

Reações dos componentes de materiais lignocelulósicos em meio alcalino

- Fundamental para entender os processos de polpação alcalinos, que representam a quase totalidade dos processos industriais destinados a produção de celulose.

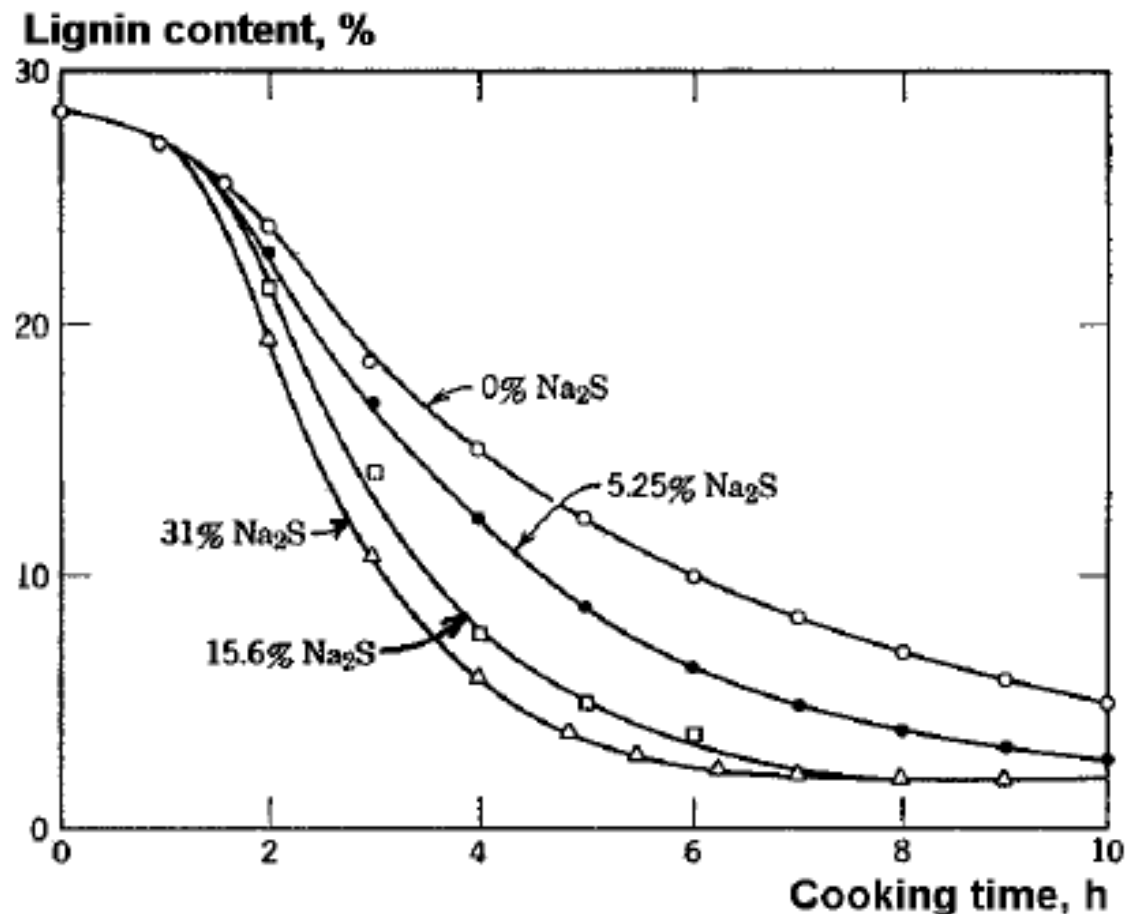
fato ↓

- A lignina é degradada extensivamente em meio alcalino, enquanto os polissacarídeos são relativamente resistentes. Como consequência, o tratamento de um lignocelulósico em meio básico pode dar origem a um resíduo insolúvel e enriquecido em polissacarídeos, o que tecnicamente é denominado como polpa celulósica.

Pense na frase anterior e tente entender porque os polissacarídeos resistem ao tratamento em meio alcalino e a lignina sofre fragmentação - QUAIS reações devem ocorrer?

FATO >>> Dissolução de lignina em concentrações crescentes de íons sulfeto em meio alcalino (processo kraft)

