

## FOTODEGRADAÇÃO DE LIGNINAS ACELERADA POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO; EVIDÊNCIAS DE PARTICIPAÇÃO DO $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$ NAS REAÇÕES EM MEIO ALCALINO

Antonio Eduardo H. Machado e Reinaldo Ruggiero

Depto. de Química - Universidade Federal de Uberlândia - Caixa Postal 593 - Uberlândia - MG

Miguel G. Neumann

Instituto de Física e Química - Universidade de São Paulo - São Carlos - SP

Recebido em 23/3/93; cópia revisada em 3/12/93

Evidences are enumerated about singlet oxygen production and participation in reactions induced by the photochemical decomposition of hydrogen peroxide in alkaline media. Under these conditions, lignins and lignin model compounds were efficiently degraded. The detection of superoxide, and the loss of efficiency of these reactions by the addition of singlet oxygen quenchers, confirms its active participation in these reactions.

**Keywords:** singlet oxygen; lignin models; oxidative degradation.

### INTRODUÇÃO

Em artigo anterior,<sup>1</sup> foram apresentadas e discutidas evidências relativas à degradação acelerada de fragmentos de lignina e compostos-modelo em solução, induzida por espécies ativas produzidas durante a decomposição do peróxido de hidrogênio, catalisada por radiação ultravioleta. Viu-se que o pH do meio reacional é um parâmetro importante para a promoção dessas reações, sendo que a pH alcalino se observam os melhores resultados. Mais recentemente, Nascimento e colaboradores<sup>2</sup> estendendo esses resultados para um processo alternativo de alvejamento de polpa celulósica confirmaram a importância do controle do pH do meio reacional na eficiência do processo, repercutindo favoravelmente na qualidade final da polpa branqueada.

A deslignificação ou meios de prevenir ou reduzir a formação de grupos cromofóricos secundários baseados em fragmentos de ligninas presentes na polpa celulósica, tem sido apontada como meio de se melhorar a qualidade de papéis.<sup>3-5</sup> Nesse sentido, o entendimento de como ocorrem as reações que culminam na degradação estrutural de ligninas e consequente formação de inúmeros cromóforos, é necessário. Estudos sistemáticos envolvendo o emprego de compostos-modelo tem sido importantes para este entendimento.<sup>3-8</sup>

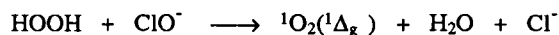
Um considerável número de espécies ativas de oxigênio pode ser gerado durante a decomposição do peróxido de hidrogênio em meio alcalino sob ação de radiação ultravioleta. Radicais livres ( $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ ), espécies carregadas ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ), além do oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ), devem ser esperados durante esse processo.

A seguir, são apresentadas algumas características relativas a essas espécies ativas de oxigênio:

#### a) Oxigênio Singlete, $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$

O oxigênio singlete é considerado uma das mais reativas espécies ativas de oxigênio. Embora as reações induzidas pelo radical hidróxi sejam muito eficientes, o oxigênio singlete mostra-se muito mais seletivo, atuando em processos envolvendo transferência de elétron,<sup>10-12</sup> onde o substrato é uma espécie rica em elétron, ou possui sítios ricos em elétron na sua estrutura.

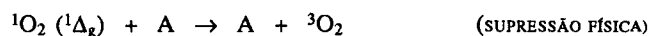
Uma forma clássica de produção de oxigênio singlete, consiste na reação,<sup>13,14</sup>



Diversos outros processos que culminam com a geração de oxigênio singlete tem sido reportados.<sup>13,15,16</sup> Outras evidências da produção de oxigênio singlete em reações envolvendo a decomposição de peróxido de hidrogênio em meio alcalino, tem sido apontadas por Gellerstedt e colaboradores,<sup>17-19</sup> em reações envolvendo a degradação de compostos-modelo de ligninas.

O tempo de vida do oxigênio singlete depende fortemente da natureza do solvente,<sup>15</sup> sendo este então um fator limitante em reações envolvendo esta espécie ativa de oxigênio. No entanto, tem-se verificado que uma diminuição na polaridade do solvente favorece a oxidação do substrato estudado.<sup>20</sup>

O oxigênio singlete pode ser desativado pelo substrato presente em solução, através de processos de supressão física e química,<sup>16</sup>

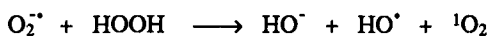


O efeito da supressão física do oxigênio singlete reflete-se na perda de eficiência no consumo de substrato. Assim, na presença de um agente supressor, a velocidade de oxidação de um dado substrato tenderá a sofrer decréscimo, quanto maior for a concentração deste em solução. Azoteto é um supressor iônico frequentemente empregado no monitoramento de oxigênio singlete.<sup>21,22</sup> Inúmeros outros agentes supressores tem sido reportados.<sup>16</sup>

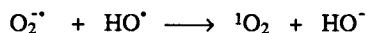
O oxigênio singlete participa de um grande número de processos oxidativos, incluindo processos vitais, no desgaste de materiais poliméricos,<sup>23</sup> nos processos de envelhecimento de sistemas vivos,<sup>24</sup> mecanismos de defesa dos sistemas vivos (fagocitose),<sup>25</sup> e processos carcinogênicos.<sup>26</sup>

#### b) Ânion-Radical Superóxido, $\text{O}_2^{\cdot-}$

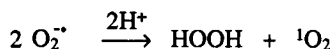
Em geral, associado ao oxigênio singlete, principalmente se o meio se encontra alcalino,<sup>27</sup> podem ser detectados os íons radicais superóxido. Essas espécies iônico-radicalares podem, na presença de peróxido de hidrogênio, dar origem a oxigênio singlete,



essa reação é conhecida como reação de Haber-Weiss.<sup>28</sup> Também, na presença de radicais hidróxi tem sido reportada a produção de oxigênio singlete por um processo de transferência de elétron,<sup>29</sup>



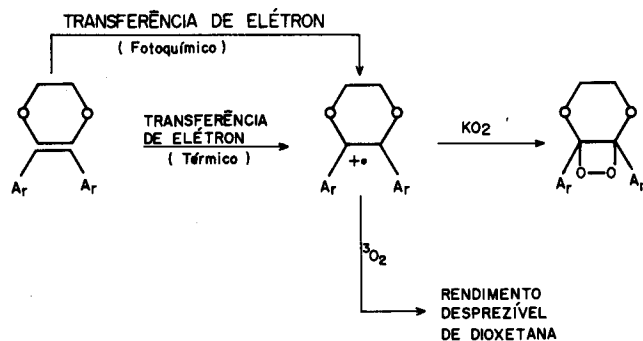
A dîsmutação espontânea de dois moles de superóxido também pode dar origem a oxigênio singlete,<sup>29,30</sup>



No entanto, esses mesmos íons-radicais estão associados a processos de desativação do oxigênio singlete.<sup>31</sup>

Esse ânion-radical está presente em oxidações biológicas.<sup>32</sup>

As reações desse íon envolvem basicamente sua adição a substratos deficientes em elétrons.<sup>33</sup> A adição a olefinas só é possível se estas estiverem na forma de cátion-radical,



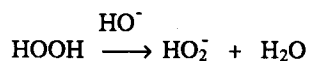
Esquema A1. Adição de superóxido a uma olefina.

