

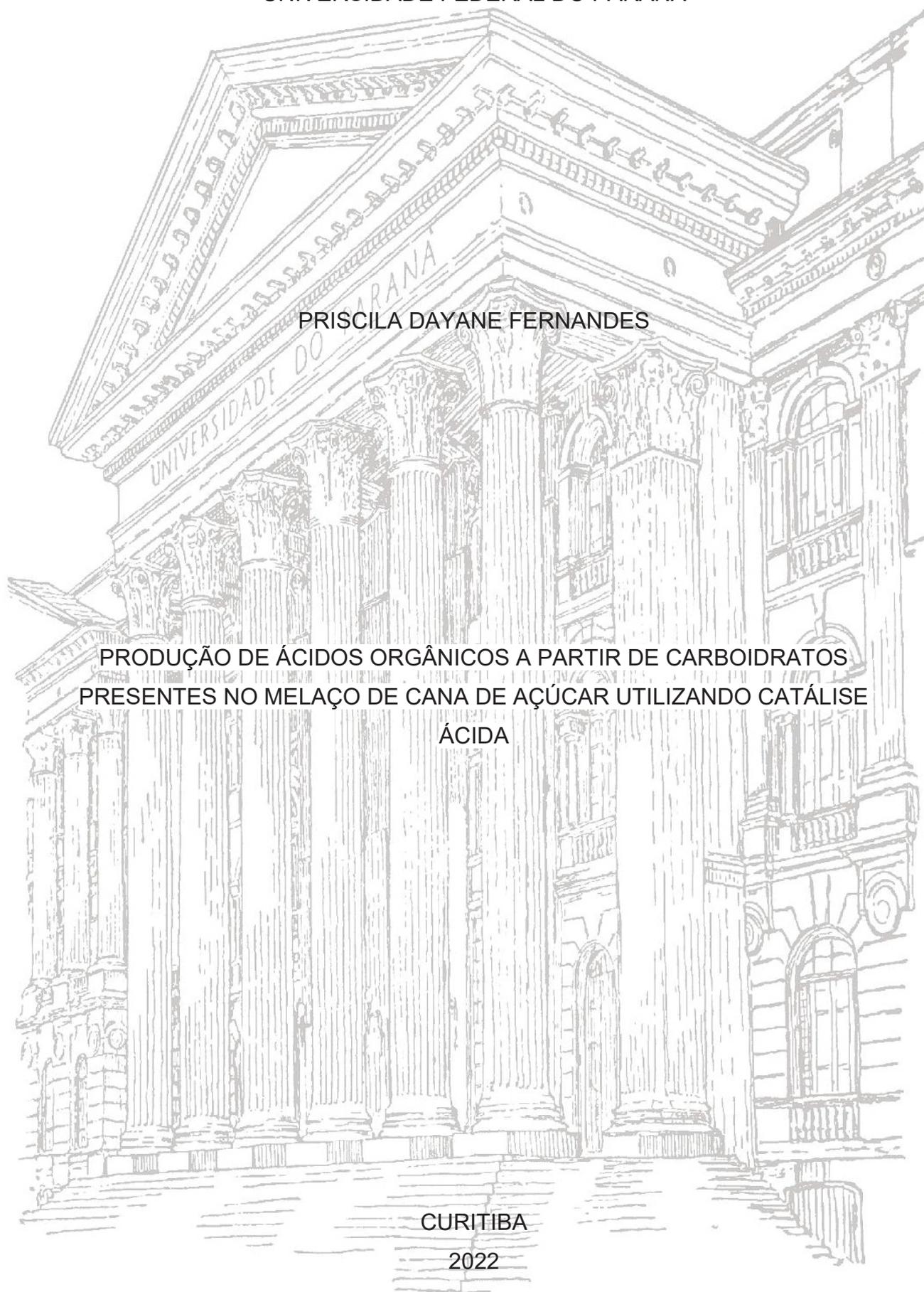
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA DAYANE FERNANDES

PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS A PARTIR DE CARBOIDRATOS  
PRESENTES NO MELAÇO DE CANA DE AÇÚCAR UTILIZANDO CATÁLISE  
ÁCIDA

CURITIBA

2022



PRISCILA DAYANE FERNANDES

PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS A PARTIR DE CARBOIDRATOS  
PRESENTES NO MELAÇO DE CANA DE AÇÚCAR UTILIZANDO CATÁLISE  
ÁCIDA

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do título de Mestre em Química ao  
Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de  
Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.  
Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos  
Coorientador: Prof. Dr. Daniel da Silveira Rampon

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Fernandes, Priscila Dayane.

Produção de ácidos orgânicos a partir de carboidratos presentes no melaço de cana de açúcar utilizando catálise ácida. / Priscila Dayane Fernandes. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos.

Coorientador: Prof. Dr. Daniel da Silveira Rampon.

1. Química. 2. Carboidratos. 3. Melaço. 4. Catálise – Aplicações industriais. I. Ramos, Luiz Pereira. II. Rampon, Daniel da Silveira. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de PRISCILA DAYANE FERNANDES intitulada: **PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS A PARTIR DE CARBOIDRATOS PRESENTES NO MELAÇO DE CANA DE AÇÚCAR UTILIZANDO CATÁLISE ÁCIDA**, sob orientação do Prof. Dr. LUIZ PEREIRA RAMOS, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovada no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de março de 2022.