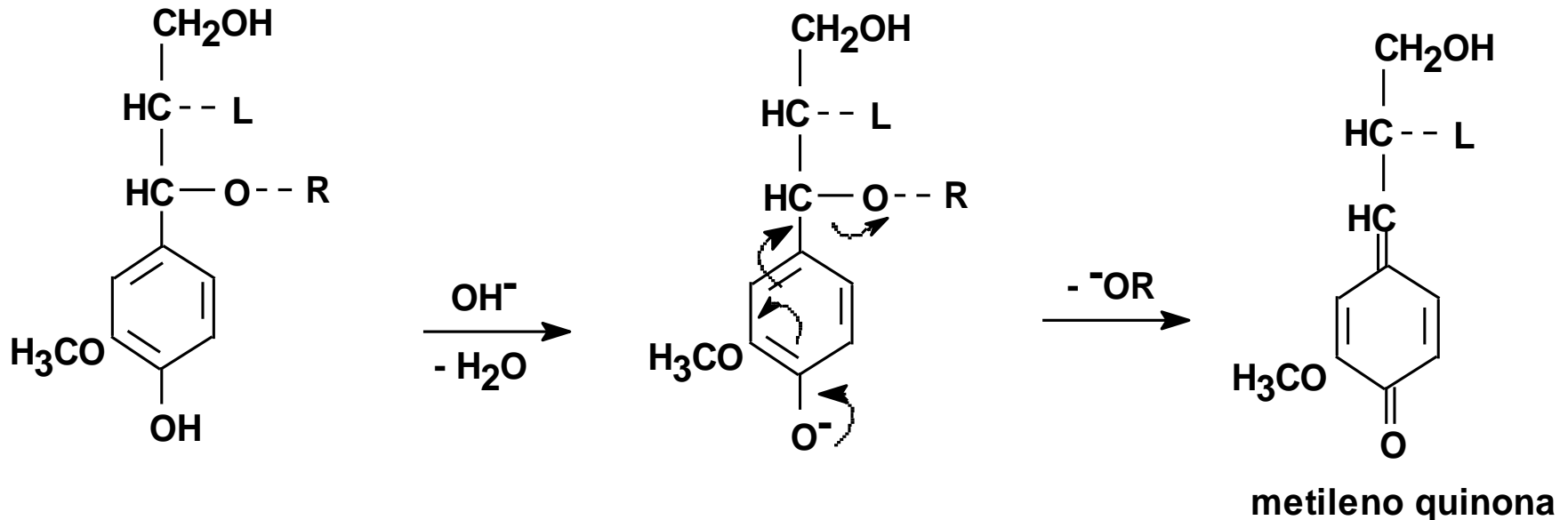
madeira de Spruce @ 160 °C



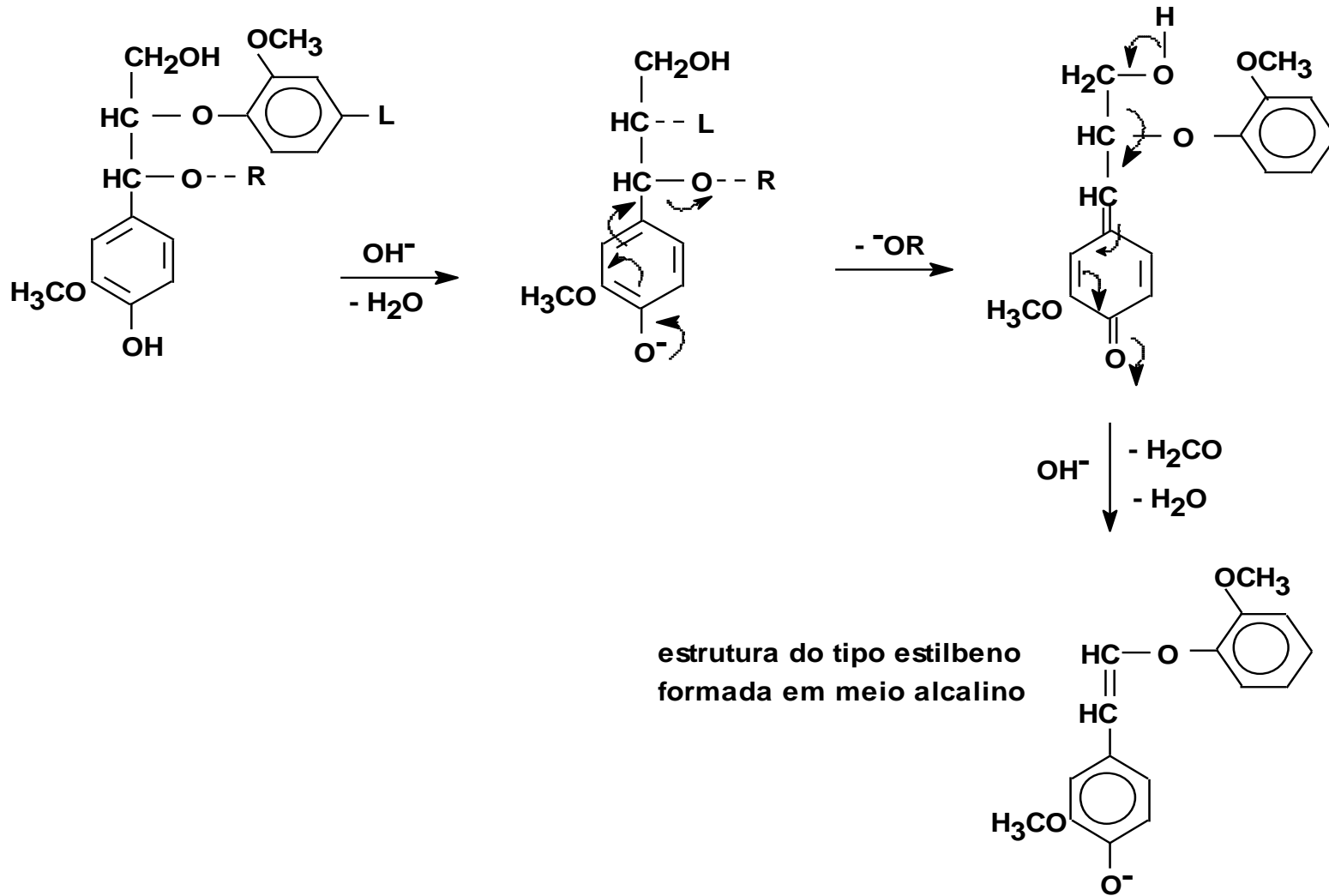
Reações da lignina em meio alcalino

As reações da lignina em meio alcalino, geralmente têm início na desprotonação de um OH fenólico, **estrutura disponível em pequenas quantidades na macromolécula.**

