmed

parameter (r=8.314D0)

```

C equacoes auxiliares e a serem integradas

```

coxig = cox(poxmed,tempemed)
d(1) = -k_unico*y(1)*coxig
d(2) = d(1)
return
end

```

C subrotina para controlo e "output"

```

subroutine solout(n,xi,y,ns,istop)
integer n,ns
real*8 xi,y(*)
logical istop

istop = .false.

return
end

```

C subrotina para calcular o lado direito do sistema  
double precision function cox(po,temp)

```

implicit double precision (a-h,o-z)

```

C equacoes auxiliares e a serem integradas

```

pox = po / 10.0
tpt = temp

a1 = 3.55911895
a2 = -.00665846
a3 = -56.06024494
a4 = .00015942
a5 = 14982.426024494
a6 = .14400289

cOH = 2.0

cox = (a1+a2*tpt+a3*pox+a4*pox*tpt*tpt+a5*pox/tpt) *10**(-a6*cOH)

return
end

```

**b. Cálculo do valor de  $k'_{CD}$  em função do pH.**

```

C -----
C Programa para calcular o k'cd para o pH do meio.
C -----
C   PROGRAMA PRINCIPAL
C -----
C definir as variaveis e matrizes
C -----
C   program teste
C
C   implicit real*8 (a-h,k,o-z)
C
C   common/rexp/ k1,tempo(30),volum(30),pHexp(30),tempe(30),
*   vanil(30),oxige(30),npont,lout,nsubd
C   common/rcalc/ i,vacal(30),k2i(30),k2(30),pHmed(30),f(30),
*   rlecal(30)
C   common/rajus/ rm(0:9)
C
C   dimension x(4),itabx(4)
C
C   external rock,casub
C
C   lout = 26
C   nmax = 999
C   prec = 1D-5
C -----
C abrir file de dados e criar o de resultado, ler e escrever os dados
C -----
C
C   open(UNIT=25,FILE='DDpH2',STATUS='old')
C   open(UNIT=lout,FILE='RSpH2',STATUS='new')
C
C   read(25,*) nexp,npont,nsubd
C   read(25,*) k1
C   read(25,*) k2i(1)
C   do i = 0,9
C     read(25,*) rm(i)
C   end do
C
C   write(lout,20) nexp,npont,prec
20   format('EXP.N.: ',I3,' N.PONT.: ',I3,' PREC.: ',E11.3,/)
C
C   write(lout,*) 'TEMPO(MIN) VOLUME(L) TEMP.(K) OXIGENIO(BAR) VA
*   *NIL(MMOL/L) VEEXP(MMOL/L.MIN) '
C   write(lout,*)
C
C   do i = 1,npont
C     read(25,*) tempo(i),volum(i),tempe(i),oxige(i),vanil(i),
*     pHexp(i)
C     write(lout,30) tempo(i),volum(i),tempe(i),oxige(i),vanil(i),
*     pHexp(i)
C   end do
30   format(F8.4,4(5X,F8.4),3X,F12.8)
C -----

```

C dados para a subrotina ROCK, chamar a mesma, escrever os resultados  
 C -----

```

    vacal(1) = 0.0
    rlecal(1) = 52.58

    write(lout,47)
47   format ('TEMPO      K2      PHMED      VANIL      VACAL      LECAL'//)
    write(lout,48) tempo(1),vanil(1),vacal(1),rlecal(1)
48   format (F8.3,22X,3(3X,F6.3))

    do i = 2,npont

    write(*,41) i-1,i
41   format ('Optimizando no intervalo [' ,I2,' ,',I2,']')
    if (i > 2) then

        write(*,42)
42   format ('I      K2      PHMED      VANIL      VACAL      LECAL'//)
        do j = 1,i-2
            write(*,43) j+1,k2(j),pHmed(j),vanil(j+1),vacal(j+1),
*           rlecal(j+1)
43   format (I2,3X,E10.4,4(3X,F6.3))
        end do

        write(*,*) 'Qual a nova aproximacao inicial?'
        read(*,*) k2i(i-1)
    end if

    pHmed(i-1) = (pHexp(i-1)+pHexp(i)) / 2.0

    nx = 1
    iw = 0

    do j = 1,nx
        itabx(j) = j
    end do

    x(1) = k2i(i-1)

    call rock(iw,nx,itabx,x,rmax,prec,casub,f(i-1))

    k2(i-1) = x(1)

    end do

    do j = 2,npont
        write(lout,49) tempo(j),k2(j-1),pHmed(j-1),vanil(j),vacal(j),
*       rlecal(j)
49   format (F8.3,3X,E10.4,4(3X,F6.3))

    close(25)
    close(lout)
    end

```

```

C
C -----
C SUBROTINA CASUB
C -----
C definir as variaveis e matrizes
C -----

      subroutine casub(x, fs)
      real*8 x(*), fs

      implicit real*8 (a-h, k, o-z)
      logical imprime, vanilzero

      dimension y(5), d(5), aux(5, 8)

      common/rexp/ k1, tempo(30), volum(30), pHexp(30), tempe(30),
*   vanil(30), oxige(30), npont, lout, nsubd
      common/optint/tempered, poxmed
      common/rcalc/ i, vacal(30), k2i(30), k2(30), pHmed(30), f(30),
*   rlecal(30)

      parameter (uround=5.56D-16, eps=1D-15, nmaxi=1000000)

      external solout, fcn, dopri8

      imprime = .FALSE.
      vanilzero = .FALSE.

      k2(i-1) = x(1)

C -----
C calcular a velocidade e o erro
C -----

      n = 2

      y(1) = rlecal(i-1)
      y(2) = vanil(i-1)
      tempered = (tempe(i-1)+tempe(i)) / 2.0
      poxmed = (oxige(i-1)+oxige(i)) / 2.0

      dt = (tempo(i)-tempo(i-1)) / nsubd
      fs = 0.0
      do j = 1, nsubd

          xi = tempo(i-1) + dt*(j-1)
          xend = xi + dt

C chamar a subrotina de integracao

      h = xend*eps**0.125
      hmax = dt
      vaajus = ajus(xend)

      call dopri8(fcn, n, xi, y, xend, eps, hmax, nmaxi, h, ier, uround, aux,
*   solout)

```

```

    if (ier .ne. 1) then
      write(*,*) 'Erro na integracao...'
    end if

    fs = fs + DSQRT((1.0-y(2)/vaajus)**2)

  end do

  vacal(i) = y(2)
  rlecal(i) = y(1)

  if (imprime .eqv. .TRUE.) then

    write(lout,70)
70    format (/5X,'I',9X,'VAEXP',11X,'VACALC',10X,'DESVABS',8X,
    *    'DESVREL'/)

C -----
C calcular para imprimir os desvios (relativo e absoluto)
C -----

    do i = 1,npont
      desv1 = DABS(vacal(i)-vanil(i))
      desv2 = desv1*100.0/vanil(i)
      write(lout,80) i,vanil(i),vacal(i),desv1,desv2
80    format (3X,I3,5X,E12.4,5X,E12.4,5X,E10.3,5X,E10.3)

    end do

  end if

  return
end

C =====
C subrotina para calcular o lado direito do sistema

  subroutine fcn(n,xi,y,d)
  integer n
  real*8 xi,y(*),d(*)

  implicit real*8 (a-h,k,o-z)

  common/rexp/ k1
  common/optint/ tempmed,poxmed
  common/rcalc/ i,vacal(30),k2i(30),k2(30)

  parameter (r=8.314D0)

C equacoes auxiliares e a serem integradas

  tptmed = tempmed
  coxig = cox(poxmed,tptmed)
  d(1) = -k1*y(1)*coxig
  d(2) = -d(1) - k2(i-1)*y(2)*coxig
  return

```