O resultado acima sugere que vários intermediários podem ser formados. Preponderantemente devemos observar a formação de dioxetano, resultando assim em compostos carbonílicos. Os outros produtos sugerem mecanismos paralelos, como por exemplo a formação de intermediário peroxirano, resultando em oxima.

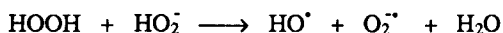
No entanto, a tendência dessas reações de transferência de elétron é a formação de cetonas como produtos da clivagem do dioxetano.<sup>33</sup> Em geral, cátions-radicais reagem muito lentamente com o oxigênio no estado fundamental.<sup>34</sup>

### c) Ânion Perhidroxila, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Considerando-se as características do meio reacional, outras espécies reativas de oxigênio estarão presentes no processo aqui considerado. O ânion perhidroxila certamente estará presente, considerando que em meio alcalino a seguinte reação deve ocorrer,<sup>35</sup>



O ânion perhidroxila pode, interagindo com peróxido de hidrogênio, dar origem a ânions-radicais superóxido,<sup>18</sup>

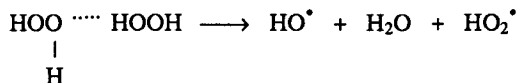


Considerando que os substratos estudados geralmente possuem grupos funcionais que sofrem ionização em meio alcalino (grupos fenólicos, grupos carboxílicos), e que esses grupos funcionais são fundamentais para o bom desempenho da de-

gradação,<sup>1</sup> deve ser pouco provável que haja uma reação direta entre ânions perhidroxila e esses substratos. Entretanto, não se pode descartar a ação indireta dessa espécie, como mostrado acima.

### d) Radical Perhidróxi, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>

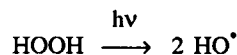
Estes radicais são melhor observados quando a concentração de peróxido é superior a 1.9 M,<sup>36</sup> favorecendo um processo bimolecular de decomposição,



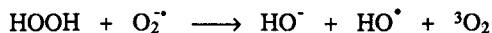
Esses radicais reagem abstraindo hidrogênio ou se adicionando ao substrato, iniciando um processo autoxidativo.<sup>37</sup>

### e) Radical Hidróxi, HO<sup>•</sup>

Os radicais hidróxi são mais facilmente formados pela clivagem homolítica de ligações oxigênio-oxigênio de hidroperóxidos (42 Kcal/mol).<sup>38</sup> Essas clivagens podem ser favorecidas tanto do ponto-de-vista térmico, como por via fotoquímica.<sup>9,39</sup> Por via fotoquímica, radiação com comprimento de onda a partir de 300 nm (E < 399 KJ/mol) é suficiente para promover a clivagem homolítica de peróxidos,<sup>9</sup>



Por via térmica, Fridovich e Hodgson propõem a produção de HO<sup>•</sup> a partir da reação entre peróxido de hidrogênio e o ânion-radical superóxido,<sup>40</sup>

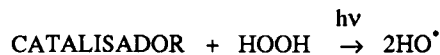
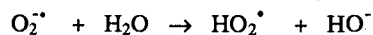
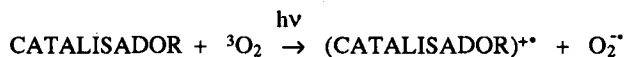


Na presença de íons metálicos, a decomposição dos hidroperóxidos envolve a formação do radical hidróxi e do ânion-radical superóxido.<sup>36</sup>

A decomposição térmica unimolecular dos hidroperóxidos resulta em radicais hidróxi.<sup>38</sup> Esse processo ocorre a concentrações de peróxido inferiores a 1.9 M.

As reações via radical hidróxi envolvem uma cadeia radicalar. Os produtos de acoplamento desses radicais são geralmente outros radicais que propagam a reação.

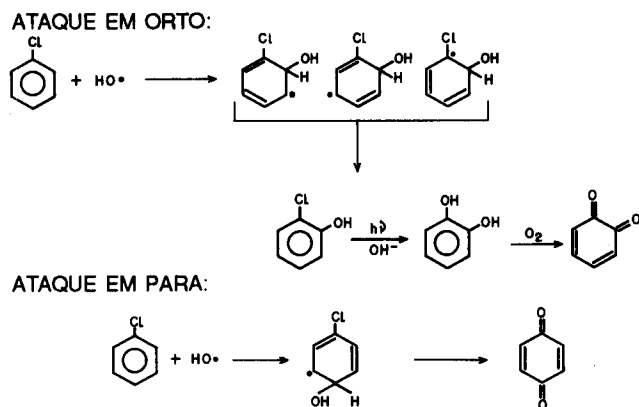
Fotooxidações catalisadas por óxidos metálicos apresentam como característica a produção de grandes quantidades de radicais hidróxi,<sup>41,53</sup>



Em aromáticos, os radicais hidróxi atacam preferencialmente as posições orto e para, inicialmente hidroxilando o anel, e posteriormente causando sua ruptura.<sup>42,43</sup>

Os radicais hidróxi são os mais eficientes oxidantes conhecidos.<sup>9</sup> As reações onde essas espécies estão envolvidas possuem constantes de natureza difusional. No entanto, a sua não-seletividade no meio reacional torna-o pouco eficiente frente a substratos bem específicos.

Considerando as características do meio reacional, deve-se esperar, portanto, que as seguintes espécies estejam sendo geradas e participem ativamente das reações: HO<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>,



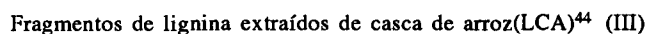
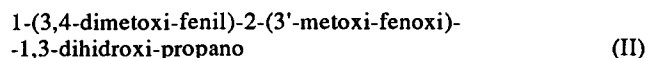
Esquema A2. Reações dos radicais hidróxi com aromáticos.