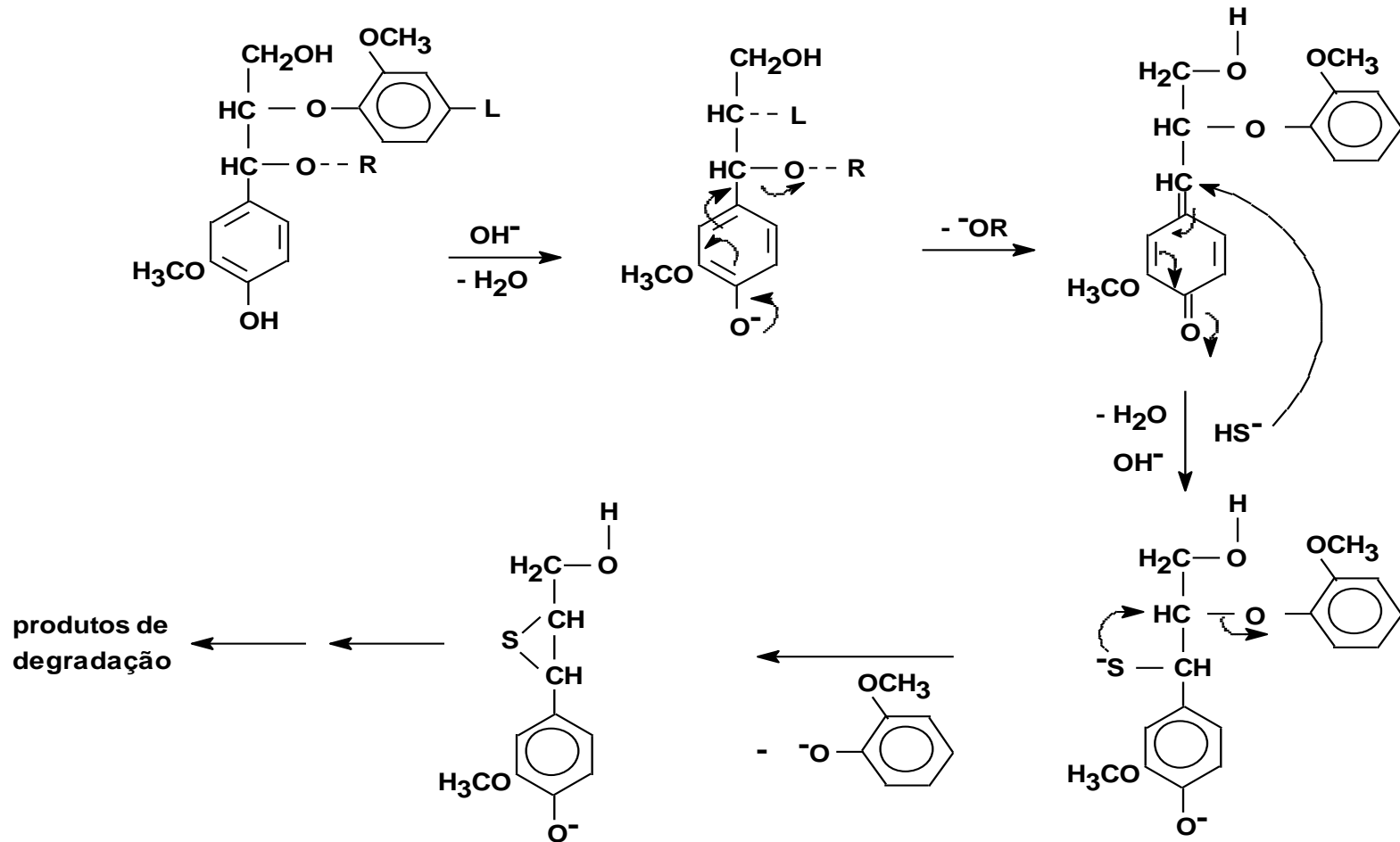
A desprotonação de um OH fenólico pode dar origem a uma metileno quinona, através da clivagem no carbono alfa.



Se no meio reacional houver somente hidróxido como base forte (sistema tipicamente encontrado na polpação SODA), a metileno quinona pode dar origem a estruturas do tipo estilbeno por eliminação do carbono gama.

