

Produção de monossacarídeos por hidrólise

Referências

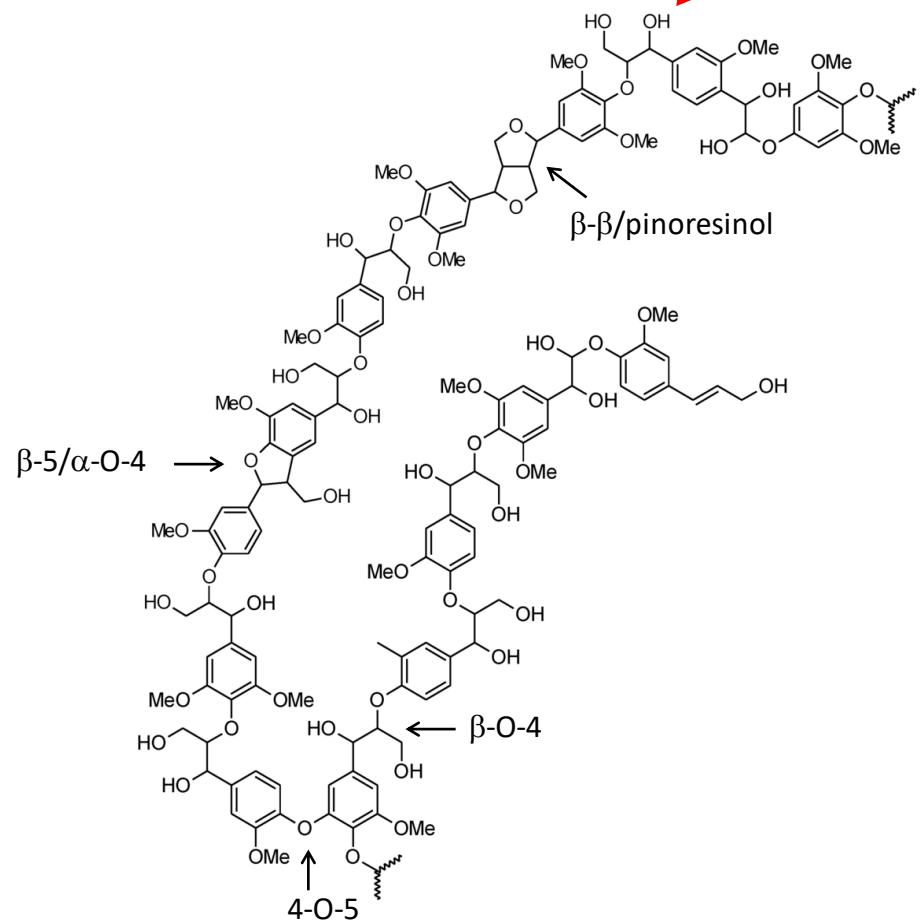
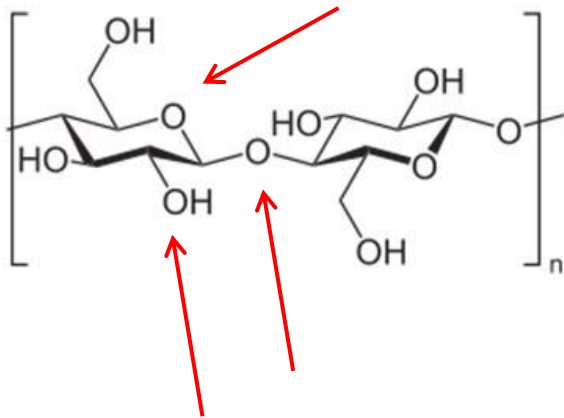
Fengel D e Wegener, G, 1989. cap. 10 **ação de ácidos**

Tuula Teeri e Gunnar Henriksson, 2009. Enzymes degrading wood components, In: Wood Chemistry and Biotechnology, cap. 11, itens 11.1-11.13 **ação de enzimas**

O que ocorre com um lignocelulósico exposto ao meio ácido?

Quais grupos funcionais podem reagir?

OH ou éter ligado ao carbono alfa é muito importante

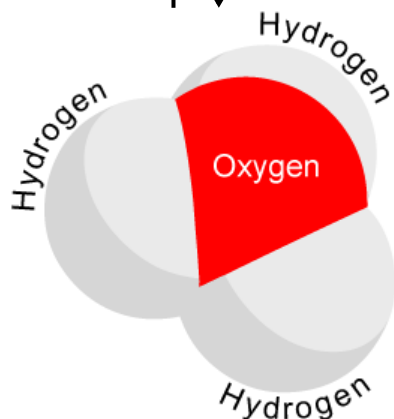
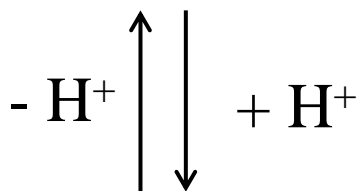
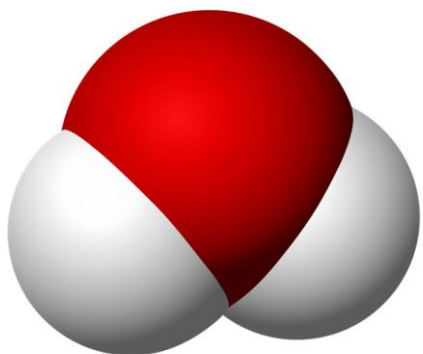


Na lignina há uma maior diversidade de grupos funcionais, mas o ponto de partida será sempre os grupos oxigenados

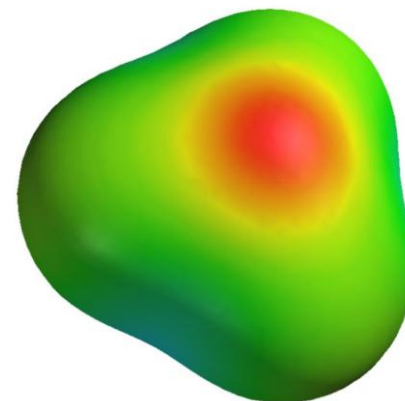
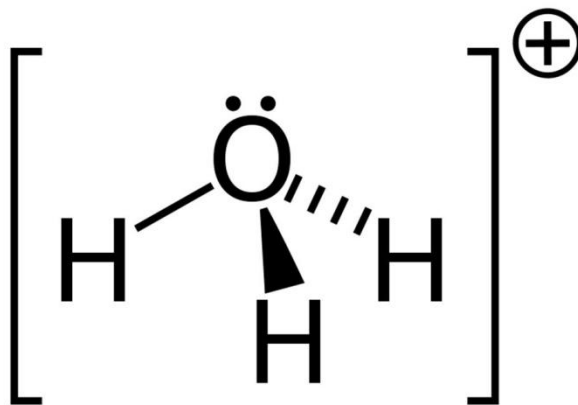
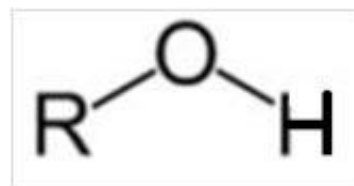
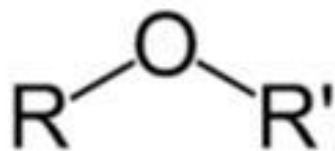
Relembre!!

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?