$\text{HO}_2^-$ . O radical perhidroxi dificilmente estará presente em concentrações expressivas, considerando-se as condições sob as quais se dão sua formação.

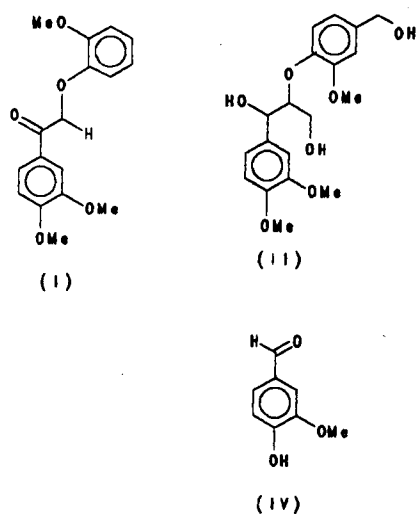
Neste trabalho, são apresentadas evidências da geração de oxigênio singlete e sua participação ativa nas reações de degradação de modelos de lignina, tendo a interação entre a luz e peróxido de hidrogênio em meio alcalino como iniciador das reações que resultam nas espécies ativas de oxigênio aqui apresentadas.

## EXPERIMENTAL

Foram estudadas as reações de degradação envolvendo os seguintes compostos-modelo de lignina,



os quais foram submetidos a oxidação em solução metanólica,



Representação dos modelos estudados

contendo peróxido de hidrogênio ( $5 \times 10^{-1}\text{M}$ ), a pH 10,0, ajustado com solução aquosa de hidróxido de sódio. A concentração dos modelos nas soluções era em torno de  $10^{-4}\text{M}$ , e dos fragmentos de lignina, 100 mg/l. Os modelos (I) e (II) foram gentilmente cedidos pelo Dr. Oskar Faix(Institute for Wood Chemistry and Chemical Technology of Wood, Hamburgo, Alemanha).

O sistema de fotólise contínua consiste em um reator cilíndrico, de PYREX, com 2 cm de diâmetro, colocado a 10 cm da fonte luminosa (uma lâmpada General Electric time-a-tan bulb, 125W,110V). A radiação incidente no meio reacional tem comprimento de onda a partir de 330 nm. As reações foram todas feitas à temperatura ambiente.

A figura a seguir apresenta o espectro de emissão da lâmpada utilizada nas fotólises, obtido adaptando-se a unidade de detecção de um sistema de fotólise relâmpago convencional para efetuar tais medidas.

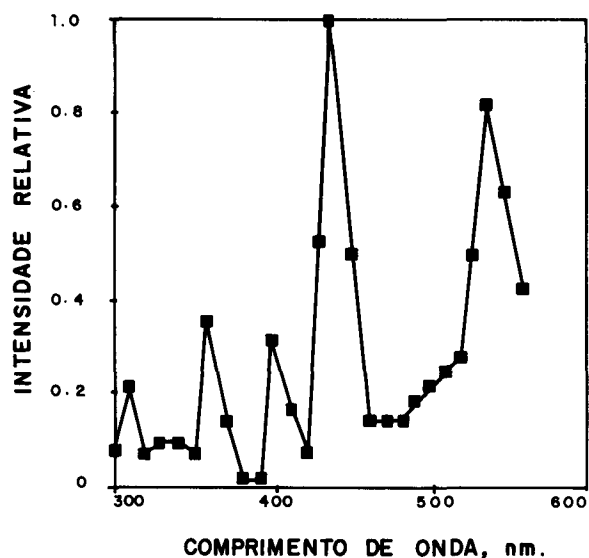


Figura 1. Espectro da lâmpada utilizada nas fotólises (GE, time-a-tan bulb, 125W, 110V).

As degradações foram monitoradas com o auxílio de um espectrofotômetro Hitachi mod. U2000, a partir de alterações da absorvância das soluções (monitoradas a 305.5 nm, 274 nm, 366 nm e 350 nm, respectivamente para os modelos I, II, III e IV), além da monitoração da ocorrência de ânions-radicaís superóxido, e a redução na eficiência da degradação da vanilina pela adição de azoteto de sódio(MERCK) e  $\beta$ -caroteno (ALDRICH), em experimento envolvendo a construção de correlações tipo Stern-Volmer. Por outro lado, avaliou-se a supressão da degradação dos modelos I e II em decorrência da adição de azoteto de sódio.

Os gráficos apresentados relacionam-se sempre com a absorvância relativa da solução em um comprimento de onda particular, ou seu logaritmo neperiano, tomando-se sempre como referência a absorvância da solução não-fotolisada.

No sentido de se comparar a degradação induzida por processo fotoquímico, com a induzida por processo térmico, uma reação não fotoquímica foi monitorada nas mesmas condições que a fotoquímica.

A detecção de superóxido foi feita baseando-se em metodologia sugerida por Amer e Drew,<sup>45</sup> que consiste na reação entre a solução contendo ânions-radicaís superóxido e solução alcoólica de citocromo-C. O produto formado absorve em torno de 550 nm, possuindo  $\epsilon = 2 \times 10^4\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . A nossa

metodologia consistiu na adição de volume fixo de solução de citocromo-C a alíquota de solução fotolisada, homogeneização da solução, e leitura da absorvância da solução em 550 nm. As alíquotas foram tomadas a intervalos regulares de fotólise. Para cada medida, foi preparado um branco, que consistia em alíquota da solução fotolisada mais volume de água equivalente ao da solução de citocromo-C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

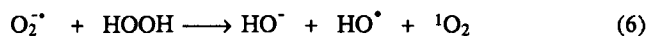
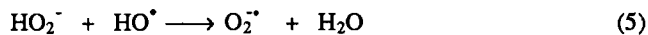
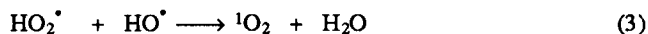
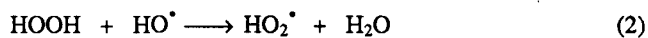
### (a) Liberação de Oxigênio

Nas reações a pH alcalino, considerável volume de oxigênio, juntamente com dióxido de carbono, é liberado da solução, sendo este último, o produto da degradação completa dos substratos.<sup>1</sup> A mistura gasosa foi passada em solução saturada de nitrato de chumbo, que se tornou gradualmente opalescente, em decorrência da formação de carbonato de chumbo, confirmando a liberação de CO<sub>2</sub>. Além do mais, deve-se ressaltar os resultados obtidos em estudos visando avaliar a perda de massa durante a reação, onde se observou que grande parte do material remanescente se encontrava na forma de carbonato.<sup>1,46</sup>

Ao ser selado o reator, a reação continuou o seu curso normal, sem redução apreciável da eficiência de degradação, monitorada por via espectrofotométrica a 366 nm. Observou-se em decorrência, considerável aumento na pressão interna do recipiente, resultado do acúmulo dos gases gerados. Como as reações que ocorrem não perdem eficiência após o selamento do reator, isso sugere que o oxigênio gerado pela decomposição do peróxido de hidrogênio é suficiente para manter o curso da oxidação.