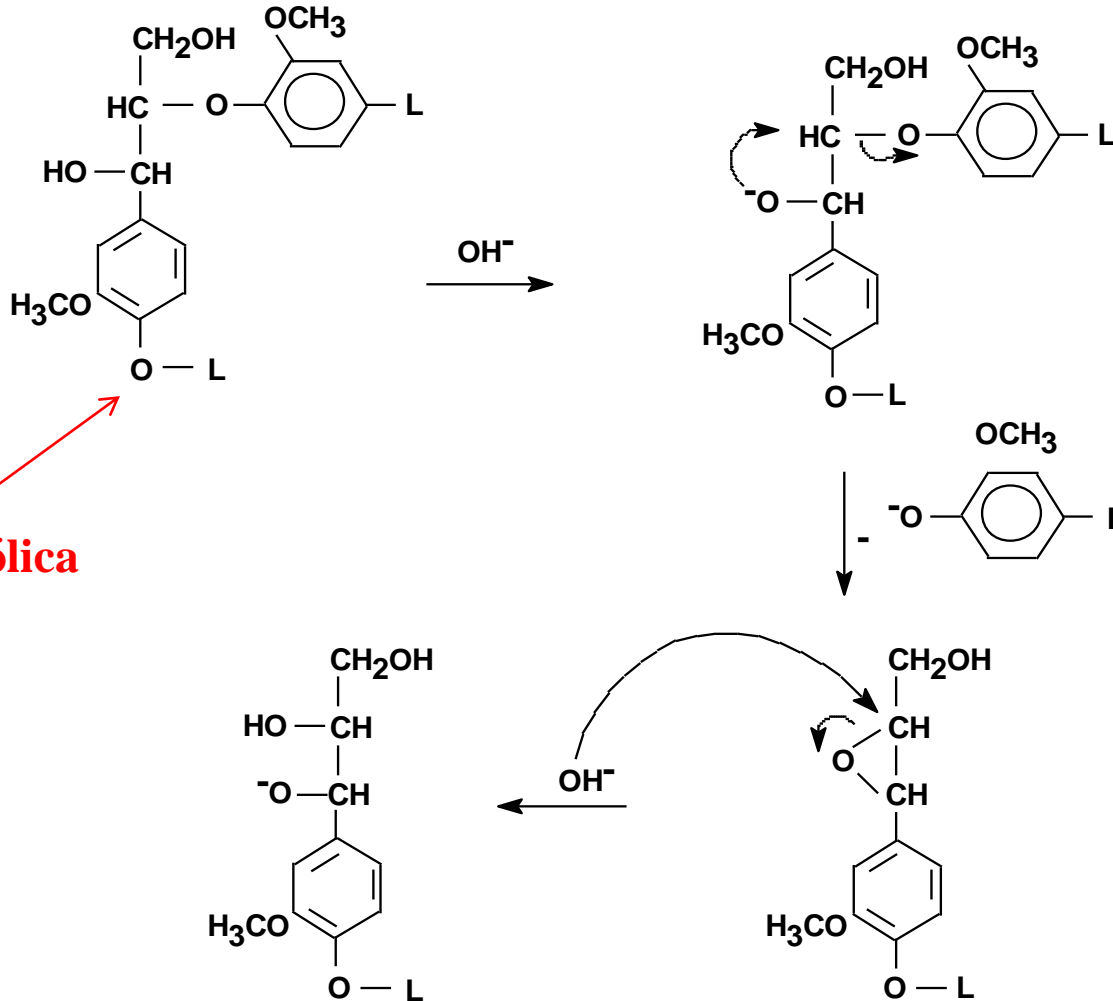


A clivagem da ligação éter no carbono beta é favorecida pela presença de um melhor nucleófilo como, por ex, os íons hidrosulfeto (HS^-)



O processo de polpação mais utilizado industrialmente retira vantagem desse fenômeno, pois a clivagem das ligações beto-O-aryl, que são as mais abundantes na estrutura da lignina, leva a uma extensiva despolimerização da macromolécula e a conseqüente solubilização em meio alcalino.

A clivagem da ligação éter no carbono beta em estruturas não fenólicas da lignina somente ocorre a temperaturas elevadas e está relacionada com a desprotonação de hidroxilas benzílicas. A reação independe da presença de íons hidrosulfeto.



