

# Reações em meio ácido

## Sumário e objetivo da aula (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

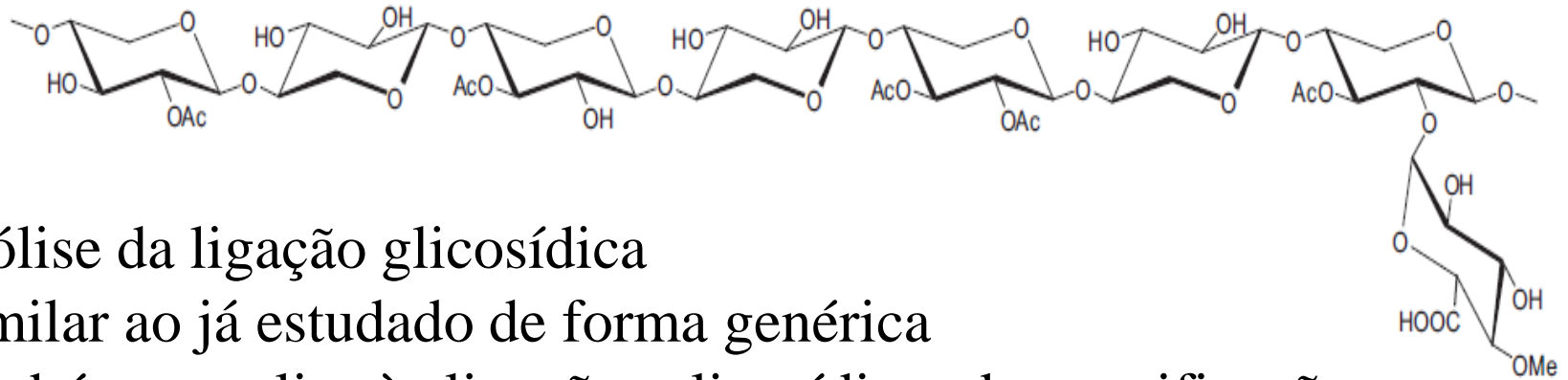
**Referência para estudo: Fengel e Wegener, cap 10**

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?