Após 60 min de reação, o nível de degradação observado tanto para o frasco selado como para o frasco aberto, foi equivalente: após esse período de reação, apenas 36% da absorvância original foi detectada em ambos os casos. Experimentos adicionais, feitos com o borbulhamento de oxigênio simultaneamente à fotólise de solução de LCA em meio alcalino, mostram que não é a simples presença de oxigênio molecular, ou a saturação da solução com o mesmo que induz o aumento na velocidade de degradação.

A elevada eficiência observada para a degradação pode ser explicada pela geração de oxigênio singlete durante a degradação do peróxido de hidrogênio, conforme descrita no mecanismo a seguir:



A produção de oxigênio é maximizada a pH alcalino. Nessas condições de pH, o peróxido de hidrogênio pode ser encontrado na forma ionizada,<sup>35</sup> eq.(4), o que acaba resultando em uma maior probabilidade de produção de ânions-radicaís superóxido. Nas equações (3), (6) e (7), verifica-se a possibilidade de produção de oxigênio singlete.<sup>29,53</sup> Tanto os radicaís hidróxi como os ânions-radicaís superóxido participam de reações que culminam na formação dessa espécie ativa de oxigênio.

A rota (2), que leva à formação do radical perhidróxi, embora não deva ser descartada não deve ser tão significativa, considerando-se a concentração inicial de HOOH.<sup>36</sup> Do mesmo modo, sendo insignificante a participação desse radical, a rota (3) não será tão importante. A partir da reação (4), vemos um esquema reacional que, incluído à reação (1), mostra a viabilidade de produção de oxigênio singlete, além de outras espécies ativas de oxigênio (HO<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>). No caso do oxigênio singlete, a rota mais provável envolve a participação de ânions-radicaís superóxido, cuja produção, embora não ocorra diretamente por via fotoquímica, demonstra ser, como apresenta o mecanismo, bastante influenciada pela etapa fotoquímica.

O mecanismo acima deve certamente conter outras etapas não contempladas neste trabalho, sendo portanto mais complexo que o apresentado.

Levando-se em conta os processos degradativos que natu-

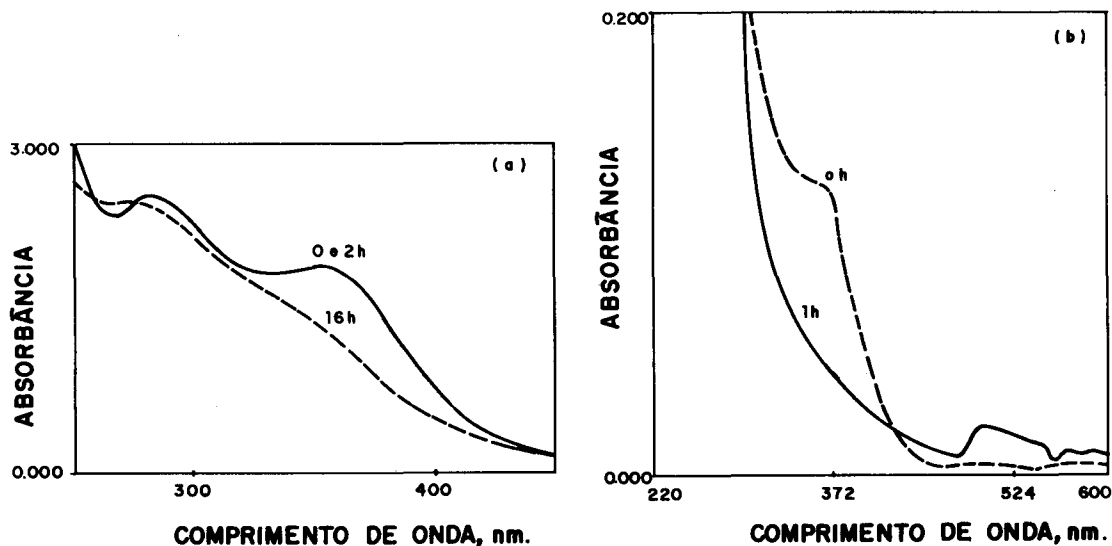


Figura 2. Degradação de LCA monitorada por UV/Vis.: a) Degradação em meio alcalino com saturação de O<sub>2</sub>; b) Degradação em meio alcalino na presença de HOOH.

ralmente ocorrem com ligninas, sob ação de luz em um meio oxidante, o acoplamento desses com os iniciados a partir dessas espécies ativas de oxigênio, torna extremamente complexo tal mecanismo.

No entanto, considerando-se a relação de concentrações entre o peróxido de hidrogênio e os substratos estudados, os processos induzidos pelas espécies ativas de oxigênio devem ser preponderantes.