Reações dos polissacarídeos em meio ácido

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

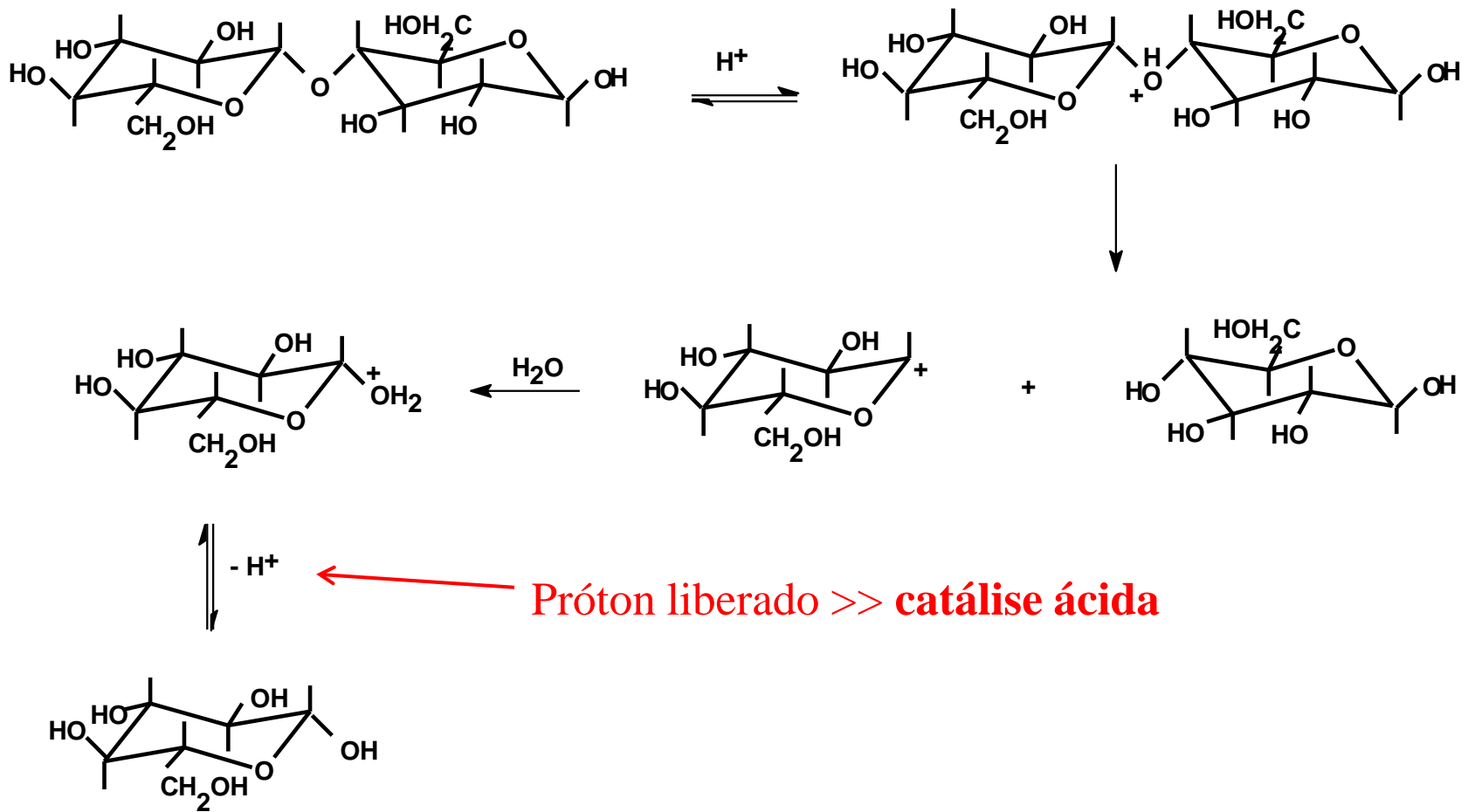
Resíduo insolúvel >> majoritariamente derivado da lignina

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

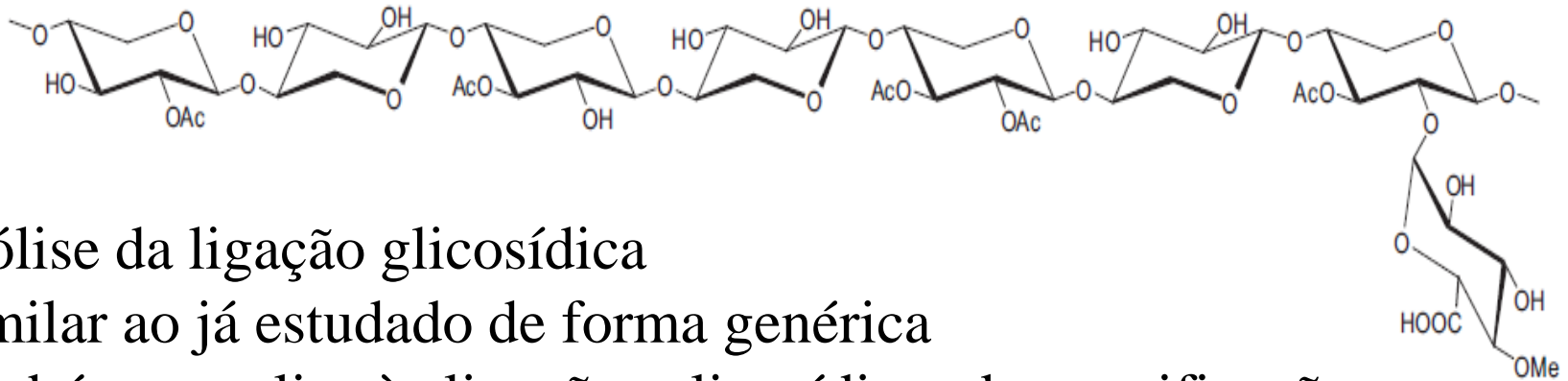
Modelo: Como é possível explicar o fenômeno observado?

2. Reações dos polissacarídeos

- olhando para a ligação glicosídica



Hidrólise das hemiceluloses



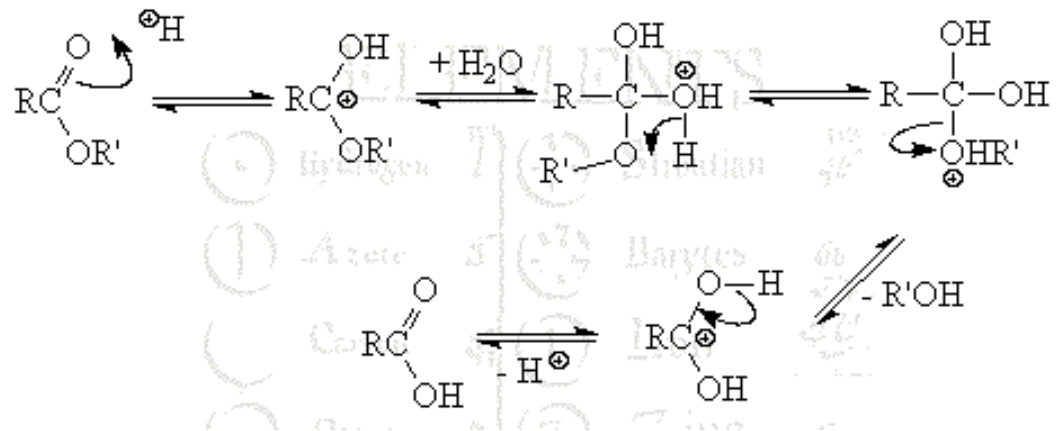
Hidrólise da ligação glicosídica

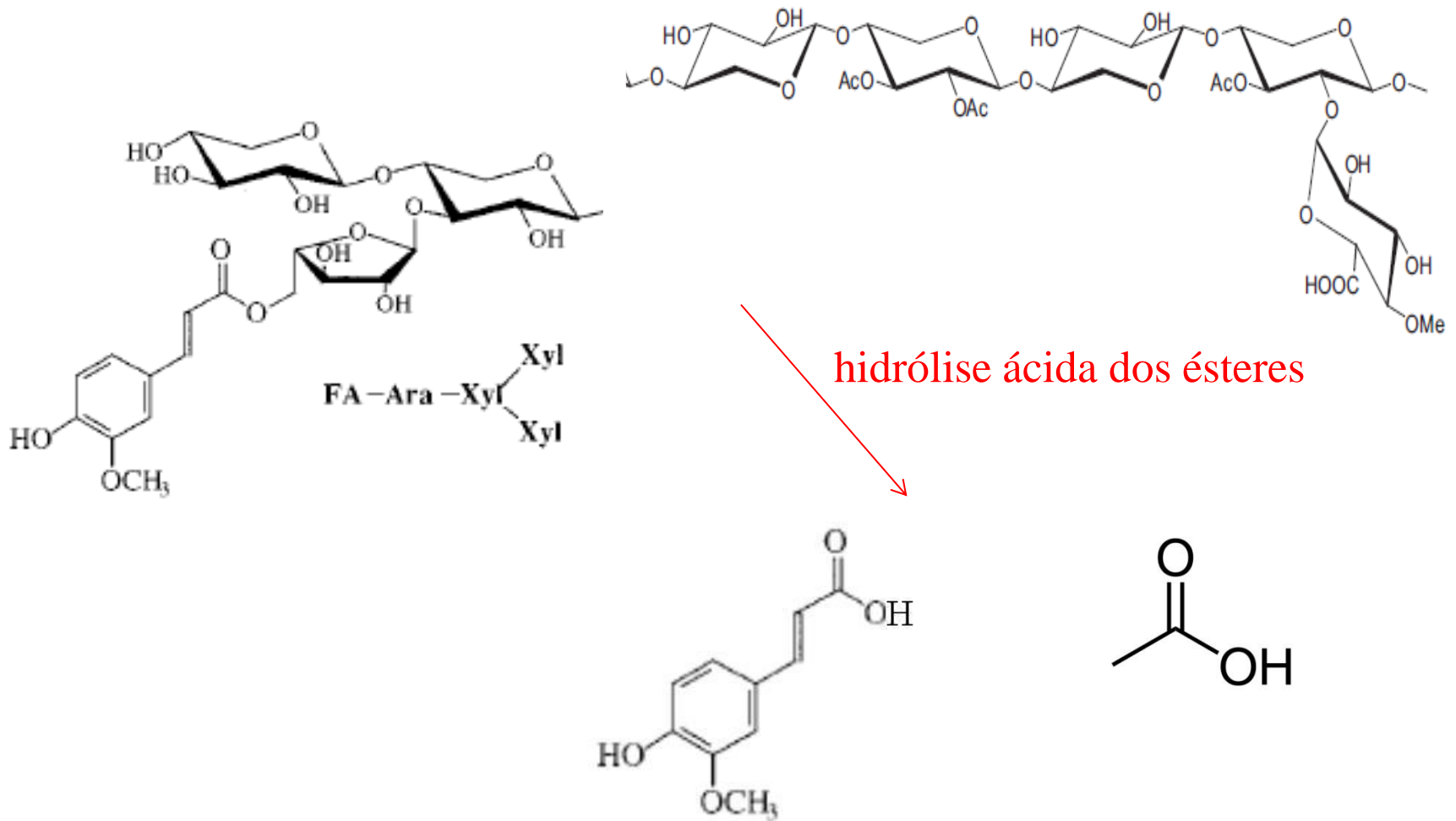
- > similar ao já estudado de forma genérica
- > Também se aplica às ligações glicosídicas das ramificações