LUIZ PEREIRA  
RAMOS:3933  
4210982

Assinado de forma  
digital por LUIZ  
PEREIRA  
RAMOS:39334210982  
Dados: 2022.07.21  
16:02:18 -03'00'

LUIZ PEREIRA RAMOS

Presidente da Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente

gov.br

SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI  
Data: 21/07/2022 14:18:38-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

SIMONI PLENTZ MENEGHETTI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS)

Documento assinado digitalmente

gov.br

MARCELO GONÇALVES MONTES D OCA  
Data: 21/07/2022 14:55:25-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

MARCELO GONÇALVES MONTES D' OCA,

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Aos meus pais, de quem sempre tive apoio e  
amor.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir chegar até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, pela orientação, amizade, conselhos e por todo o aprendizado durante esses anos de convívio.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Daniel da Silveira Rampon, pela colaboração durante todo o mestrado.

Ao Prof. Dr. Marcelo Montes D'oca (UFPR) pelas contribuições no relatório anual, exame de qualificação, pela ajuda e amizade durante a minha formação e por aceitar participar da banca avaliadora.

À Prof. Dr. Simoni Margareti Plentz Meneghetti por aceitar participar da banca avaliadora e pelas contribuições.

À Prof. Dr. Sônia Faria Zawadzki (UFPR) pela amizade e apoio incondicional sempre que precisei, pelas contribuições durante o exame de qualificação e por aceitar participar da banca avaliadora.

À Prof. Dr. Beatriz Helena Noronha (UFPR) pelas contribuições em minha formação e por aceitar participar da banca avaliadora.

Ao Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza, por ceder seu espaço sempre que necessário e por aceitar participar da banca avaliadora.

Ao Prof. Dr. Claudiney Cordeiro (UFPR) pelas contribuições em minha formação e no exame de qualificação.

Aos Professores Fernando Molin e Renan Campos por toda ajuda e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos dos equipamentos da Discover e da Shimadzu, com quem sempre pude contar, Marcos, Igor e Emir.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná pelo suporte técnico ao longo do mestrado.

Aos colegas do CEPESQ e LEQER pelo convívio diário e contribuições para a realização dos experimentos.

Ao Thiago pela ajuda com a parte estatística do trabalho e por ter contribuído com meus primeiros passos na cromatografia.

À Maria Juliane, por todo apoio e momentos de descontração dentro do laboratório e com quem sempre compartilhei bons momentos.

Aos amigos que conquistei dentro do CEPESQ e que permanecem até hoje, Rafa, Giu e Pri.

Ao Alex, por toda ajuda com a parte cinética do trabalho, pelos cafés e momentos de descontração.

Ao Fe, por todo apoio, compreensão, carinho e cuidados durante todo o processo desde à graduação até o mestrado.

Aos amigos que conquistei durante a graduação e que estão ao meu lado até hoje, me apoiando e me divertindo: Carol, Tita e Diego.

Às amigas Elise, Patrícia e Lilian, que deixaram mais leves todos os momentos posteriores à pandemia e sempre me ajudaram muito.

Às amigas de infância que se fizeram sempre presentes, Dri e Dami.

Por fim, mas não menos importante, à minha família, meus pais e irmão que sempre estiveram ao meu lado e minha avó, que esteve sempre em meu coração.

*O fim de uma viagem é apenas o começo  
de outra [...] é preciso voltar aos passos que foram  
dados, para repetir e para traçar caminhos novos  
ao lado deles. É preciso recomeçar a viagem.  
Sempre.*

*José Saramago*

## RESUMO

O uso de recursos renováveis para obtenção de produtos químicos finos, produtos farmacêuticos, biocombustíveis e materiais de base biológica tem sido impulsionado pela necessidade de substituir derivados petroquímicos em uma ampla gama de atividades industriais. Dessa forma, as biorrefinarias, processos essencialmente baseados na conversão de biomassa, reúnem alternativas sustentáveis que apresentam menor pegada de carbono e menores emissões de gases de efeito estufa. A conversão de carboidratos em ácidos orgânicos tem um papel importante neste cenário por sua possível transformação em diversos intermediários químicos de alto valor agregado, (bio)combustíveis e aditivos para a indústria alimentícia, além de materiais poliméricos de base biológica. Neste estudo, os carboidratos que estão presentes no melaço da cana-de-açúcar, sacarose, glucose e frutose, foram convertidos aos ácidos orgânicos lático, levulínico e fórmico e 5-(hidroximetil)-furfural (5-HMF). Dentre esses produtos, ênfase foi dada ao ácido lático devido a sua aplicação na síntese de polímeros para a produção de plásticos biocompatíveis e biodegradáveis à base de poli(ácido lático) (PLA). As reações de conversão dos carboidratos foram realizadas em dois sistemas, baseados em aquecimento convencional e por irradiação com micro-ondas. O sistema de aquecimento convencional ocorreu em forno mufla e apresentou regime de aquecimento gradual, levando aproximadamente 90 min para alcançar 200 °C, temperatura atingida no reator de micro-ondas em apenas 2 min. Os vasos de reação corresponderam a reatores de aço inoxidável com revestimento em teflon e tubos de vidro com tampa selada, respectivamente. Após as reações de conversão, os resultados foram avaliados por cromatografia a líquido de alta eficiência. Foram realizados os seguintes estudos a respeito das reações de conversão dos carboidratos: testes térmicos na ausência de catalisadores exógenos, testes com diferentes ácidos de Lewis em meio aquoso,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; influência do tempo de reação, da temperatura e da concentração do catalisador e influência da acidez de Brønsted de  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , que são provenientes da degradação dos ácidos de Lewis. Além disso foi realizado teste para a conversão da glucose utilizando  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na presença do líquido iônico [bmim]Cl. Os melhores desempenhos catalíticos foram alcançados pelos ácidos de Lewis baseados em alumínio. Na presença de 4 % de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , o sistema de aquecimento convencional em forno mufla promoveu o maior rendimento em ácido lático (67 mol%), formado por reação retro-aldólica em tempos reacionais de até 120 min e temperatura próxima a 190 °C. Nessas mesmas condições, foram obtidos 11 mol% de ácido levulínico, 12 mol% de ácido fórmico e 6 mol% de 5-(HMF). Quando as reações foram realizadas sob a mesma temperatura e mesmo tempo em reator de micro-ondas, percebeu-se preferência pela reação de desidratação dos carboidratos ao composto furânico e sua reidratação aos ácidos levulínico e fórmico, com a obtenção de rendimentos em torno de 37 mol% para esses dois ácidos e 4 mol% para o ácido lático. Temperaturas mais altas atingidas de forma gradual tanto em forno mufla quanto em reator de micro-ondas (nesse caso, simulando manualmente a rampa de aquecimento da mufla) apresentaram preferência pela reação retro-aldólica, com a obtenção de melhores rendimentos em ácido lático (48 mol%). Assim, percebe-se que o regime de aquecimento é um parâmetro crítico para alcançar altos rendimentos e boa seletividade para o ácido lático nestes sistemas reacionais. Quanto aos testes com líquido iônico, não foram identificadas condições reacionais favoráveis à obtenção dos produtos de interesse em alto rendimento.