Martin e Norrish<sup>47</sup> evidenciaram a produção de oxigênio molecular, dentre outras espécies ativas, na decomposição fotoquímica de hidroperóxidos de alquila, assim como sua participação em reações secundárias que culminam com a produção de CO e CO<sub>2</sub>. Com a tendência de abstração de hidrogênio dos grupos alquílicos, a presença de espécies contendo hidrogênio lábil tende a reduzir a evolução de oxigênio, em decorrência do seu consumo. Essa informação está bastante de acordo com o descrito neste trabalho, onde se observa a liberação de O<sub>2</sub>, e de CO<sub>2</sub> como produto final da degradação.<sup>1</sup>

Embora a pH alcalino deva haver uma considerável concentração estacionária do ânion perhidroxi(HO<sub>2</sub><sup>-</sup>), esta espécie não deve atuar de forma tão eficiente na degradação desses compostos,

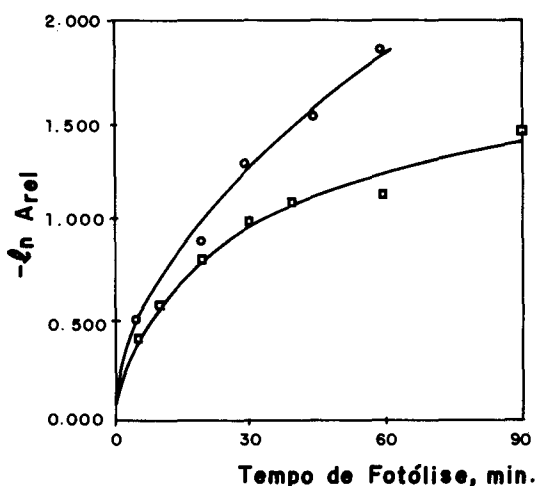


Figura 3. Comparação das eficiências de degradação de LCA: (○) em processo fotoquímico; (□) em processo térmico.

Embora não se possa descartar totalmente a participação de um mecanismo iônico, envolvendo o ânion perhidroxi (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>),<sup>48,49</sup> o meio alcalino tende a estimular o aparecimento de grupos funcionais com alta densidade eletrônica nos substratos, favorecendo, portanto, ataques eletrofílicos ou mesmo processos radicalares. Do mesmo modo, não se deve esperar a reação direta entre ânions-radicaís superóxido e os substratos, em extensão considerável. Sendo o oxigênio singlete <sup>1</sup>Δg um eletrófilo, as condições de reação vigentes são ótimas para sua reatividade.

A figura acima mostra que é na etapa induzida por via fotoquímica que a degradação se desenvolve com maior eficiência.

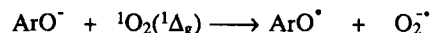
A produção de O<sub>2</sub> nesses processos em cadeia a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio, traz a possibilidade de o oxigênio gerado ser uma mistura dos estados <sup>3</sup>Σ e <sup>1</sup>Δ.

Considerando que a reação induzida pelo estado <sup>3</sup>Σ é extremamente lenta em decorrência da multiplicidade do spin dos elétrons do HOMO no oxigênio, e as características do oxigênio singlete como eletrófilo, é certo que essa espécie ativa de oxigênio é bastante reativa nessas reações, embora não deva ser a única.

## (b) Detecção de Superóxido

A presença do ânion-radical superóxido no meio reacional deve implicar na participação do oxigênio singlete como espécie reativa, em reações envolvendo transferência de elétron.<sup>11,12,20,50</sup>

Recentemente, em estudos relativos à oxidação de vanilina por ação de oxigênio singlete gerado por fotosensibilização, tem-se verificado que o processo degradativo torna-se mais eficiente com a elevação do pH do meio reacional.



O ânion-radical superóxido foi detectado, em decorrência de sua considerável meia-vida em pH alcalino.<sup>27</sup> Empregando-se citocromo-C<sup>45</sup> como indicador, detectou-se concentrações crescentes de superóxido, durante a degradação fotoquímica de LCA pela monitoração a 550 nm do derivado formado pela reação entre superóxido e citocromo-C, à medida que transcorria a reação.

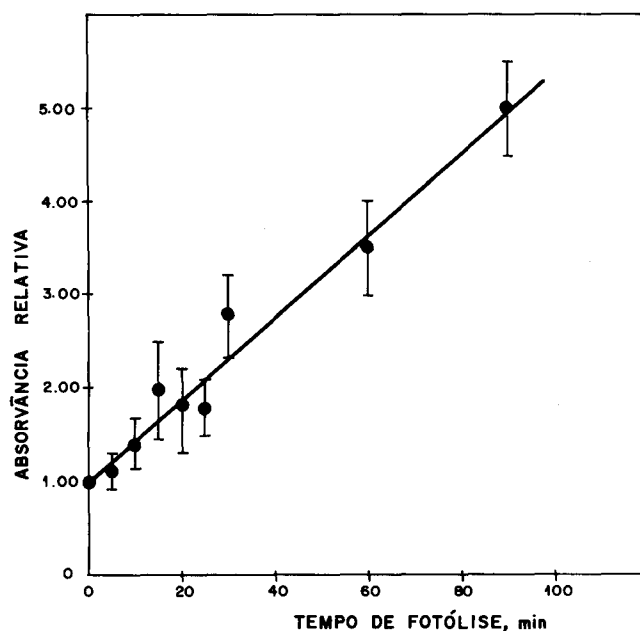


Figura 4. Monitoração do ânion-radical superóxido por reação deste com citocromo-C, durante fotólise de LCA em meio alcalino, na presença de peróxido de hidrogênio.

O intervalo de tempo para leitura da absorvância associada ao derivado formado precisou ser padronizado pois o mesmo não se mostrou muito estável no meio reacional, sendo rapidamente consumido. Esta deve ter sido a causa preponderante de erro nas determinações feitas. O gráfico obtido apresenta coeficiente de correlação de 0.9824, e mostra que concentrações crescentes do ânion-radical superóxido se formaram durante o período em que se monitorou a reação. Uma estimativa da concentração de superóxido, feita com base na absorvância molar do derivado formado, indica uma concentração mínima da ordem de 10<sup>-7</sup> M para esta espécie ativa de oxigênio, no início da reação.

Essa estimativa é um forte indicativo da presença do ânion-radical superóxido e, indiretamente, de oxigênio singlete, durante a degradação.

Em reações envolvendo vanilina como substrato, baseando-se em metodologia proposta por Kuramoto e Kitao,<sup>51</sup> empregando-se epinefrina como indicador, o ânion-radical superóxido também foi detectado.<sup>46</sup>

### (c) Emprego de Supressores de Oxigênio Singlete

Azoteto de sódio e  $\beta$ -caroteno foram empregados com a finalidade de suprimir o oxigênio singlete presente nas reações envolvendo a degradação de modelos e de fragmentos de lignina.

