

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

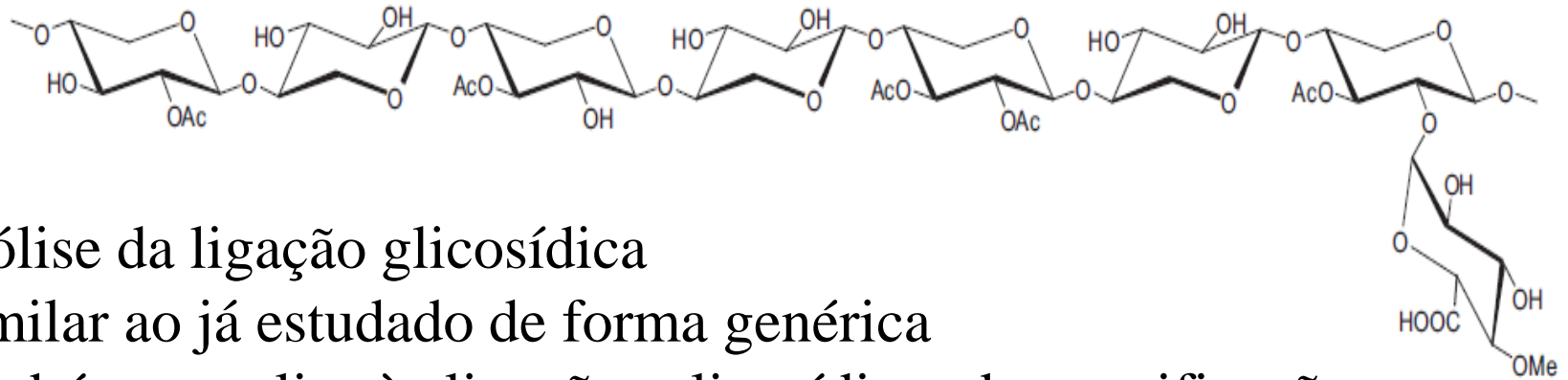
Referência para estudo: Fengel e Wegener, cap 10