**Palavras-chave:** carboidratos, melaço de cana-de-açúcar, catálise ácida, desidratação, conversão retro-aldólica, ácidos orgânicos.

## ABSTRACT

The use of renewable resources to produce fine chemicals, pharmaceuticals, biofuels, and biobased materials has been pushed by the urgent need to replace harmful petrochemicals in a wide range of industrial activities. This way, biomass-based biorefineries help promoting sustainable alternatives that elicit lower carbon footprints and greenhouse gas emissions. Carbohydrate conversion to organic acids has an important role in this scenario for their possible transformation in several high value-added chemical intermediates, fuel and food additives, and biobased polymeric materials. In this study, standard carbohydrates present in sugarcane molasses, sucrose, glucose, and fructose, were converted to organic acids such as lactic, levulinic and formic and 5-hydroxymethylfurfural 5-(HMF). Emphasis was given to lactic acid due to its application in polymer synthesis to produce biocompatible and biodegradable plastics based on poly(lactic acid) (PLA). Carbohydrate conversion were carried out in two systems based on conventional heating and microwave irradiation. The conventional heating system it was made in a muffle and presented a gradual heating. Approximately 90 min were required to reach 200 °C using conventional heating, while the corresponding heating time in the microwave reactor was only 2 min. The reaction vessels corresponded to stainless steel reactors with teflon coating and glass tubes with a sealed lid, respectively. After the conversion reactions, the results were evaluated by high performance liquid chromatography. The following studies were carried out regarding the conversion reactions of carbohydrates: thermal tests with out exogenous catalysts, tests with different Lewis acids in aqueous medium,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; influence of reaction time, temperature and catalyst concentration and influence of Brønsted acidity of HCl and  $\text{HNO}_3$ , from the degradation of Lewis acids. In addition, a test was performed for the conversion of glucose using  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with the ionic liquid [bmim]Cl. The best catalytic performances were in the presence of aluminum-based Lewis acids. In the presence of 4%  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , the conventional heating system in a muffle promoted the highest yield of lactic acid (67 mol%), by retro-aldol reaction, in a reaction time of 120 min and temperature close to 190°C. For the same reaction, 11 mol% of levulinic acid, 12 mol% of formic acid and 6 mol% of 5-(HMF) were obtained. When the reactions were carried out at the same temperature and at the same time, in a microwave reactor, a preference was observed for the dehydration reaction of carbohydrates to the furanic compound 5-(HMF) and its sequential rehydration to levulinic and formic acids, with yields around 37 mol% for these products and 4 mol% for lactic acid. High temperatures reached gradually both in a muffle (oven operating system) or in a microwave reactor (manually simulating the gradual heating of the muffle) showed a preference for the retro-aldol reaction and production of better yields for lactic acid (48 mol%). It was noted that the heating regime is a critical parameter to achieve high yields and good selectivity for lactic acid in these reaction systems. As for the tests with ionic liquid, there was no evidence of reactional media favorable to obtaining good product yields.

