Química de Materiais Lenhocelulósicos na Universidade de Aveiro:

Breve revisão de uma década de investigação

CARLOS PASCOAL NETO¹ E DMITRY EVTUGUIN²

OS PRIMÓRDIOS DA INVESTIGAÇÃO EM Materiais Lenhocelulósicos no Departamento de Química da Universidade de Aveiro remontam a meados da década de oitenta. Constatando-se, por um lado, a relevância do sector florestal na economia nacional, a concentração de indústrias florestais e dos respectivos Centros Tecnológicos na Região Centro e, por outro, a falta de investigação de carácter fundamental e aplicada sobre os materiais provenientes da floresta Portuguesa, esta área tornou-se numa linha estratégica no desenvolvimento do Departamento de Química. Um dos principais impulsionadores e promotores activos desta área foi o Prof. Júlio Pedrosa. A sua intervenção foi decisiva na promoção da formação pós-graduada especializada, no estrangeiro, de estudantes recém licenciados em Aveiro, na angariação de financiamentos para consolidar a infra-estrutura de investigação, no estabelecimento de uma rede de cooperação com indústrias do sector e, posteriormente, no arranque da formação especializada, na área dos materiais provenientes da floresta, integrada no Curso de Engenharia Química.

A consolidação da actividade de investigação em Materiais Lenhocelulósicos ocorreu no início dos anos noventa, com o regresso do estrangeiro de jovens doutorados nesta e noutras áreas relacionadas com a Química de Materiais. A investigação inicial orientou-se essencialmente para um material em que Portugal é, a nível mundial, primeiro produtor: a cortiça. Paralelamente, ini-

ciaram-se estudos de caracterização química e estrutural de plantas de crescimento rápido, potenciais fontes de fibra celulósica, nomeadamente *Hibiscus cannabinus* (kenaf) e *Arundo donax* (cana), bem como estudos de aplicação da fracção de taninos da casca do pinheiro na preparação de adesivos para aglomerados de madeira. No segundo quinquénio da década de noventa, não abandonando os interesses iniciais, os esforços de investigação orientaram-se para a madeira de *Eucalyptus globulus* e para os processos da sua transformação em pasta celulósica. O conhecimento fundamental destes materiais, na perspectiva do estabelecimento de relações estrutura/propriedades/comportamento processual, bem como o conhecimento dos mecanismos da sua transformação, visando a melhoria de produtos e processos, desenvolvimento de novas aplicações e processos de transformação e a diminuição do impacto ambiental associado, têm constituído linhas directrizes desta área. Neste artigo faz-se uma breve síntese dos resultados mais relevantes obtidos na investigação realizada em Química de Materiais Lenhocelulósicos na Universidade de Aveiro nesta última década, centrada essencialmente nos materiais de maior relevância económica: a cortiça e a madeira de *Eucalyptus globulus*. Esta actividade desenvolveu-se essencialmente no Centro de Química Inorgânica e de Materiais (recentemente integrado no Laboratório Associado CICECO), coordenado na sua fase inicial

pelo Prof. Júlio Pedrosa, com frequente cooperação com outros grupos de investigação do Departamento de Química desta Universidade e vários laboratórios nacionais e estrangeiros.

Química, estrutura e novas aplicações dos componentes da cortiça

Tudo começou numa mesa de almoço. A garrafa de vinho veio aberta para a mesa. "Porque será que a cortiça tem uma combinação singular de propriedades, nomeadamente, elasticidade, baixa densidade e hidrofobicidade, que a tornam um excelente material isolante e possibilitam o seu uso como o vedante de excelência de garrafas de vinho? Será a sua composição química e estrutura molecular determinante destas propriedades? Fará grande sentido enviar para o lixo a rolha que acabou de ser retirada desta garrafa, sabendo-se que, certamente, o sobreiro de onde ela foi retirada só ao fim de cerca de 40 anos começou a produzir cortiça com qualidade suficiente para rolhas?" A aflição e desconfiança da empregada do restaurante foram visíveis quando lhe pedimos a rolha daquela garrafa. "Mas...o vinho acabou de ser aberto..." "Não se preocupe. Queremos apenas fazer umas análises com essa rolha." Obviamente, se desconfiava estava, mais desconfiada ficou a senhora depois desta explicação. Nessa tarde, uma amostra de cortiça de *Quercus suber* L. foi pela primeira vez colocada a rodar num espectróme-

figura 1 Modelo proposto para a estrutura das paredes celulares de cortiça [1]. Em cima: modelo global da parede celular (M: lamela média, P: parede primária, S: parede secundária, T: parede terciária). Em baixo: detalhe da parede celular, evidenciando a organização macromolecular da suberina em camadas e sua ligação à lenhina e polissacarídeos.

tro de RMN de sólidos de 400 MHz. A aventura tinha começado.

Um dos primeiros temas investigados prendeu-se com a estrutura da suberina, componente maioritário da cortiça (40%, m/m), a sua eventual ligação com os outros componentes das paredes ce-

lulares, nomeadamente a lenhina (22%, m/m) e os polissacarídeos (20%, m/m), e sua organização na parede celular. Os modelos organizacionais propostos até então para as paredes das células de cortiça eram pouco consistentes com a química, estrutura e abundância relativa dos seus componentes.

