

Reações em meio ácido

Sumário e objetivo das aulas (2 aulas)

1. O que ocorre com um lignocelulósico exposto ao meio ácido?

- Quais grupos funcionais podem reagir?

2. Reações dos polissacarídeos

- ligação glicosídica
- grupos pendentes na hemicelulose
- cinética de hidrólise
- fatores que influenciam na reação
- reações de desidratação

3. Reações da lignina

- desidratação e/ou quebra da ligação éter no carbono alfa
- reações de condensação

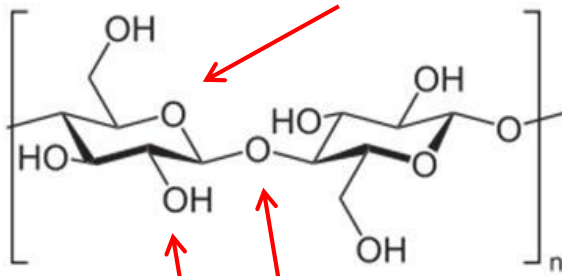
4. Metodologia analítica baseada em reações em meio ácido

- determinação de componentes
- acidólise analítica
- tioacidólise

Referência para estudo: Fengel e Wegener, cap 10

1. O que ocorre com um lignocelulósico exposto ao meio ácido?

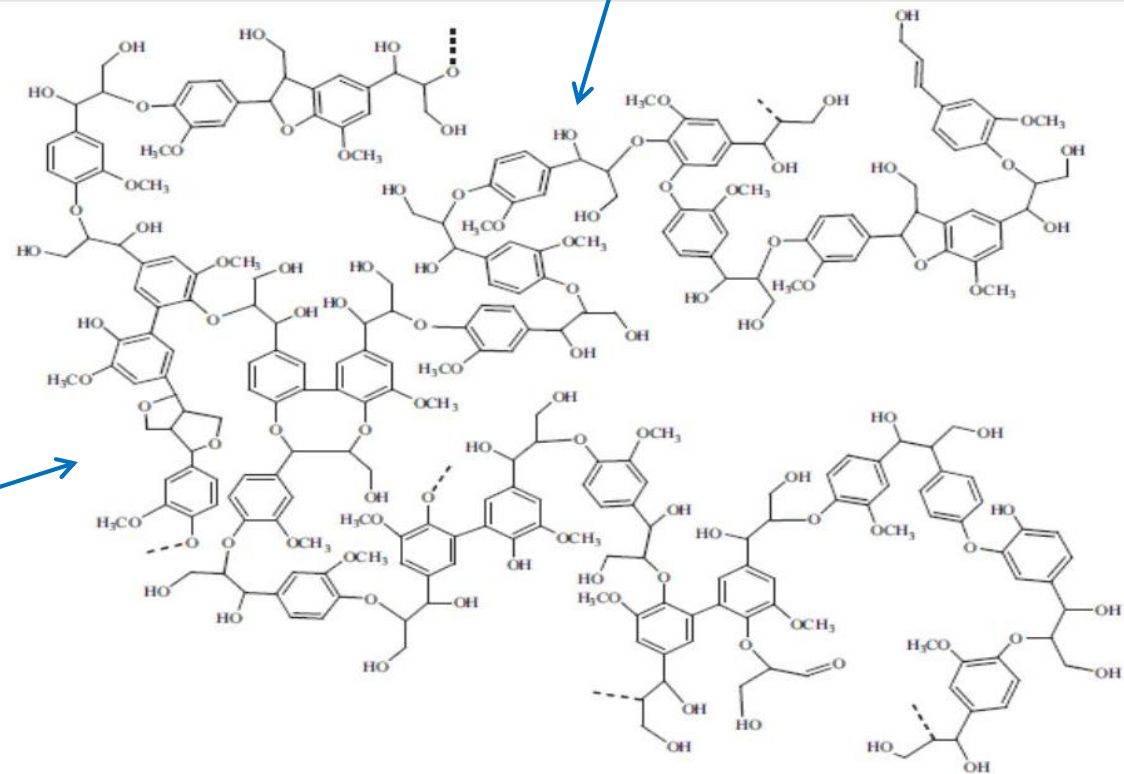
Quais grupos funcionais podem reagir?