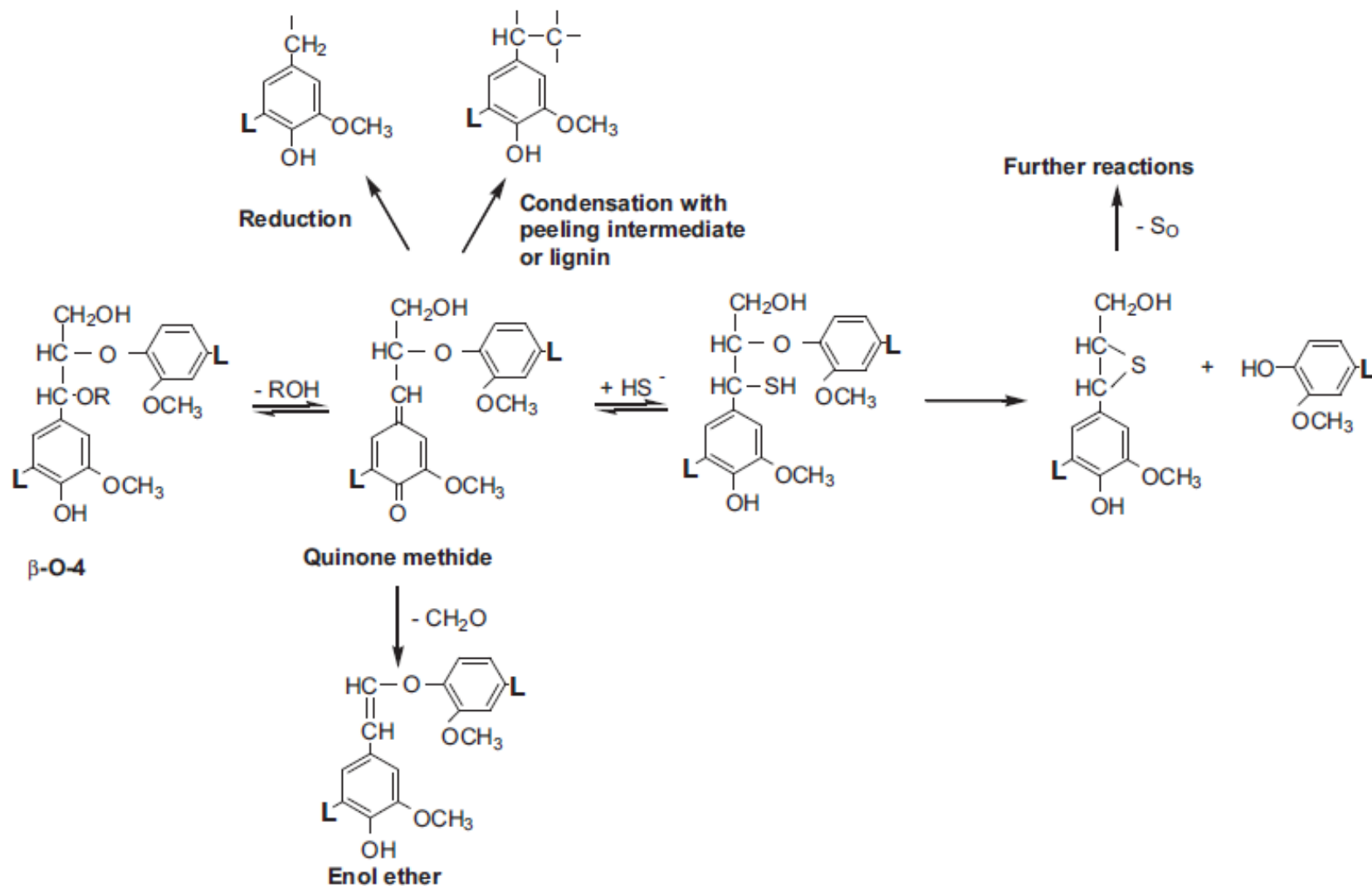
desprotonar um álcool é difícil >> exige condição similar àquela que desprotona álcoois de polissacarídicos e causa hidrólise alcalina

Não fenólica

Degradação e dissolução da lignina

Processo meramente alcalino (processo **SODA**)

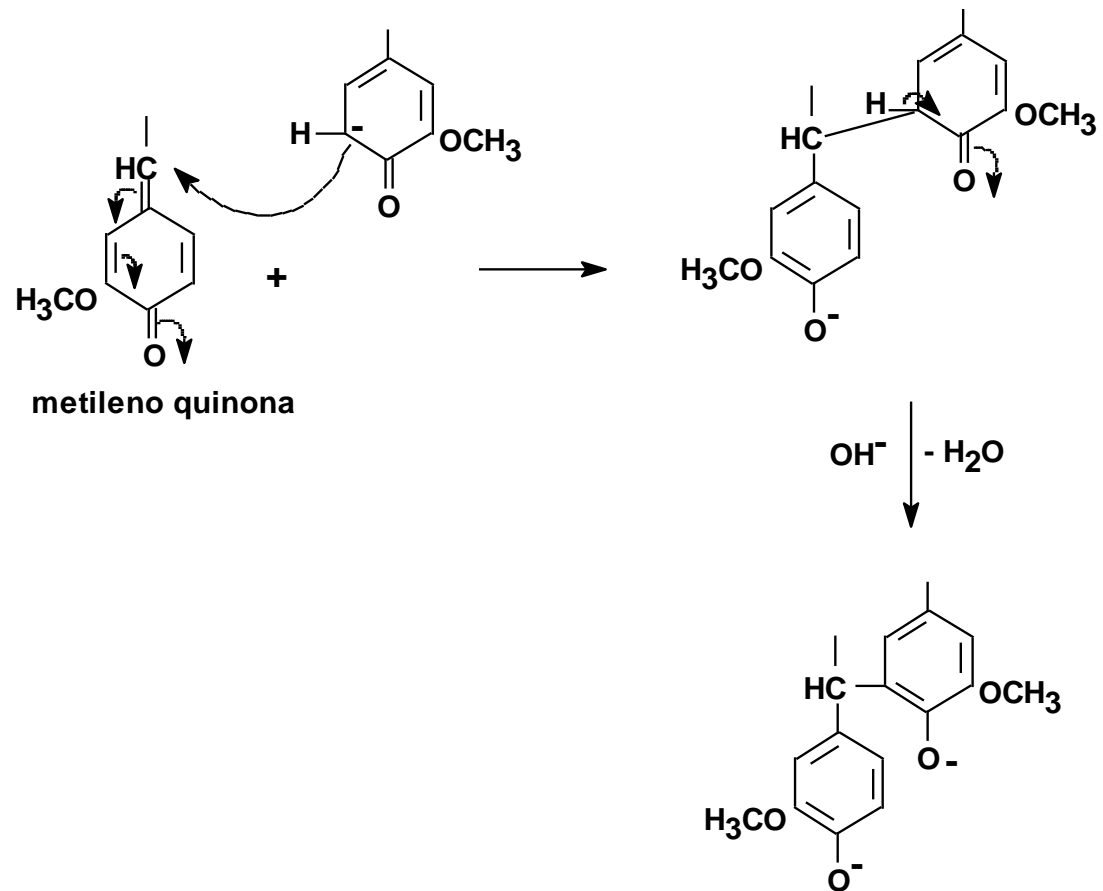
x Processo contendo íons hidrosulfeto (processo **KRAFT**)