```

end

C subrotina para controlo e "output"

subroutine solout(n,xi,y,ns,istop)
integer n,ns
real*8 xi,y(*)
logical istop

istop = .false.

return
end

C subrotina para calcular o lado direito do sistema
double precision function cox(po,temp)

implicit double precision (a-h,o-z)

C equacoes auxiliares e a serem integradas
pox = po / 10.0
tpt = temp

a1 = 3.55911895
a2 = -.00665846
a3 = -56.06024494
a4 = .00015942
a5 = 14982.426024494
a6 = .14400289

cOH = 2.0

cox = (a1+a2*tpt+a3*pox+a4*pox*tpt*tpt+a5*pox/tpt)*10**(-a6*cOH)

return
end

real*8 function ajus(t)
real*8 t

implicit real*8 (a-h,k,o-z)

common/rajus/ rm(0:9)

ajus = rm(0)+rm(1)*t+rm(2)*t**2+rm(3)*t**3+rm(4)*t**4+rm(5)*t**5+
> rm(6)*t**6+rm(7)*t**7+rm(8)*t**8+rm(9)*t**9

return
end

```

**c. Cálculo dos parâmetros a e b da função  $k'_{CD}$  (pH).**

---



---

```

C Programa para obter os parâmetros da função  $k'_{cd}$ (pH) .

```

---



---

```

C   PROGRAMA PRINCIPAL
C -----
C   definir as variaveis e matrizes
C -----
      program teste

      implicit real*8 (a-h,k,o-z)

      common/rexp/ npont,kcd,ph(30),kcdph(30)
      common/rcalc/ kcdcalc(30)

      dimension x(4),itabx(4)

      external rock,casub

      lout = 26
      nmax = 999
      prec = 1D-5

C -----
C   abrir file de dados e criar o de resultado, ler e escrever os dados
C -----

      open(UNIT=25,FILE='DDkph',STATUS='old')
      open(UNIT=lout,FILE='RSkph',STATUS='new')

      read(25,*) npont
      read(25,*) kcd
      read(25,*) x(1),x(2)

      write(lout,20) npont,prec
20    format('N.PONT.: ',I3,' PREC.: ',E11.3,/)

      write(lout,*) ' PH              KCD'
      write(lout,*)

      do i = 1,npont
          read(25,*) ph(i),kcdph(i)
          write(lout,30) ph(i),kcdph(i)
30    format(F8.4,9X,F8.4)

      write(lout,40) x(1),x(2)
40    format(//5X,'VALORES INICIAIS PARAMETROS'/5X,'a =',E15.6,
*    ' b =',E15.6,/)
      write(lout,45) kcd
45    format(//5X,'"VALOR DE KCD"'/5X,'kcd =',E15.6)

C -----
C   dados para a subrotina ROCK, chamar a mesma, escrever os resultados
C -----

      nx = 2
      iw = 0

      do i = 1,nx

```

```

        itabx(i) = i
    end do

    call rock(iw, nx, itabx, x, nmax, prec, casub, f)

    write(lout, 50) x(1), x(2)
50    format (//5X, 'VALORES OPTIMIZADOS DOS PARAMETROS'/5X, 'a =',
*    E15.6, '    b =', E15.6, /)

    write(lout, 60) f
60    format (/5X, 'SQDESV=', E14.6, /)
    write(lout, 61) DSQRT(f) / FLOAT(npont) * 100.0
61    format (/5X, 'ERRO MEDIO (%)=' , E14.6, /)

    write(lout, *) ' PH           KCD (exp)           KCD (cal) '
    do i = 1, npont
        write(lout, 75) ph(i), kcdph(i), kcdcalc(i)
    end do
75    format (F8.4, 2X, F12.7, 8X, F12.7)

    close(25)
    close(lout)
end

C
C -----
C SUBROTINA CASUB
C -----
C definir as variaveis e matrizes
C -----

subroutine casub(x, f)
real*8 x(*), f

implicit real*8 (a-h, k, o-z)

common/rexp/ npont, kcd, ph(30), kcdph(30)
common/rcalc/ kcdcalc(30)

C -----
C calcular o erro
C -----

f = 0.0D0
do i = 1, npont
    kcdcalc(i) = ajuste(ph(i), kcd, x(1), x(2))
    f = f + (1.0 - kcdcalc(i) / kcdph(i)) ** 2
end do

return
end

real*8 function ajuste(ph, kcd, a, b)
implicit real*8 (a-h, k, o-z)

ajuste = kcd * ((1.0 + b * 10.0 ** (-ph)) / (1.0 + (b/a) * 10.0 ** (-ph)))

```

```

return
end

```

### c. Integração do modelo modsim.

```

C Programa para integrar equacoes diferenciais do modsim
  implicit double precision (a-h,k,o-z)
  double precision x,y(9),xend,tol,c(24),work(9,9)
  character*80 entrada,saida

  dimension tempo(20),tempe(20),oxige(20),vanil(20),ph(20)

  common/const/kac,kcalc,conc_h,pox
  common/param1/oxigemed,tempemed,phmed,cOH
  common/coefs/coef1,coef2

  external fcn

  open (unit = 27, file = 'filelist')
  read(27,*) nfiles
  read(27,*) kac
  read(27,*) coef1,coef2

  do nf = 1,nfiles

  n = 2
  nw = 9
  tol = 0.0001
  ind = 1

  read(27,98) entrada
98  format(A4)
  saida = entrada(:4) // '.rs1'

  write(*,99) entrada,saida
99  format('Integrando dados de ',A4,' para ',A7)

  open (unit = 26, file = saida)
  open(unit = 25, file = entrada)

  read(25,*) nexpt,npont,cOH
  do j = 1,7
    read(25,*) dummy
  end do

  write (26,*) 'num. exper.:',nexpt,
*  'num. pontos experim.:',npont
  write (26,*)

  write(26,*) 'valores usados para as constantes'
  write(26,*) 'kac:',kac
  write(26,*)

  write(26,*) 'Coeficientes do ajuste kcd(ph) '

```

```

write(26,*) coef1,coef2
write(26,*)

write (26,3006)
3006   format (' tempo ',3x,'tempere',3x,'oxigeni',3x,'vanilin'
*       ,3x,' ph ')
3007   format (f8.3,4(2x,f8.3))

do k = 1,npont
read (25,*) tempo(k),tempe(k),oxige(k),vanil(k),ph(k)
write (26,3007) tempo(k),tempe(k),oxige(k),vanil(k),ph(k)
end do

read(25,*) y(1),dummy,y(2)

x = 0.d0

write(26,3001)
3001   format (/ 'tempo',3x,'precur',1x,'vanilin',1x,'vacalc',1x,
*       'phmed',1x,'te-med',1x,'po-med',1x,'kcd')

write(26,3002)x,y(1),vanil(1)*1000.0/152.15,y(2),
*   ph(1),tempe(1),oxige(1)

do 2001 m = 2,npont

oxigemed = dabs((oxige(m)+oxige(m-1))/2)
tempered = dabs((tempe(m)+tempe(m-1))/2)
phmed = dabs((ph(m)+ph(m-1))/2)

xend = tempe(m)

C chamar a subrotina de integracao

call dverk(n,fcn,x,y,xend,tol,ind,c,nw,work,ier)

if ((ind .le. 0) .or. (ier .gt. 0)) then
write(*,*) 'Erros encontrados...'
goto 2999
end if

C escrever os resultados

write(26,3002)x,y(1),vanil(m)*1000.0/152.15,y(2),
*   phmed,tempered,oxigemed,kcalc

3002   format (f5.1,2x,f6.2,1x,f6.2,1x,f6.2,1x,
*       f6.2,1x,f6.2,1x,f6.2,1x,e10.2)
2001   continue