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



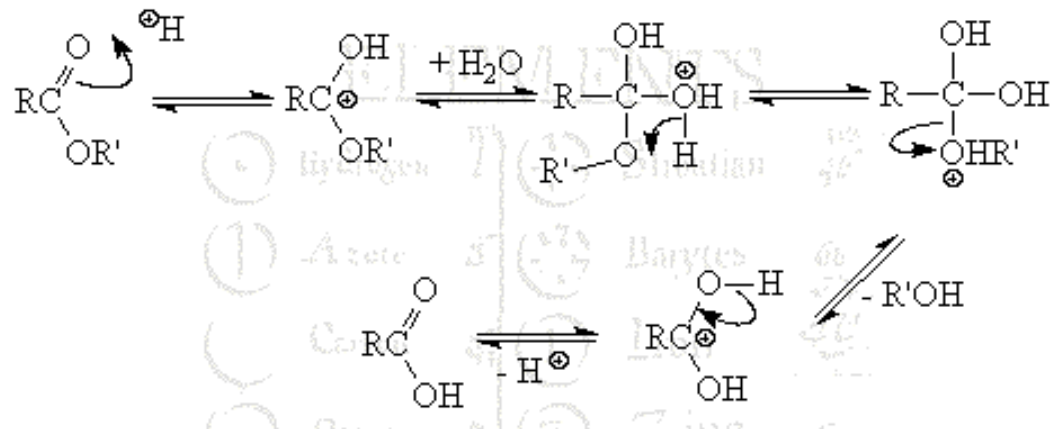
Hidrólise da ligação glicosídica

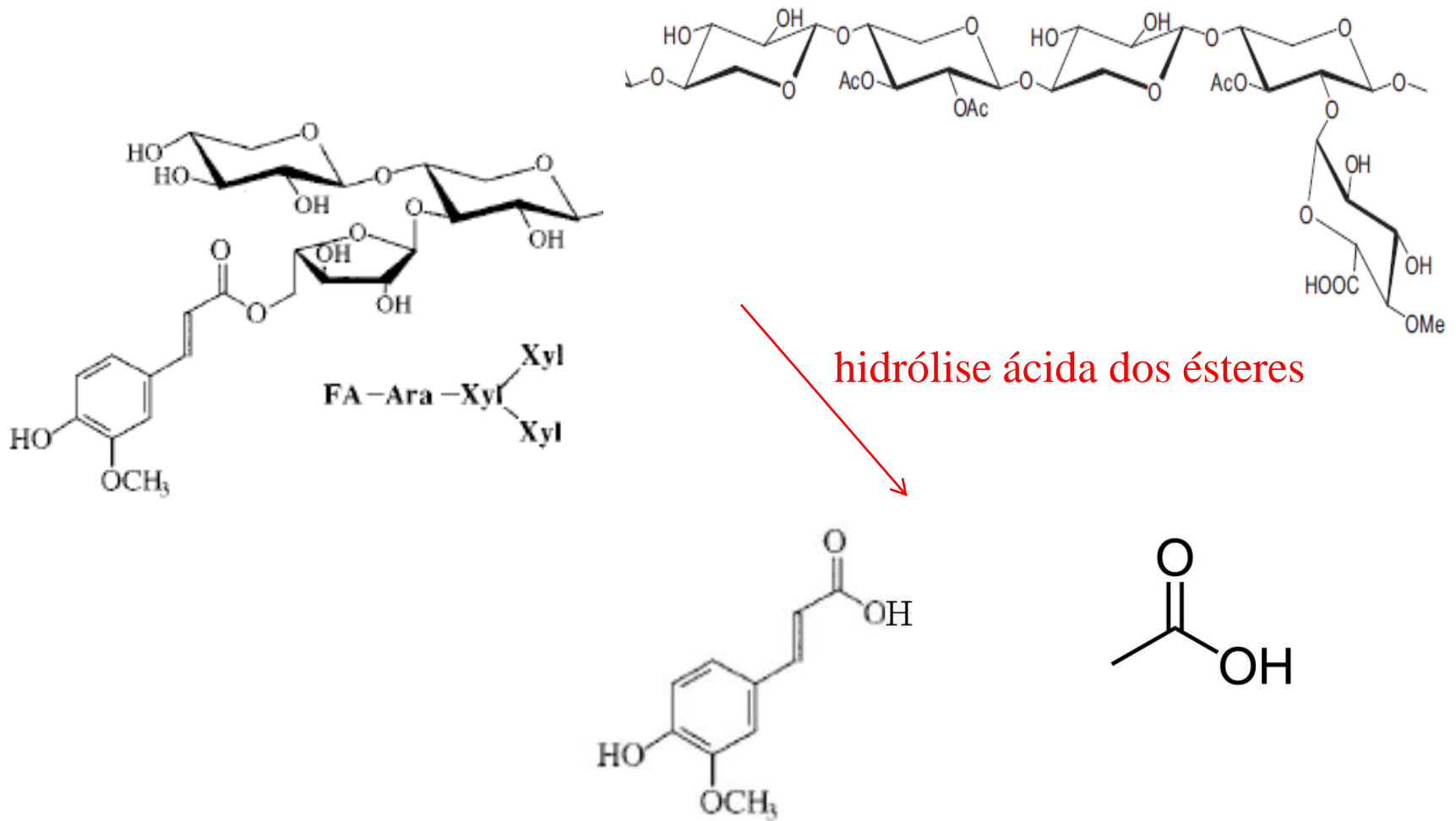
- > similar ao já estudado de forma genérica
- > Também se aplica às ligações glicosídicas das ramificações,