Do ponto de vista da composição química, recorrendo à despolimerização por hidrólise ou metanólise alcalina, seguida da análise dos monómeros por GC-MS, a suberina mostrou ser um biopolíéster constituído por ácidos alcanóicos, ácidos α,ω -alcanedióicos, ácidos ω -hidroxialcanóicos e seus derivados hidroxilados a meio da cadeia, alcanóis e ácido ferúlico [1]. A natureza polimérica do biopolíéster foi igualmente evidenciada através do isolamento da suberina por via enzimática [2]. Os resultados obtidos em Aveiro mostraram ainda a existência, na suberina da cortiça, de uma fracção alifática de elevada massa molecular (750-1500), não hidrolisável ou trans-esterificável em meio fortemente alcalino [3]. Uma fracção significativa da suberina extraída da cortiça por metanólise alcalina apresentou carácter cristalino [4]. Recorrendo à RMN de sólidos, através de estudos de dinâmica molecular, mostrou-se que a suberina nas paredes celulares está espacialmente segregada da matriz de lenhina e polissacarídeos, ligando-se, no entanto, covalentemente, a estas duas famílias de macromoléculas (figura 1) [1,5]. No espaço ocupado pela suberina foi igualmente possível distinguir zonas de elevada organização molecular, de carácter apolar, constituídas por cadeias alifáticas, alternando com zonas desorganizadas, mais polares, compostas por estruturas alifáticas esterificadas com ácido ferúlico (figura 1). Quando a cortiça foi submetida a tratamento térmico (figura 2), a suberina foi o último componente a degradar-se [6], explicando a relativamente elevada resistência à degradação da cortiça pelo calor, quando comparada com outros materiais lenhocelulósicos. Este biopolímero, pela sua abundância relativa, natureza química e estrutura supramolecular, mostrou, juntamente com a estrutura e organização celular da cortiça, ter um papel determinante nas propriedades deste material. No que concerne a lenhina da cortiça [7,8], esta apresenta uma estrutura peculiar. É constituída essencialmente por unidades derivadas do guaiacilpropano (ao contrário do que seria de esperar de uma folhosa, onde, tipicamente, as lenhinhas são constituídas maioritariamente

te por unidades derivadas do seringilpropano) e apresenta um elevado grau de condensação (entrecruzamento). A ligação covalente desta lenhina à suberina foi igualmente evidenciada [7].

Numa colaboração muito profícua com o Prof. Alessandro Gandini do Laboratoire Matériaux Polymères da EFGP/INPG, Grenoble, realizaram-se estudos de novas aplicações da suberina, numa perspectiva de potencial valorização dos sub-produtos da indústria corticeira. A suberina isolada da cortiça foi utilizada com sucesso como polioli na síntese de poliuretanos [9,10] e testada como aditivo em tintas de impressão *offset* [11]. Mais recentemente, está a estudar-se a transformação integral da cortiça em polióis [12,13]. O pó de cortiça industrial, por reacção com óxido de propileno em presença de uma base, transforma-se, praticamente na sua totalidade, num polioli líquido, que, posteriormente, por reacção com poliisocianatos convencionais, pode originar uma espuma de poliuretano.

Química e estrutura da madeira de *Eucalyptus globulus*

O *Eucalyptus globulus* Labill (*E. globulus*), uma folhosa do género *Eucalyptus*, constitui a principal matéria-prima da indústria nacional de pasta e papel, sector que representa um peso significativo na economia Portuguesa. Apesar da relevância desta fileira industrial, o conhecimento fundamental desta matéria-prima e do seu comportamento durante os processos industriais era, até há bem poucos anos, bastante escasso. De facto, o número de publicações científicas sobre a química da madeira de *E. globulus*, referidas no *Science Citation Index* até meados dos anos 90, era bastante reduzido, sendo os estudos relacionados com os componentes macromoleculares (lenhina e polissacarídeos) praticamente inexistentes. A implementação, em meados de noventa, do Programa PRAXIS XXI, com uma linha orientada especificamente para a floresta e o papel, bem como a criação do RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel, instituição com quem a Universidade de Aveiro estabeleceu uma

figura 2 Espectros de RMN de sólidos (^1H - ^{13}C CP-MAS, 100.6 MHz, tempo de contacto: 1.5 ms, velocidade de rotação: 5.9 KHz) de cortiça calcinada em mufla, durante 20 minutos, a diferentes temperaturas [6]

forte cooperação, com sede perto de Aveiro, constituíram factores decisivos na implementação e consolidação de uma actividade de investigação orientada para a química da madeira de *E. globulus* bem como dos processos da sua transformação em pasta.

A investigação incidiu sobre os componentes macromoleculares (lenhina e hemiceluloses, particularmente) e os componentes de baixo peso molecular, genericamente designados de extractáveis.