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

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

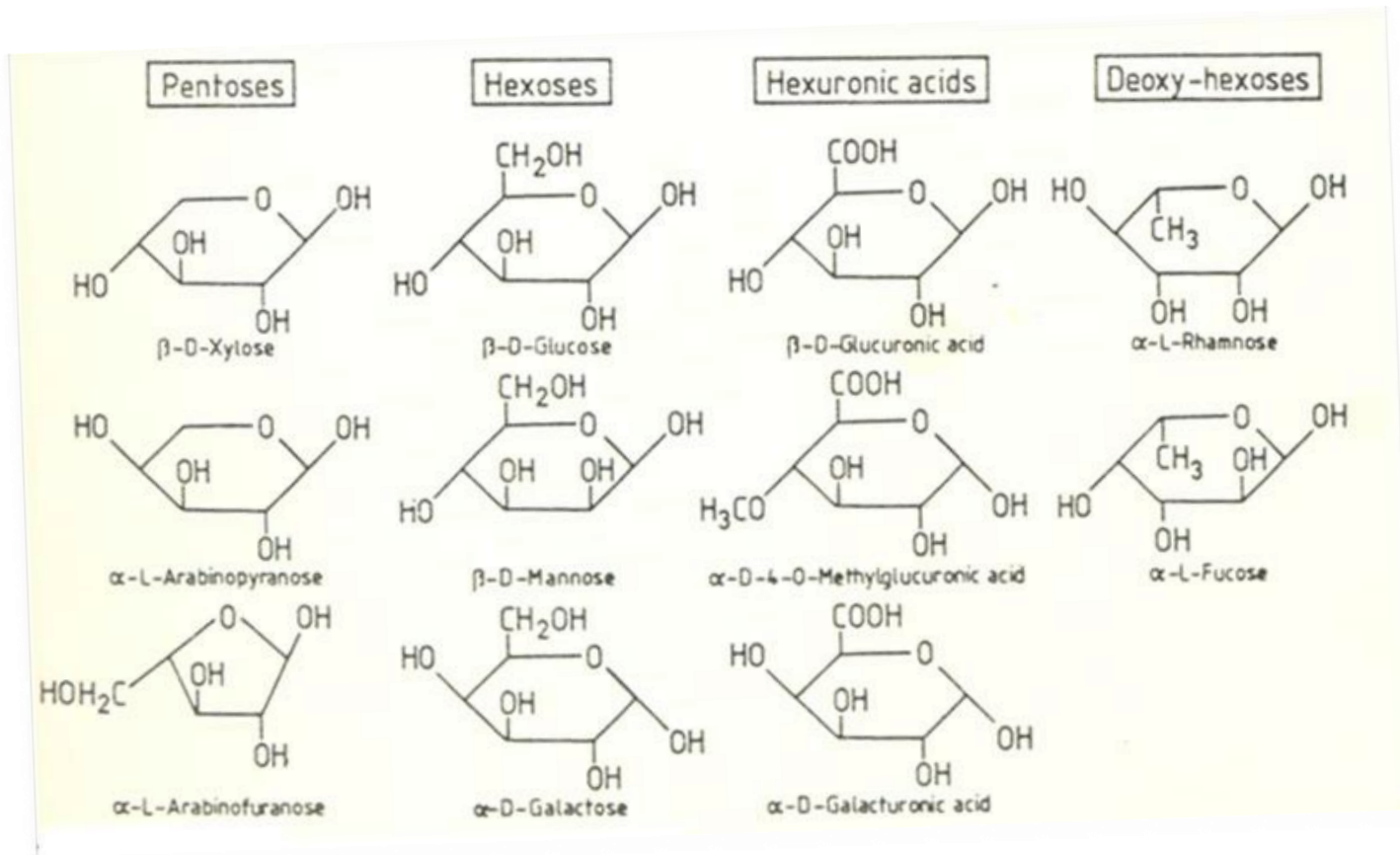
hidrólise de ésteres





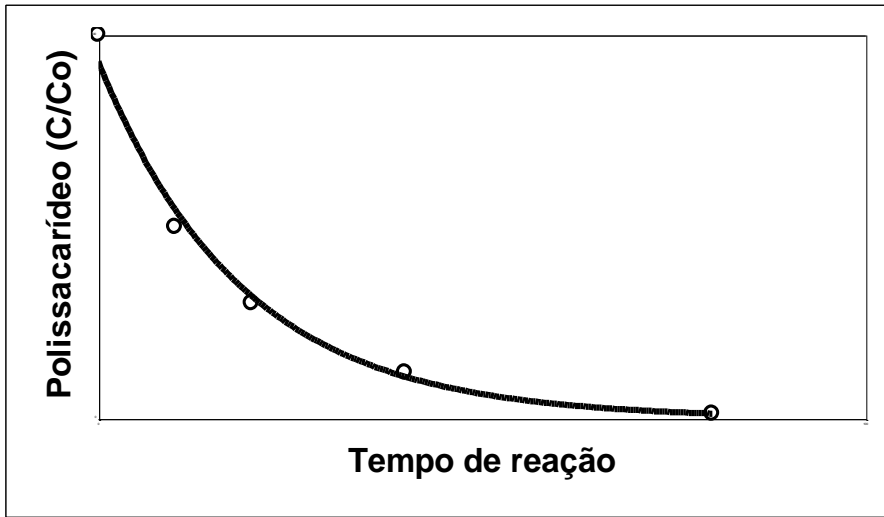
- Ácido acético liberado pode ser o precursor nos processos de autohidrólise.
- Ambos são inibidores em processos fermentativos

Principais monosacarídeos derivados da hidrólise de hemiceluloses



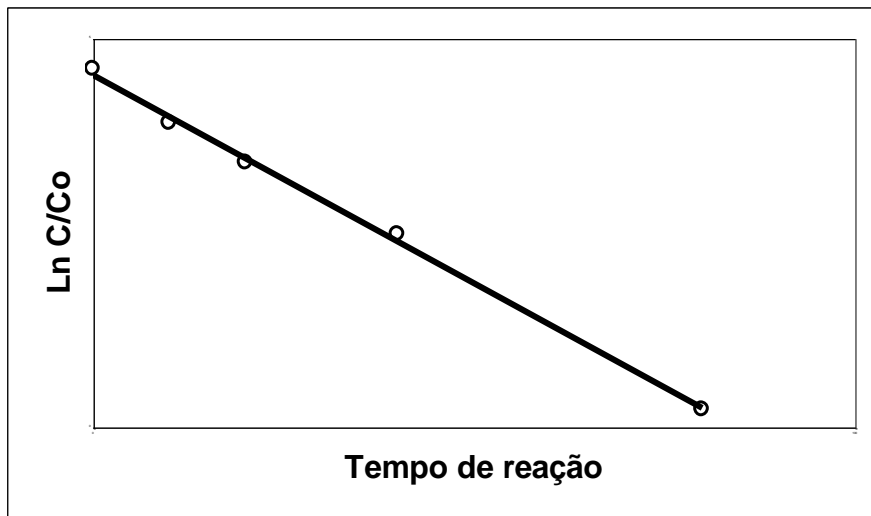
Monosacarídeo derivado da hidrólise da celulose >> glicose

Cinética da hidrólise de polissacarídeos



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

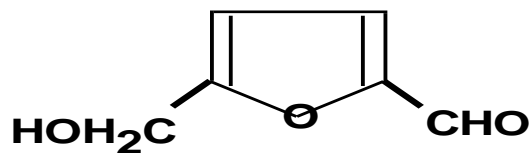
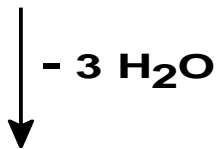
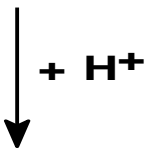
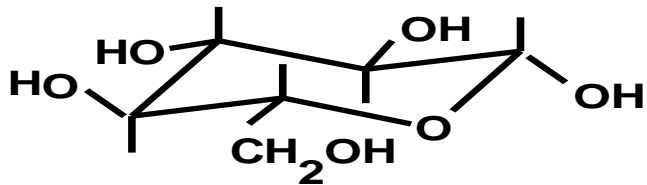
A velocidade de reação é uma a duas ordens de magnitude menor