Nos polissacarídeos

Na lignina há uma maior diversidade de grupos funcionais, mas o ponto de partida será sempre os grupos oxigenados

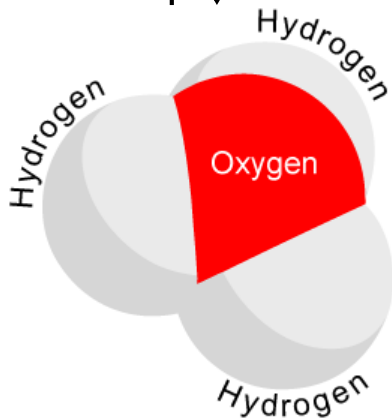
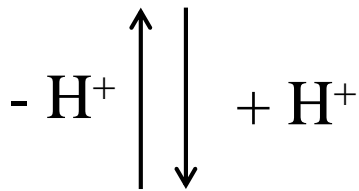
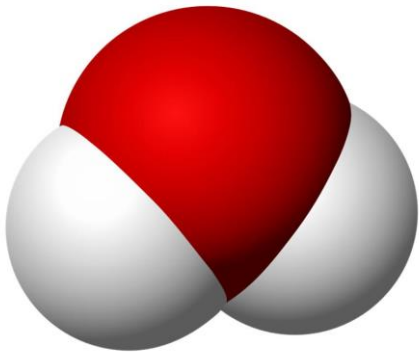
OH ou éter ligado ao carbono alfa é muito importante



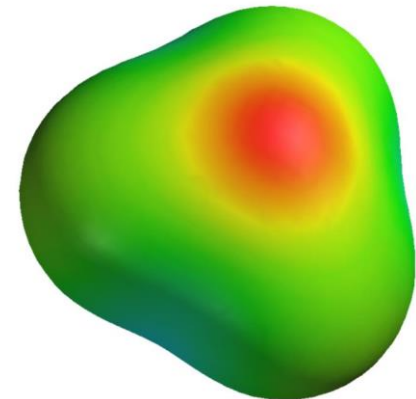
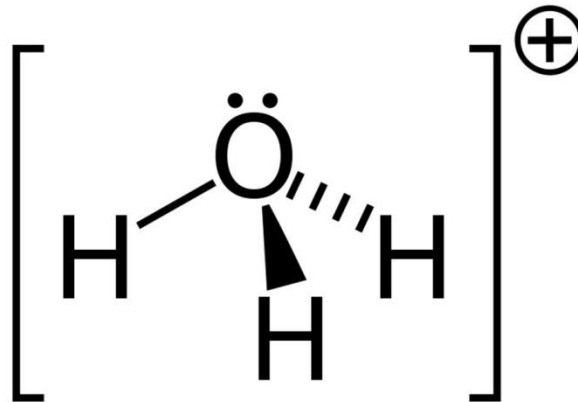
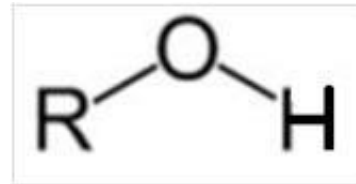
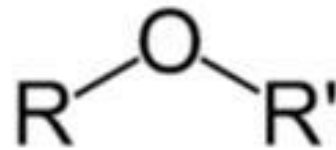
Relembre!!

O que ocorre com uma molécula que contém oxigênio exposta ao meio ácido?

Exemplo simples



Qual a situação se houver outros substituintes diferentes do hidrogênio?



2. Reações dos polissacarídeos

Fato: o tratamento de um material lignocelulósico com solução aquosa ácida, em condições relativamente brandas (veremos os efeitos das condições mais à frente), gera um resíduo insolúvel escuro e uma solução levemente amarelada