**Key words:** carbohydrates, acid catalysis, organic acids, dehydration, retro-aldol conversion, sugarcane molasses.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. HIDRÓLISE ÁCIDA DA SACAROSE E ISOMERIZAÇÃO ENTRE GLUCOSE E FRUTOSE (Adaptado de BADGUJAR et al., 2019). .....	19
FIGURA 2. MECANISMOS PARA A ETAPA DE ISOMERIZAÇÃO ACÍCLICA DA D-GLUCOSE (RASMUSSEN et al., 2014; PUTTEN et al., 2013).....	20
FIGURA 3. MECANISMO DE REAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE DIIDROXIACETONA A PARTIR DA FRUTOSE (Adaptado de MARIANOU et al., KOSRI et al., 2021; XIA et al., 2018). .....	25
FIGURA 4. MECANISMO DE REAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA DIIDROXIACETONA (Adaptado de MARIANOU et al., KOSRI et al., 2021; XIA et al., 2018). .....	26
FIGURA 5. MECANISMO DESIDRATAÇÃO DA FRUTOSE PARA FORMAÇÃO DO 5-HMF POR REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO (Adaptado de YANG et al., 2012). .....	28
FIGURA 6. MECANISMO REIDRATAÇÃO DO 5-HMF E FORMAÇÃO DOS ÁCIDOS LEVULÍNICO E FÓRMICO (Adaptado de YANG et al., 2012). .....	29
FIGURA 7. ESTRUTURAS DE ALGUNS TIPOS DE LÍQUIDOS IÔNICOS (Adaptado de AMARASEKARA, 2016; DOROSZ et al., 2020).....	31
FIGURA 8. COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS DE AQUECIMENTO POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS E POR CONVECÇÃO (SWEYGERS et al., 2018). .....	33
FIGURA 9. REATORES UTILIZADOS NAS REAÇÕES DE CONVERSÃO DOS CARBOIDRATOS: (A) REATOR DE MICRO-ONDAS, (B) REATORES DE AÇO INOXIDÁVEL COM TUBO INTERNO DE TEFLON, E (C) TERMOPAR ACOPLADO A UM DOS REATORES.....	41
FIGURA 10. REGIME DE TEMPERATURA DO FORNO MUFLA (MEDIDAS REALIZADAS EM TRIPLICATA) E DA SIMULAÇÃO DO FORNO EM REATOR DE MICRO-ONDAS. ....	41
FIGURA 11. COMPARAÇÃO ENTRE A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DO REATOR DE MICRO-ONDAS E DO FORNO MUFLA DURANTE 120 min.....	42
FIGURA 12. ESQUEMA DA ORGANIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS NO PRESENTE TRABALHO. ....	45
FIGURA 13. ESQUEMA REACIONAL DA HIDRÓLISE DA SACAROSE, SEGUIDA DAS REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO, RETRO-ALDÓLICA, DESIDRATAÇÃO E REIDRATAÇÃO.....	46

FIGURA 14. CARBOIDRATOS NÃO CONSUMIDOS E PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DE FRUTOSE, GLUCOSE E SACAROSE APÓS 120 MIN A 200 °C EM REATOR DE MICRO-ONDAS, NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR. ....	47
FIGURA 15. CARBOIDRATOS NÃO CONSUMIDOS E PRODUTOS OBTIDOS PARA FRUTOSE, GLUCOSE E SACAROSE APÓS 120 min A AUMENTO GRADATIVO DA TEMPERATURA ATÉ 200 °C EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON EM FORNO MUFLA, NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR. ....	48
FIGURA 16. CONTEÚDO REACIONAL APÓS 120 MIN EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON AQUECIDO EM FORNO MUFLA (A) E EM REATOR DE MICRO-ONDAS (B). ....	49
FIGURA 17. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DE FRUTOSE APÓS 120 min A 200 °C EM REATOR DE MICRO-ONDAS E AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON, NA PRESENÇA DE HCl E HNO <sub>3</sub> (0,09 mmol). ....	50
FIGURA 18. CROMATOGRAMAS OBTIDOS A PARTIR DE ANÁLISE, UTILIZANDO FORNO DO CROMATÓGRAFO DESLIGADO (A) SOLUÇÃO PADRÃO DE SACAROSE. (B) REAÇÕES DA SACAROSE DURANTE 90 MIN NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR E SOLUÇÕES PADRÕES DE SACAROSE, GLUCOSE E FRUTOSE. ....	51
FIGURA 19. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA FRUTOSE APÓS 90 min A 180 °C NA PRESENÇA DE 4 DIFERENTES CATALISADORES, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, ZnCl <sub>2</sub> e Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O EM REATOR DE MICRO-ONDAS. ....	53
FIGURA 20. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA FRUTOSE APÓS 90 min A 180 °C NA PRESENÇA DE 4 DIFERENTES ÁCIDOS DE LEWIS, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, ZnCl <sub>2</sub> e Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL EM FORNO MUFLA. ....	54
FIGURA 21. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE HUMINAS (RASMUSSEN et al., 2014). ....	55
FIGURA 22. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA GLUCOSE APÓS 90 min A 180 °C NA PRESENÇA DE 4 DIFERENTES CATALISADORES, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, ZnCl <sub>2</sub> e Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O. ....	56
FIGURA 23. CONTEÚDOS REACIONAIS NA PRESENÇA DOS DIFERENTES CATALISADORES APÓS AQUECIMENTO POR IRRADIAÇÃO COM MICRO-ONDAS DURANTE 90 min A 180 °C. ....	56