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

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

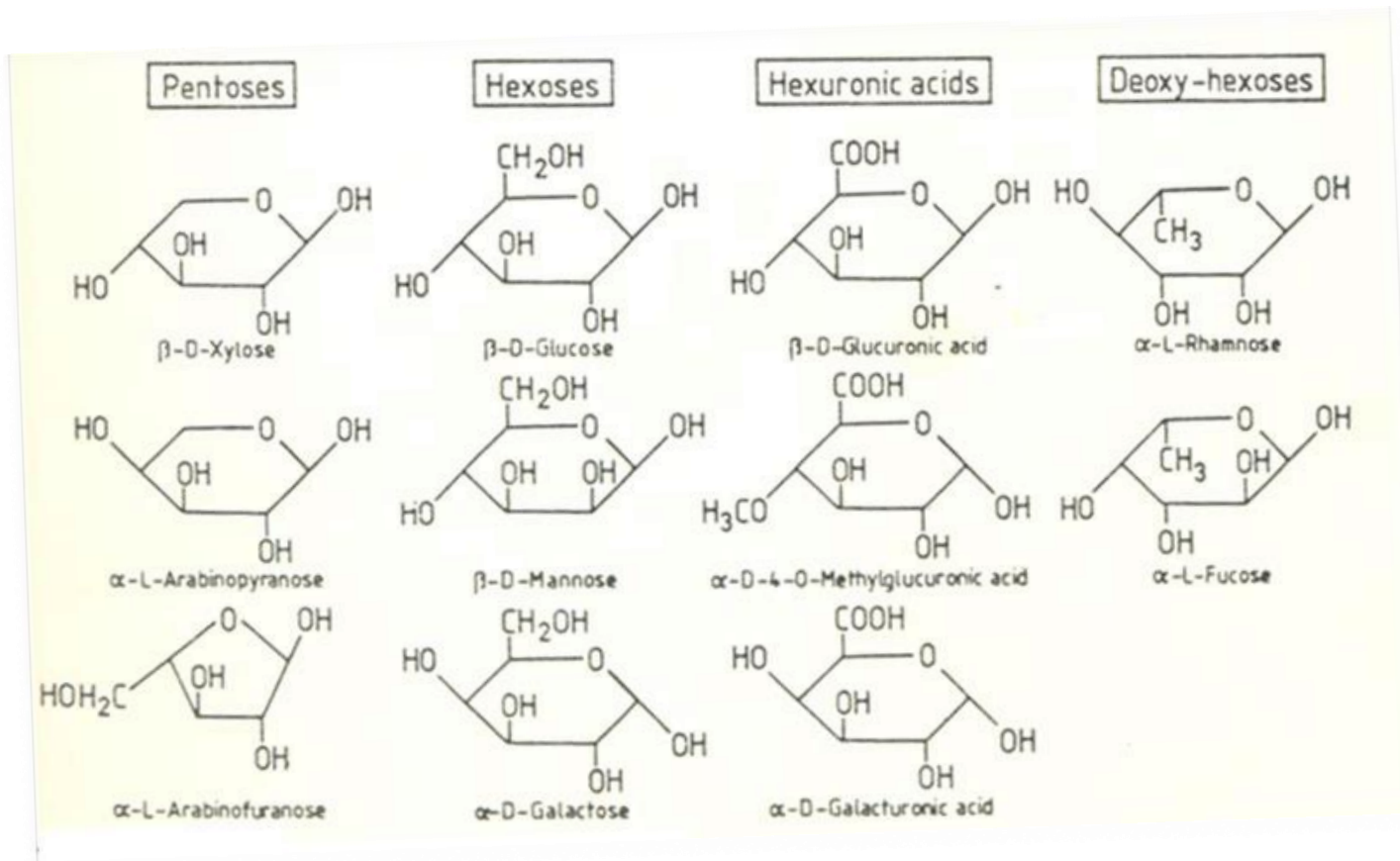
hidrólise de ésteres





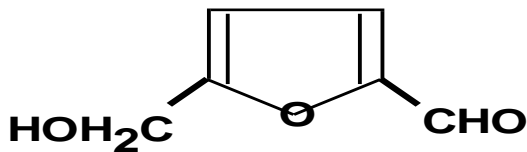
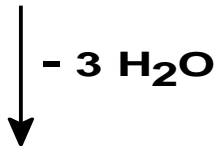
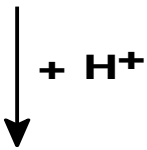
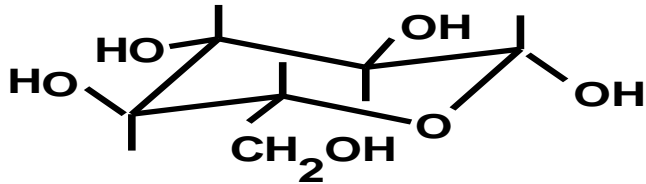
- Ácido acético liberado pode ser o precursor nos processos de autohidrólise.
- Ambos são inibidores em processos fermentativos

Principais monosacarídeos derivados da hidrólise de hemiceluloses



Monosacarídeo derivados da hidrólise da celulose >> glicose

Reações secundárias em meio ácido > Desidratação

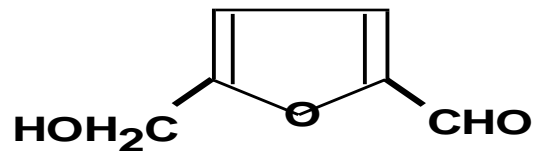
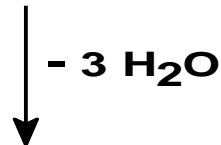
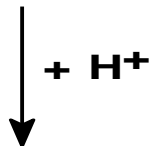
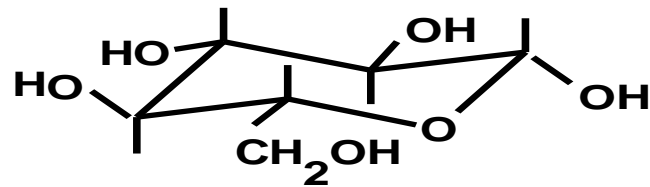


Em condições otimizadas para máxima hidrólise e mínima decomposição, as reações de desidratação ocorrem em pequena extensão.