# Hidrólise das hemiceluloses



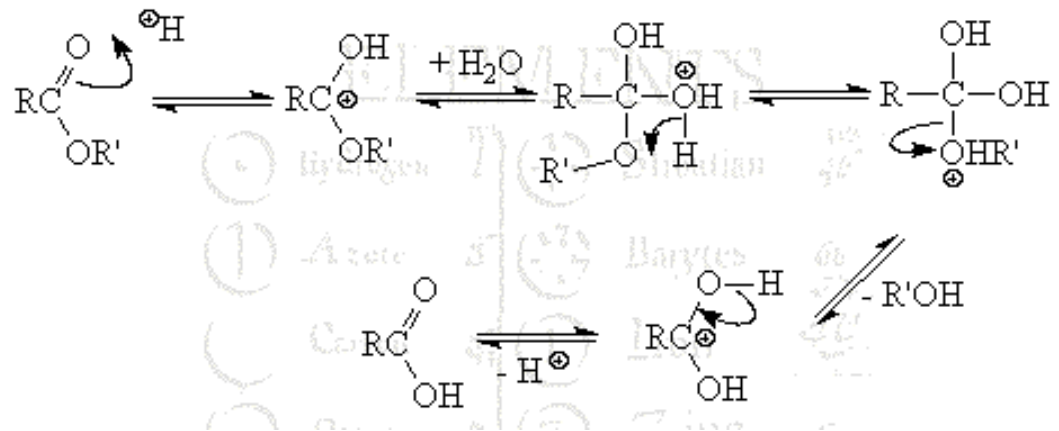
Hidrólise da ligação glicosídica

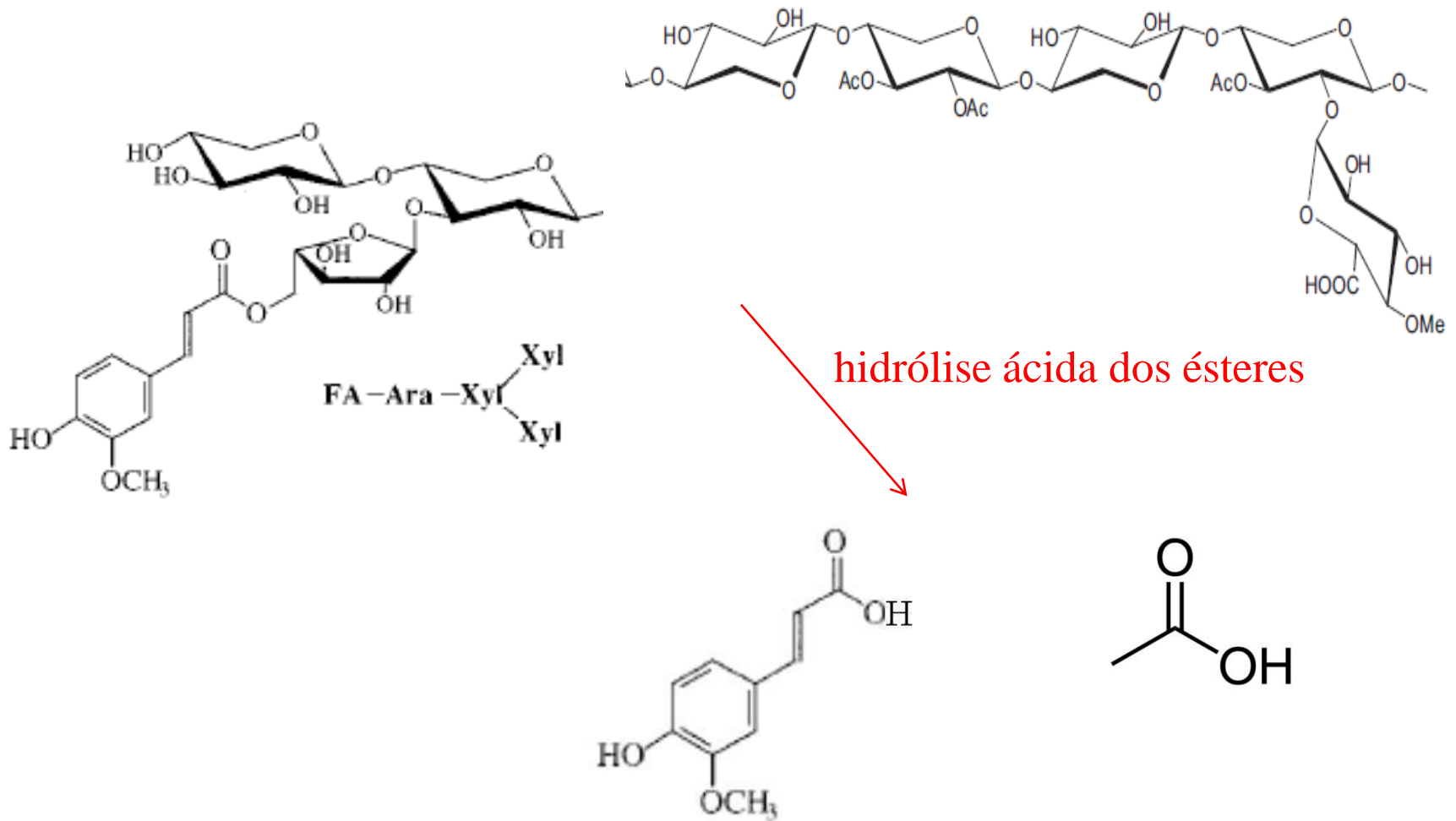
- > similar ao já estudado de forma genérica
- > Também se aplica às ligações glicosídicas das ramificações,

## O que há de diferente em termos de funções químicas??

Éster de grupos acetila e ácidos hidróxi-cinâmicos no caso de hemicelulose de gramíneas