2999   close(25)
close(26)

end do

end

```

C subrotina para calcular o lado direito do sistema  
 subroutine fcn(n,x,y,d)

implicit double precision (a-h,k,o-z)

dimension y(n),d(n)

common/const/kac,kcalc,conc\_h,pox  
 common/param1/oxigemed,tempemed,phmed,cOH

C equacoes auxiliares e a serem integradas

pox = oxigemed / 10.0  
 tpt = tempemed + 273.15

a1 = 3.55911895  
 a2 = -.00665846  
 a3 = -56.06024494  
 a4 = .00015942  
 a5 = 14982.426024494  
 a6 = .14400289

cox = (a1+a2\*tpt+a3\*pox+a4\*pox\*tpt\*tpt+a5\*pox/tpt)\*10\*\*(-a6\*cOH)

ph = phmed  
 conc\_h = 10\*\*(-ph)

kcalc = kcd(phmed)

d(1) = -kac\*y(1)\*cox  
 d(2) = kac\*y(1)\*cox -kcalc\*y(2)\*cox

return  
 end

real\*8 function kcd(pH)  
 implicit real\*8 (a-h,k,o-z)

common/coef1,coef2

kcd = 0.0028313\*(1.0 + coef2\*10\*\*(-pH))/(1.0 + coef2/coef1\*  
 \* 10\*\*(-pH))

return  
 end

## Apêndice E - Estudo da separação da vanilina do meio de reacção através de cromatografia.

### E.1. Aspectos gerais.

Fors e colaboradores patentearam o método de separação da vanilina por adsorção [1]. Segundo os autores a vanilina na forma de vanilato pode ser adsorvida numa resina permutadora de catiões (na forma  $\text{Na}^+$ ). O meio de reacção é directamente aplicado a uma coluna contendo resina catiónica do tipo sulfónica (fortemente ácida) ou carboxílica (fracamente ácida). O adsorbato é posteriormente eluído com água simplesmente ou com solução de sódio, por exemplo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , seguido de água pura.

A vanilina produzida pela oxidação da lenhina está dissolvida em meio alcalino. As experiências a seguir descritas foram feitas usando soluções de vanilina em soluções de  $\text{NaOH}$ . Numa segunda etapa seria utilizada uma mistura vanilina-lenhina.

As experiências foram realizadas em adsorvedores fechados, para a determinação das isotérmicas de adsorção. Também foram feitas experiências com leito fixo.

### E.2. Caracterização dos adsorbatos e adsorvente.

#### E.2.1. Caracterização da vanilina e da lenhina em meio alcalino.

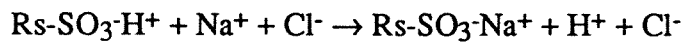
Os espectros de absorção da vanilina e da lenhina (kraft de *Pinus spp.*, Westvaco) em solução alcalina (diluição com  $\text{NaOH}$  0,01M, pH final superior a 12) na gama de 260 nm a 400 nm são mostrados na Figura E.1. Os picos de máxima absorção foram 348-350 nm para a vanilina e 275-280 nm para a lenhina, portanto é possível dosá-los quando em mistura por espectrofotometria. A leitura da absorbância da vanilina e da lenhina também foi feita diluindo-se suas soluções com água aprotogénica (pH 6,8). o espectro da vanilina não foi afectado, mas no caso da lenhina, as curvas não foram coincidentes.

#### E.2.2. Caracterização da resina catiónica.

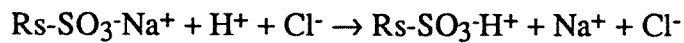
Segundo o fabricante, a resina Duolite C20 é uma resina fortemente ácida permutadora de catiões. Geralmente é utilizada para desmineralização da água, além de outras aplicações químicas. É considerada como resina de excelente estabilidade física, química e térmica. Apresenta uma elevada capacidade e permite uma rápida permuta iónica. A C20 apresenta formato esférico (0,3 a 1,2 mm) com coloração âmbar escuro, formada pela copolimerização de estireno e divinilbenzeno; contendo grupos sulfónicos. A densidade real e aparente é de 1,28 e 0,86 na forma  $\text{Na}^+$ , respectivamente. A capacidade de permuta total é superior a  $2,05 \text{ eq.}\ell^{-1}$ , podendo ser utilizada entre pH 0 e 14 e até a 120 °C. É insolúvel a bases, ácidos e solventes orgânicos usuais. Apresenta uma expansão pouco maior de 7% da forma  $\text{Na}^+$  para a  $\text{H}^+$  e um teor de humidade de 43 a 46% [2].

As reacções típicas da resina são:

a) operação de desmineralização:



b) operação de regeneração:



A resina fornecida pelo representante em Portugal estava na forma  $\text{Na}^+$  tendo sido separadas com peneiros de 500  $\mu\text{m}$  (35 mesh) e 707  $\mu\text{m}$  (25 mesh) formando três fracções, denominada fina (< 500  $\mu\text{m}$ ), média (entre 500 e 707  $\mu\text{m}$ ) e grossa (> 707  $\mu\text{m}$ ). Em relação ao volume total de resina hidratada foram obtidos 12,48 % de fina, 34,02 % de média e 53,50 % de grossa. A resina foi lavada com NaOH para garantir que sua forma para adsorção era  $\text{Na}^+$ .

**Tabela E.1.** Principais características da resina C20<sup>a</sup>.

densidade real (g de resina seca.mℓ <sup>-1</sup> de leite)	1,68