Reações secundárias da lignina em meio alcalino

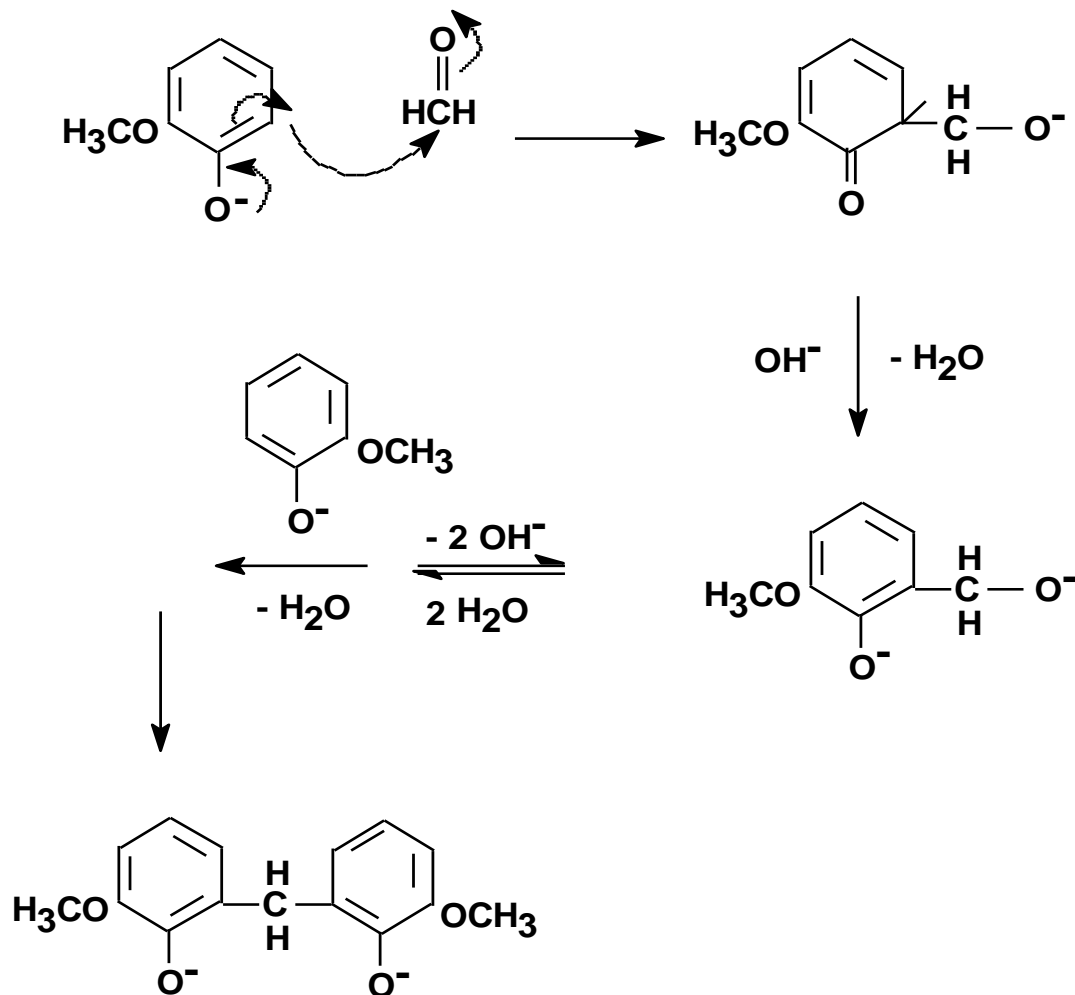
Reações de condensação podem ocorrer entre os fragmentos de lignina que são liberados em meio alcalino. Essas reações, em geral, são indesejáveis, pois levam a um aumento da massa molar da macromolécula e com isso podem levá-la a re-precipitação sobre as fibras celulósicas.