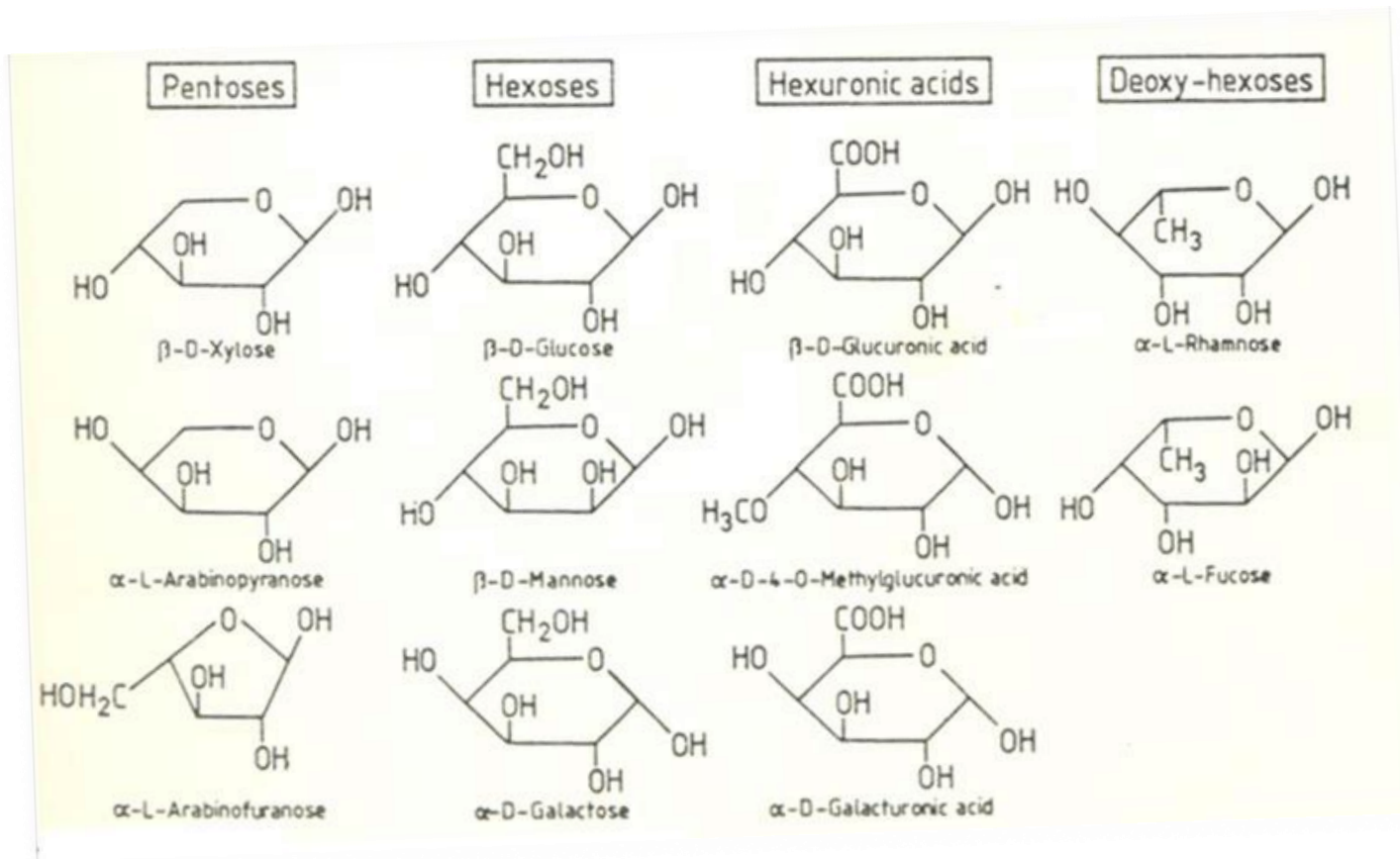
### hidrólise de ésteres





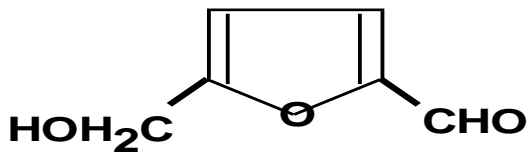
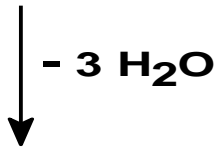
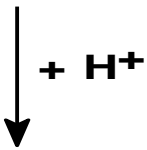
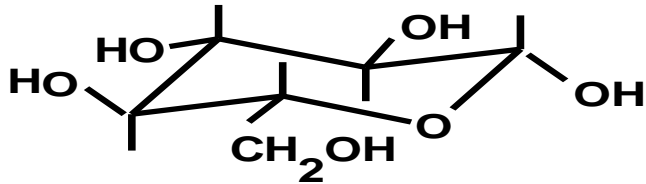
- Ácido acético liberado pode ser o precursor nos processos de autohidrólise.
- Ambos são inibidores em processos fermentativos

# Principais monosacarídeos derivados da hidrólise de hemiceluloses



**Monosacarídeo derivados da hidrólise da celulose >> glicose**

## Reações secundárias em meio ácido > Desidratação

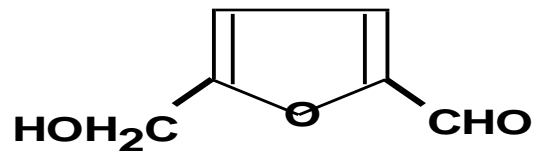
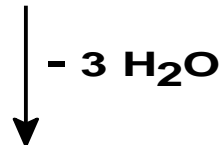
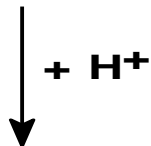
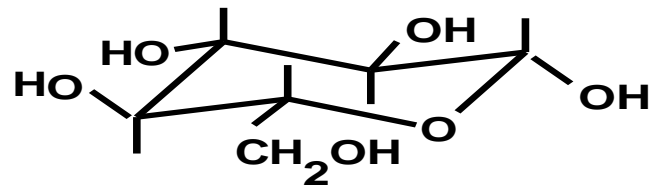


Em condições otimizadas para máxima hidrólise e mínima decomposição, as reações de desidratação ocorrem em pequena extensão.

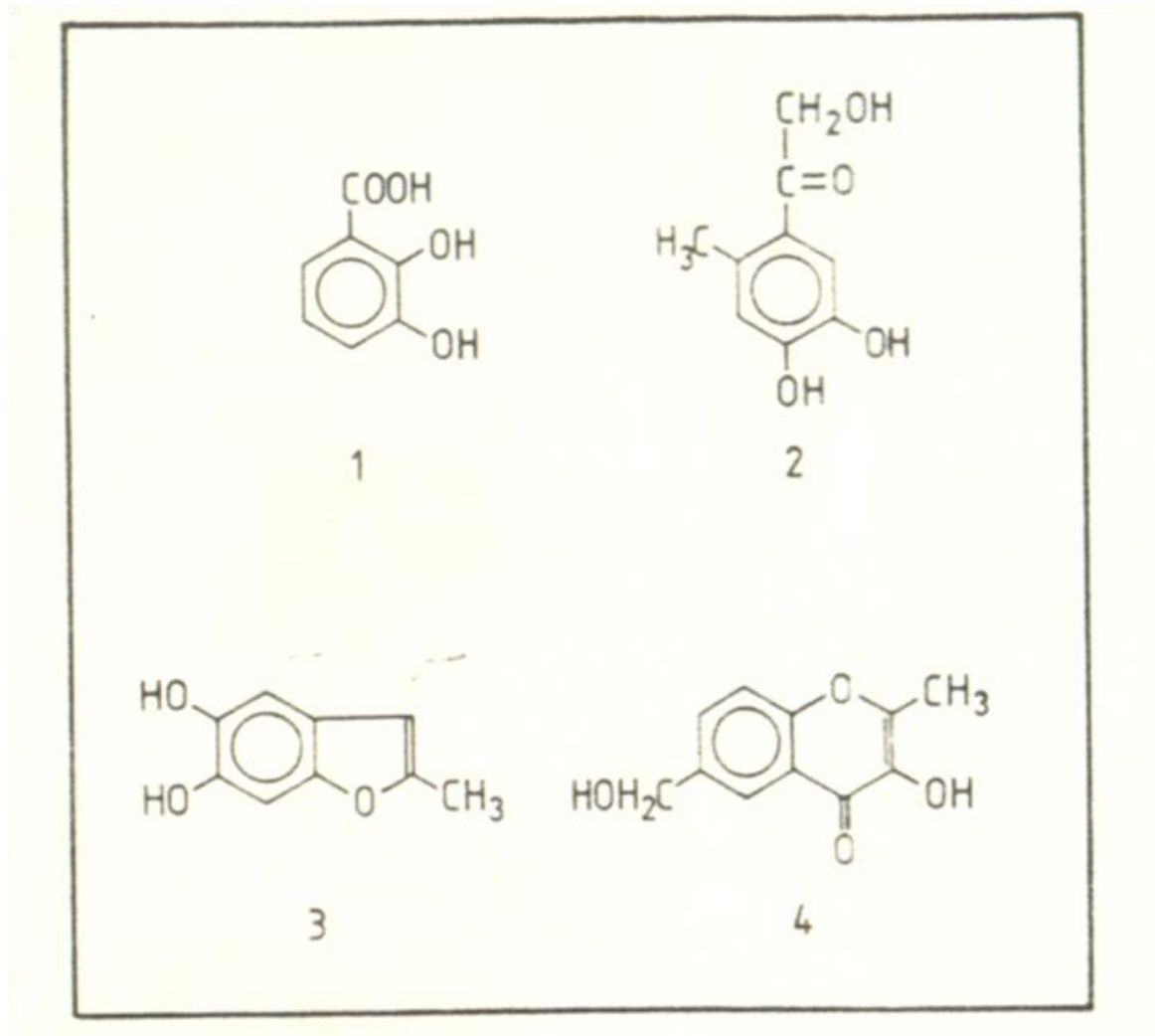
No entanto, a formação destes compostos pode ser problemática para a indústria de alimentos e de conversão biológica