FIGURA 24.PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA SACAROSE APÓS 90 min A 180 °C NA PRESENÇA DE 4 DIFERENTES CATALISADORES, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{ZnCl}_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	57
FIGURA 25.PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A 180 °C A PARTIR DA FRUTOSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 5 A 90 min, NA PRESENÇA DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ EMPREGANDO REATOR DE MICRO-ONDAS.....	59
FIGURA 26.PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A 180 °C A PARTIR DA GLUCOSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 5 A 90 min, NA PRESENÇA DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ EMPREGANDO REATOR DE MICRO-ONDAS.....	60
FIGURA 27.PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A 180 °C A PARTIR DA SACAROSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 5 A 90 min, NA PRESENÇA DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ EMPREGANDO REATOR DE MICRO-ONDAS.....	61
FIGURA 28.PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A 180 °C A PARTIR DA FRUTOSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 30 A 240 min, NA PRESENÇA DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ EMPREGANDO REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL EM FORNO MUFLA. ....	63
FIGURA 29.CROMATOGRAMAS DOS PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A 180 °C A PARTIR DA FRUTOSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 45 A 120 min, NA PRESENÇA DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ EMPREGANDO REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL EM FORNO MUFLA. ....	63
FIGURA 30.COMPARAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA FRUTOSE EM REATOR DE MICRO-ONDAS, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ DURANTE 90 min A 170, 180, 190, 200 e 215 °C. ....	66
FIGURA 31.COMPARAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA GLUCOSE EM REATOR DE MICRO-ONDAS, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ DURANTE 90 min A 170, 180, 190, 200 e 215 °C. ....	66
FIGURA 32.COMPARAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE EM REATOR DE MICRO-ONDAS, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ DURANTE 90 min A 170, 180, 190, 200 E 215 °C. ....	67
FIGURA 33.ESPECTRO DE RMN $^1\text{H}$ DO LÍQUIDO IÔNICO [bmim]Cl EM $\text{CDCl}_3$ , 200MHz. ....	69
FIGURA 34.ESPECTRO DE RMN $^{13}\text{C}$ DO LÍQUIDO IÔNICO [bmim]Cl EM $\text{CDCl}_3$ , 50MHz. ....	70
FIGURA 35.PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA GLUCOSE EM DIFERENTES MEIOS APÓS 90 min A 180 °C E NA PRESENÇA DE LÍQUIDOS IÔNICOS. ....	72
FIGURA 36.GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA SACAROSE. REAÇÕES REALIZADAS EM MICRO-ONDAS NA PRESENÇA DE (A) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e (B) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . ....	74

FIGURA 37.GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DA SACAROSE. REAÇÕES REALIZADAS EM MICRO-ONDAS. (A) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e (B) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . .....	74
FIGURA 38.GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO FÓRMICO A PARTIR DA SACAROSE. REAÇÕES REALIZADAS EM MICRO-ONDAS. (A) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e (B) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . .....	75
FIGURA 39.GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE 5-HMF A PARTIR DA SACAROSE. REAÇÕES REALIZADAS EM MICRO-ONDAS. (A) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e (B) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . .....	76
FIGURA 40.PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE NA PRESENÇA DE 4 % (A) e 9 % (B) DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON EM FORNO MUFLA, ATINGINDO 200 °C DE FORMA GRADATIVA. ....	77
FIGURA 41.PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE NA PRESENÇA DE $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4 % (A) e 9 % (B) EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON EM FORNO MUFLA ATINGINDO 200 °C DE FORMA GRADATIVA. ....	78
FIGURA 42.PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DE REAÇÕES REALIZADAS EM REATOR DE MICRO-ONDAS COM AUMENTO GRADATIVO DA TEMPERATURA NA PRESENÇA DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 4 % 9 %. ....	79
FIGURA 43.PRODUTOS OBTIDOS NA CONVERSÃO DA SACAROSE REALIZADA NA PRESENÇA DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ EM REATOR DE MICRO-ONDAS COM AQUECIMENTO GRADUAL E DIRETO E EM FORNO MUFLA COM AQUECIMENTO GRADUAL. ....	80

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MELAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR (Adaptado de CHIMILOVSKI, 2015). .....	18
TABELA 2. ESTUDOS ENVOLVENDO A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO CATALISADORES BASEADOS EM ÁCIDOS DE LEWIS.....	24
TABELA 3. ESTUDOS ENVOLVENDO A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO UTILIZANDO CATALISADORES BASEADOS EM ÁCIDOS DE LEWIS.....	29
TABELA 4. ESTUDOS ENVOLVENDO A CONVERSÃO DE CARBOIDRATOS NA PRODUÇÃO DOS ÁCIDOS LÁTICO E LEVULÍNICO UTILIZANDO IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS.....	33
TABELA 5. PLANEJAMENTO FATORIAL DO TIPO 2 <sup>3</sup> UTILIZADO PARA AS REAÇÕES DE CONVERSÃO DA SACAROSE .....	42
TABELA 6. CONSTANTES DE VELOCIDADE (k <sub>obs</sub> ) PARA REAÇÕES DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM, OBTIDAS PARA A CONVERSÃO DA FRUTOSE, GLUCOSE E SACAROSE A 180 °C NA PRESENÇA DE Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O EM REATOR DE MICRO-ONDAS.....	62
TABELA 7. DESLOCAMENTOS QUÍMICOS E CONSTANTES DE ACOPLAMENTO REFERENTES AO ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H EM CDCl <sub>3</sub> EM 200 MHz DO [bmim]Cl. ....	68
TABELA 8. PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA GLUCOSE, EMPREGANDO CATALISADORES BASEADOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS A 180 °C EM REATOR DE MICRO-ONDAS DURANTE 90 min. ....	71
TABELA 9. ANOVA REFERENTE À PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E 5-HMF A PARTIR DA CONVERSÃO DA SACAROSE .....	76