Os estudos estruturais realizados sobre a lenhina [14] recorreram a um conjunto de técnicas que cobre o leque de metodologias analíticas mais avançadas e actualmente utilizadas na caracterização de lenhinas, nomeadamente, RMN de ^1H e de ^{13}C , espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-MS) e técnicas degradativas, como a oxidação com permanganato de potás-

sio, a oxidação com nitrobenzeno, a tioacidólise e a pirólise acoplada com cromatografia de gases e espectrometria de massa (Py-GC-MS). Os resultados obtidos mostraram que a madeira de *E. globulus* possui uma lenhina do tipo S/G (S: unidades derivadas do seringilpropano; G: unidades derivadas do guaiacilpropano), incluindo uma pequena fracção de unidades H (derivadas do *p*-hidroxifenilpropano). A proporção de unidades S é claramente superior à média das outras folhosas. A combinação dos resultados obtidos por RMN, técnicas degradativas e técnicas de "química molhada", permitiu identificar e quantificar as principais estruturas e tipos de ligações na lenhina (figura 3). A análise por ESI-MS, técnica pela primeira vez utilizada em Aveiro na caracterização de lenhinas [15], em cooperação com o grupo de Espectrometria de Massa, coordenado pelo Prof. Ferrer Correia, revelou que a lenhina isolada

figura 3 Principais tipos de estruturas e ligações entre monómeros identificados na lenhina de *E. globulus* isolada por acidólise [14].

possui uma distribuição de massas moleculares centrada a valores de m/z de cerca de 2400-2600, indicando a predominância de dodecameros na estrutura macromolecular.

Amostras ricas em lenhina e polissacarídeos (LCC), com ligações covalentes entre os dois tipos de biopolímeros, foram isoladas da madeira de *E. globulus* e caracterizadas por metilação e hidrólise ácida dos polissacarídeos, por RMN de ^{13}C e RMN bidimensional (HMQC e HMBC) [16,17]. A ligação do tipo éter benzílico, envolvendo o carbono benzílico em estruturas do tipo β -O-4 e o O-3 nas unidades de xilose das xilanas, é a mais abundante. A presença da ligação do tipo fenilglicosídica foi evidenciada. Tanto quanto conseguimos apurar, esta constituiu a primeira evi-

dência experimental para este tipo de ligações, obtida a partir de amostras reais de LCC.

A estrutura da glucuronoxilana de *E. globulus*, hemicelulose predominante nesta madeira (cerca de 20%, m/m) foi igualmente elucidada [18,19]. Os resultados obtidos por metilação e hidrólise ácida, cromatografia de permeação por gel (GPC) bem como por RMN de ^{13}C e de ^1H - ^1H ^2D (COSY, TOCSY) mostraram tratar-se de uma 4-O-metil- α -D-glucuro- α -D-xilana acetilada, uma estrutura claramente distinta das xilanas convencionais (figura 4), em que parte dos grupos de ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico estão substituídos em O-2 por unidades de galactose e de glucose. Estas unidades poderão constituir pontos de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos

na madeira, nomeadamente ramnoarabinogalactanas e glucanas. O terminal redutor desta xilana é constituído, como no caso de outras folhosas, por unidades com estrutura $-(1\rightarrow3)-\alpha\text{-L-Rhap}-(1\rightarrow2)-\alpha\text{-D-GalpA}-(1\rightarrow4)-\beta\text{-D-Xylp}$.

Os compostos de baixo peso molecular e de natureza lipofílica (extractáveis), extraídos tipicamente com solventes apolares como o diclorometano, representam 0.2-0.3% em peso de madeira. Esta família de compostos, devido ao seu interesse tecnológico, pelos problemas que causa, nomeadamente na formação de precipitados ("pitch") no equipamento industrial e na fibra celulósica, foi detalhadamente estudada em Aveiro, em cooperação com o grupo de Química Orgânica do Prof. José Cavaleiro. É composta essencialmente por ácidos

figura 4 Estrutura da galactoglucuronoxilana acetilada da madeira de *E. globulus* [18,19].

figura 5 Extractáveis de natureza lipofílica mais relevantes identificados na madeira de *E. globulus*, incluindo novas estruturas minoritárias (ácidos gordos ω -hidroxilados e ésteres de ácido ferúlico) recentemente identificadas [20].

gordos, esteróis e ésteres, incluindo ésteres de esterilo, glicosídeos de esterilo, glicerídeos e ceras (figura 5) [20].

Comportamento da madeira de *Eucalyptus globulus* durante o processo kraft

Quando a madeira de *E. globulus* é submetida ao processo de cozimento kraft (solução aquosa de NaOH e Na₂S, 150-160 °C), a nível industrial ou laboratorial, com o objectivo de se obter uma pasta celulósica crua, aproximadamente 95% da lenhina e 35% dos polissacarídeos são dissolvidos (figura 6). As condições de tratamento utilizadas a nível industrial são mais suaves do que aquelas praticadas para madeiras de outras folhosas. Este comportamento pode ser, essencialmente, atribuído à estrutura particular da sua lenhina, com um elevado teor de estruturas β -O-4 e uma anormalmente elevada proporção de unidades derivadas do seringilpropano [14], facilitando a cinética da sua degradação e dissolução.