A desidratação depende de variáveis de processo, principalmente concentração de ácido e temperatura de reação.

**Pense** num mecanismo que explique a *formação de furfural e hidroxi-metil furfural* a partir da desidratação de xilose e glicose, respectivamente



Algumas reações de desidratação podem levar a formação de compostos aromáticos, mesmo partindo de polissacarídeos.





Os polissacarídeos podem sofrer oxidação em meio ácido, quando as reações de hidrólise são realizadas em meio oxigenado.

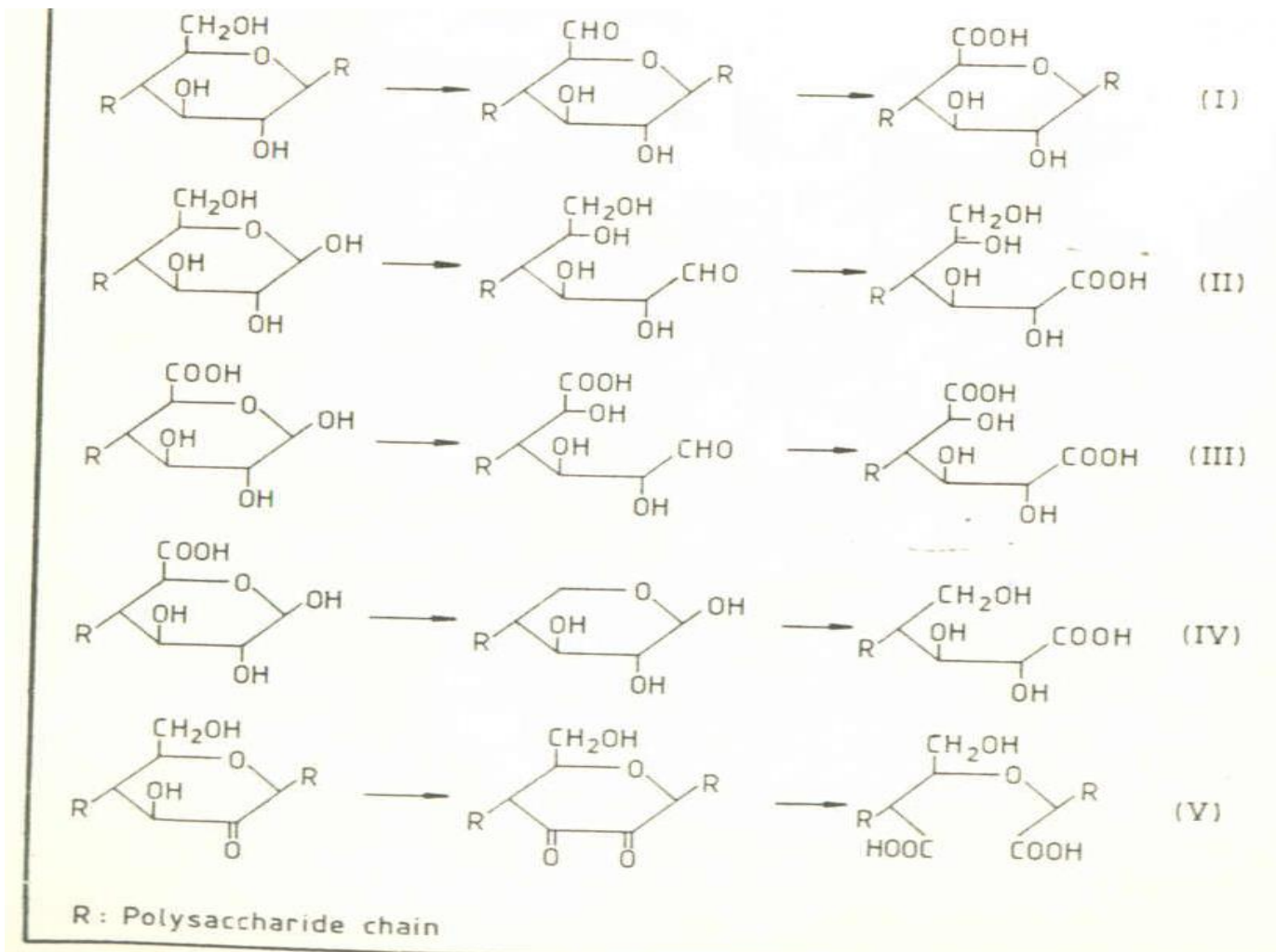
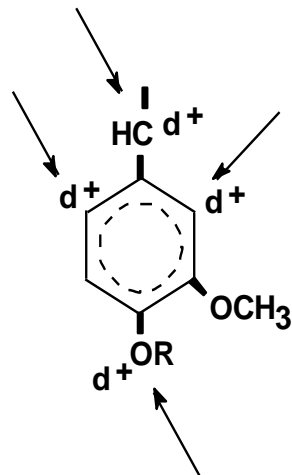
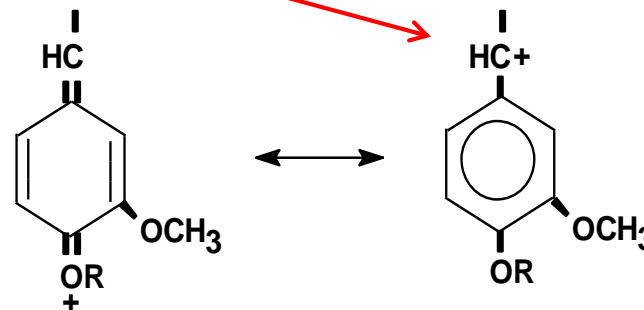
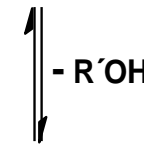
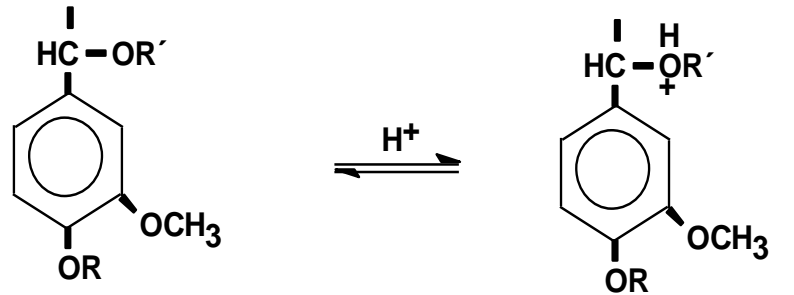