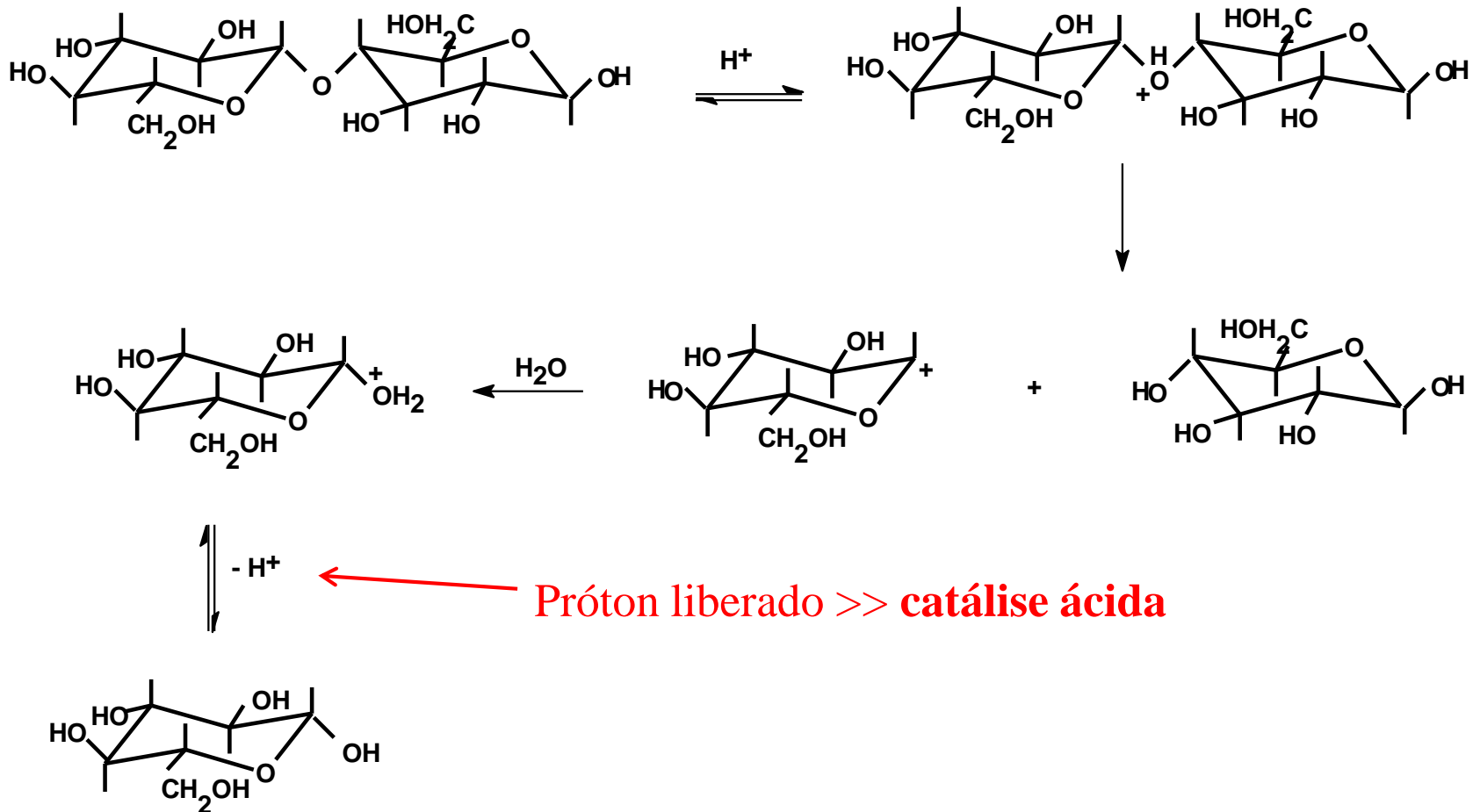
Resíduo insolúvel >> majoritariamente derivado da lignina

Solução >> majoritariamente açúcares monoméricos e oligossacarídeos, dependendo da condição de reação

Modelo: Como é possível explicar o fenômeno observado?