- 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

Reações secundárias em meio ácido > Desidratação



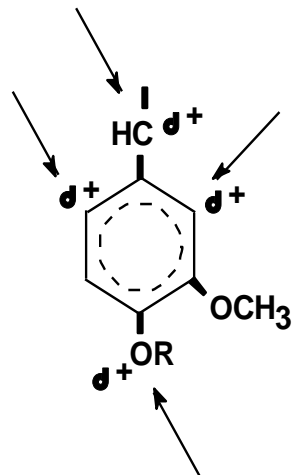
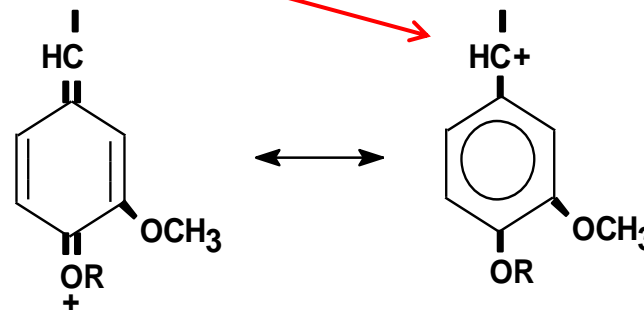
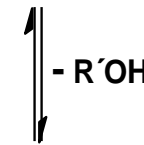
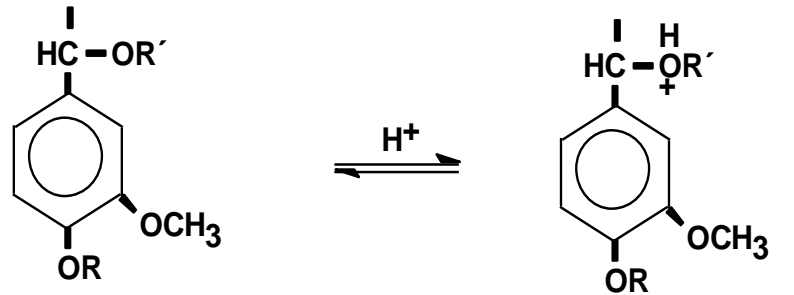
Em condições otimizadas para máxima hidrólise e mínima decomposição, as reações de desidratação ocorrem em pequena extensão.

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.

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



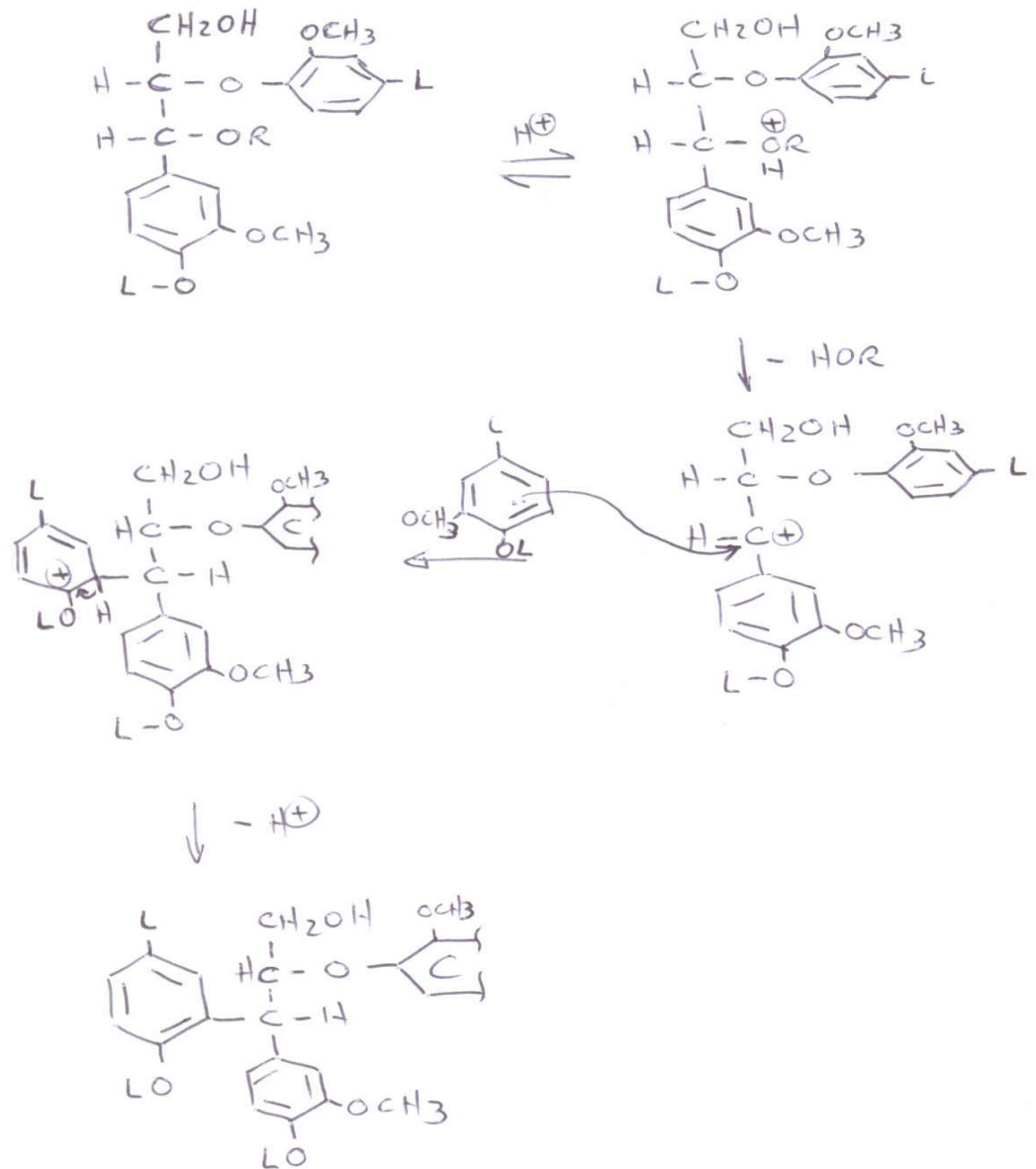
Sítios deficientes em elétrons após eliminação de R'OH em meio ácido