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1.	BIORREFINARIA.....	17
1.2.	CANA-DE-AÇÚCAR E MELAÇO .....	17
1.3.	REAÇÕES DE CONVERSÃO DOS CARBOIDRATOS.....	18
	1.3.1. Produtos de conversão dos carboidratos: ácidos orgânicos .....	21
	1.3.1.1. <i>Ácido Láctico</i> .....	21
	1.3.1.2. <i>Ácido levulínico</i> .....	22
	1.3.1.3. <i>Ácido fórmico</i> .....	22
	1.3.2. Sistemas catalíticos utilizados nas reações de conversão .....	23
	1.3.2.1. <i>Catalisadores inorgânicos: ácidos de Lewis</i> .....	23
	1.3.2.2. <i>Catalisadores orgânicos: líquidos iônicos</i> .....	30
	1.3.3. Conversão assistida por micro-ondas e por aquecimento convencional .....	31
1.4.	JUSTIFICATIVA DE EXECUÇÃO DO TRABALHO.....	34
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>36</b>
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	36
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	36
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
3.1.	MATERIAL.....	37
3.2.	MÉTODOS.....	37
	3.2.1. Preparo dos líquidos iônicos advindos de cátion imidazólico: ([bmim]Cl) e [bmim]AlCl <sub>4</sub> .....	37
	3.2.2. Reações de conversão dos carboidratos em reator de micro-ondas.....	38
	3.2.2.1. <i>Reações de conversão dos carboidratos na presença de ácidos de Lewis</i> .....	38
	3.2.2.2. <i>Reações de conversão dos carboidratos na presença de líquidos iônicos</i> .....	39
	3.2.2.3. <i>Estudo cinético</i> .....	39
	3.2.3. Reações de conversão dos carboidratos em reator de aço inoxidável com revestimento em teflon sob aquecimento convencional .....	40
	3.2.4. Análises estatísticas .....	41
	3.2.5. Simulação do regime de aquecimento do forno mufla em reator de micro-ondas.....	42
	3.2.6. Análise cromatográfica e determinação dos rendimentos de reação .....	43
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>45</b>
4.1.	CONTROLES DE REAÇÃO .....	47
	4.1.1. Reações realizadas na ausência de catalisador.....	47
	4.1.2. Reações realizadas na presença de ácidos de Brønsted-Lowry .....	49

4.1.3. Hidrólise da sacarose .....	50
4.2. ATIVIDADE CATALÍTICA DOS ÁCIDOS DE LEWIS .....	52
4.2.1. Efeitos catalíticos dos ácidos de Lewis .....	57
4.2.2. Influência do tempo sobre a conversão dos carboidratos na presença de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....	59
4.2.2.1. Conversão em reator de micro-ondas .....	59
4.2.2.2. Conversão em forno mufla empregando reator de aço inoxidável.....	62
4.2.3. Influência da temperatura sobre a conversão de carboidratos em reator de micro-ondas, na presença de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....	65
4.2.4. Estudo da conversão da glucose utilizando líquidos iônicos .....	67
4.2.4.1. Caracterização do líquido iônico cloreto de 3 1-n-butil-3-metilimidazol ( <i>[bmim]Cl</i> ) ...	68
4.2.4.2. Produtos obtidos na presença do líquido iônico .....	71
4.2.5. Estudo da conversão da sacarose com diferentes catalisadores em reator de micro-ondas - análise estatística do planejamento fatorial $2^3$ .....	73
4.2.6. Estudo da conversão da sacarose com diferentes catalisadores em reator de aço inoxidável em forno mufla .....	76
4.2.7. Simulação do regime de aquecimento do forno mufla em reator de micro-ondas.....	78
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>81</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>
<b>ANEXO I – CONVERSÃO DOS CARBOIDRATOS NA PRESENÇA DE <math>\text{Al}(\text{NO}_3)_3</math> EM REATOR DE MICRO-ONDAS .....</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO II – CONVERSÃO DOS CARBOIDRATOS EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL EM FORNO MUFLA .....</b>	<b>95</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. BIORREFINARIA

A conscientização quanto às mudanças climáticas e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis exigem a substituição dos atuais processos não renováveis por práticas ambientalmente sustentáveis. Nesse sentido, a utilização da biomassa como recurso renovável oferece uma alternativa promissora e essa prática se insere nos objetivos associados ao desenvolvimento de projetos de biorrefinaria (PARK *et al.*, 2013). O termo biorrefinaria pode ser definido como uma instalação que integra processos de conversão de biomassa em uma variedade de bens de consumo como biocombustíveis, insumos químicos, materiais, energia, alimento e ração animal. O objetivo de uma biorrefinaria é o de otimizar o uso de suas matérias-primas e minimizar a geração de efluentes, maximizando os benefícios ambientais e a viabilidade econômica. Alguns exemplos de biorrefinarias são as de etanol, de biodiesel, usinas produtoras de açúcar, bioeletricidade a partir da cana-de-açúcar, as fábricas de óleo, rações, e outros derivados a partir da soja (MAITY, 2015).

O desenvolvimento da biorrefinaria tem dois objetivos estratégicos: o deslocamento do petróleo importado em favor de matérias-primas domésticas renováveis (objetivo energético) e o estabelecimento de uma indústria de base tecnológica robusta e sustentável (objetivo econômico). Produtos de base biológica (ou bioprodutos) são a base do desenvolvimento das biorrefinarias modernas, que complementam a fabricação de biocombustíveis de baixo valor agregado e amplo mercado com bioprodutos de alto valor agregado, como os ácidos levulínico, lático e fórmico, compostos furânicos e seus derivados. Essa estratégia permitiria a redução do consumo de combustíveis não renováveis, ao mesmo tempo em que fornece o incentivo financeiro necessário para estimular a expansão da indústria de biorrefino (BOZELL e PETERSEN, 2010).