Condensação primária



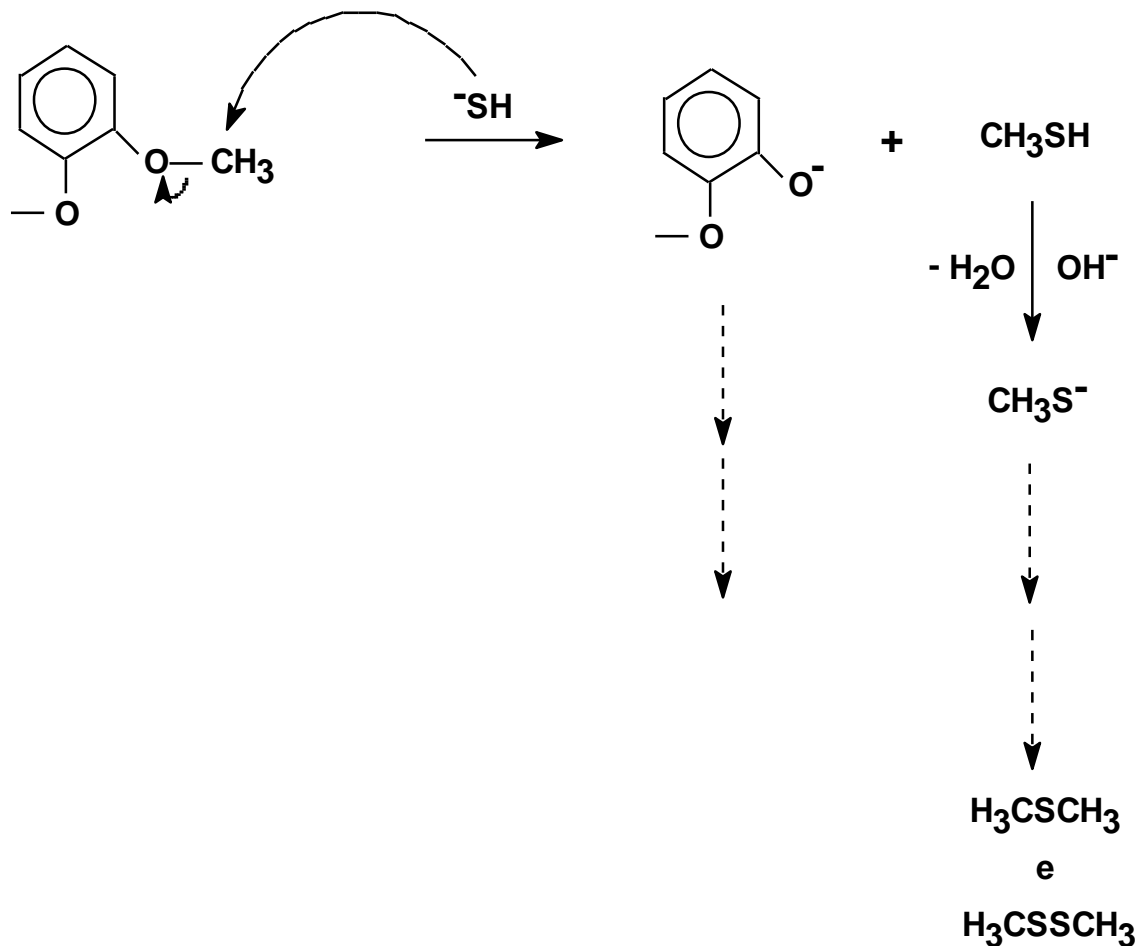
Condensação com formaldeído

(o formaldeído é formado durante a eliminação no carbono gama).