As lenhinas residuais nas pastas e as lenhinas dissolvidas, correspondentes a diferentes fases do cozimento kraft de *E. globulus* (figura 6) foram isoladas e caracterizadas [21,22] por técnicas de degradação química (oxidação com

permanganato ou nitrobenzeno, tioacídólise) e RMN de ¹H. Na fase inicial do cozimento, é extraída da madeira, lenhina rica em unidades H e G, com elevado grau de condensação e ligada a açúcares, predominantemente a unidades de xilose. Na fase principal e na fase residual a lenhina removida da madeira (dissolvida) é progressivamente mais rica em unidades S. As características da lenhina dissolvida na fase inicial sugerem que os reagentes de cozimento (licor branco) penetram e actuam, inicialmente, nas paredes dos vasos, bem como na lamela média das fibras libri-formes (zonas conhecidas por possuírem lenhinas ricas em unidades G e H condensadas), penetrando apenas, posteriormente, na parede secundária das fibras (zonas com lenhina rica em unidades S). Ao longo do cozimento, o grau de condensação da lenhina residual remanescente na pasta vai aumentando gradualmente, característica visível pelo aumento do teor de estruturas do tipo α -5', 5-5' e 4-O-5' (figura 3), enquanto que o teor de ligações β -O-4 diminui, essencialmente, na fase residual. Estas alterações estruturais da lenhina residual contribuem significativamente para a diminuição da reactividade da lenhina na fase final do cozimento. O número de grupos hidroxilo fenólicos em

unidades resultantes essencialmente da clivagem de ligações β -O-4, aumenta na fase final do cozimento. Nas fases principal e residual, ocorrem reacções de desmetilação da lenhina residual e lenhina dissolvida no licor negro, levando à formação de mercaptanos.

Na fase inicial do cozimento kraft, as principais perdas em polissacarídeos estão associadas à eliminação de glucose; assim, ao contrário do que seria de esperar, estas perdas iniciais não são atribuídas à dissolução de xilana mas sim a uma fracção de polissacarídeos do tipo glucana, de natureza ainda desconhecida ou, eventualmente, a celulose amorfa de baixo peso molecular e de fácil acessibilidade na parede celular. A xilana é eliminada gradualmente ao longo do processo de deslenhificação, atingindo uma extensão de eliminação inferior a 50%, no final do cozimento. Este valor é significativamente inferior àquele observado para outras folhosas, podendo atribuir-se este facto à ligação da galactoglucuronoxilana do *E. globulus* a outros polissacarídeos na madeira. As grandes alterações estruturais da xilana de *E. globulus*, ao longo do processo de cozimento, ocorrem essencialmente nas fases principal e final da deslenhificação: cerca de 40-50% dos grupos de ácido urónico são eliminados

figura 8 Relação da composição e estrutura da lenhina residual de pastas kraft de *E. globulus* (produzidas com diferentes condições de cozimento) com a sua branqueabilidade, expressa na forma de (OXE/ton)/Índice kappa (quanto maior o consumo de equivalentes de oxidação (OXE) por unidade de índice kappa (indicação do teor de lenhina na pasta), menor a branqueabilidade) [30].

rónico e esteróis. Verificou-se que, genericamente, para pastas com graus de deslenhificação próximos, a branqueabilidade diminui à medida que a razão lenhina /ácido hexenurónico aumenta. Não se observou nenhuma correlação clara entre o teor de esteróis na pasta e a sua branqueabilidade. De igual modo, não foi possível estabelecer uma relação entre a estrutura da lenhina da pasta kraft e o seu comportamento no branqueamento (figura 8). Uma possibilidade de explicação poderá residir na frequência e natureza das ligações lenhina-polissacarídeo, existentes inicialmente na madeira ou, eventualmente, formadas durante o processo de cozimento. Este assunto está actualmente a ser investigado em Aveiro.

Uma das estratégias actuais para a redução dos consumos de água e impacto ambiental das fábricas de pasta kraft

branqueada, passa pelo aumento da recirculação de correntes processuais líquidas. O aumento do grau de "fecho" das fábricas de pasta tem como consequência a acumulação de "elementos não processuais", introduzidos no processo com a madeira (metais e "extractáveis", essencialmente), nas linhas de fabrico e no produto final. No caso das fábricas de pasta de *E. globulus*, atendendo à especificidade da sua composição e estrutura, a implementação de uma situação de fecho gradual, necessitou de um conhecimento aprofundado da composição das correntes processuais líquidas. Num projecto realizado com a colaboração dos grupos do Prof. José Cavaleiro (Química Orgânica) e do Prof. Armando Duarte (Química Analítica), e, envolvendo o RAIZ e empresas do sector, foram detalhadamente caracterizadas duas fábricas de pasta kraft

nacionais e identificadas as potenciais "áreas problema" numa situação de fecho gradual. Os resultados obtidos contribuíram para a implementação de medidas internas nas fábricas, conducentes à diminuição do impacto do fecho de circuitos. Paralelamente, desenvolveram-se estudos de aplicação de adsorventes, nomeadamente zeólitos e carvões activados, na remoção de metais e de extractáveis dos efluentes de branqueamento, na perspectiva da sua recirculação [31].