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

Reações da lignina em meio ácido aquoso > Condensação

Predomina a condensação

O resultado é o acúmulo de um material insolúvel em ácido





Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse

R. Aguilar ^a, J.A. Ramírez ^b, G. Garrote ^c, M. Vázquez ^{c,*}

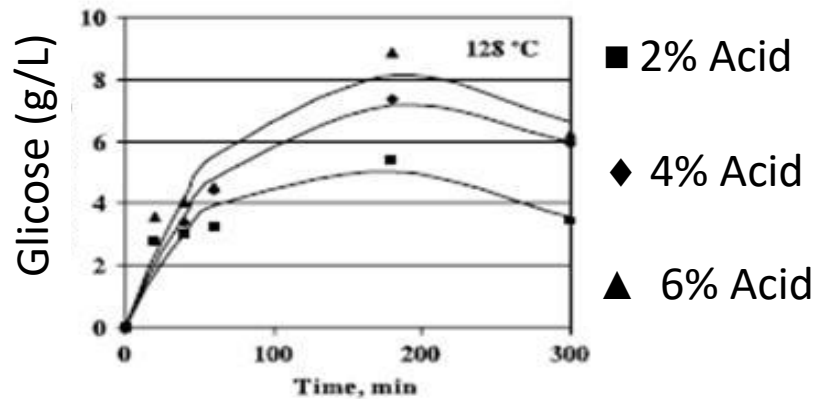
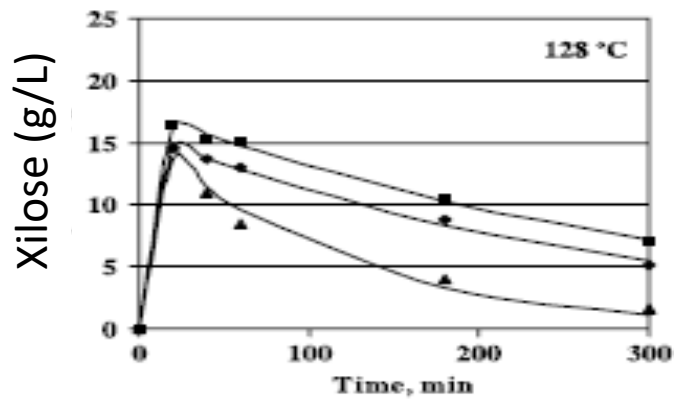
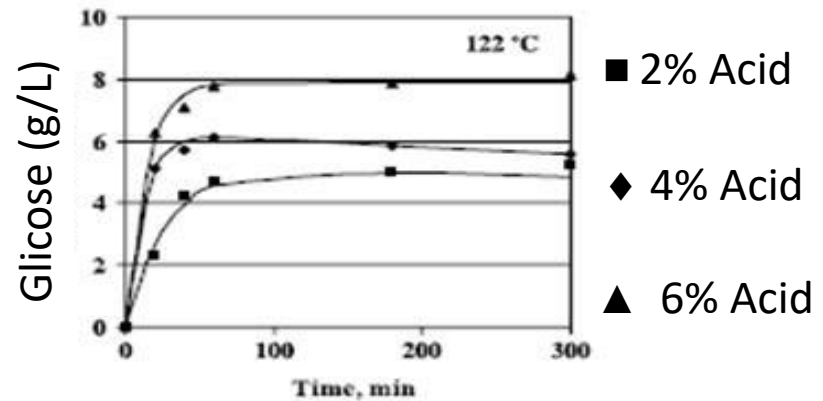
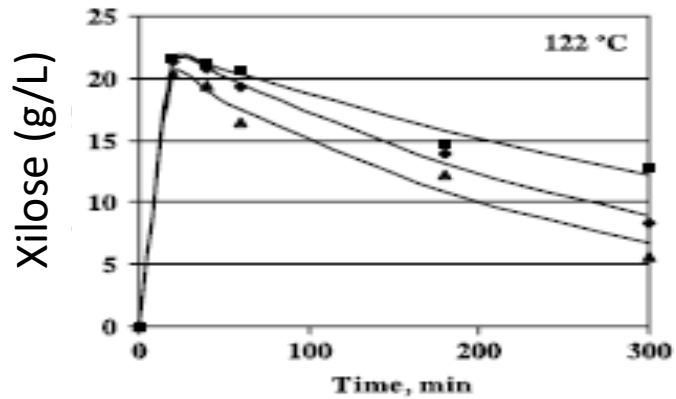
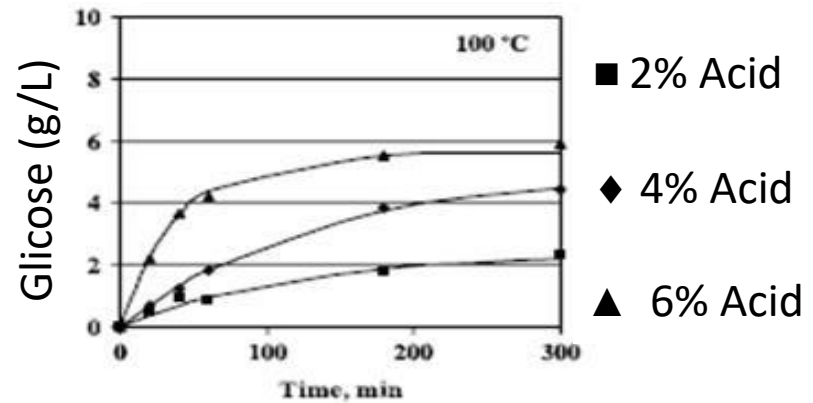
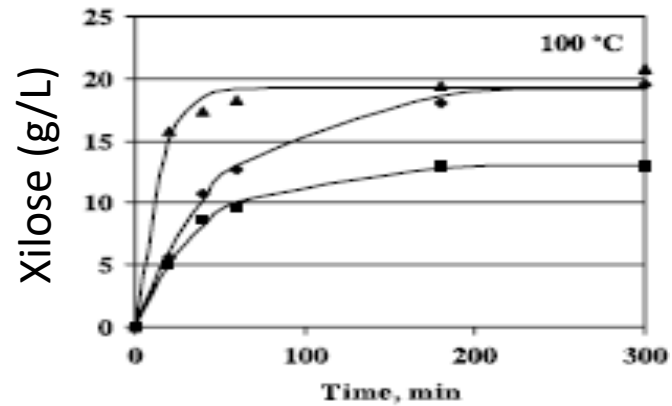
Relação sólido: líquido 1:10

Máx. de monossacarídeos esperados em solução:

Xilose = 26 g/L

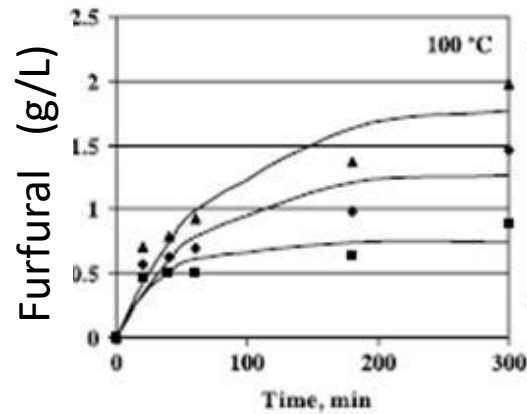
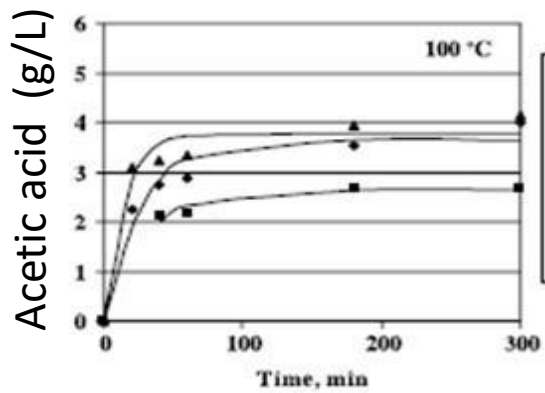
Glicose = 42 g/L

HOAc = 4,5 g/L

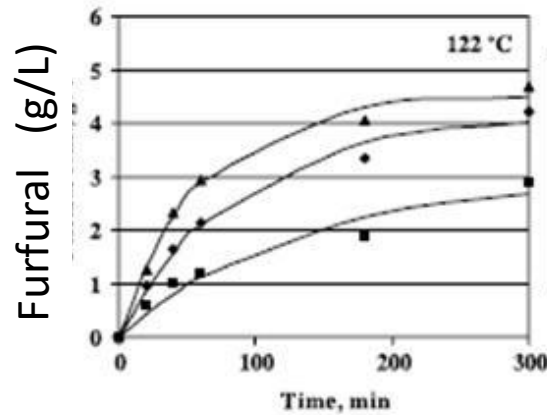
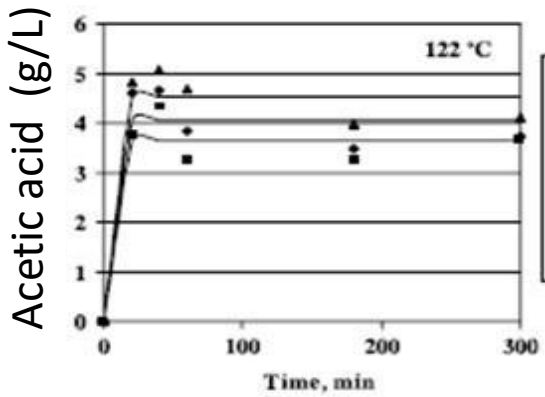


Máx. esperados: Xilose = 26 g/L

Glicose = 42 g/L

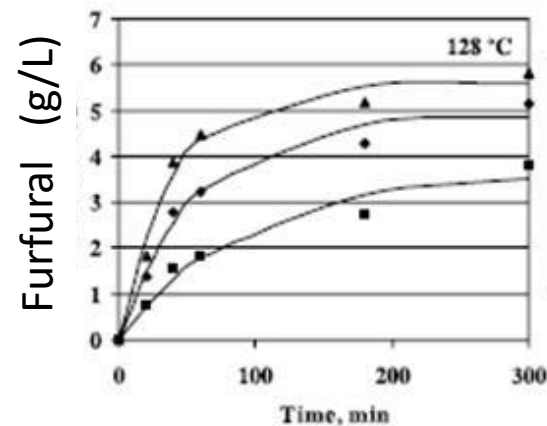
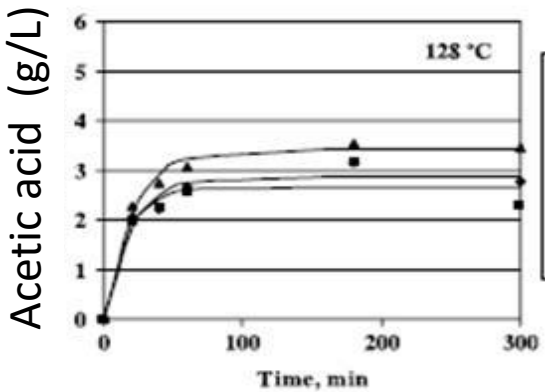