Fig. 10-6. Oxidative formation of different sugar acid units from polysaccharides.

### 3. Reações da lignina em meio ácido

Formação de um íon carbônio por eliminação de um álcool (no caso de éteres na posição C-alfa, ou água (no caso de uma função hidroxila no C-alfa



Sítios deficientes em elétrons após eliminação de R'OH em meio ácido

trata-se de um carbônio atipicamente estável, pois está conjugado com um anel aromático

**Revise:** ressonância em anéis aromáticos

**Pense:** como a deslocalização de elétrons pode estabilizar o íon carbônio formado?

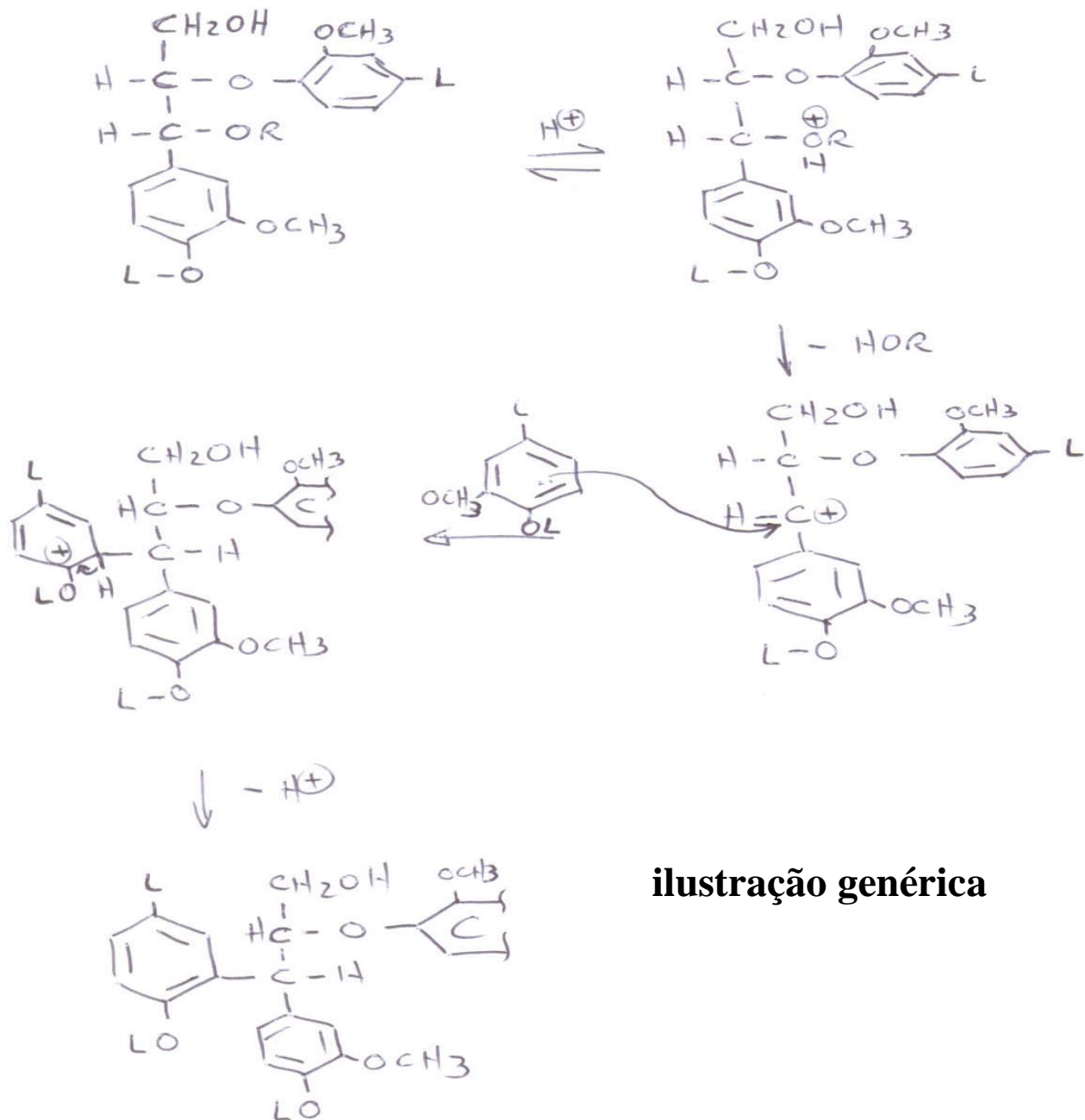
Quais reações poderiam ocorrer após a formação do íon carbônio?