Desenvolvimento de novos processos de deslenhificação e branqueamento amigos do ambiente

O oxigénio em meio aquoso alcalino foi introduzido industrialmente nos anos oitenta como agente de deslenhificação

figura 9 Esquema simplificado do princípio da deslenhificação por oxigénio catalisada por polioxometalatos (neste caso, molibdovanado-fosfatos da série $\text{PMo}_{(12-n)}\text{V}_n\text{O}_{40}^{(3+n)-}$).

figura 10 Esquema simplificado do princípio da deslenhificação por lacase com mediação por polioxometalatos, em presença de oxigénio [46].

de pastas celulósicas. Sendo um reagente barato, amplamente disponível e "amigo do ambiente", o seu uso rapidamente se propagou, substituindo, total ou parcialmente o uso do cloro ou dióxido de cloro. No entanto, o sucesso deste reagente tem sido limitado, nomeadamente pela sua falta de selectividade para a oxidação da lenhina. Os mecanismos de autooxidação envolvidos na degradação da lenhina geram espécies radiculares, nomeadamente radicais hidroxilo e hidroperóxido que atacam também os polissacarídeos, limitando assim a deslenhificação e reduzindo as propriedades físico-mecânicas das fibras celulósicas. Este problema foi parcialmente ultrapassado utilizando solventes orgânicos como meio reaccional, na ausência de base [32].

Em meados de noventa, foi desenvolvido em Aveiro um processo alternativo de deslenhificação por oxigénio, em que a oxidação da lenhina por autooxidação é evitada, utilizando polioxometalatos (POM) como catalisadores [33-36]. O princípio inerente a este processo é o seguinte: o polioxometalato, com uma energia de activação para a oxidação da lenhina inferior à do oxigénio molecular, oxida a lenhina a temperaturas relativamente baixas, sendo, posteriormente, no mesmo estágio processual, reoxidado pelo oxigénio (figura 9). Seleccionando polioxometalatos capazes de sofrer oxidação reversível com oxigénio ($E^\circ(\text{lenhina}) < E^\circ(\text{POM}) < E^\circ(\text{O}_2)$), podem atingir-se níveis de deslenhificação elevados sem degradação significativa dos polissacarídeos. Os primeiros candidatos testados foram heteropolianióes do tipo Keggin, molibdovanadofosfatos da série $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ (HPA-n, $n=1-6$). Os melhores resultados para a deslenhificação de madeira e de pasta kraft

foram obtidos utilizando $\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}^{8-}$ (HPA-5) [33-35]. A extensão e selectividade da deslenhificação (branqueamento) da pasta kraft catalisada por POM foram superiores àsquelas obtidas pelo processo de deslenhificação convencional com oxigénio em meio alcalino [33-36]. A análise dos produtos de reacção em solução mostrou que a lenhina removida da madeira foi convertida, na sua grande maioria, em água e dióxido de carbono. A reutilização da solução de uma experiência anterior numa nova experiência de deslenhificação proporcionou resultados de deslenhificação semelhantes. Resultados obtidos por RMN de ^{31}P e espectrofotometria de UV-Vis mostraram que o catalisador se manteve estável. Estava assim o caminho aberto para um novo processo de deslenhificação catalítico e cíclico, imediatamente patenteado [37], em que os principais produtos de reacção são água e dióxido de carbono (figura 9). As condições de branqueamento foram optimizadas em diferentes sequências de branqueamento [34-36]. A reutilização sucessiva do meio líquido de reacção permitiu realizar 10 ensaios de branqueamento, sem perda de eficiência e sem acumulação de matéria orgânica (COD) na solução [36]. O processo mostrou-se assim extremamente promissor e adaptável ao conceito de "fábrica fechada" (sem efluentes), já que, potencialmente, os efluentes produzidos numa etapa de branqueamento, podem ser sucessivamente reutilizados.

Estudos mecanísticos mostraram que o processo catalítico envolve a oxidação da lenhina pelo V(V) (na estrutura do HPA-n ou na forma de iões dioxovanadilo (VO_2^+), produzidos por dissociação do HPA-n), sendo o V(IV) continuamente reoxidado pelo oxigénio molecular (figu-

ra 9) [35]. Estudos de RMN de ^{51}V e de EPR evidenciaram o papel determinante da extensão da dissociação do HPA-n na eficiência e selectividade do processo [38]. Os mecanismos envolvidos na degradação oxidativa da lenhina foram investigados por RMN de ^{13}C , GC-MS, técnicas degradativas e voltametria cíclica, entre outras técnicas, utilizando lenhinas isoladas e compostos modelo de lenhina [39-41].