densidade aparente (g de resina húmida.mℓ <sup>-1</sup> de leite)	0,62
densidade como sólido (g de resina seca.mℓ <sup>-1</sup> de leite)	1,81
volume de resina seca/volume de leite decantado (mℓ de resina seca.mℓ <sup>-1</sup> de leite)	0,49
massa de resina/volume de leite decantado (g de resina seca.mℓ <sup>-1</sup> de leite)	0,45

<sup>a</sup> Os métodos utilizados para a determinação destes parâmetros são descritos em detalhes no final deste apêndice.

### E.3. Isotérmica de adsorção da vanilina à resina catiónica C20.

A relação entre a quantidade de soluto fixada pelo adsorbato e a concentração do mesmo em equilíbrio, a uma temperatura constante, ou simplesmente isoterma de adsorção foram determinadas.

#### E.3.1. Procedimento experimental.

Diferentes quantidades de resina húmida, pesadas quantitativamente, foram colocadas em erlenmeyers encamisados de 200 mℓ. 50 mℓ de solução foram adicionados ao sistema que foi climatizado a 20°C. Os frascos foram colocados num "shaker" Gerhardt Schüttelmaschine LS20 com velocidade entre 8 e 9, sendo continuamente agitado.

A quantidade de vanilina na fase líquida foi dosada periodicamente por espectrofotometria até que fosse estabelecido o equilíbrio. A concentração do soluto na solução

$C_i^*$  (g de soluto .  $\ell^{-1}$  de solução) foi determinada para os diversos pontos, seguindo-se o cálculo da concentração de soluto na fase sólida  $q_i^*$  (g de soluto .  $g^{-1}$  de adsorvente). Os resultados experimentais e o método de cálculo são mostrados no final deste apêndice.

A concentração de soluto na fase sólida,  $q_i^*$ , é obtida através do balanço material, onde o número de moles de soluto na solução é igual a soma do número de moles nas fase líquida e sólida, depois de atingir o equilíbrio, ou seja:

$$C_0 \cdot V_f = C_i^* (V_f + V_h) + q_i^* \cdot m_i$$

rearranjando temos a equação:

$$q_i^* = \frac{(C_0 \cdot V_f - C_i^* \cdot (V_f + V_h))}{m_i}$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial da solução,  $V_f$  é o volume de solução usada,  $V_h$  é o volume de água contida na resina húmida e  $m_i$  é a massa de resina seca.

### E.3.2. Modelo Matemático.

Várias são as representações matemáticas para representar o equilíbrio líquido-sólido obtido com as experiências de isotérmica de adsorção [3]. Dentre estes modelos foram testados:

- Equação de Langmuir

$$q^* = \frac{K_L \cdot Q \cdot C^*}{1 + K_L \cdot C^*}$$

- Equação de Freundlich

$$q^* = K_F \cdot C^*{}^n$$

- Equação de Toth

$$q^* = \frac{Q \cdot C^*}{(b + C^* M)^{1/M}}$$

- Equação de Langmuir-Freundlich combinada

$$q^* = \frac{Q \cdot K_P \cdot C^* \alpha}{(1 + K_P \cdot C^*) \alpha}$$

em que  $K_L$ ,  $K_F$  e  $K_{LF}$  são constantes de equilíbrio,  $Q$  é a concentração na fase sólida correspondente ao preenchimento da monocamada,  $C_S$  é a concentração na fase líquida correspondente a saturação e  $b$ ,  $n$ ,  $M$ ,  $\alpha$ , e  $d$  são parâmetros.

Os resultados experimentais das isotermas de equilíbrio foram utilizados para gerar as constantes de equilíbrio, os diversos parâmetros e a concentração da vanilina na resina. As equações resultantes foram utilizadas na modelização da adsorção da vanilina para reactor de leito fixo.

### E.3.3. Métodos Numéricos, Parâmetros do Modelo e Simulações.

O ajuste dos parâmetros foi realizada usando a subrotina ZXSSQ da biblioteca IMSL. A função objectivo usada foi:

$$E = \frac{1}{N} \cdot \sqrt{\sum \left( \frac{(q^*_{i \text{ exp}} - q^*_{i \text{ cal}})}{q^*_{i \text{ exp}}} \right)^2}$$

onde  $N$  é o número de pares de valores experimentais e  $q^*_{i \text{ exp}}$  e  $q^*_{i \text{ cal}}$  são os valores experimentais e calculados pelo modelo respectivamente. O uso da equação acima como função objectivo proporciona maior peso aos pontos de menor  $q^*_{i \text{ exp}}$ , ou seja, aos pontos com maior massa de resina.

A Tabela E.2 mostra as constantes de equilíbrio, os diversos parâmetros e o erro médio da concentração da vanilina na resina para os diversos modelos testados.

**Tabela E.2.** Constantes e parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Toth e de Langmuir-Freundlich combinada.

tipo	constantes	parâmetros	erro, %
Langmuir	$K_L = 11,027 (\ell \cdot g^{-1})$	$Q = 5,1864 \cdot 10^{-4} (g \cdot g^{-1})$	1,10
Freundlich	$K_F = 1,0766 \cdot 10^{-3}$ ( $\ln \cdot g^{-1} \cdot g^{1-n}$ )	$n = 0,58827$	1,14