A adição de azoteto de sódio a uma solução metanólica contendo o modelo (I) resultou na diminuição no ritmo da degradação do composto-modelo. A figura a seguir apresenta o observado,

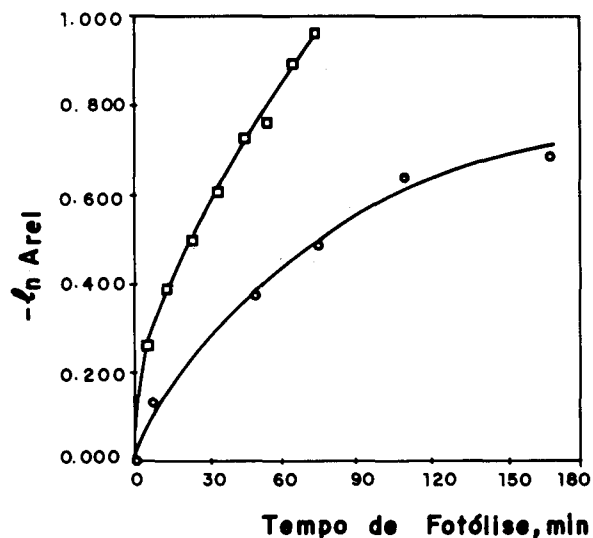


Figura 5. Efeito da adição de azoteto de sódio sobre o desempenho da degradação do composto I: (□) degradação sem azoteto de sódio; (○) degradação com azoteto de sódio.

A quantidade de azoteto de sódio empregada foi suficiente para que a solução fosse  $10^{-4}$  M com relação a este supressor. Empregando-se o modelo (II), estudou-se o efeito da concentração de azoteto. O resultado mostra que concentrações crescentes desse supressor de oxigênio singlete influenciam retardando a degradação do composto, mas não inibindo-a por completo. Deste resultado subentende-se que, embora seja uma espécie importante durante a degradação de ligninas nas

condições aqui estudadas, o oxigênio singlete não é a única espécie ativa, estando certamente outras espécies atuando na degradação dos compostos estudados. Esses resultados evidenciam a presença de oxigênio singlete e sua ativa participação nessas reações.

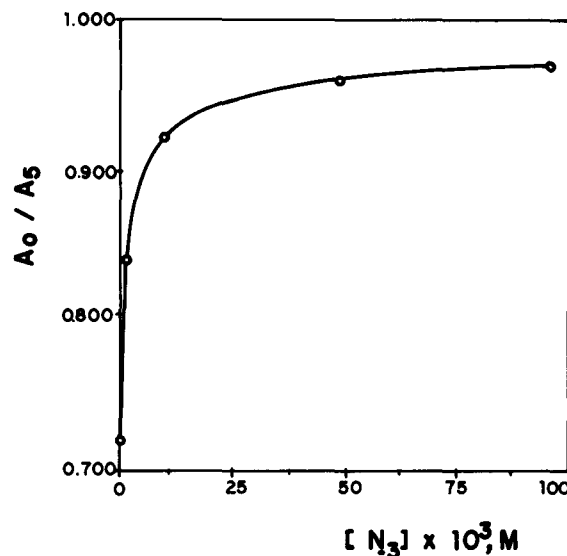
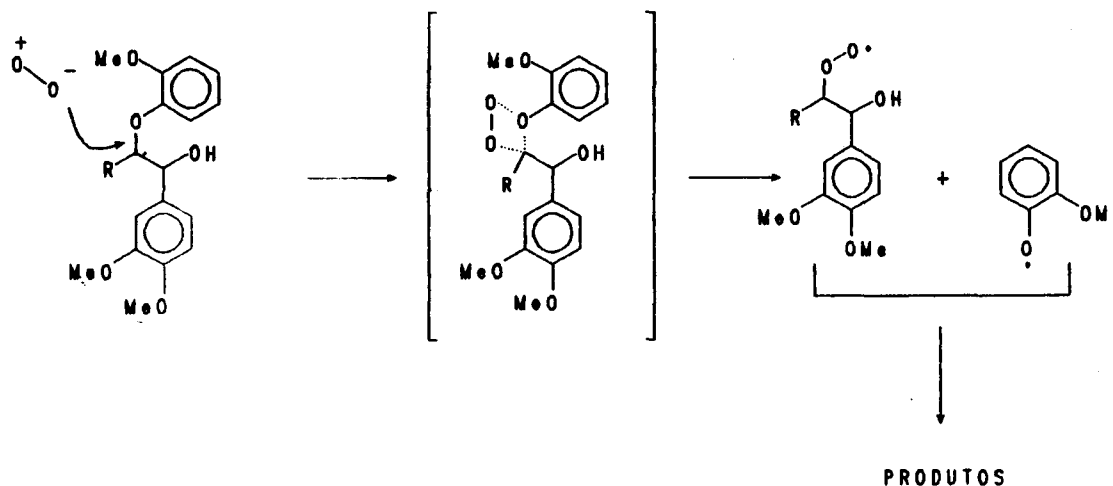


Figura 6. Redução na taxa de degradação do composto (II) pela adição de diferentes quantidades de azoteto de sódio como supressor de oxigênio singlete.

A figura acima corresponde à relação entre a absorvância da solução a 281 nm no início da reação e após 5 min, durante a degradação do modelo (II). Na degradação desse composto-modelo, observa-se o surgimento nos momentos iniciais da reação, de banda a 280 nm, atribuída à formação de grupos fenólicos livres que são, conforme o esquema proposto a seguir, eficientemente consumidos no decorrer da degradação. Isso pode ser visualizado na figura a seguir, onde se pode acompanhar a elevação da absorvância a 280 nm, nos momentos iniciais da reação. Observa-se que com a incorporação de azoteto essa elevação inicial na absorvância tende a se tornar mais lenta, como consequência da diminuição do ritmo da reação.



Esquema A3. Formação de estruturas fenólicas durante a degradação do modelo II.

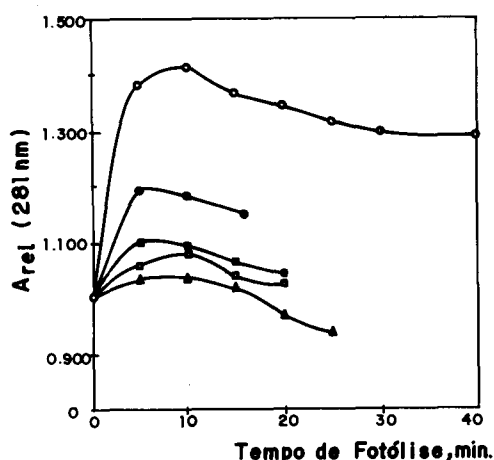


Figura 7. Variação da absorvância com o tempo, de soluções do modelo (II) durante a degradação, na presença de diferentes concentrações de azoteto de sódio como supressor: (○) 0.00 M; (●)  $9.60 \times 10^{-4}$  M; (■)  $9.69 \times 10^{-3}$  M; (□)  $9.60 \times 10^{-2}$  M; (△)  $4.80 \times 10^{-2}$  M.