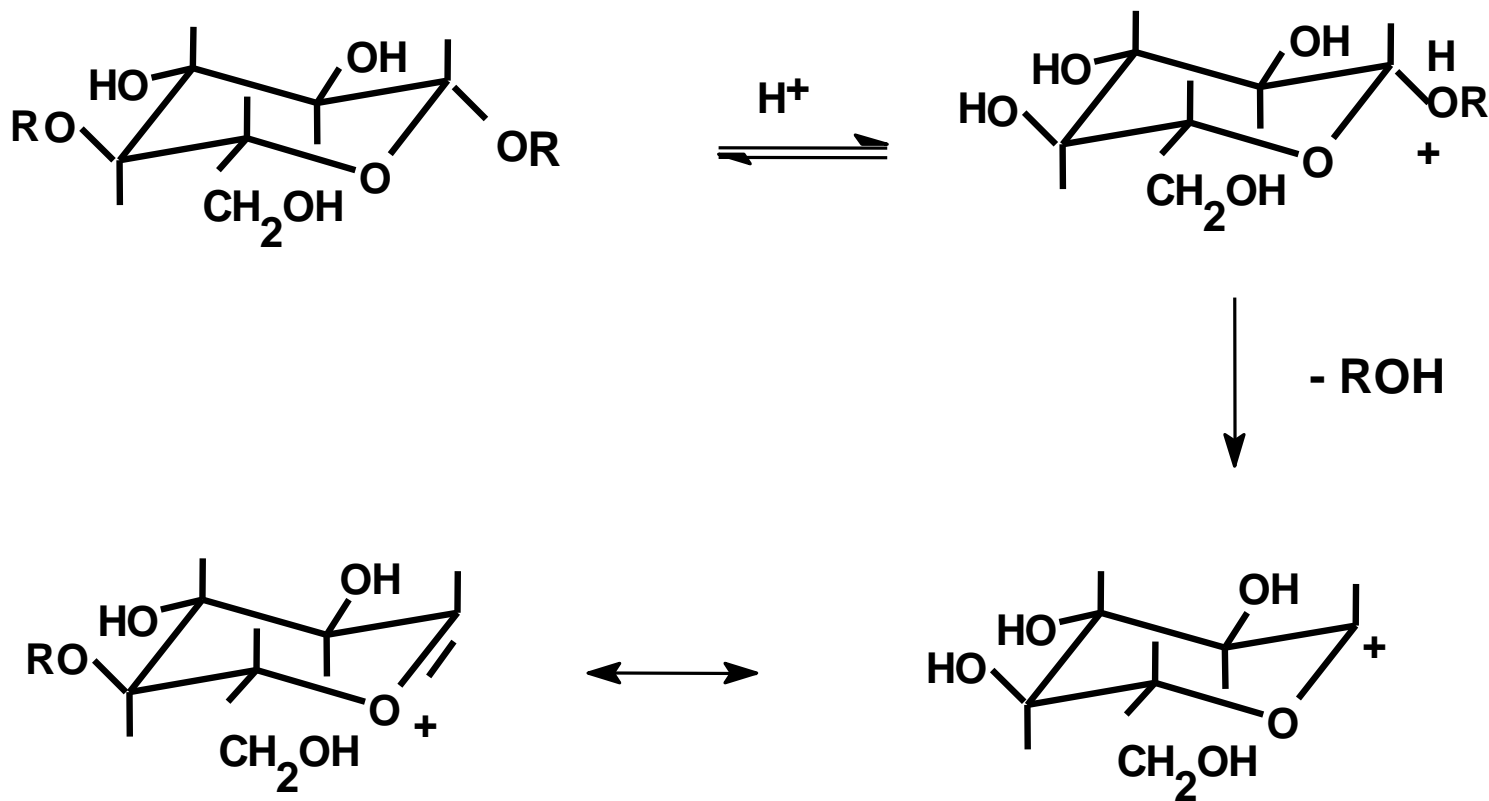
2. Reações dos polissacarídeos

- olhando para a ligação glicosídica



A reação seria via íon carbônio ou por substituição direta?

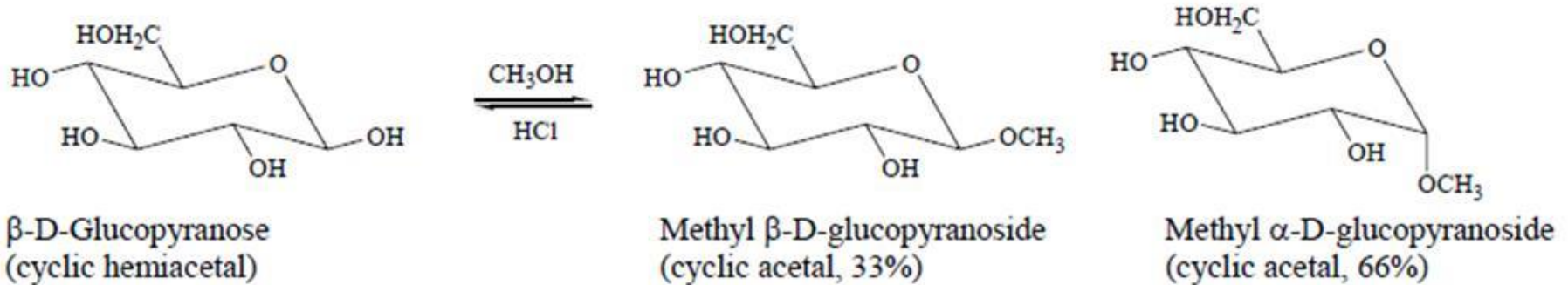
Estabilização do íon carbônio intermediário devido à presença do oxigênio vizinho ao C1