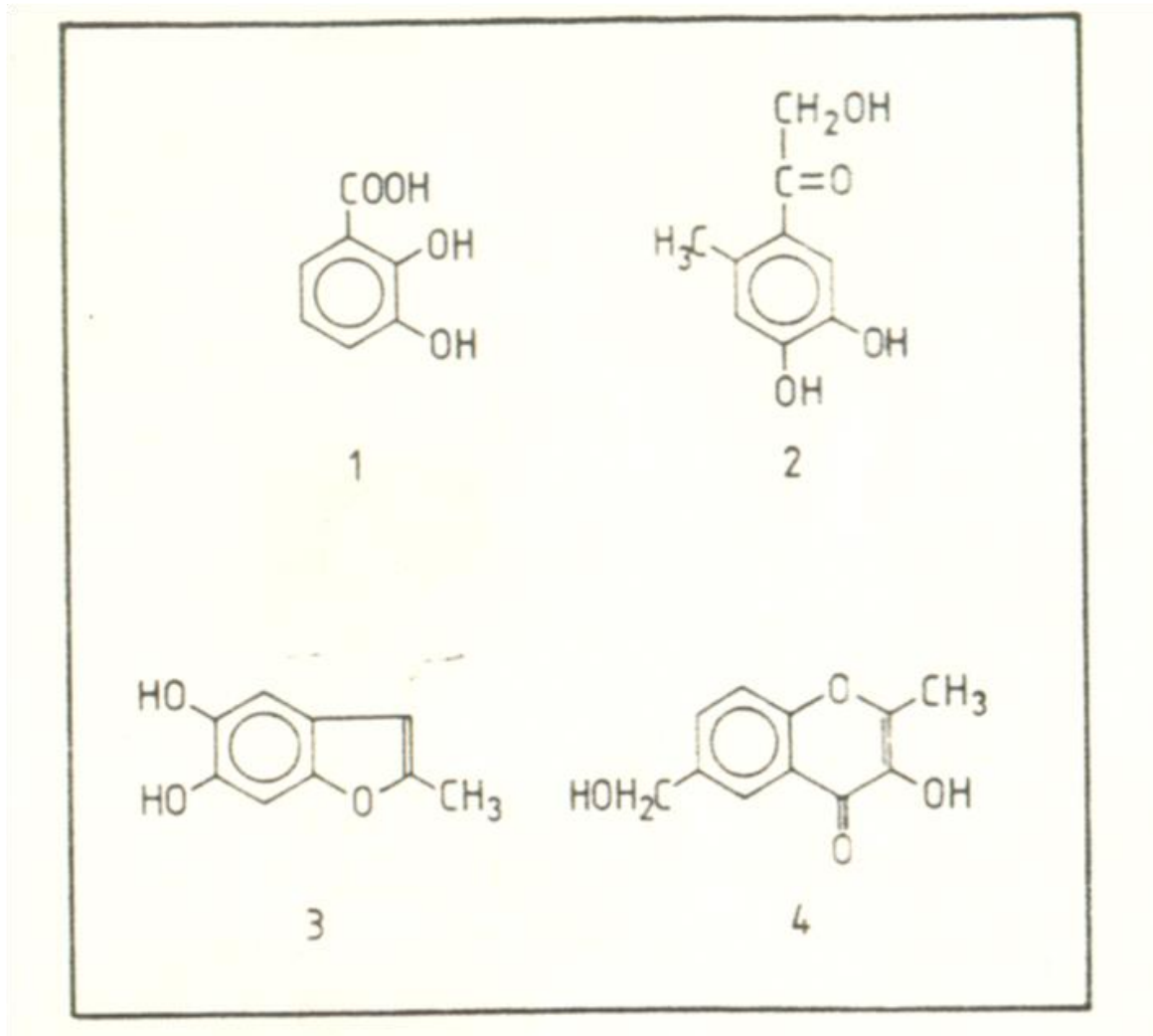
No entanto, a formação destes compostos pode ser problemática para a indústria de alimentos e de conversão biológica

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.