Apesar dos resultados promissores ao nível da deslenhificação, verificou-se, no entanto, que, durante o processo, a celulose sofria degradação parcial. Esta degradação foi associada essencialmente ao baixo pH do meio (hidrólise ácida) e à oxidação pelos iões dioxovanadilo [42]. As investigações encaminharam-se então para o controlo da dissociação dos HPA-n e para a identificação de novos polioxometalatos, capazes de funcionar a valores de pH mais elevados. Foram testados POMs da família $[\text{XW}_{11}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{7-}$ ($\text{X} = \text{B}, \text{Si}, \text{P}$) [43] na gama de pH 2-5 e da série $[\text{SiW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]^{(4+x)-}$ ($x=1-4$) para valores de pH compreendidos entre 3 e 5. Com o primeiro grupo de compostos obteve-se um grau de selectividade elevadíssimo (mínima degradação da celulose); no entanto, a deslenhificação foi limitada, devido, sobretudo, à difícil reoxidação destes POMs. No caso dos tungstovanadosilicatos, a presença dos iões dioxovanadilo, provenientes da dissociação do POM, foi determinante na eficiência do processo: apesar do elevado grau de deslenhificação, a degradação oxidativa da celulose, promovida por aquelas espécies de vanádio, foi significativa. A adição de Mn^{II} na fase final da síntese de HPA-5 originou estruturas complexas do tipo HPA-5- Mn^{II} . A presença de Mn^{II} , favoreceu a estabilidade

do HPA-5, diminuindo a extensão da sua dissociação e formação de iões dioxovanádio. Com este sistema catalítico foram obtidos os melhores resultados de branqueamento, atingindo-se uma deslenhificação de 50-70% e uma baixa degradação da celulose. Atendendo aos resultados promissores, este processo foi testado à escala piloto no Centre Technique du Papier de Grenoble [44]. A sua potencial viabilidade industrial foi evidenciada. Estão neste momento a ser planeados estudos visando a recuperação do catalisador e a remoção de elementos não processuais (metais, essencialmente) introduzidos no processo industrial com a madeira.

Paralelamente aos estudos de deslenhificação por oxigénio em presença de POMs, estes foram testados como mediadores em sistemas de deslenhificação envolvendo enzimas oxidativas, nomeadamente lacases [45,46]. O mecanismo de catálise no sistema lacase-mediador (LMS) envolve uma sequência de ciclos redox onde os electrões retirados do substrato (lenhina) pelo mediador (POM_{ox}) são transferidos, através da lacase, até ao oxigénio molecular (figura 10). POMs com elevado potencial redox e, portanto, difíceis de reoxidar pelo oxigénio, mesmo a temperaturas elevadas, podem assim ser reoxidados pela lacase à temperatura ambiente [46]. Sistemas POM-lacase foram aplicados com sucesso na deslenhificação de pastas cruas [46] e na degradação de corantes têxteis [45]. O mecanismo envolvido na oxidação de substratos fenólicos com este sistema catalítico foi investigado [47].

Agradecimentos

Os nossos agradecimentos vão dirigidos a todos quantos directa ou indirectamente contribuíram para este trabalho:

Ao Professor Júlio Pedrosa, pelo incentivo e acompanhamento; aos colegas do Departamento de Química da UA, nomeadamente, Ana Barros, Ana Gil, Armando Silvestre, Armando Duarte, Artur Silva, Cruz Pinto, Ferrer Correia, Fran-

cisco Amado, Helena Carapuça, Inês Portugal, Ivonne Delgadillo, João Rocha, José Cavaleiro, Manuel António Coimbra, Pedro Domingues, Rosário Domingues e Sílvia Rocha; aos nossos estudantes de pós-graduação; ao colega Artur Cavaco-Paulo da Universidade do Minho; à Universidade de Aveiro, FCT, Comunidade Europeia, RAIZ e empresas associadas e à Champcork.