Quais seriam os nucleófilos disponíveis numa reação entre lignina e ácido sulfúrico diluído?

# Reações da lignina em meio ácido aquoso

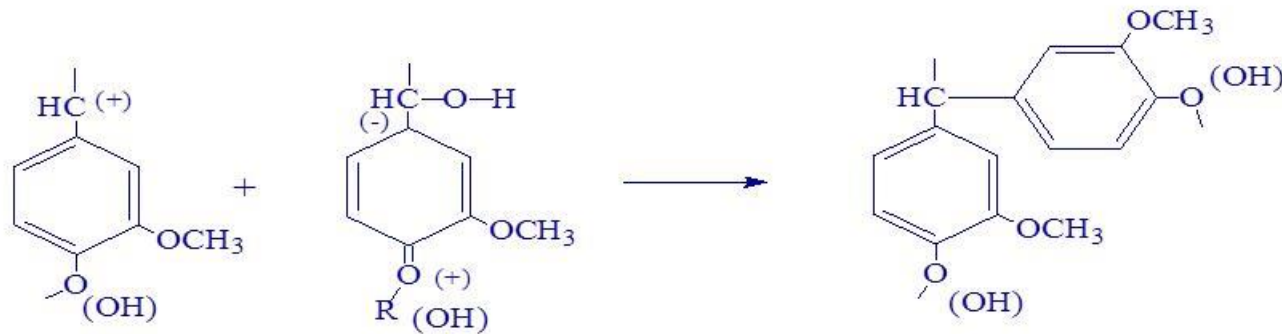
**Predomina a condensação**

O resultado é o acúmulo de um material insolúvel em ácido enriquecido em ligações C-C que são estáveis no meio reacional ácido