- 2% Acid
- ◆ 4% Acid
- ▲ 6% Acid



- 2% Acid
- ◆ 4% Acid
- ▲ 6% Acid

Desidratação
de pentoses



- 2% Acid
- ◆ 4% Acid
- ▲ 6% Acid

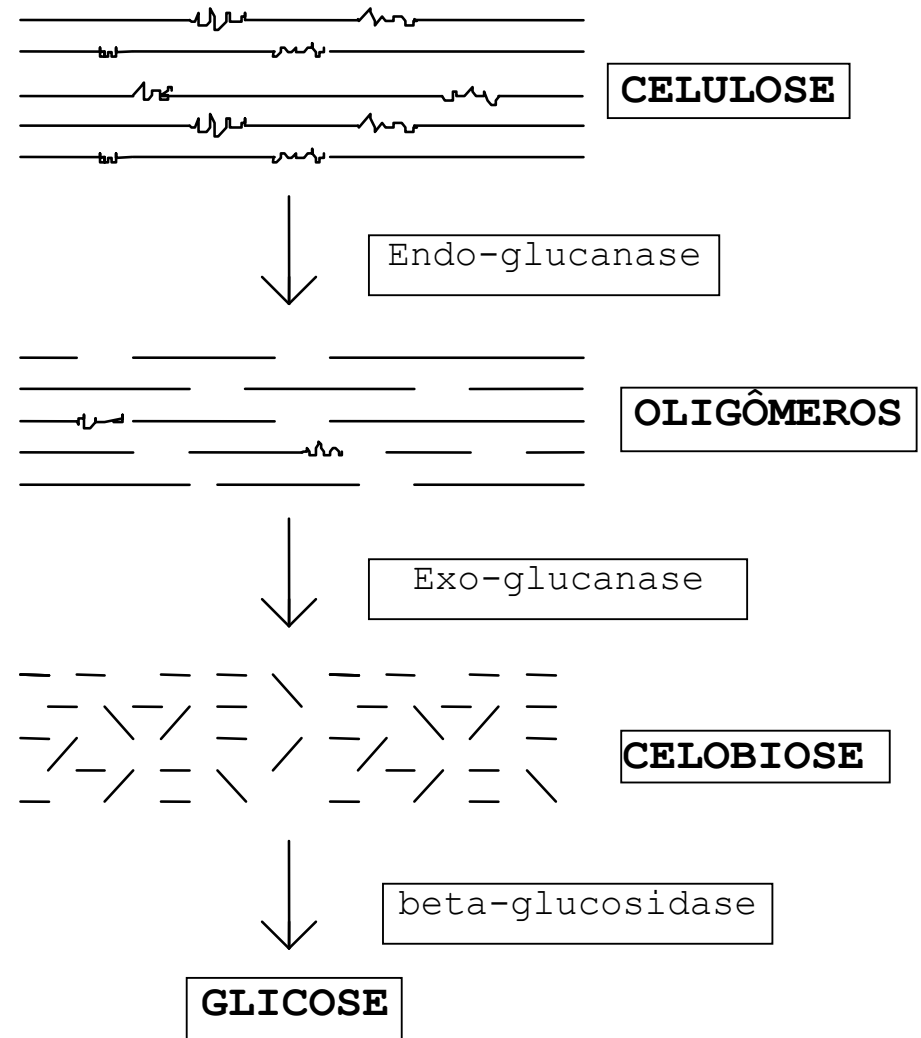
Máx. esperado: HOAc=4,5 g/L

Hidrólise enzimática de celulose - uma solução possível

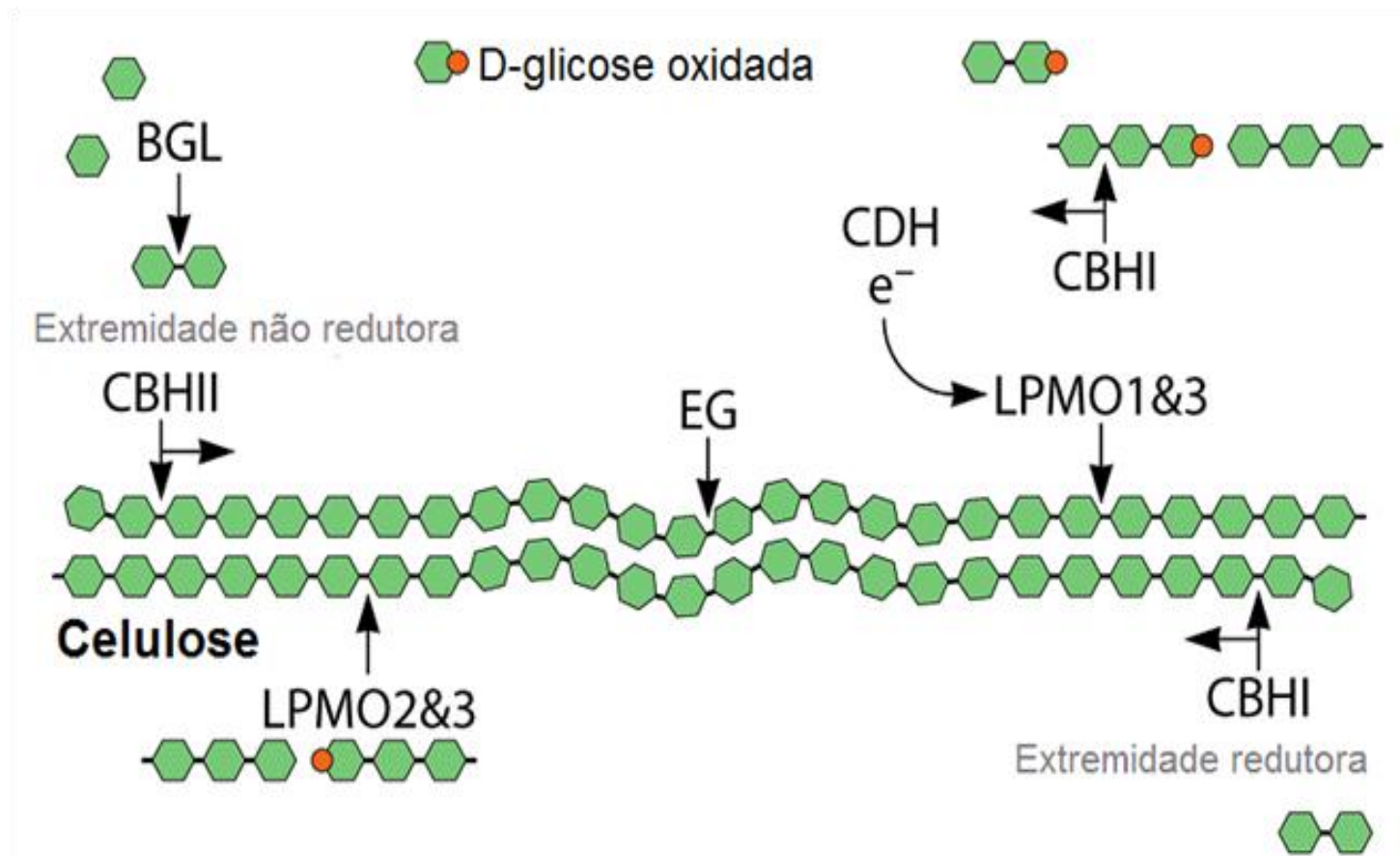
Celulose

Sinergismo na ação das celulases

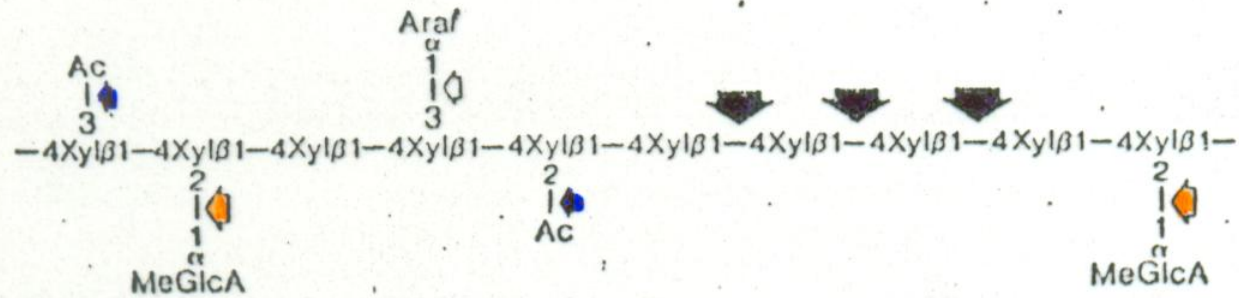
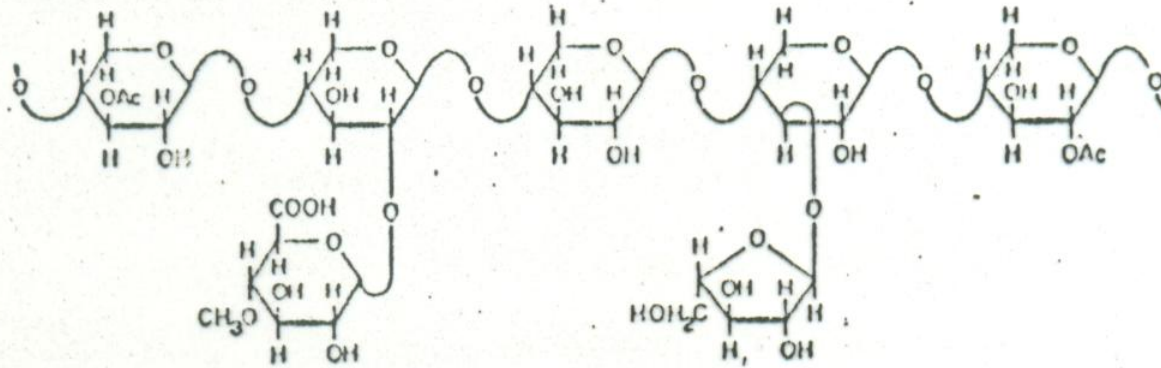
Enzima	Atividade relativa das celulases
Endo-glucanase	< 1%
Exo-glucanase	< 1%
β -glucosidase	Nenhuma
Endo-glucanase + β -glucosidase	5%
Exo-glucanase + β -glucosidase	4%
Endo-glucanase + Exo-glucanase + β -glucosidase	103%
Caldo de cultura original	100%





Enzimas empregadas comercialmente incluem LPMOs





Hemicellulose




 endo-1,4- β -xylanase (EC 3.2.1.8)

 β -xylosidase (EC 3.2.1.37)

 α -glucuronidase (EC 3.2.1.)