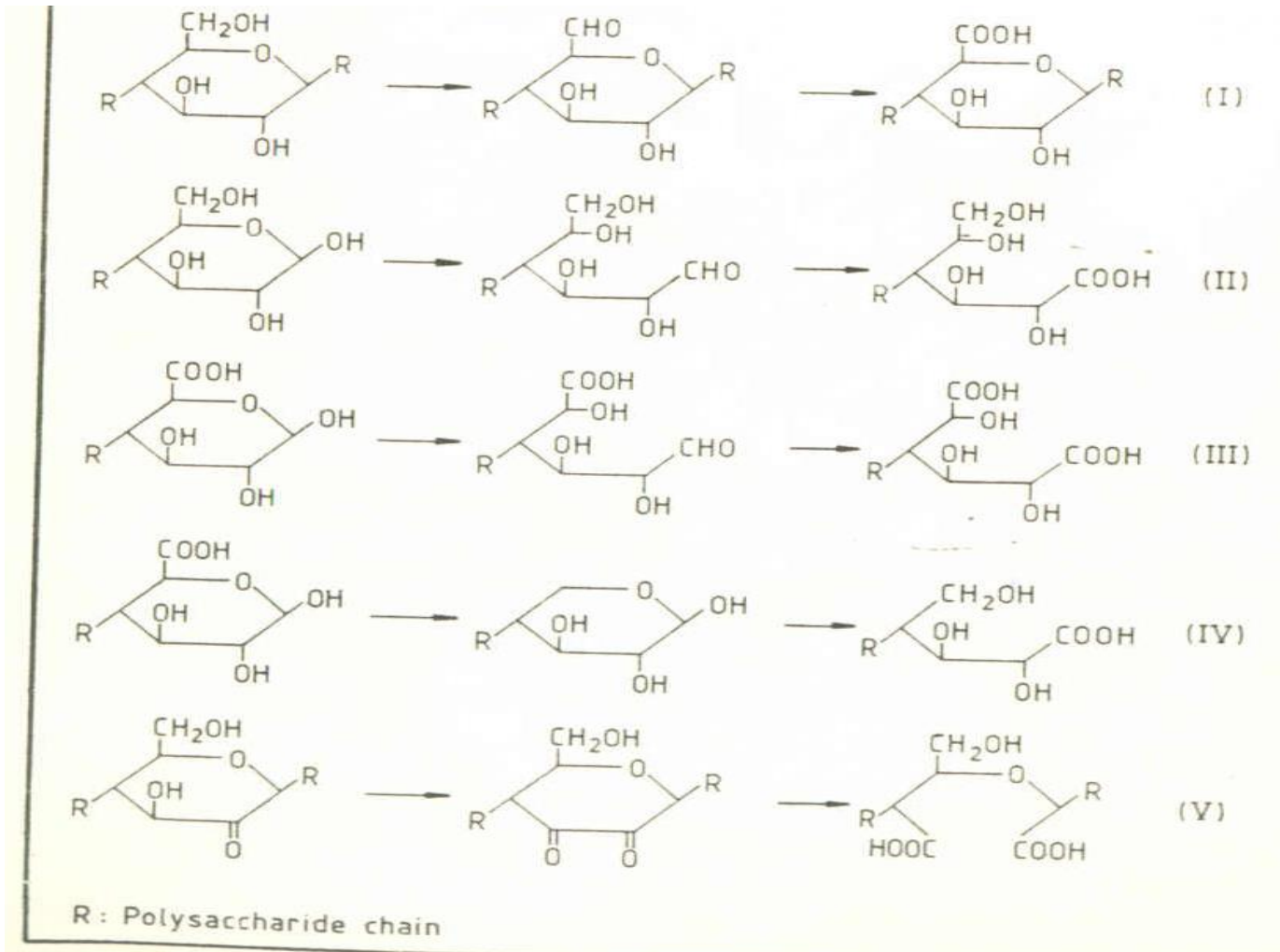
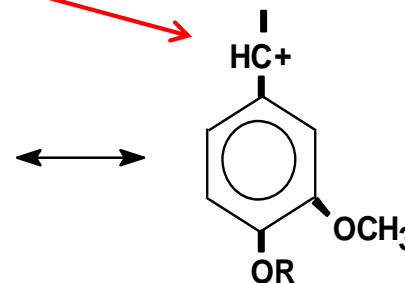
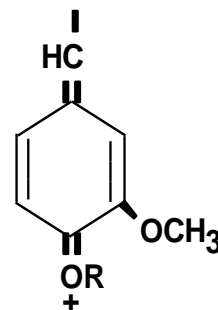
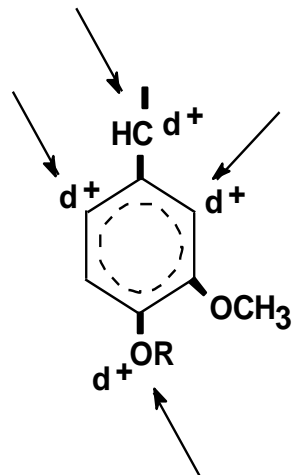
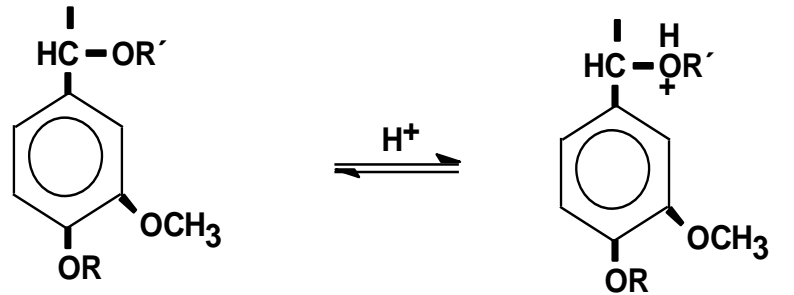