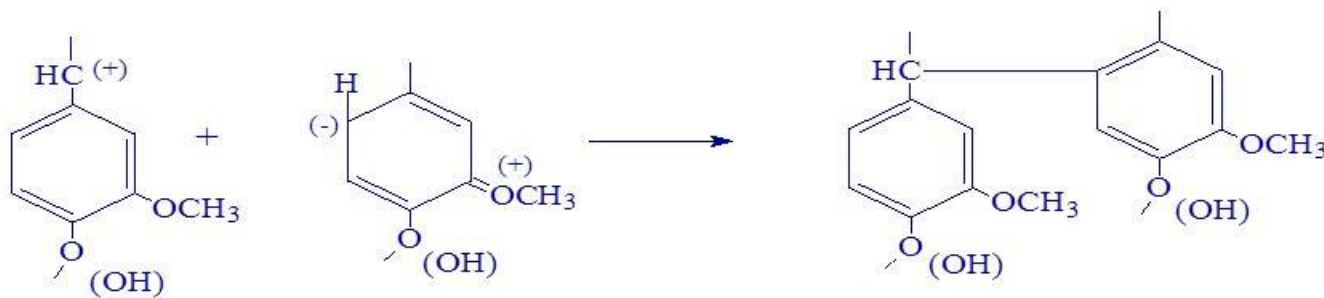


**ilustração genérica**

# Possibilidades de condensação



Beta-1, com  
eliminação da  
cadeia lateral com  
função aldeído



Beta-6, com  
eliminação de  
próton



## Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse

R. Aguilar <sup>a</sup>, J.A. Ramírez <sup>b</sup>, G. Garrote <sup>c</sup>, M. Vázquez <sup>c,\*</sup>

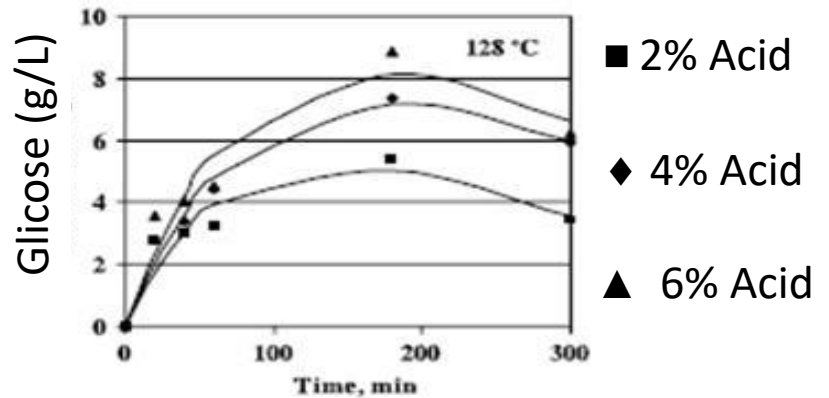
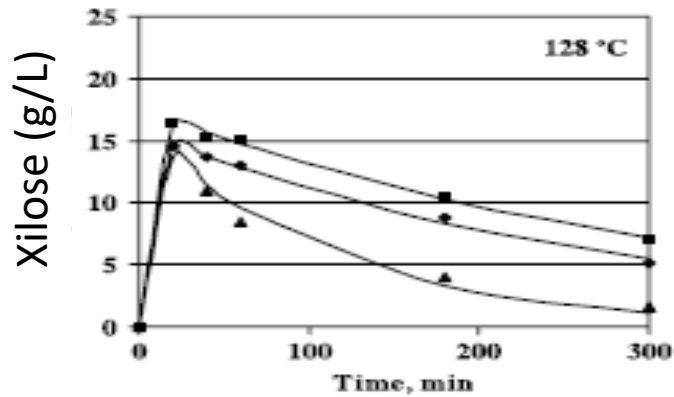
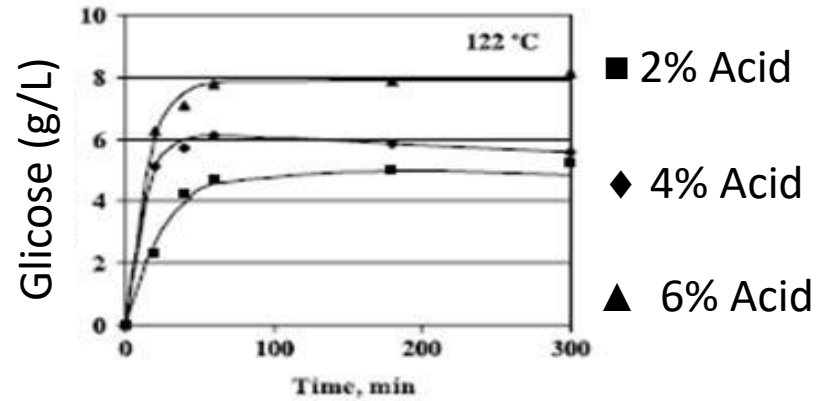
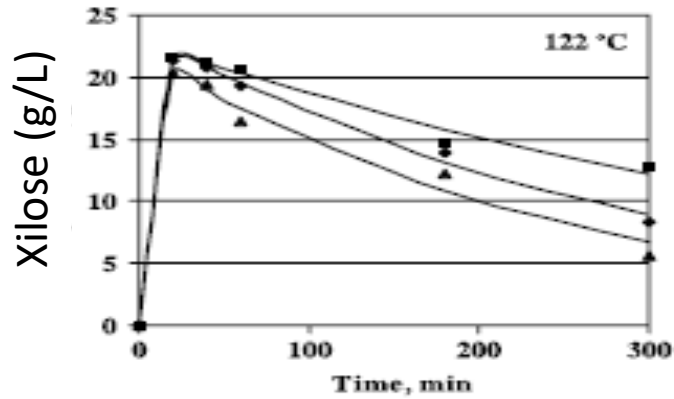
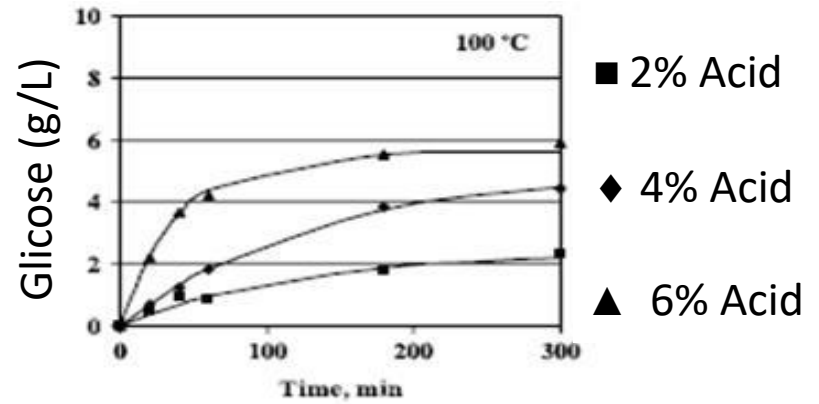
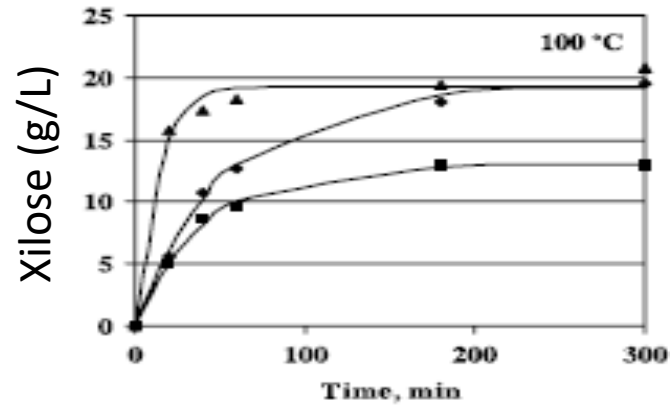
Relação sólido: líquido 1:10