 α -L-arabinofuranosidase (EC 3.2.1.55)

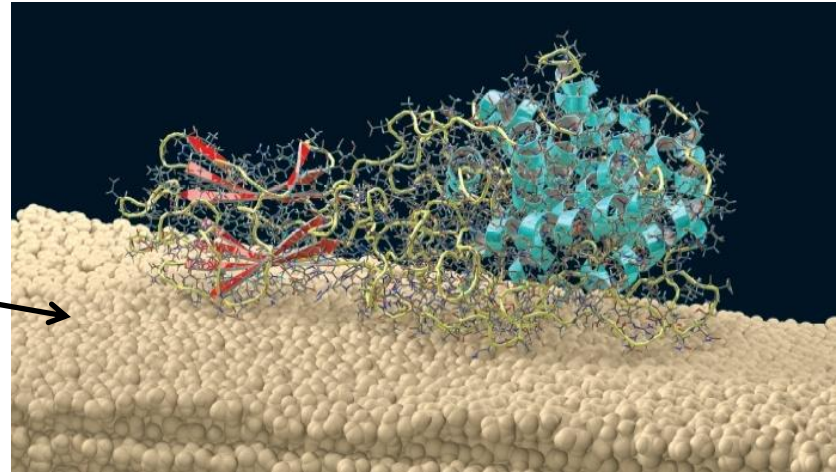
 acetyl esterase (EC 3.1.1.6) or acetyl xylan esterase ?

Xyl β 1-4Xyl β 1-

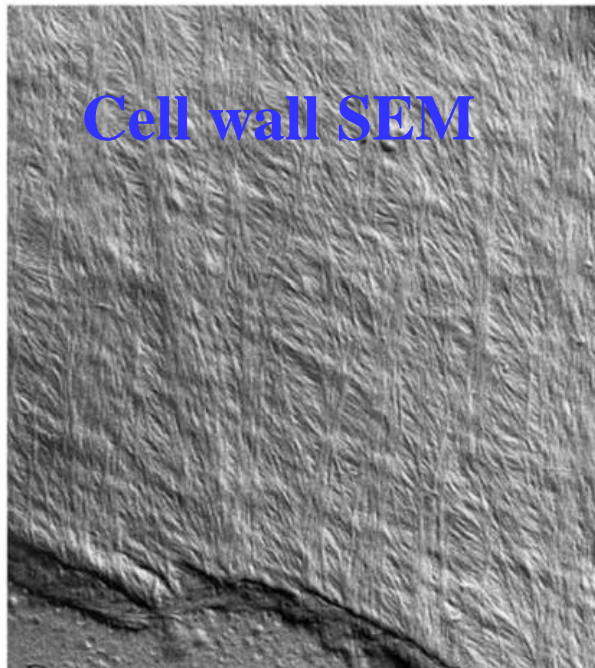


A biomassa lignocelulósica é recalcitrante à ação das enzimas

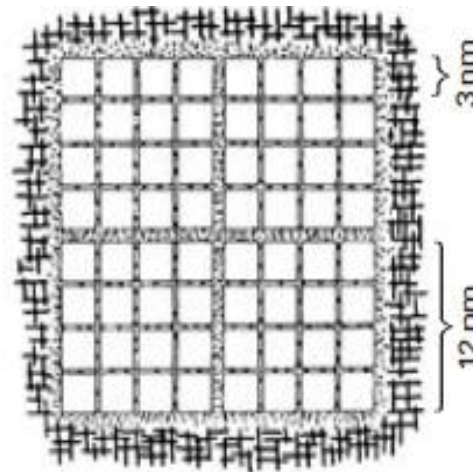
A celulose não é uma molécula disponível quando contida na parede celular



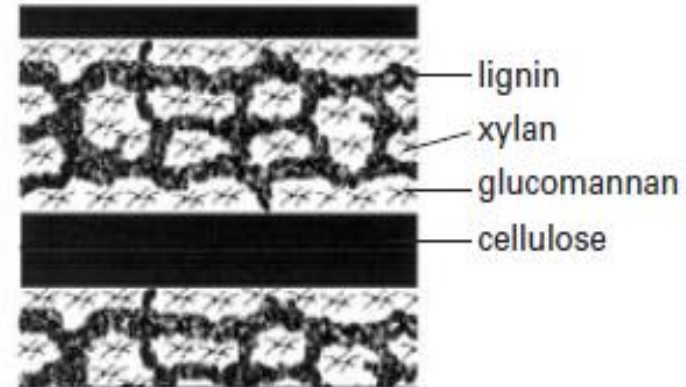
A lignina e a hemicelulose limitam a permeabilidade e o acesso à celulose contida na parede celular



Cell wall models

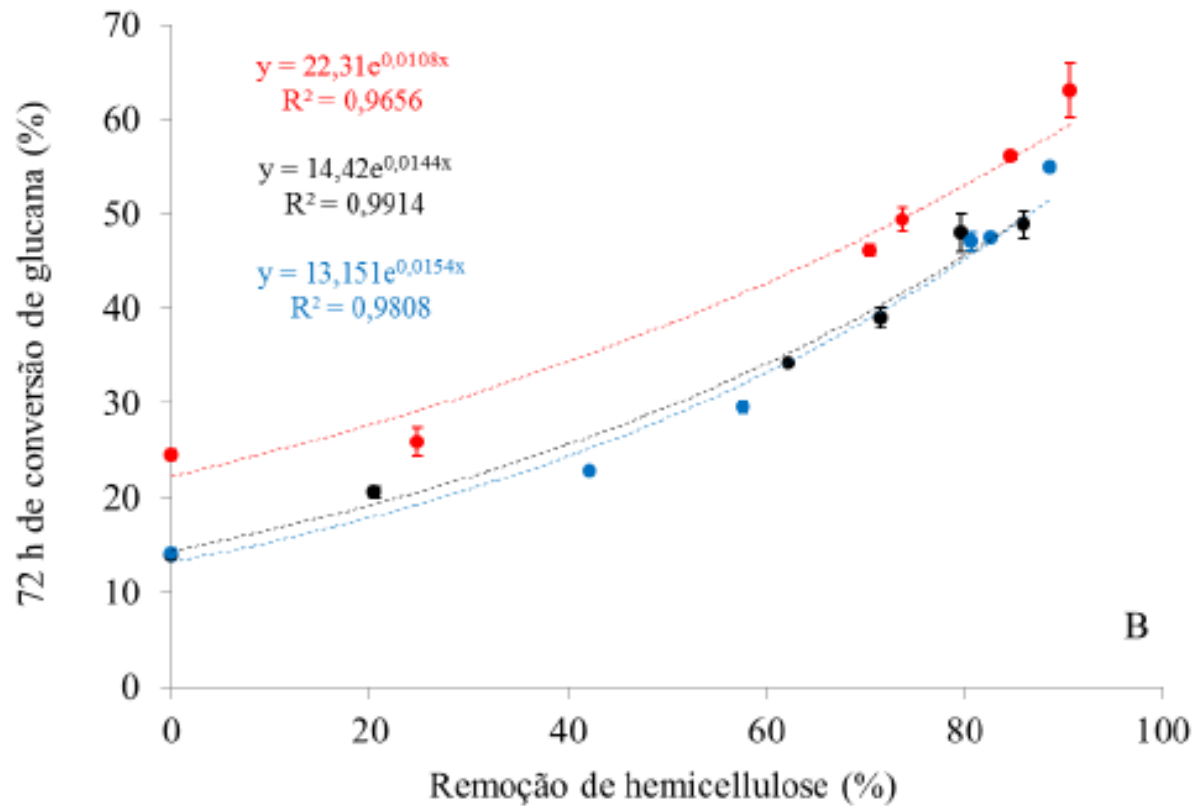


□ cellulose fibril ● polyoses # lignin



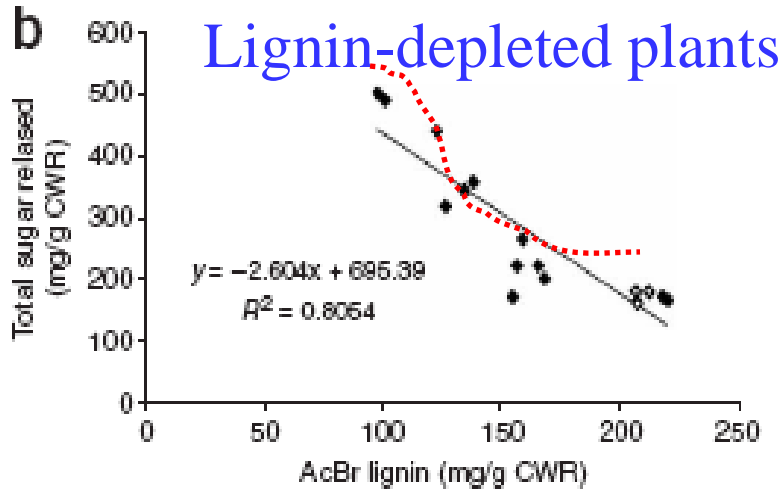
É necessário remover ao menos um dos componentes antes da hidrólise enzimática - processos de pré-tratamento são necessários