Correlações tipo Stern-Volmer foram obtidas no monitoramento da degradação do modelo (IV), vanilina. A figura a seguir apresenta a supressão da degradação da vanilina pela ação de dois supressores de oxigênio singlete, azoteto de sódio e  $\beta$ -caroteno, separadamente.

As inclinações estimadas para as duas retas foram  $18.34 \text{ M}^{-1}$  e  $29775.28 \text{ M}$ , respectivamente para a supressão de oxigênio singlete feita por azoteto de sódio e por  $\beta$ -caroteno.

Considerando a constante de decaimento unimolecular do oxigênio singlete,  $k_d$ , igual a  $2.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , para uma solução 80% metanólica, baseando-se na média entre os valores de  $k_d$  para soluções 100% e 50% metanólica,<sup>16</sup> pode-se estimar em  $3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $6.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  as constantes de supressão da reação, respectivamente para o azoteto e  $\beta$ -caroteno.

Os valores tabelados para  $k_q$  são<sup>16</sup>:

$$\text{AZOTETO: } k_q = 3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\beta\text{-CAROTENO: } k_q = 1.6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Os valores estimados para  $k_q$ , inferiores aos tabelados certamente estão relacionados a reações paralelas que devem ocorrer entre esses supressores de oxigênio singlete e outras espécies ativas de oxigênio. O  $\beta$ -caroteno suprime oxigênio singlete por transferência de energia, e o azoteto por transferência de carga.<sup>52</sup> No entanto, o  $\beta$ -caroteno pode ser degradado por esse meio bastante oxidante, considerando-se sua estrutura olefínica. Isso certamente deve reduzir a eficiência desses supressores.

## CONCLUSÕES

O oxigênio singlete é uma importante espécie ativa de oxigênio gerada no processo de degradação estudado. Embora o mecanismo de produção do oxigênio singlete nessas reações não esteja ainda bem esclarecido, as evidências apresentadas atestam a sua presença e participação nessas reações. Observa-se que a adição de supressores de oxigênio singlete tem o efeito de reduzir a taxa de degradação. A detecção de íons radicais superóxido, relativamente estáveis em meio alcalino, é mais uma confirmação da participação ativa do oxigênio singlete nesses processos. A liberação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  na degradação da totalidade dos sistemas estudados,<sup>1,46</sup> assim como as evidências acima enumeradas, tornam plausível a proposição de que há geração e consumo de oxigênio singlete no processo degradativo estudado.

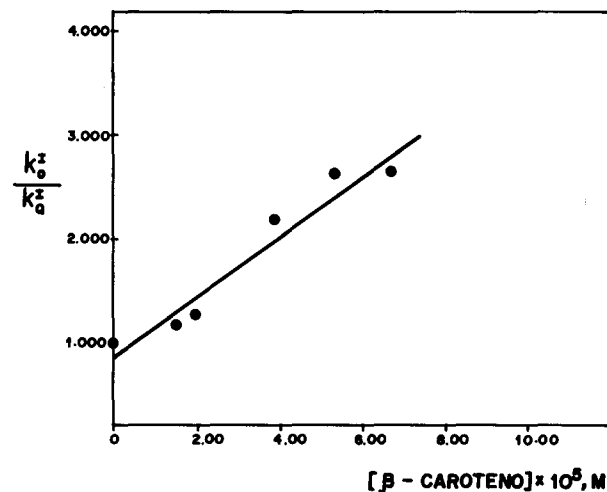
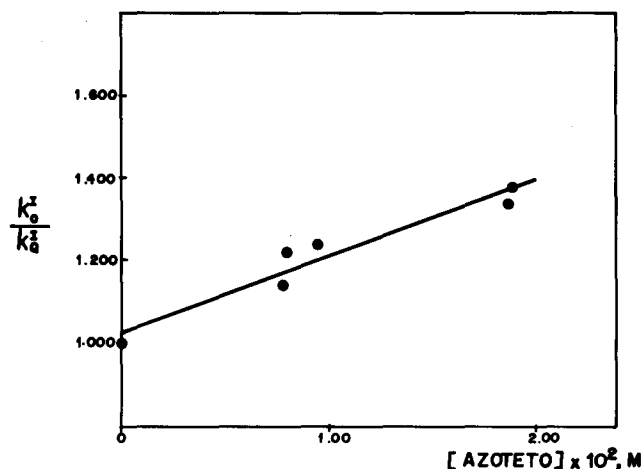


Figura 8. Correlações tipo Stern-Volmer para a supressão da degradação da vanilina: (a) azoteto de sódio; (b)  $\beta$ -caroteno.

## AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES e PROEPE/UFU.

## REFERÊNCIAS

- Machado, A.E.H.; Ruggiero, R. e Neumann, M.G.; *J. Photochem. Photobiol.*, A: Aceito para publicação.
- a) Brasileiro, L.B.; Veloso, D.P.; Morais, S.A.L.; Machado, A.E.H.; Nascimento, E.A.; Petacci, F.; "Branqueamento fotoquímico da polpa "organosolv" do Eucalyptus Grandis: dependência do tempo de deslignificação com a concentração inicial de peróxido de hidrogênio" 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Caxambu, MG, 1992; b) Brasileiro, L.B.; Veloso, D.P.; Nascimento, E.A.; Machado, A.E.H.; Morais, S.A.L.; "Photochemical bleaching of Eucalyptus Grandis organosolv pulp" 2<sup>nd</sup>. European Workshop on Lignocellulosics and Pulps: Oxidation of Lignocellulosic Materials Extended Abstracts. Pags.193-194. Grenoble, França, 1992.
- Tylli, H.; Olkkonen, C. e Forsskahl, I.; *J. Photochem. Photobiol.*, (1989), A49, 397.
- Davidson, R.S.; Dunn, L.A.; Castellan, A. e Nourmamode, A.; *J. Photochem. Photobiol.*, (1991), A58, 349.
- Castellan, A.; Zhu, J.H.; Colombo, N.; Nourmamode, A.;