Máx. de monossacarídeos esperados em solução:

Xilose = 26 g/L

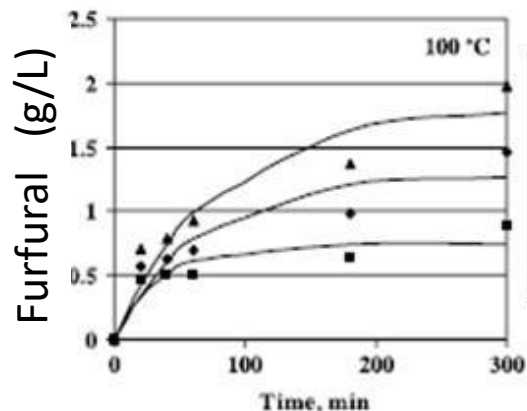
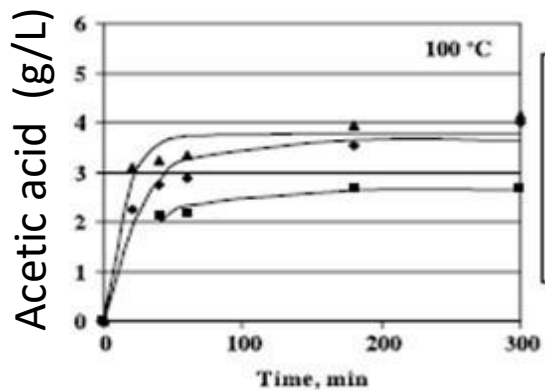
Glicose = 42 g/L

HOAc = 4,5 g/L

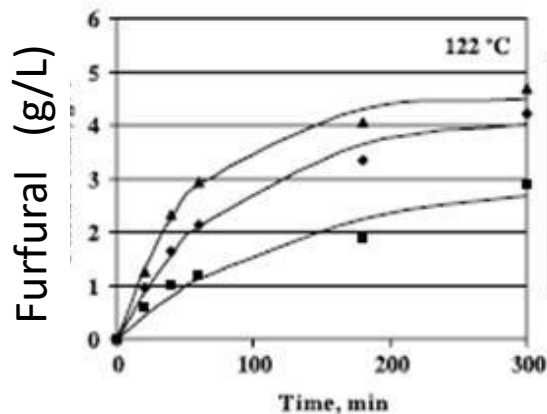
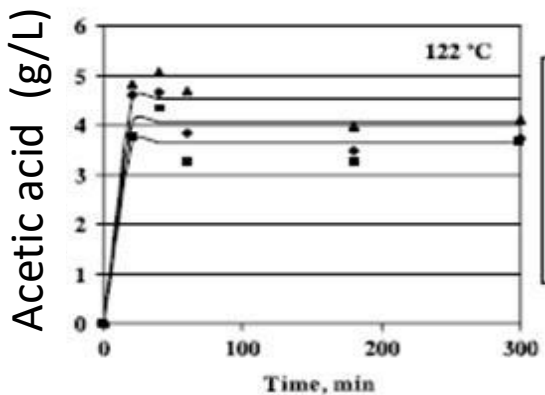


**Máx. esperados: Xilose = 26 g/L**

**Glicose = 42 g/L**

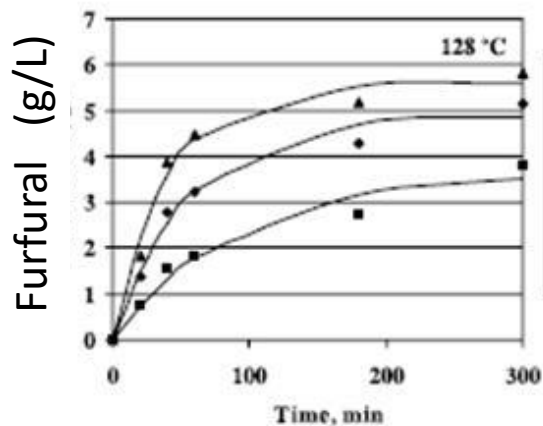
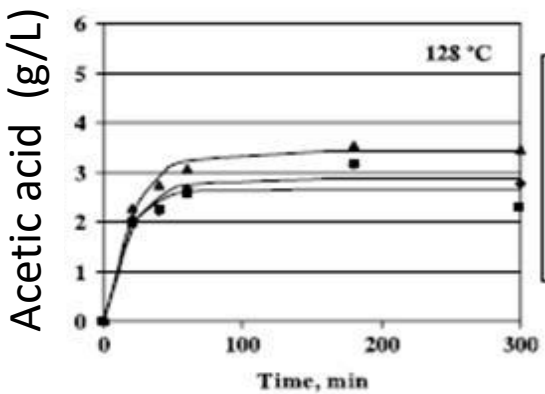


- 2% Acid
- ◆ 4% Acid
- ▲ 6% Acid



- 2% Acid
- ◆ 4% Acid
- ▲ 6% Acid

Desidratação  
de pentoses



- 2% Acid
- ◆ 4% Acid
- ▲ 6% Acid

Máx. esperado: HOAc=4,5 g/L