Efeito da remoção de componentes na digestibilidade do material lignocelulósico

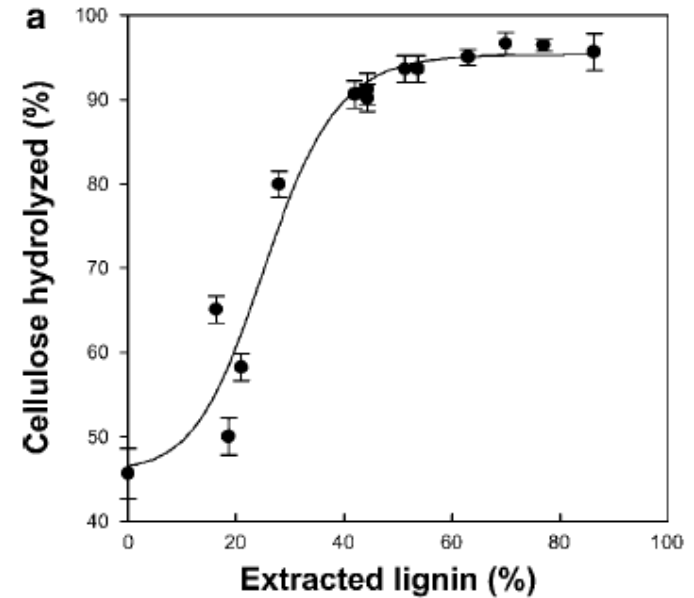
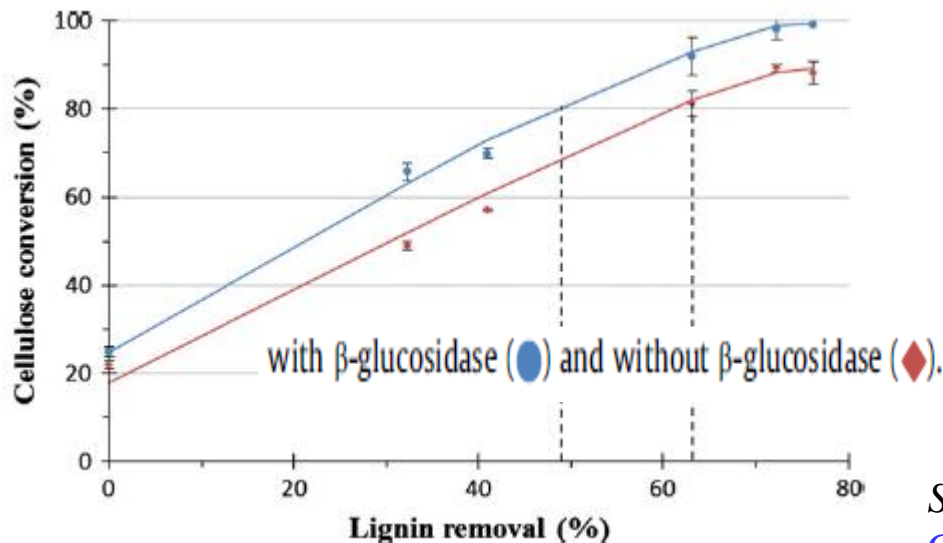


Remoção de hemicelulose em meio ácido

É necessário remover ao menos um dos componentes antes da hidrólise enzimática - processos de pré-tratamento são necessários



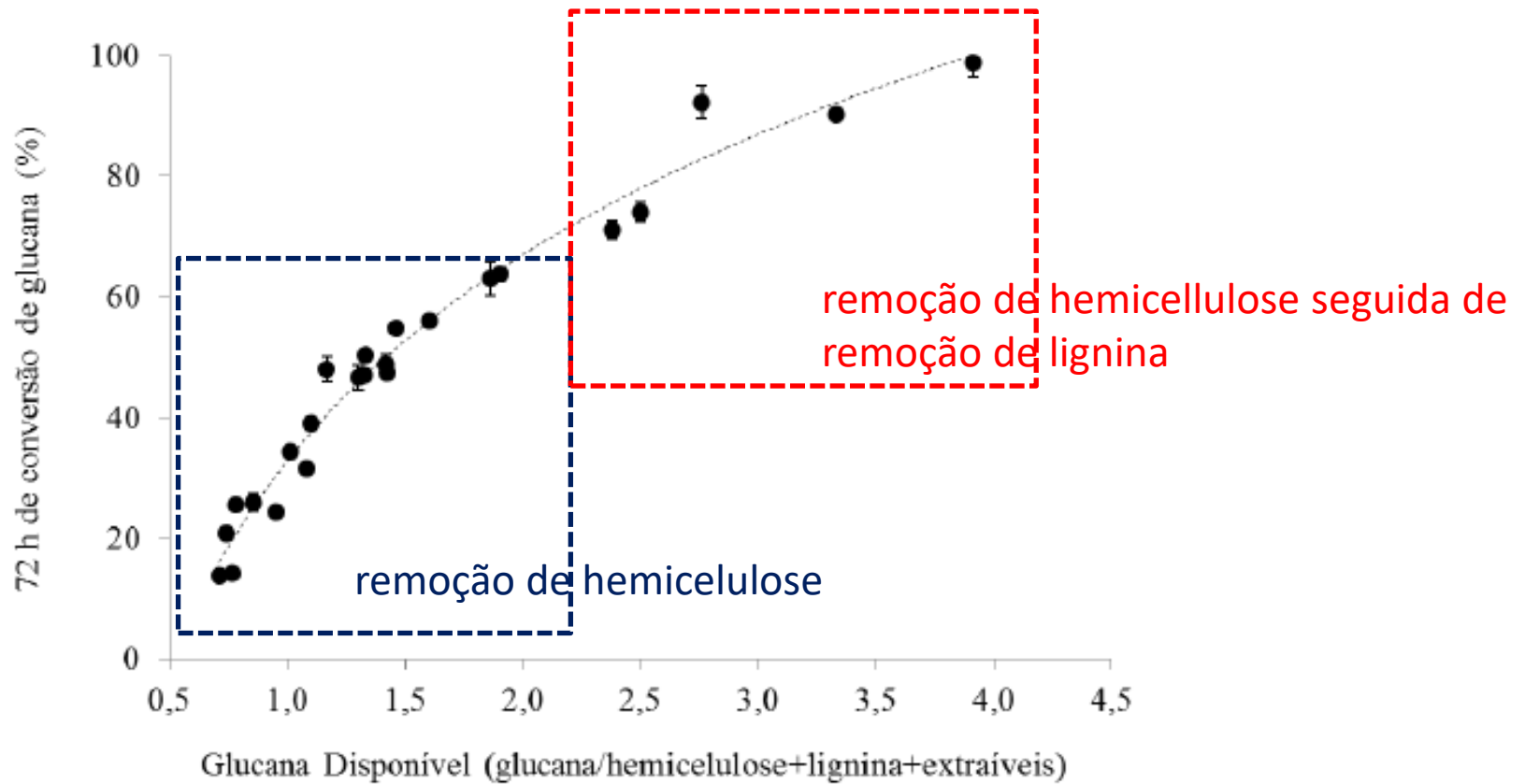
Chen and Dixon, Nature Biotechnology, 2007
Transgenic alfalfa



Lee et al., Biotechnol Bioeng, 2009
Selectively delignified Maple using ionic liquids

Siqueira et al., Applied Energy, 2013
Chlorite delignified sugarcane bagasse

Efeito combinado da remoção de componentes



Tratamento mecânico associado ao pré-tratamento químico



Fig. 6 Size reduction of dilute acid-pretreated corn stover by disk milling. **a** Dilute acid-pretreated sample; **b** dilute acid-pretreated and disk-milled sample