- Davidson, R.S.; Dunn, L.A.; *J. Photochem. Photobiol.*, (1991), **A58**, 263.
6. Neumann, M.G.; De Groote, R.A.M.C.; Machado, A.E.H.; a) *Polym. Photochem.*, 1986, **7**, 401; b) *Polym. Photochem.*, (1986), **7**, 461.
  7. Machado, A.E.H.; Dissertação de Mestrado: "Fotoquímica de Ligninas". Instituto de Física e Química - USP São Carlos, SP, 1985.
  8. Ruggiero, R.; Tese de Doutorado: "Estudo sistemático da fotodegradação de éteres modelos de lignina". Instituto de Física e Química - USP São Carlos, SP, 1990.
  9. Klopfer, W.; Kaufmann, G.; Frank, R.; *Z.Naturforsch.*, (1985), **40**, 686
  10. Foote, C.S.; Dzakpasu, A.A. e Olin, J.W.-P.; *Tetrahedron Lett.*, (1975), **14**, 1247.
  11. Ching, T.-Y. e Foote, C.S.; *Tetrahedron Lett.*, (1975), **44**, 3771.
  12. Andrade, M.L.; Relatório de Estágio Supervisionado: "Ação do oxigênio singleto na oxidação de compostos orgânicos: Oxidação do tetrafenil etileno" Grupo de Fotoquímica. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 1993.
  13. Khan, A.U. e Kasha, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92**, 3293.
  14. Bland, J.; *J. Chem. Ed.*, (1976), **53**, 274.
  15. Kearns, D.R.; *Chem. Rev.*, (1971), **71**, 395.
  16. Wilkinson, F. e Brummer, J.G.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (1981), **10**, 809.
  17. Agnemo, R.; Gellerstedt, G. e Lindfors, E.-L.; *Acta Chem. Scand.*, (1979), **B33**, 154.
  18. Agnemo, R. e Gellerstedt, G.; *Acta Chem. Scand.*, (1979), **B33**, 337.
  19. Gellerstedt, G. e Agnemo, R.; *Acta Chem. Scand.*, (1980), **B34**, 275.
  20. Machado, A.E.H.; "Perspectives of Employment of Singlet Oxygen Generated by Photosensitization". 3<sup>rd</sup> Brazilian Symposium on the chemistry of lignins and other wood components. Belo Horizonte, MG, 1993.
  21. Kraljic, I. e Sharpatyi, V.A.; *Photochem. Photobiol.*, (1978), **28**, 583.
  22. Hall, R.D. e Chignell, C.F.; *Photochem. Photobiol.*, (1987), **45**, 459.
  23. Tanielian, C.; Mechin, R. e Shakirullah, M.; *J. Photochem. Photobiol.*, (1992), **A64**, 191.
  24. Meneghini, R.; *Ciência Hoje*, (1987), **5**, 57.
  25. Allen, R.C.; Stjernholm, R.L. e Steele, R.H.; *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, (1972), **46**, 679.
  26. Stark, A.-A.; Gal, Y. e Shaulsky, G.; *Carcinogenesis*, (1990), **11**, 529.
  27. Bielski, B.H.J. e Allen, A.O.; *J. Phys. Chem.*, (1977), **81**, 1048.
  28. Halliwell, B.; *Bull. Europ. Physiopath. Resp.*, (1981), **17**, 21.
  29. Arneson, R.M.; *Arch. Biochem. Biophys.*, (1970), **136**, 352.
  30. Mayeda, E.A. e Bard, A.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), **96**, 4023.
  31. Khan, A.U.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99**, 370.
  32. Fridovich, I. in "Free Radicals in Biology". W.A. Pryor(Ed.) Academic Press, New York, 1976. vol. I, cap. 6.
  33. Mattes, S.L. e Farid, S. in "Organic Photochemistry" A.Padwa(Ed.). Marcel Dekker, New York, 1986. vol. VI, cap.4.
  34. Mattes, S.L. e Farid, S.; *J. Chem. Soc., Chem.Commun.*, (1980), 457.
  35. Smith, P.K. e McDonough, T.J.; *Svensk. Papperstidn.*, (1985), **88**, R106.
  36. Kamiya, Y.; Niki, E. in "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers". H.H.G. Jellinek (Editor) Elsevier, Amsterdam, 1978. cap. 3.
  37. Howard, J.A. in "Free Radicals". J.K. Kochi(Editor) Wiley, New York, 1973, vol.2.
  38. Benson, S.W.; *J. Chem. Phys.*, (1964), **40**,1007.
  39. Hochanadel, C.J.; *Radiat. Res.*, (1962), **17**, 286.
  40. Hodgson, E.K., Fridovich, I.; *Arch. Biochem. Biophys.*, (1976), **172**, 202.
  41. Sehili, T.; Boule, T. e Lemaire, J.; *J. Photochem. Photobiol.*, (1989), **A50**, 103, (1989), **A50**, 117.
  42. Nguyen, T. e Ollis, D.F.; *J. Phys. Chem.*, (1984), **88**, 3386.
  43. Tatsumi, K. e Terashima, N.; *Mokuzai Gakkaishi*, (1983), **29**, 530.
  44. Pepper, J.M. e Siddiqueullah, M.; *Can. J. Chem.*, (1964), **39**, 1454.
  45. Amer, G.I. e Drew, S.W.; *Dev. Ind. Microbiol.*, (1981), **22**, 479.
  46. Machado, A.E.H.; Tese de Doutorado: "Influência do Peróxido de Hidrogênio na Fotodegradação de Ligninas". Instituto de Física e Química - USP São Carlos, SP, 1991.
  47. Martin, J.T. e Norrish, R.G.W.; *Proc. Roy. Soc.*, (1953), **A220**, 322.
  48. Gierer, J. e Imsgard, F.; *Svensk. Papperstidn.*, (1977), **16**, 510.
  49. Omori, S. e Dence, C.W.; *Wood Sci. Technol.*, (1981), **15**, 67.
  50. Machado, A.E.H. e Gomes, A.J.; Relatório Interno: "Oxidação de vanilina induzida por oxigênio singleto gerado por fotosensibilização". Grupo de Fotoquímica Universidade Federal de Uberlândia Uberlândia, MG, 1993.
  51. Kuramoto, N. e Kitao, T.; *JSDC*, (1982), **98**,159.
  52. Foote, C.S. in "Singlet Oxygen" H.H. Wassermann e R.W. Murray(editores) Academic Press, New York, 1979.
  53. Ranby, B. e Rabek, J.F. in "Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers: Principles and Applications". B. Ranby e J.F. Rabek (Editores) John Wiley, Londres, 1975.