O Brasil, devido as suas dimensões continentais e condições climáticas favoráveis, oferece possibilidades diferenciadas para o desenvolvimento de biorrefinarias e assim influencia mercados e tecnologias em direção a um sistema de produção de base biológica. No entanto, alguns desafios, como criar incentivos para promover o sistema de inovação, precisam ser enfrentados para desenvolver tecnologia de ponta e competir com produtos já muito bem estabelecidos no mercado (SCHEITERLE *et al.*, 2018).

### 1.2. CANA-DE-AÇÚCAR E MELAÇO

Uma das fontes mais importantes de biomassa no país, com potencial para ser empregada em projetos de biorrefinaria, é a cana-de-açúcar, principal insumo da indústria

sucroalcooleira. Os fatores que contribuem para isso são o domínio tecnológico sobre a sua produção em larga escala e o fato de levar a produtos muito bem estabelecidos no mercado (açúcar e etanol). Por outro lado, o processamento da cana-de-açúcar gera um grande número de coprodutos. Sabe-se que para cada tonelada de cana processada obtém-se uma quantidade significativa de resíduos: 280 kg de bagaço, 20 a 40 kg de torta de filtro, 40 a 60 kg de melaço. Tais resíduos, caso não aproveitados ou gerenciados de maneira adequada, podem gerar sérios problemas ambientais e por isso existem legislações que normatizem seu tratamento (MEZARROBA *et al.*, 2010).

O melaço de cana é uma matéria-prima de baixo custo que contém altas concentrações de açúcares solúveis, como sacarose, glucose e frutose, além de outros componentes minoritários, como compostos fenólicos, ácidos orgânicos e sais minerais (OLBRICH, 1963; LEE e KIM, 2001). Com essas propriedades e composição, o melaço de cana pode ser considerado uma valiosa matéria-prima para aplicações de biorrefinaria por meio de sua conversão química ou bioquímica em biocombustíveis e produtos químicos de plataforma (GOMES *et al.*, 2017). A TABELA 1 apresenta a composição química do melaço da cana-de-açúcar produzido nas indústrias sucroalcooleiras, de acordo com os estudos de Chimilovski (2015), particularmente em relação à presença de compostos furânicos, carboidratos hidrossolúveis e ácidos orgânicos.

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MELAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR (Adaptado de CHIMILOVSKI, 2015).

Parâmetro	Melaço (75 °Brix)
Sacarose (g/L)	708,5
Glucose (g/L)	14,6
Frutose (g/L)	17,2
Açúcares totais (g/L)	740,2
Hidroximetilfurfural (mg/L)	2,41
Furfural (mg/L)	3,80
Ácidos orgânicos totais (g/L)	2,93

pH = 6,10; °Brix: escala numérica de índice de refração. Um grau Brix (1°Bx) é igual a 1 g de açúcar por 100 g de solução.

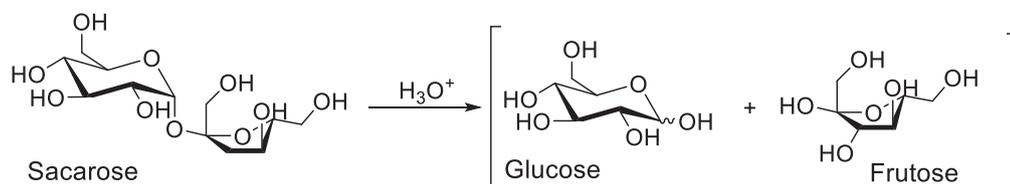
### 1.3. REAÇÕES DE CONVERSÃO DOS CARBOIDRATOS

O planeta produz anualmente uma grande quantidade de biomassa vegetal, estimada em 170 bilhões de toneladas, das quais 75% podem ser atribuídas à categoria de carboidratos, mas apenas 3 a 4% desse montante é consumido por seres humanos para fins alimentares e não alimentares (CANOS *et al.*, 2007).

Os carboidratos podem ser classificados em monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Dentre os monossacarídeos, há poli-hidroxialdeídos ou aldoses, como a glucose, ou poli-hidroxicetonas ou cetoses, como a frutose, cuja conformação de maior estabilidade do anel hemiacetal é piranosídica ou furanosídica, respectivamente. Glucose (D-glucopiranosose) e frutose (D-frutofuranose) são hexoses de ocorrência natural, enquanto monossacarídeos como xilose e arabinose representam a classe das pentoses. A sacarose ( $\alpha$ -D-glucopiranosil-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-frutofuranose) é um dissacarídeo não redutor formado por D-glucose e D-frutose unidas por ligação glicosídica entre os seus carbonos anoméricos. Finalmente, polissacarídeos contendo hexoses na cadeia principal são denominados hexosanas (*e.g.*, glucanas como celulose e amido) ou cetosanas (*e.g.*, frutosanas como a inulina), enquanto os derivados de pentoses correspondem a pentosanas como xilanas e arabinanas (LICHTENTHALER, 2010).

Dentre as principais rotas de conversão química de hexoses figuram a reação retro-aldólica a ácido láctico, que no caso da glucose exige uma etapa de isomerização à frutose (OSMUNDSEN, 2013), e a desidratação a compostos furânicos como 5-(hidroximetil)-furfural (5-HMF), seguida ou não de sua conversão aos ácidos levulínico e fórmico via reidratação (KRUGER *et al.*, 2012; WEINGARTEN *et al.*, 2012). Além disso, quando utilizados materiais que contenham oligossacarídeos como a sacarose, ou hexosanas como amido, inulina e celulose, a síntese dos bioprodutos requer uma reação de hidrólise para romper as ligações glicosídicas e liberar açúcares simples como glucose e frutose. No caso da sacarose, a ligação glicosídica apresenta alta labilidade, podendo ser rompida em temperaturas relativamente baixas (*e.g.*, 50 a 65 °C) na presença de soluções ácidas diluídas (*e.g.*, 5 a 10 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ou ainda com o auxílio de enzimas (OSMUNDSEN, 2013). As etapas de hidrólise da sacarose e a isomerização entre glucose e frutose, que ocorrem na presença de ácidos, estão representadas no esquema da FIGURA 1.