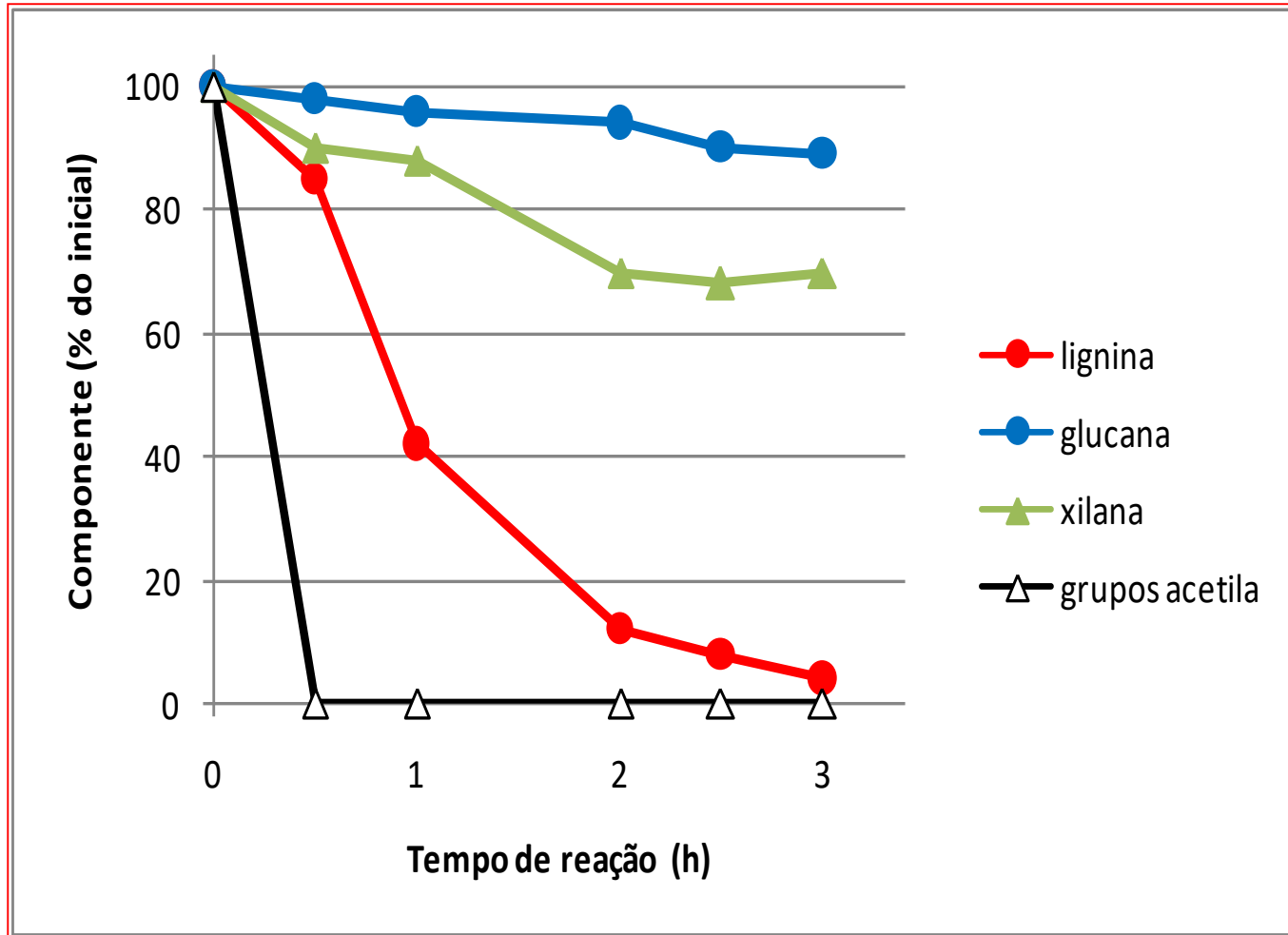


A eliminação de grupos metil (de metoxilas) dá origem às mercaptanas.

Essa reação ocorre em pequena extensão, porém leva à formação de compostos de enxofre malcheirosos (sempre associados à produção de celulose pelo processo kraft).



Dissolução dos componentes da madeira durante a polpação kraft de folhosas



Dissolução dos principais componentes durante um processo de polpação kraft (Gomide e Almeida, Proc. BSCLWC 2001)

Alkaline or acid sulfite reactions

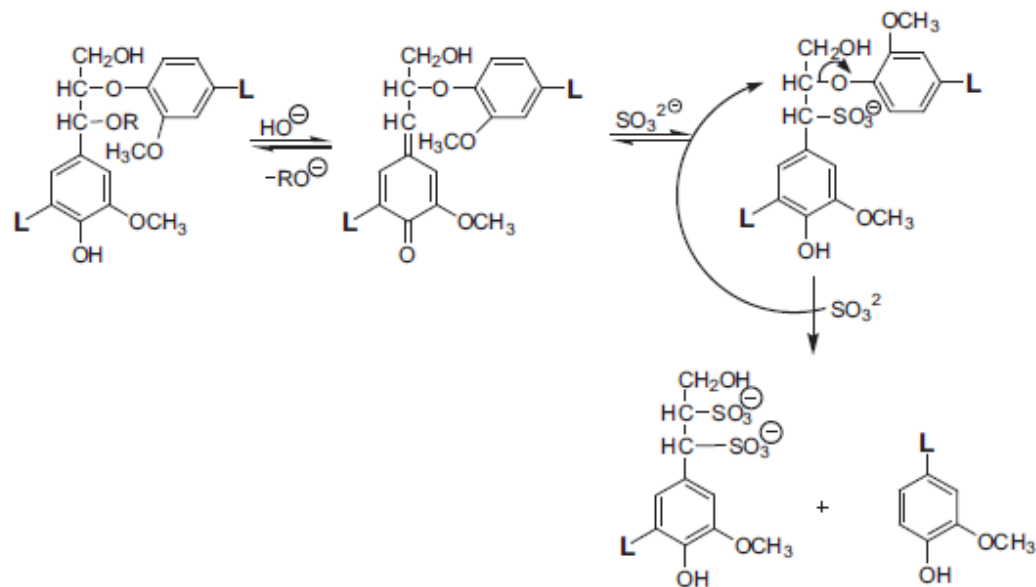


Figure 5.38. Mechanism for the sulphonation of lignin in neutral sulphite pulping.

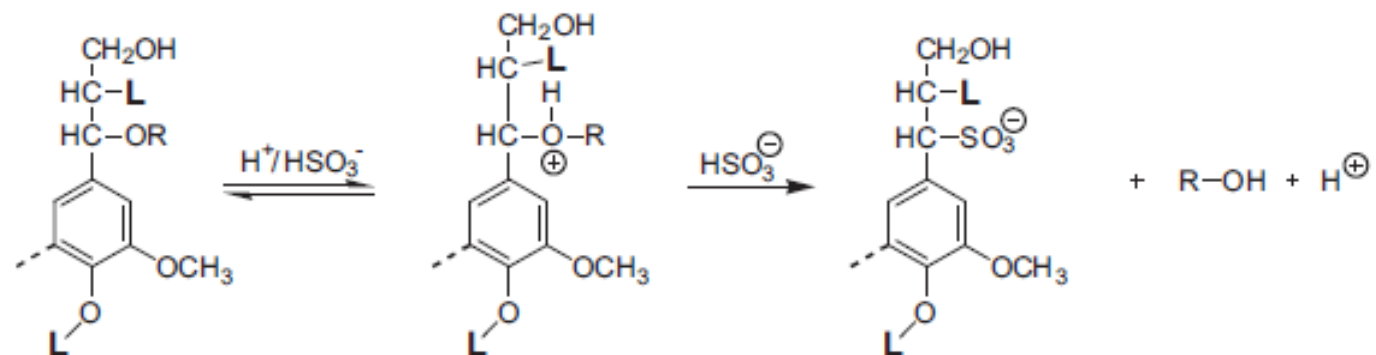


Figure 5.37. Mechanism for the sulphonation of lignin in acidic sulphite pulping.