Toth	-	$Q = 5,8912 \cdot 10^{-2} (g \cdot g^{-1})$ $b = 0,92568 (g^M \cdot \ell^{-M})$ $M = 0,15795$	1,13
Langmuir-Freundlich combinadas	$K_P = 408,95$	$Q = 3,1187 \cdot 10^{-4} (g \cdot g^{-1})$ $\alpha = 1,8894$	1,07

### E.4. Adsorção em leito fixo.

A adsorção da vanilina pela resina C20 comendo um leito fixo foi realizada.

#### E.4.1. Procedimento Experimental.

Foi utilizada uma coluna de vidro de 1 x 290 mm (diâmetro x altura). A alimentação em degrau de vanilina ( $0,1\text{g}\cdot\ell^{-1}$ ) em NaOH 1M foi feita por uma bomba peristáltica Gilson Miniplus 2 sendo colhidas amostras de efluente através do colector de fracções Büchler fractomete alpha 200. A coluna foi previamente condicionada no mesmo fluxo de trabalho com água deionizada com pelo menos 40 vezes o volume de resina. A concentração da vanilina no efluente foi determinada por espectrofotometria a 348nm, sendo a solução diluída com NaOH 0,01M. O pH do efluente foi determinado em aparelho Crison micropH 2002. A Tabela E.3 resume as condições experimentais utilizadas.

**Tabela E.3.** Condições experimentais usadas na adsorção de vanilina em meio alcalino (NaOH 1M) a resina C20 em um adsorvedor de leito fixo.

parâmetro (representação), unidades	valor
temperatura, °C	20
altura do leito (L), cm	27,3
diâmetro da coluna, cm	1,09
caudal de alimentação (U), $\text{m}\ell\cdot\text{min}^{-1}$	2,15
concentração de entrada ( $C_0$ ), $\text{g}\cdot\text{m}\ell^{-1}$	0,0001
diâmetro médio das partículas ( $d_p$ ), cm	0,604
massa de resina seca no leito (m), g	10,2267

A adsorção em degrau da vanilina em um leito fixo de resina C20 é mostrado na Figura E.3, enquanto que a Figura E.4 mostra a regeneração da resina.

#### E.5. Conclusões.

A Tabela E.2 mostra que os ajustes usando as diversas equações apresentam erro na ordem de 1%. Com os valores acima foram obtidas as diversas curvas dos modelos acima. No entanto, somente a curva obtida com a equação de Langmuir passava pela origem. A curva da equação de Langmuir é mostrada na Figura E.2, junto com os pontos experimentais. Os valores obtidos para a concentração de vanilina na fase sólida foram muito pequenos. Este facto determinou a faixa de concentração de vanilina que poderia ser utilizada para a obtenção dos pontos experimentais da isotermas. No caso de utilizar soluções mais diluídas de vanilina em meio alcalino estaríamos fugindo da aplicação prática do processo e, para o caso oposto, utilização de quantidades maiores de resina, é impossível na prática (mais de 25 g de resinas em 50 ml de solução).

Embora a patente refira-se ao fenômeno de adsorção, os valores praticamente nulos de adsorção para experiências com reactor "batch" nos faz crer que o fenômeno seja de exclusão. A resina DOWEX 50W X8N foi referida nesta patente como a melhor, entretanto, em

experiência similar a mostrada acima, mas com vanilina  $3,0 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$ , também foi encontrado uma adsorção praticamente nula.

O fenômeno que pode justificar a separação entre a vanilina e a lenhina citada seria o de exclusão. Neste caso, a molécula da vanilina seria retardada por entrar nos poros da resina durante a eluição, enquanto que a lenhina sairia no volume de exclusão. Eventualmente, alguma adsorção poderia ocorrer a nível de interação catião e carbonila, como ocorre para açúcares, por exemplo glucose e resina catiónica (na forma cálcio). No entanto, estaria muito além de ser aplicado na prática.

Foi realizada uma experiência preliminar em leito fixo (Dowex 50W X8) com pulso de amostra eluída com água de modo a isolar a vanilina da lenhina. Os detalhes estão referidos na Figura E.5.

## **E.6. Detalhes adicionais.**

**E.6.1. Método usado para a determinação da densidade real, densidade húmida, relações massa de resina e volume de leito e volume de resina seca e volume de leito e a densidade da resina seca por unidade de volume para a resina C20.**

### **a. Determinação da densidade real.**

#### **a.1. Introdução.**

Densidade de uma substância é a relação entre a sua massa e volume. No caso, a resina é semelhante a um novelo de polímero, o que impossibilita uma determinação imediata de seu volume. Baseia-se na pesagem quantitativa, em um picnômetro, da massa de resina com ou sem água de forma a poder calcular sua densidade real.

#### **a.2. Aparelhagem.**

Foram utilizados:

- estufa com vácuo;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais.

#### **a.3. Reagentes e materiais.**

Foram utilizados:

- picnômetro para líquidos de  $25 \text{ mL}$ ;
- água deionizada.

#### **a.4. Procedimento.**

Determinar a massa do picnômetro ( $m_A$ ), massa do picnômetro com água ( $m_B$ ), massa do picnômetro com resina e água ( $m_C$ ) e massa da resina seca ( $m_D$ ).

### a.5. Cálculos.

Para se determinar a densidade real temos:

$$m_A = m_{\text{cadinho}} ;$$

$$m_B = m_{\text{cadinho}} + m_{\text{água total}} ;$$

$$m_C = m_{\text{cadinho}} + m_{\text{água permanece}} + m_{\text{resina}} ;$$

$$m_D = m_{\text{cadinho}} + m_{\text{resina}} .$$

Na operação C, parte do volume da água da operação B foi substituída pelo volume de resina; o que permite-nos escrever:

$$m_C - m_B = (m_{\text{cadinho}} + m_{\text{água permanece}} + m_{\text{resina}}) - (m_{\text{cadinho}} + m_{\text{água total}}) ;$$

$$m_C - m_B = (m_{\text{água permanece}} - m_{\text{água total}}) + m_{\text{resina}} ;$$

sendo:

$$m_{\text{água total}} = m_{\text{água permanece}} + m_{\text{água substituída}} ; \text{ ou}$$

$$m_{\text{água substituída}} = m_{\text{água total}} - m_{\text{água permanece}} ; \text{ e}$$

$$m_{\text{água substituída}} = V_{\text{resina}} \cdot \rho_{\text{água}} ;$$

onde  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade da água (sendo a  $0,998 \text{ g.mL}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) e temos:

$$m_C - m_B = V_{\text{resina}} \cdot \rho_{\text{água}} + m_{\text{resina}} ; \text{ e como}$$

$$m_D - m_A = m_{\text{resina}}$$

$$V_{\text{resina}} = \frac{m_B - m_C + m_D - m_A}{\rho_{\text{água}}}$$

Como a massa e o volume da resina podem ser conhecidos, a densidade real é como:

$$\rho_{\text{resina}} = \frac{m_{\text{resina}}}{V_{\text{resina}}} ; \text{ ou}$$

$$\rho_{\text{resina}} = \frac{(m_D - m_A) \cdot \rho_{\text{água}}}{m_B - m_C + m_D - m_A}$$

### a.6. Resultados.

Os dados experimentais obtidos foram a  $19,5^\circ\text{C}$  e são mostrados na Tabela a.1.

Tabela a.1. Valores das massas para análise da densidade real.

operações	experiência 1	experiência 2	experiência 3
A	9,7592	9,7592	9,7592
B	20,4098	20,4098	20,4098
C	22,1188	22,1206	22,2227
D	13,9638	13,9732	14,2772

Os dados acima aplicados às equações explicitadas deram densidade real média de  $1,68 \text{ g.mL}^{-1}$ .

## b. Determinação da densidade húmida.

### b.1. Introdução.

Neste caso, é a relação entre a massa húmida da resina e seu volume hidratado. A resina, com a superfície seca, é pesada quantitativamente em um picnômetro na presença ou não de um solvente imiscível com a água.

### b.2. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- estufa com vácuo;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais.

### b.3. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- picnômetro;
- *n*-hexano.

### b.4. Procedimento.

Determinar a massa do picnômetro ( $m_A$ ), massa do picnômetro com solvente ( $m_B$ ), massa do picnômetro com resina, massa da resina seca ( $m_C$ ) e solvente ( $m_D$ ).

### b.5. Cálculos.

Para se determinar a densidade real temos:

$$m_A = m_{\text{cadinho}} ;$$

$$m_B = m_{\text{cadinho}} + m_{\text{solvente total}} ;$$

$$m_C = m_{\text{cadinho}} + m_{\text{resina}} .$$

$$m_D = m_{\text{cadinho}} + m_{\text{solvente permanece}} + m_{\text{resina}} ;$$

também é conhecida a densidade do solvente,  $0,69 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , e portanto

$$m_{\text{solvente substituído}} = V_{\text{resina}} \cdot \rho_{\text{solvente}} ;$$

pode ser substituído na equação abaixo:

$$m_{\text{solvente total}} = m_{\text{solvente permanece}} + m_{\text{solvente substituído}} ; \text{ ou}$$

$$m_{\text{solvente substituído}} = m_{\text{solvente total}} - m_{\text{solvente permanece}} ;$$

$$V_{\text{resina}} \cdot \rho_{\text{solvente}} = m_{\text{solvente total}} - m_{\text{solvente permanece}} ; \text{ ou}$$

$$V_{\text{resina}} \cdot \rho_{\text{solvente}} = (m_B - m_A) - (m_D - m_C) ;$$

portanto

$$V_{\text{resina}} = \frac{(m_B - m_A) - (m_D - m_C)}{\rho_{\text{solvente}}} ; \text{ ou}$$

$$V_{\text{resina}} = \frac{m_B + m_C - m_A - m_D}{\rho_{\text{solvente}}}$$

e sabendo que:

$$m_C - m_A = m_{\text{resina}}$$

a densidade real é calculada como:

$$\rho_{\text{resina}} = \frac{m_{\text{resina}}}{V_{\text{resina}}}, \text{ ou simplesmente:}$$