Bibliografia

1. Lopes, M.H., Gil, A.M., Silvestre, A.J. and Pascoal Neto, C. Composition of suberin extracted upon gradual alkaline methanolysis of *Quercus suber* cork. *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 383-391, 2000.
2. Rocha, S., Gil, A., Goodfellow, B., Delgadillo, I. and Pascoal Neto, C. Enzymatic isolation and structural characterization of polymeric suberin of cork from *Quercus suber* L. *Int. J. Biol. Macromol.*, 28, 107-119, 2001.
3. Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Silvestre, A.J.D., Pascoal Neto, C. and Gandini, A. Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *Int. J. Biol. Macromol.*, 22, 71-80, 1998.
4. Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Gandini, A., and Pascoal Neto, C. Cork suberin as a new source of chemicals. 2. Crystallinity, thermal and rheological properties. *Biore-source Technol.*, 63, 153-158, 1998.
5. Gil, A.M., Lopes, M., Rocha, J. and Pascoal Neto, C. A ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy study of cork cell wall structure: the effect of suberin removal. *Int. J. Biol. Macromol.*, 20, 293-605, 1997.
6. Pascoal Neto, C., Rocha, J., Gil, A.M., Cordeiro, N., Esculcas, A.P., Pedrosa de Jesus, J.P., Rocha, S., Delgadillo, I. and Ferrer Correia, A.J. ^{13}C solid state NMR and FTIR studies of the thermal decomposition of cork. *Solid State NMR*, 4, 143-151, 1995.
7. Pascoal Neto, C., Cordeiro, N., Seca, A., Domingues, F., Gandini, A. and Robert, D. Isolation and characterization of a lignin-polymer of the cork of *Quercus suber* L. *Holzforchung*, 50(6), 563-568, 1996.
8. Lopes, M., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Silvestre, A., Gil, A., Cordeiro, N. and Gandini, A. Products of the permanganate oxidation of cork, desuberized cork, suberin and lignin from *Quercus suber* L. *Holzforchung*, 52(2), 146-148, 1998.
9. Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Gandini, A. and Pascoal Neto, C. Urethanes and polyurethanes from suberin: 1. Kinetic study. *Industrial Crops and Products*, 6, 163-167, 1997.
10. Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Gandini, A. and Pascoal Neto, C. Urethanes and polyurethanes from suberin: 2. Synthesis and characterization. *Industrial Crops and Products*, 10, 1-10, 1999.
11. Cordeiro, N., Blayo, A., Belgacem, N.M., Gandini, A., Pascoal Neto, C. and LeNest, J.F. Cork suberin as an additive in offset lithographic printing inks. *Industrial Crops and Products*, 11, 63-71, 2000.
12. Evtiuguina, M., Gandini, A., Pascoal Neto, C. and Belgacem, M.N. Urethanes and polyurethanes based on oxypropylated cork. 1. Appraisal of reactivity of products. *Polymer Int.*, 50, 1150-1155, 2001.
13. Evtiuguina, M., Barros-Timmons, A., Cruz-Pinto, J.J., Pascoal Neto, C., Belgacem, M.N. and Gandini, A. The oxypropylation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations. *Biomacromolecules*, 3(1), 57-62, 2002.
14. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silva, A., Domingues, P.M., Amado, F.M.L., Robert, D., Faix, O. Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation *Eucalyptus globulus* wood. *J. Agric. Food. Chem.*, 49, 4252-4261, 2001.
15. Evtuguin, D., Domingues, P., Amado, F.L., Pascoal Neto, C. and Ferrer Correia, A.J. Electrospray ionization mass spectrometry as a tool for lignins molecular weight and structural characterization. *Holzforchung*, 53(5), 525-528, 1999.
16. Balakshin, M. Yu., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silva, A.M.S., Domingues, P. and Amado, F.M.L. Studies on lignin and lignin-carbohydrate complex by application of advanced spectroscopic techniques. *Proceedings of the 11th ISWPC*, Vol. I, p. 103-106, Nice, France, 2001.
17. Balakshin, M.Yu., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. and A.M.S. Silva. Lignin-carbohydrate complex in *Eucalyptus globulus* wood and kraft pulps. *Proceedings of 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components – Oral Presentations*, p. 53-60, Belo Horizonte, Brazil, 2001.
18. Shatalov, A. A., Evtuguin, D. V. and Pascoal Neto, C. (2-O- α -D-Galactopyranosyl-4-O-methyl-D-glucurono)-D-Xylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, 320, 93-99, 1999.