Fig. 10-6. Oxidative formation of different sugar acid units from polysaccharides.

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

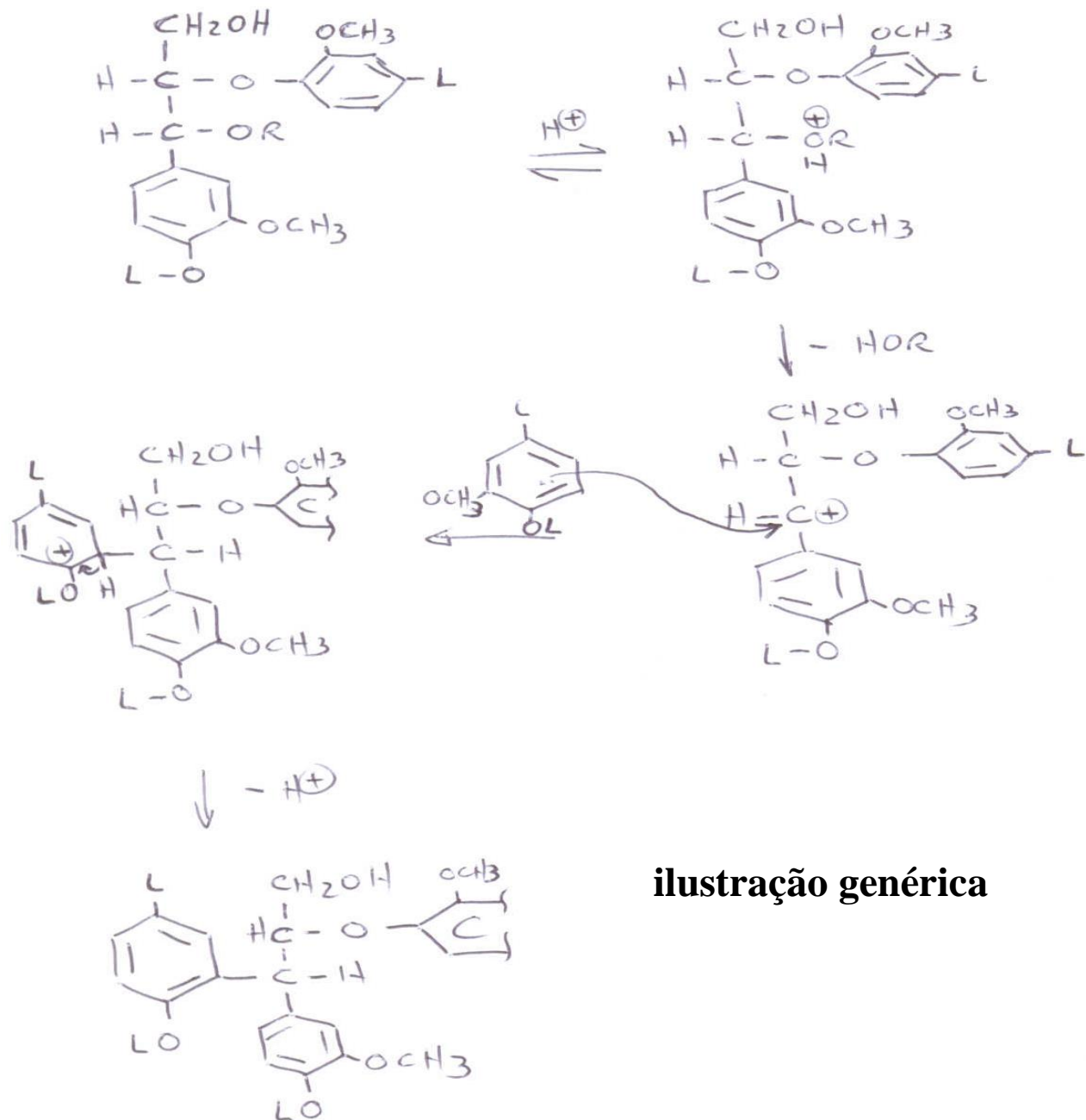
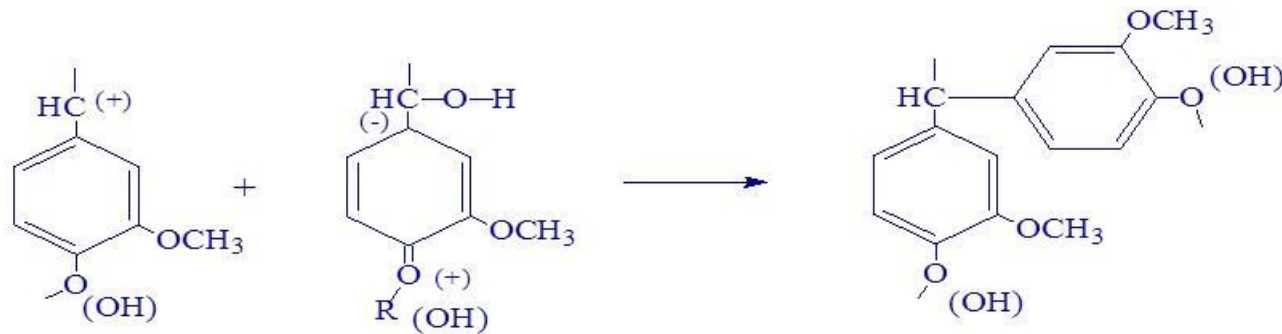
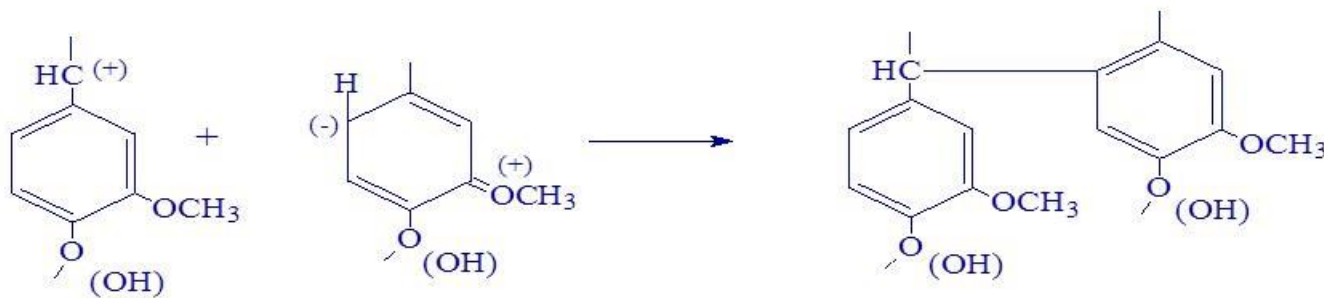