$$\rho_{\text{resina}} = \frac{(m_C - m_A) \cdot \rho_{\text{solvente}}}{m_B + m_C - m_A - m_D}$$

### b.6. Resultados.

Os dados experimentais obtidos foram a 20,0 °C e são mostrados na Tabela b.1.

**Tabela b.1.** Valores das massas para análise da densidade húmida.

operações	experiência 1	experiência 2	experiência 3
A	9,7593	9,7593	9,7593
B	16,7860	16,7860	16,7860
C	17,9798	17,6311	18,1982
D	20,5000	20,3280	20,6266

Os dados acima aplicados às equações explicitadas deram densidade real média de 0,62 g.mℓ<sup>-1</sup>.

### c. Estimativa das relações massa de resina e volume de leite e volume de resina seca e volume de leite.

#### c.1. Introdução.

No primeiro caso, é a relação entre a massa da resina seca e o volume do leite. No segundo caso, é a relação entre o volume de resina seca e o volume do leite.

#### c.2. Aparelhagem e materiais.

Foram utilizados:

- estufa Mermet U30;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais;
- proveta de 10 mℓ ± 0,15 mℓ.

#### c.3. Procedimento.

9,6 mℓ de resina foram adicionados na proveta. Após 3 dias de decantação foi feita a leitura do volume inicial de resina (9,5 mℓ), denominada volume do leite. A proveta foi colocada em estufa a 80 °C até secagem completa da resina, ou seja, até não ocorrer mais

variação de peso. Foram feitas as leituras do volume (4,7 mL) e da massa da resina seca na proveta (40,5518 g). Sabe-se ainda que a massa da proveta é de 36,2525 g.

#### c.4. Resultados e cálculos.

A relação entre os volumes seco e do leite foi:

$$\frac{V_{\text{resina seca}}}{V_{\text{leite}}} = 0,49 \text{ mL} \cdot \text{mL}^{-1}$$

e a relação entre a massa de resina seca e o volume de leite foi:

$$\frac{m_{\text{resina seca}}}{V_{\text{leite}}} = 0,45 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

#### d. Estimativa da densidade da resina seca por unidade de volume.

##### d.1. Introdução.

É a relação entre a massa da resina seca por unidade de volume.

##### d.2. Aparelhagem e materiais.

Foram utilizados:

- estufa Mermet U30;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais;
- picnômetro de sólidos de 10 mL.

##### d.3. Procedimento.

A resina C20 (>707  $\mu\text{m}$ ) foi completamente seca, sendo posteriormente determinada a massa do picnômetro vazio (12,8143 g) e com a resina (23,2238). A massa de resina sobre o volume do picnômetro pôde então ser calculada.

##### d.4. Resultados e cálculos.

A densidade de resina foi como:

$$d = \frac{m_{\text{resina seca}}}{V} = 1,8123 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

#### E.6.2. Isotermas de adsorção da vanilina em resina catiónica.

##### a. Introdução.

É o cálculo da relação entre a quantidade de um soluto adsorvido por uma unidade de massa de adsorvente a uma temperatura, para diferentes relações de adsorvente/adsorbato.

##### b. Aparelhagem.

Foram utilizados:

- estufa Mermet U30;
- balança analítica Sartorius A200S com 4 casas decimais;
- "shaker" Gerhardt Schüttelmaschine LS20 (100 rpm) ou GFL 3018 Burgwedel (80 rpm).

### c. Reagentes e materiais.

Foram utilizados:

- erlenmeyer de 100 mL úteis encamisados;
- vanilina;
- NaOH.

### d. Procedimento.

50 mL de vanilina 0,1 g.L<sup>-1</sup> em NaOH 1M foram aclimatizados a 20 °C em erlenmeyers com camisa de aquecimento. Nestes frascos foram previamente colocados 4,5 a 22,5 g de resina húmida (fracção grossa), pesada quantitativamente. As misturas foram colocadas em agitação até se estabelecer o equilíbrio; 48 horas foram suficientes. Após este período, as concentrações de vanilina para cada frasco foram determinadas por espectrofotometria a 348 nm. Simultaneamente, foi estabelecida correspondência entre a resina seca e húmida. Três amostras de resina foram pesadas antes e depois de secadas em estufa Mermet U30 a 100 °C. Deste modo, a massa de resina seca e a correspondente pôde ser determinada.

### e. Cálculos.

Inicialmente a massa de resina seca e o volume de líquido contido na resina foi determinado. A variação média de humidade na resina foi de 46,94 % e portanto 53,06 % da massa total é massa da resina seca. Desta forma, a massa de resina seca ( $m_i$ ) é o valor da massa de resina húmida ( $m_{ih}$ ) multiplicado por 0,5306. O volume de água ( $V_h$ ) será expresso por:

$$V_h = \frac{m_{ih} - m_i}{\rho_{\text{água}}}$$

sendo  $\rho_{\text{água}}$  igual a 0,998 g.mL<sup>-1</sup> a 20 °C.

A concentração de soluto na fase sólida,  $q_i^*$ , é obtida através do balanço material que é expresso pela equação:

$$q_i^* = \frac{(C_0 \cdot V_f - C_i^* \cdot (V_f + V_h))}{m_i}$$

onde  $C_0$  ( $= 0,1000 \text{ g}\cdot\ell^{-1}$ ) é a concentração inicial de vanilina na solução,  $V_f$  é o volume de solução usada ( $0,050 \ell$ ),  $V_h$  é o volume de água contida na resina húmida e  $m_i$  é a massa de resina seca. Combinando as equações anteriores temos:

$$q_i^* = \frac{1}{m_i} \cdot \left( C_0 \cdot V_f - C_i^* \cdot \left( V_f + \frac{m_{ih} - m_i}{\rho_{\text{água}}} \right) \right)$$

#### f. Resultados.

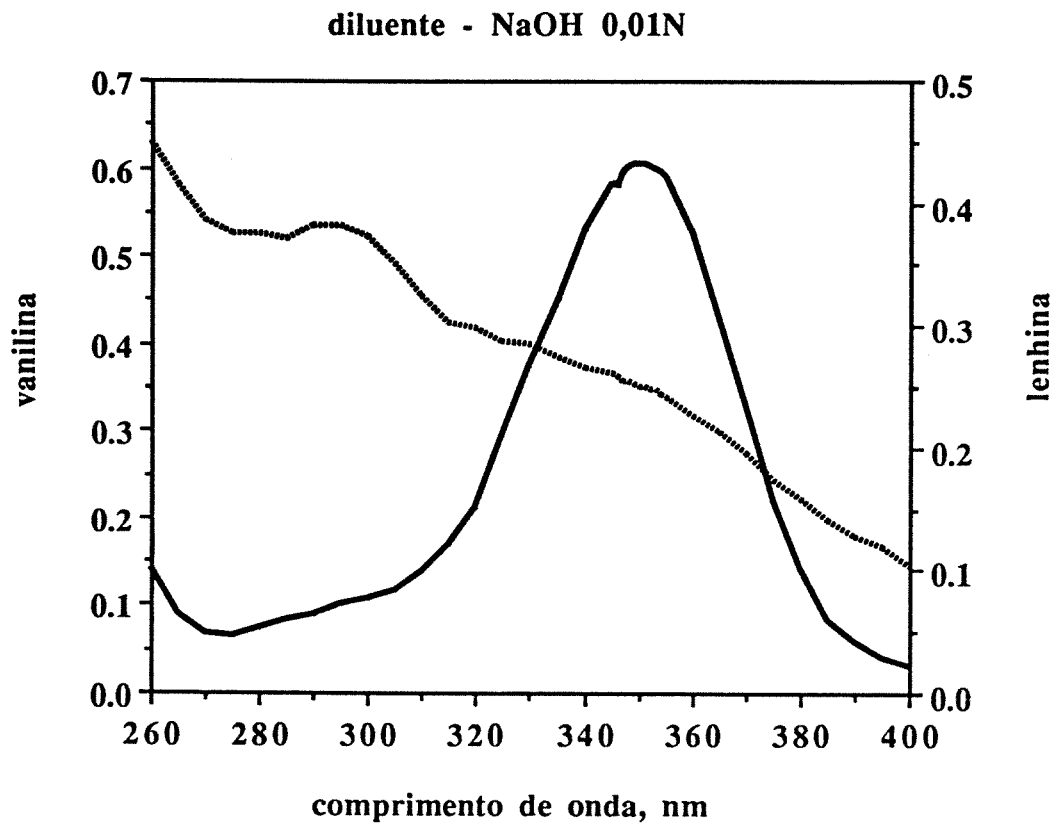
A Tabela a. mostra a massa de resina seca ( $m_i$ ) e a concentração de vanilina ( $C_i^*$ ) após ser atingido o equilíbrio, bem como a concentração de vanilina na resina ( $q_i^*$ ), obtida com a aplicação da equação acima.

**Tabela 6.2.1.** Isoterma de adsorção de vanilina pela resina catiónica C20.

frasco	$m_i$ (g)	$C_i^*$ ( $\text{g}\cdot\ell^{-1}$ )	$q_i^*$ ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	2,3707	0,0849	0,0002428
2	3,5248	0,0785	0,0002349
3	4,3011	0,0734	0,0002445
4	5,3673	0,0682	0,0002357
5	6,3754	0,0644	0,0002221
6	7,9033	0,0603	0,0001975
7	8,5577	0,0577	0,0001957
8	9,8267	0,0526	0,0001947
9	10,8930	0,0503	0,0001838
10	11,9140	0,0476	0,0001779

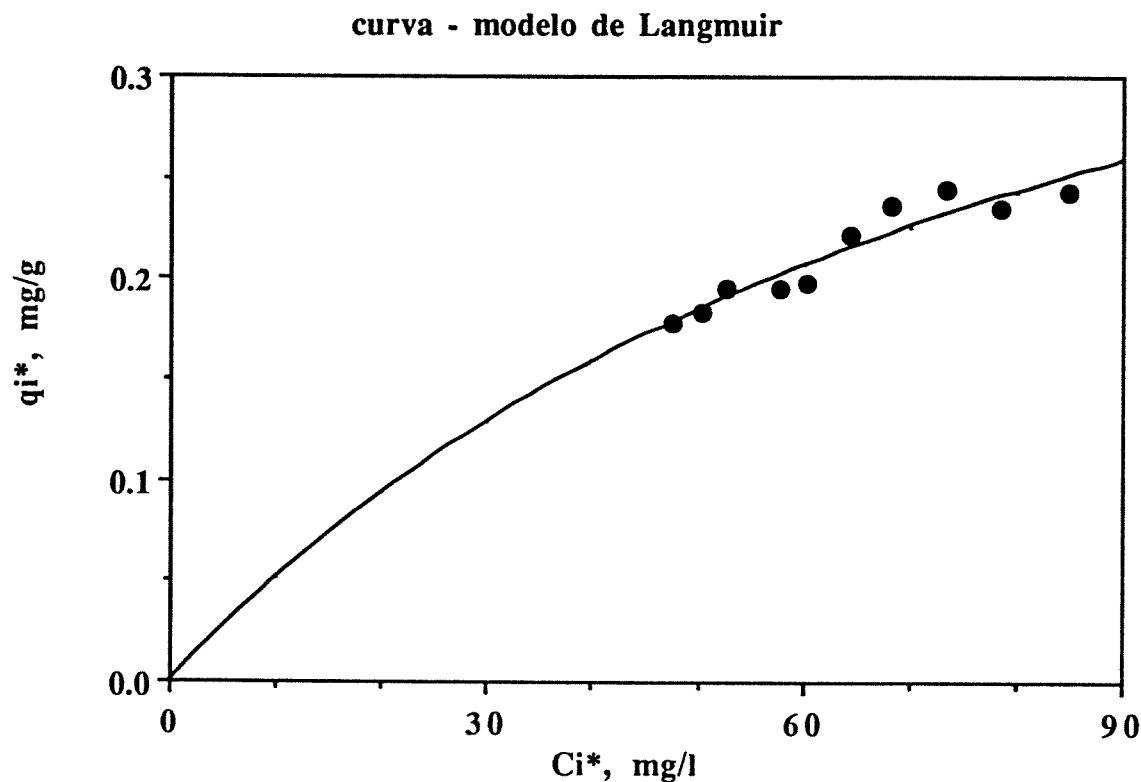
#### 4.6. Referências.

- [1]. Forss, K.G.; Talka, E.T.; Fremer, K.-E. *Method for isolation of vanillin from lignin in alkaline solutions*, U.S. Patent 4,277,626 Jul. 7 (1981)
- [2]. Duolite - Informativo técnico. *C20 Échangeur de cations fortement acide déminéralisation*, DTS 0006F, France (1975).
- [3]. Thomas, J.M.; Thomas, W.J. *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis*, Academic Press (1967).



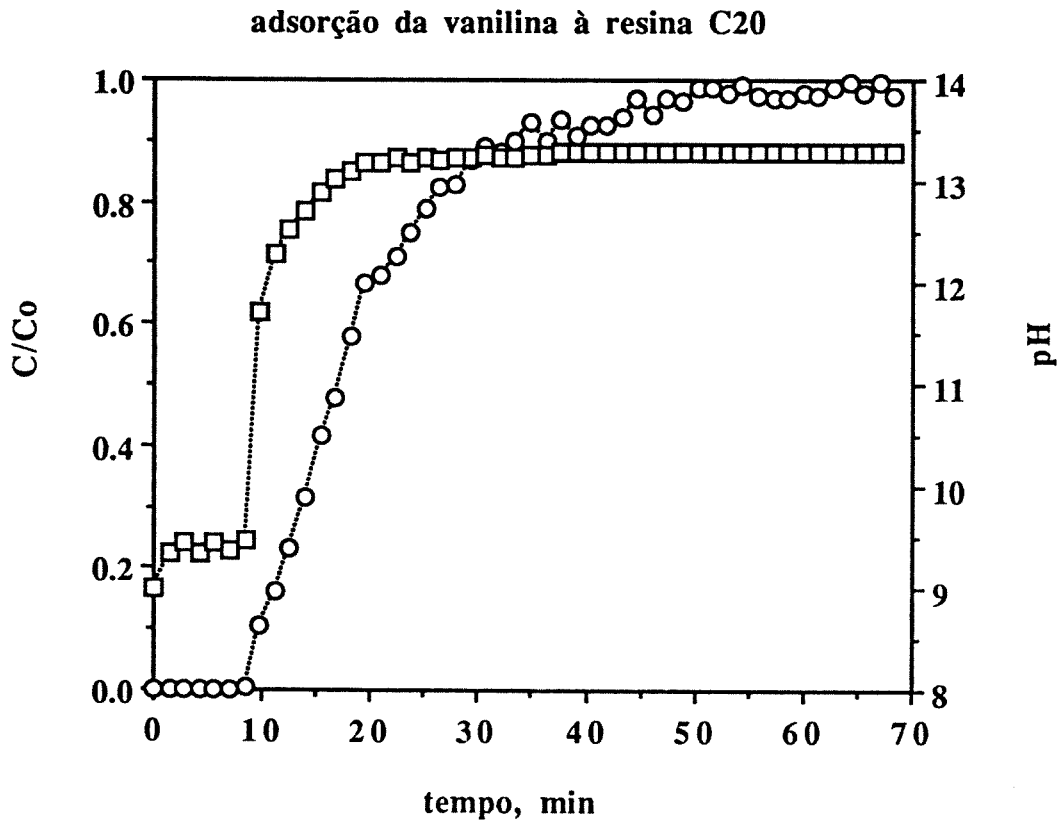
**Figura E.1.** Espectro das soluções de vanilina a 1 % e de lenhina a 6 % em NaOH 2N.

Condições experimentais: 100  $\mu\ell$  de uma solução contendo vanilina ou lenhina de *Pinus spp.* (Westvaco) foram diluídas com soluções de NaOH 0,01M (q.s.p. 250  $m\ell$ ). As absorvâncias da vanilina (linha normal) e da lenhina (linha pontilhada) foram feitas contra NaOH 0,01M em um espectrofotômetro Perkin-Helmer.



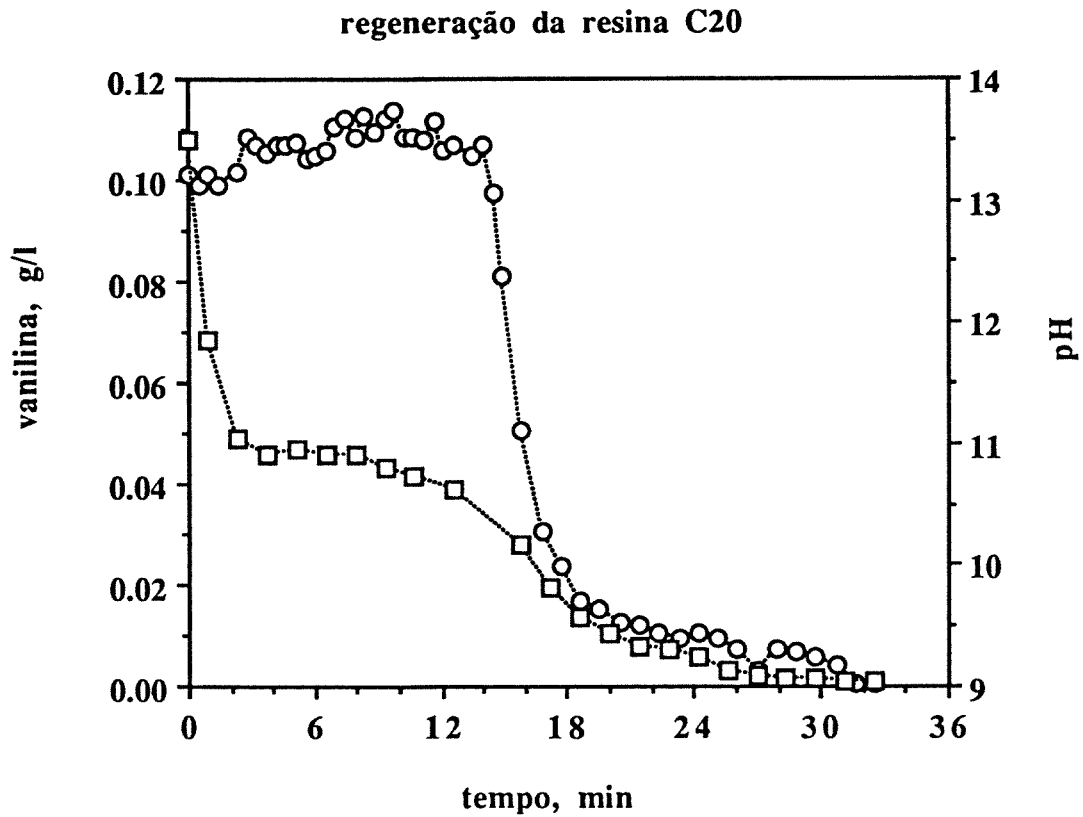
**Figura E.2.** Isotérmica de equilíbrio de adsorção de vanilina em meio alcalino (NaOH 1M, pH próximo de 14) pela resina C20. Os pontos experimentais e a curva do modelo de Langmuir com os parâmetros obtidos por otimização são mostrados.

Observações: 50 mL de solução foram adicionados ao sistema que foi climatizado a 20°C. Os frascos foram colocados num "shaker" Gerhardt Schüttelmaschine LS20 com velocidade entre 8 e 9, sendo continuamente agitado. Os valores mostrados são relativos ao equilíbrio (48 horas).



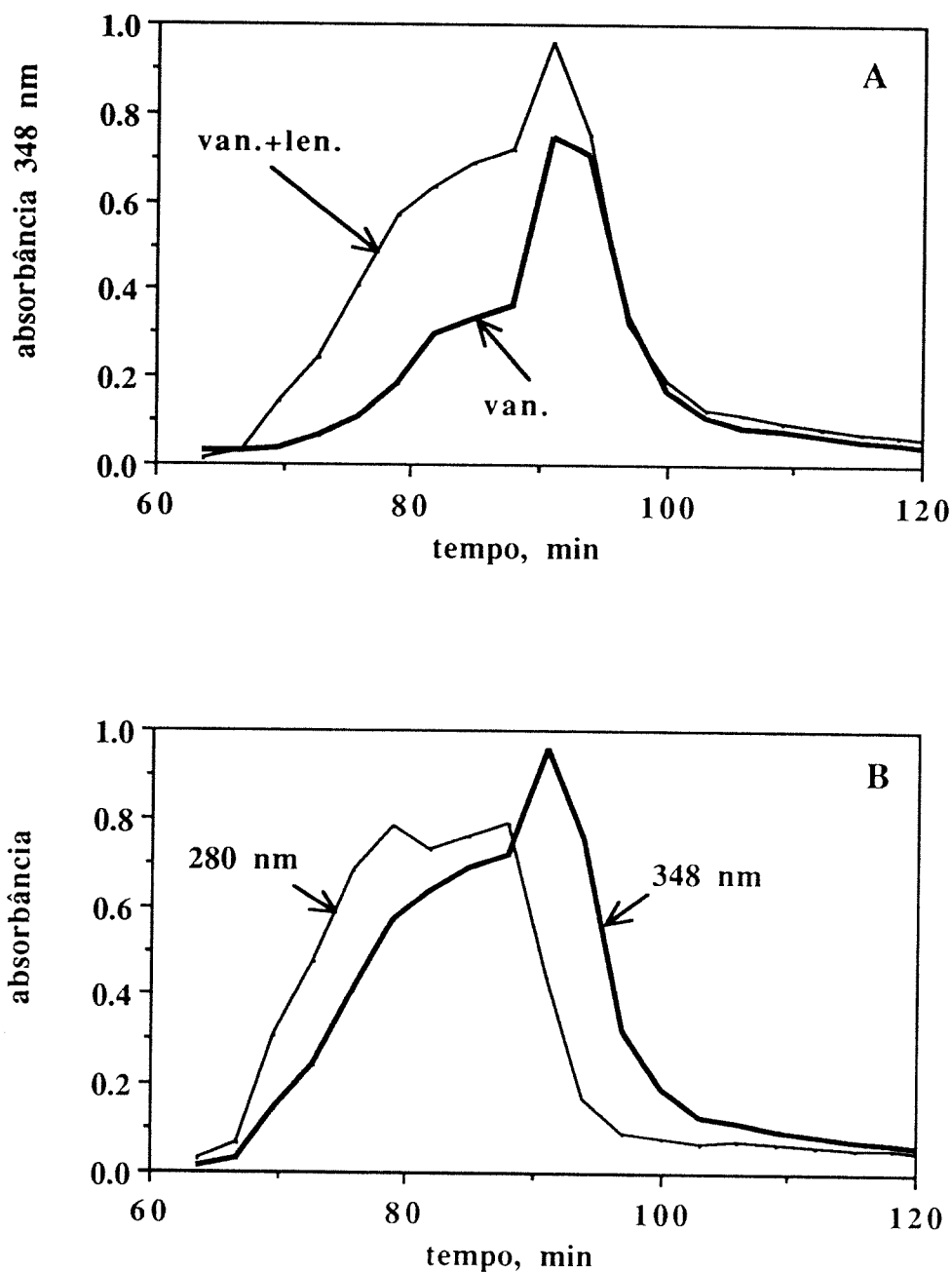
**Figura E.3.** Concentração de vanilina (círculos) e pH (quadrados) das frações eluídas durante o período de adsorção da vanilina pela resina C20.

Observações: A vanilina ( $0,1\text{g}\cdot\ell^{-1}$ ) em NaOH 1M foi alimentada em degrau. O efluente foi armazenado no colector de frações Büchler fractomete alpha 200. A concentração da vanilina no efluente foi determinada por espectrofotometria a 348nm, sendo a solução diluída com NaOH 0,01M. O pH do efluente foi determinado em aparelho Crison micropH 2002.



**Figura E.4.** Concentração de vanilina (círculos) e pH (quadrados) das frações eluídas durante o período de regeneração da resina C20.

Observações: A coluna saturada foi eluída com água. O efluente foi armazenado no colector de frações Büchler fractomete alpha 200. A concentração da vanilina no efluente foi determinada por espectrofotometria a 348nm, sendo a solução diluída com NaOH 0,01M. O pH do efluente foi determinado em aparelho Crison micropH 2002.



**Figura E.5.** Experiências com pulso de amostra (só vanilina = van, vanilina com lenhina = van+len).  $30 \mu\text{l}$  de amostra diluída com 5 ml de NaOH 0,01 M. A) absorbância a 348 nm vs tempo para as duas experiências. B) absorbância a 348 nm e 280 nm vs. tempo na experiência com pulso de van+len.

Observações: Foi utilizada uma coluna de vidro de 3 x 265 mm (diâmetro x altura). A alimentação em pulso de vanilina ( $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  com ou sem  $60 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de lenhina kraft de *Pinus spp.*) em NaOH 1M foi feita por uma bomba peristáltica Gilson Miniplus 2 sendo colhidas