Note que a ruptura gerando um carbocátion no C4 não permitiria a estabilização

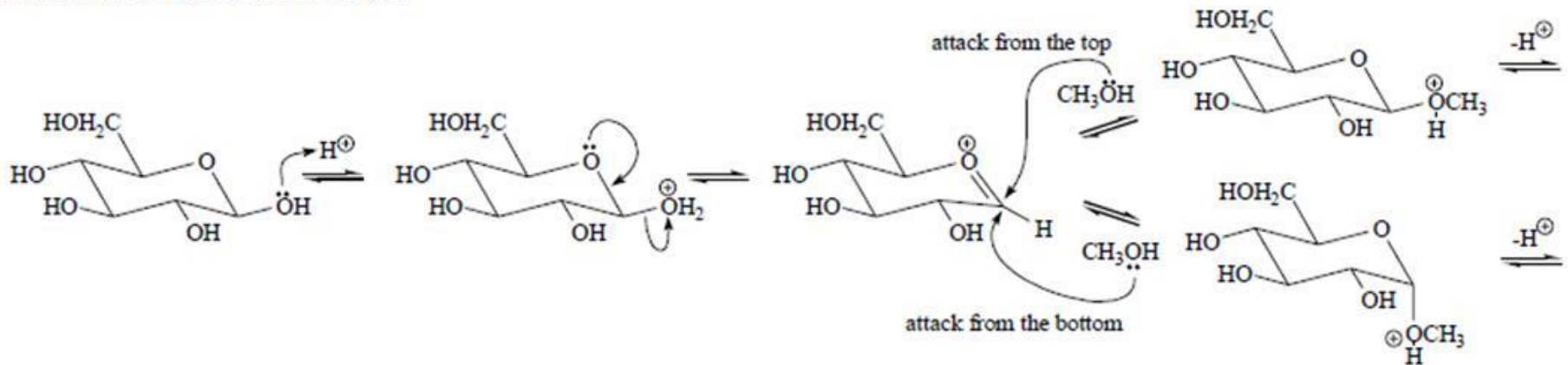
Demonstrações de formação do íon Carbônio durante a hidrólise de polissacarídeos

Fato



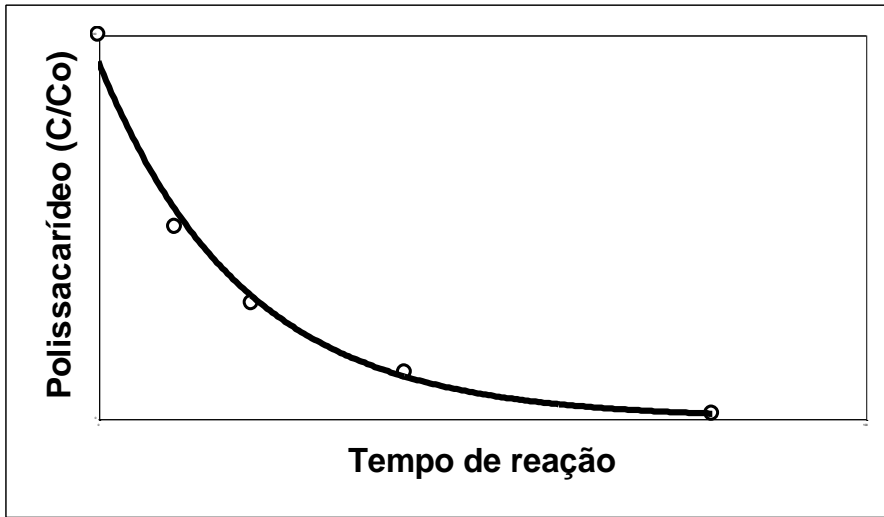
Modelo

mechanism for acetal formation.