19. Evtuguin, D.V., Tomás, J.L., Silva, A.M.S. and Pascoal Neto, C. Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, in press, 2003.
20. Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D. and Pascoal Neto, C. Identification of new hydroxy fatty acids and ferulic acid esters in the wood of *Eucalyptus globulus*. *Holzforschung*, 56 (2), 143-149, 2002.
21. Pinto, P.C., Evtuguin, Pascoal Neto, C. and Silvestre, A.J.D. Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. Part 1. Analysis by chemical degradation methods. *J. Wood Chem. Technol.*, 22,(2&3), 93-108, 2002.
22. Pinto, P.C., Evtuguin, Pascoal Neto, C., Silvestre, A.J.D. and Amado, F.M.L. Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. Part 2. Analysis by NMR, ESI/MS and GPC. *J. Wood Chem. Technol.*, 22,(2&3), 109-125, 2002.
23. Daniel, A.I.D.; Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D.V.; Silvestre, A.J.D. Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: Variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. *Tappi J.*, in press, 2003.
24. Silvestre, A.J.D.; Freire, C.S.R.; Pascoal Neto, C. *Eucalyptus globulus* wood extractives: Composition and fate during pulping and bleaching. *Proceedings of 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components – Oral Presentations*, p. 69-76, Belo Horizonte, Brazil, 2001.
25. Silvestre, A.J.D.; Pereira, C.C.L.; Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D.V.; Duarte, A.C.; Cavaleiro, J.A.S.; Furtado, F.P. Chemical composition of pitch deposits from an ECF *Eucalyptus globulus* bleached kraft pulp mill. Its relationship with wood extractives and additives in process streams. *Appita J.*, 52(5), 375-382, 1999.
26. Freire, C.S.R.; Silvestre, A.J.D.; Pereira, C.C.L.; Pascoal Neto, C.; Cavaleiro, J.A.S. New lipophilic components of pitch deposits from an *Eucalyptus globulus* ECF bleached kraft pulp mill. *J. Wood Chem. Technol.*, 22(1), 55-56, 2002.
27. Pascoal Neto, C.; Belino, E.; Evtuguin, D.; Silvestre, A.J.D. Total fractionation and analysis of the organic components of industrial *Eucalyptus globulus* kraft black liquors. *Appita J.*, 52(3), 213- 217, 225, 1999.
28. Silvestre, A.J.D.; Pereira, C.C.L.; Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D.V.; Cavaleiro, J.A.S. An easy assessment of the composition of low-molecular-weight organic components of industrial *Eucalyptus globulus* kraft black liquor. *J. Pulp Paper Sci.*, 26(12), 421-427, 2000.
29. Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D.; Furtado, F.P.; Mendes Sousa, A.P. Effect of Pulping Conditions on the ECF Bleachability of *Eucalyptus globulus* Kraft Pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6200-6206, 2002.
30. Pascoal Neto, C.; Daniel, A.I.D.; Evtuguin, D.V.; Silvestre, A.J.D. Which chemical features of kraft pulps really determine their ECF bleaching response? *Proceedings of the Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku, Finland, p.95-98, 2002.
31. Sequeira, S., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C. and Portugal, I. Zeolites and activated carbons for the removal of NPE's and dissolved organic compounds from kraft bleaching process streams. *Proceedings of the Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, p.373-376, Turku, Finland, 2002.
32. Evtuguin, D.V., Deineko, I.P. and Pascoal Neto, C. Oxygen delignification in aqueous organic solvents media. *Cell. Chem. Technol.*, 33(1-2), 103-123, 1999.
33. Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. New polyoxometalate promoted method of oxygen delignification. *Holzforschung*, 51(4), 338-342, 1997.
34. Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. Lignin degradation reactions in aerobic delignification catalysed by heteropolianion $(\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40})^{8-}$. *Oxidative Delignification Chemistry: Fundamentals and Catalysis*, ACS Symposium Series 785, Argyropoulos, D. (Ed.), ACS, Washington, p. 327-341, 2001.
35. Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. Catalytic oxidative delignification with Keggin-type molybdovanadophosphate heteropolyanions. *Oxidative Delignification Chemistry: Fundamentals and Catalysis*, ACS Symposium Series 785, Argyropoulos, D. (Ed.), ACS, Washington, p. 342-355, 2001.
36. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. and Pedrosa de Jesus, J.D. Bleaching of kraft pulp by oxygen in the presence of polyoxometalates. *J. Pulp Paper Sci.*, 24(4), 133-140, 1998.
37. Evtuguin, D. e Pascoal Neto, C. Processo de deslenhificação oxidativa de materiais lenhocelulósicos em presença de heteropolianióes. Patente de Invenção Portuguesa Nº 101 857, 1996.
38. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Rocha J. and Pedrosa de Jesus, J. Oxidative delignification in the presence of molybdovanadophosphate heteropolyanions. Mechanism and kinetic study. *Applied Catalysis, A: General*, 167, 123-139, 1998.
39. Evtuguin, D.V., Daniel, A.I.D., Silvestre, A.J.D., Amado, F.M.L. and Pascoal Neto, C. Lignin aerobic oxidation promoted by molybdopentavanadophosphate polyanion $[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]^{8-}$. Study on the oxidative cleavage of β -O-4 aryl ether structures using model compounds. *J. Mol. Catalysis*, 154, 217-224, 2000.
40. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. and Rocha, J. Lignin degradation in oxygen delignification catalysed by $(\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40})^{8-}$ polyanion. Part I. Study on wood lignin. *Holzforschung*, 54, 381-389, 2000.
41. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Carapuça, H. and Soares, J. Lignin degradation in oxygen delignification catalysed by $(\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40})^{8-}$ polyanion. Part II. Study on lignin monomeric model compounds. *Holzforschung*, 54, 511-518, 2000.
42. Shatalov, A.A., Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. Cellulose degradation in the reaction system O₂/heteropolyanions of series $(\text{PMo}_{(12-n)}\text{V}_n\text{O}_{40})^{(3+n)-}$. *Carbohydrate Polymers*, 43, 23-32, 2000.
43. Gaspar, A., Evtuguin, D. V and Pascoal Neto, C. Oxygen bleaching of kraft pulp catalysed by Mn(III)-substituted polyoxometalates. *Applied Catalysis, A: General*, 239(1-2), 157-168, 2003.
44. Gaspar, A., Evtuguin D.V. and Pascoal Neto, C. Pulp bleaching catalysed by polyoxometalates – First pilot scale experience. *Proceedings of the Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, p.103-106, Turku, Finland, 2002.
45. Carneiro, A., Abreu, A., Evtuguin, D., Pascoal Neto, C., Guebitz, G. and Cavaco-Paulo, A. Polyoxometalates as promoters of laccase-assisted reactions. *J. Mol. Catalysis, B. Enzymatic*, 9, 293-295, 2000.
46. Balakshin, M. Yu., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. and Cavaco-Paulo, A. Polyoxometalates as mediators in the laccase catalyzed delignification. *J. Mol. Catalysis, B. Enzymatic*, 16(3-4), 131-140, 2001.
47. Castro, A.I. R., Evtuguin, D.V., and Xavier, A.B. Degradation of biphenyl lignin model compounds by laccase of *Trametes versicolor* in the presence of 1-hydroxybenzotriazole and heteropolyanion $[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$. *J. Mol. Catalysis B: Enzymatic* in press, 2003.