ilustração genérica

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

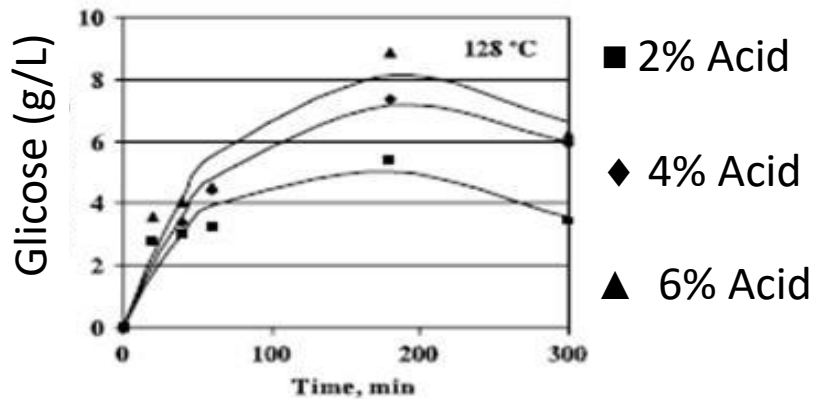
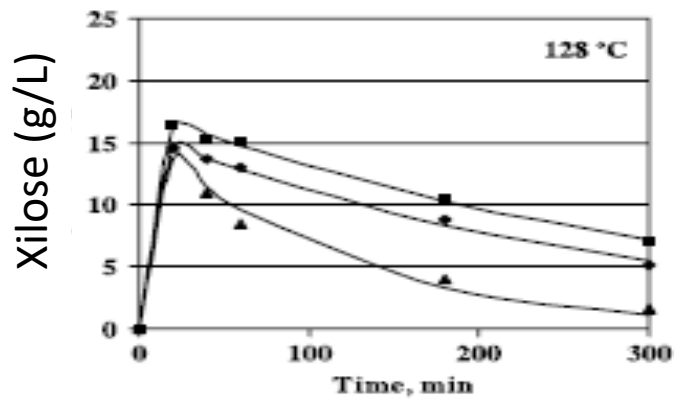
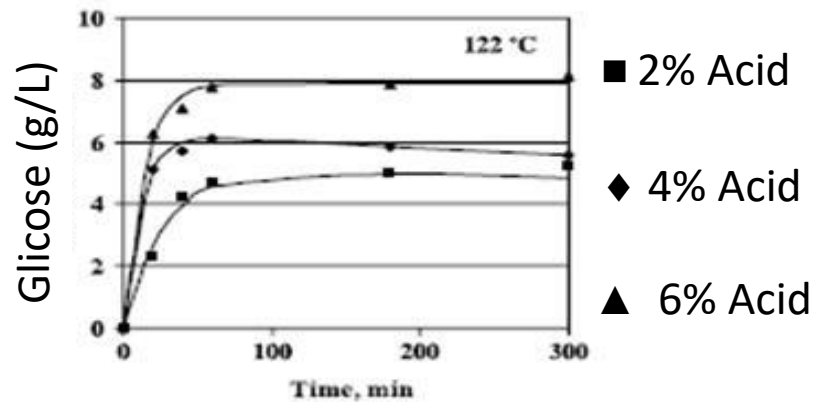
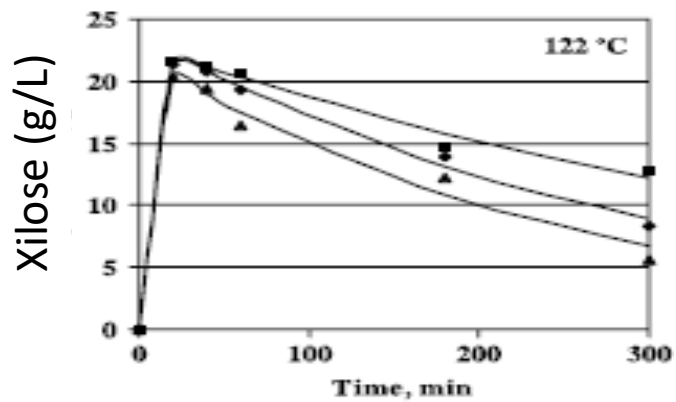
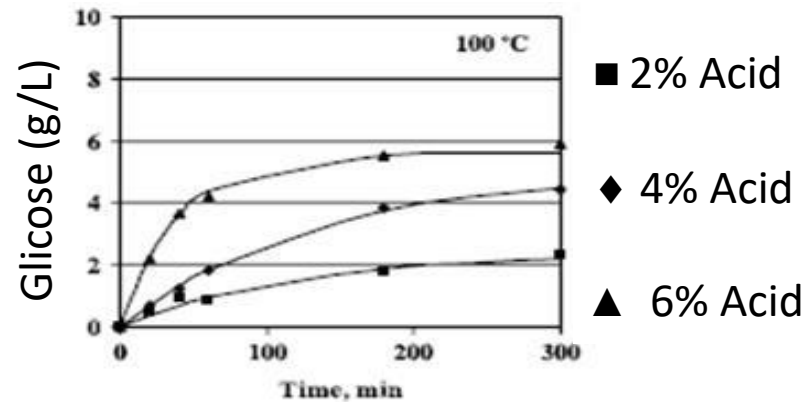
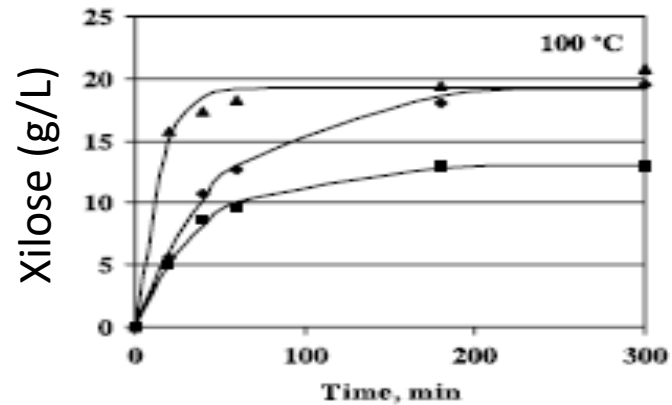
Relação sólido: líquido 1:10