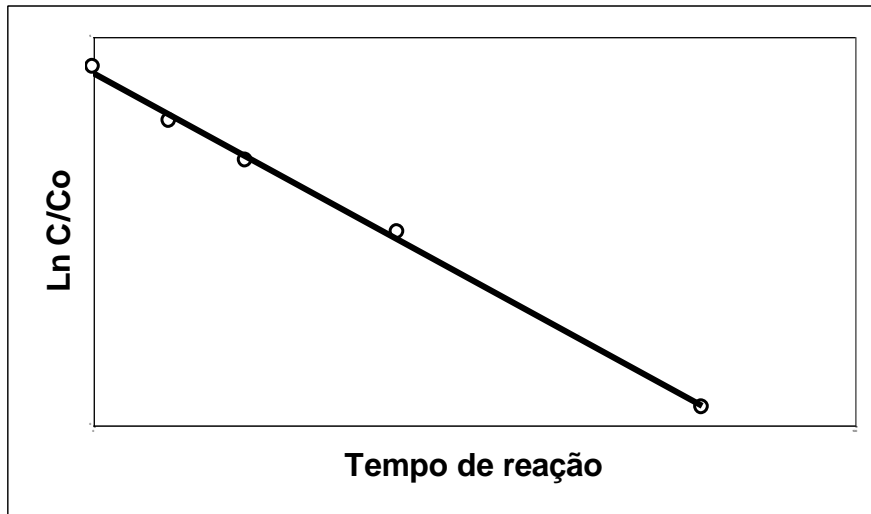
Cinética da hidrólise de polissacarídeos

(mais uma evidência para a formação do carbocátion)



A hidrólise de oligossacarídeos ou polissacarídeos solúveis no meio reacional seguem uma cinética de primeira ordem

A hidrólise de **polissacarídeos insolúveis** também segue um modelo de primeira ordem.



É comum haver mais de uma fase de reação > A etapa limitante pode ser a acessibilidade do ácido e da água às ligações glicosídicas

A velocidade de reação é uma a duas ordens de magnitude menor

Desaparecimento de um composto glicosídico em função do tempo de reação em meio ácido.

⇒ A hidrólise segue uma cinética de primeira ordem. Ou seja, a velocidade da reação só depende da concentração do próprio polissacarídeo:

$$\Rightarrow dC/dt = kC,$$

onde: **C = concentração do polissacarídeo que ainda não reagiu**

k = constante de velocidade

Integrando a equação obtem-se:

$$\text{Ln } C = -k_1t + C,$$

para essa equação, no tempo $t=0$, a concentração apresenta seu valor inicial C_0 , de modo que $C = \text{Ln } C_0$. Portanto: $\text{Ln } C = -k_1t + \text{Ln } C_0$, ou:

$$\text{Ln } C/C_0 = -k_1t$$

⇒ Pode-se determinar a constante de velocidade **graficando-se $\text{Ln } C/C_0$ versus t conforme figura anterior.**

⇒ A constante de velocidade depende da temperatura e da energia de ativação da reação segundo a equação de **Arrhenius**.

⇒ Outras variáveis que afetem a acessibilidade dos reagentes ao substrato e sejam condições limitantes para que a reação ocorra, também afetam a velocidade de reação.

- A cinética de hidrólise de polissacarídeos insolúveis também segue um modelo de primeira ordem. No entanto, mais de uma fase de reação (mais de uma velocidade de reação) pode ser distinguida de acordo com a dificuldade de acessibilidade do ácido às ligações glicosídicas.

Pense:

- É mais difícil hidrolisar em ácido diluído: xilana, celulose amorfa ou celulose cristalina.

- O que hidrolisaria mais rápido em ácido diluído: celulose amorfa ou carboxi-metil celulose

⇒ Busque ao menos um trabalho na literatura corrente que mostre como diversos fatores relativos ao polissacarídeo ou ao meio reacional afetam a velocidade de hidrólise.

Fontes de busca: ISI, ou Bioresource Technology; Holzfoschung; Biotechnology for Biofuels; Journal of Wood Chemistry and Technology; Wood Science and Technology; Cellulose Chemistry and Technology

Tipos de hidrólise ácida segundo a fase dos reagentes

Fase da amostra	Fase do ácido	Tipo	Exemplo
dissolvido	líquido	Homogêneo	sacarose/ác. diluído celulose/ác. concentrado
sólido	líquido	Heterogêneo	celulose/ác. diluído
dissolvido	sólido	Heterogêneo	sacarose/resina de troca iônica

Fatores importantes no meio de hidrólise

- Tipo do ácido (orgânico ou inorgânico; forte ou fraco).
- Concentração do ácido (afeta a acessibilidade à matriz lignocelulósica; reações laterais indesejáveis).
- Temperatura de reação (afeta a velocidade da reação; reações laterais indesejáveis).
- Pressão (afeta a acessibilidade à matriz lignocelulósica em reações em duas fases).

Pense: Qual o produto da hidrólise ácida de:
celobiose; celotriose; oligômero com 10
anidroglicoses; oligômero com 100 anidroglicoses.

Verifique a estequiometria dessas reações.

Qual a conclusão factível a partir do balanço de
massas desse estudo?