Máx. de monossacarídeos esperados em solução:

Xilose = 26 g/L

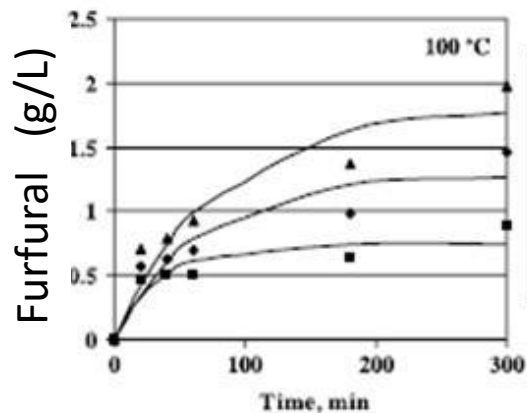
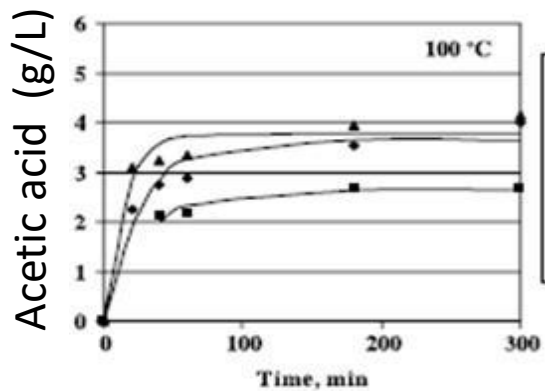
Glicose = 42 g/L

HOAc = 4,5 g/L

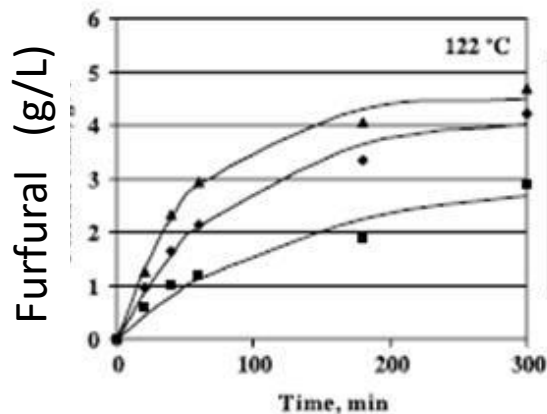
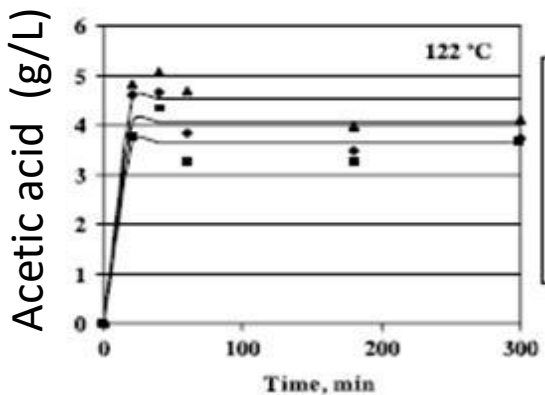


Máx. esperados: Xilose = 26 g/L

Glicose = 42 g/L

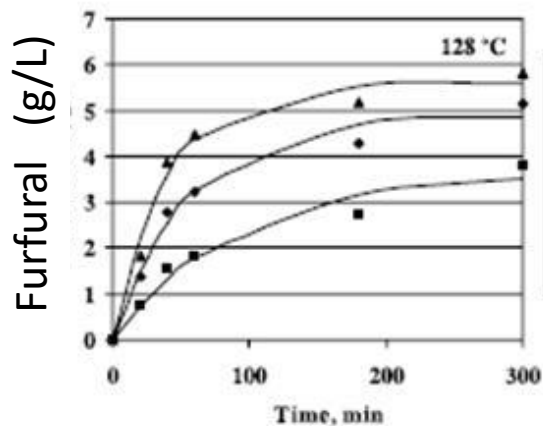
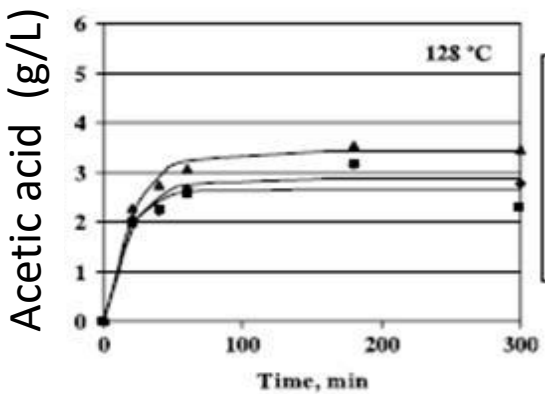


- 2% Acid
- ◆ 4% Acid
- ▲ 6% Acid



- 2% Acid
- ◆ 4% Acid
- ▲ 6% Acid

Desidratação
de pentoses



- 2% Acid
- ◆ 4% Acid
- ▲ 6% Acid

Máx. esperado: HOAc=4,5 g/L