FIGURA 1. HIDRÓLISE ÁCIDA DA SACAROSE E ISOMERIZAÇÃO ENTRE GLUCOSE E FRUTOSE (Adaptado de BADGUJAR *et al.*, 2019).



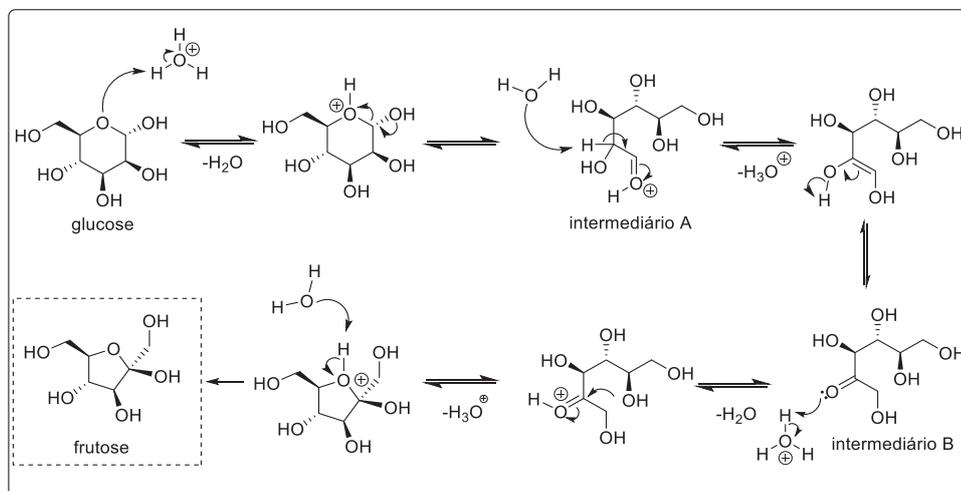
Dentre os monossacarídeos mencionados na Figura 1, a frutose é o mais utilizado devido a sua maior reatividade, atribuída principalmente à maior abundância da forma acíclica ou menor estabilidade termodinâmica da forma cíclica. Além disso, a glucose apresenta-se na natureza em conformação piranosídica de seis membros, que possui energia livre mais

baixa sem relação à conformação furanosídica na qual a frutose normalmente se apresenta. Sendo assim, a conversão da glucose, seja por isomerização, desidratação ou por reação retro-aldólica, passa inicialmente por sua isomerização à frutose, o que demanda energia por envolver uma mudança conformacional de um anel de seis para um anel de cinco membros (MARIANOU *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2012; ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2010). Em contrapartida, a glucose é uma hexose mais abundante e mais barata, o que a torna mais atrativa do ponto de vista econômico (PUTTEN *et al.*, 2013; WANG, *et al.*, 2014).

A utilização da sacarose ou da glucose nas reações de conversão exigem uma etapa inicial de isomerização (FIGURA 2), onde ocorre a transformação do anel piranosídico (seis membros) da glucose, cuja estrutura não apresenta tensão de anel nem tensão angular, para o anel furanosídico (cinco membros) da frutose, cuja tensão angular confere maior instabilidade conformacional à molécula. A reação de isomerização da glucose à frutose apresenta elevada importância industrial, pois desempenha papel importante na conversão dos carboidratos a produtos químicos de plataforma. (DORNATH e FAN, 2014; TORRES *et al.*, 2012).

A isomerização acíclica (FIGURA 2) é iniciada pela protonação do oxigênio hemiacetalico da glucose e, na sequência, ocorre a formação de uma ligação dupla entre o carbono 1 e a hidroxila (intermediário A), ocasionando a abertura do anel piranosídico. Então, a cadeia aberta sofre uma etapa de enolização com a formação de um grupamento carbonila no carbono 2 (intermediário B), seguida da protonação desse grupo. Após a formação do cátion oxônio altamente eletrofílico, o par de elétrons da hidroxila do carbono 5 ataca o sítio deficiente em elétrons da carbonila, formando o anel furanosídico da frutose (RASMUSSEN *et al.*, 2014).

FIGURA 2. MECANISMOS PARA A ETAPA DE ISOMERIZAÇÃO ACÍCLICA DA D-GLUCOSE (RASMUSSEN *et al.*, 2014; PUTTEN *et al.*, 2013).



### 1.3.1. Produtos de conversão dos carboidratos: ácidos orgânicos

#### 1.3.1.1. Ácido Lático

O ácido lático (ácido 2-hidroxiopropanóico), descoberto em 1780 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, é o ácido carboxílico de maior ocorrência natural (DATTA e HENRY, 2006). É comumente produzido pela fermentação bacteriana da lactose do leite por *Streptococcus lactis* ou pela fermentação de glucose e sacarose por diversas espécies de *Lactobacillus* sp. como o *L. delbrueckii* (MARIANOU *et al.*, 2018). Devido à presença de um estereocentro, o ácido lático apresenta dois isômeros óticos, designados (*R*)-ácido lático ou (*R*)-2-hidróxiopropanóico e (*S*)-ácido lático ou (*S*)-2-hidróxiopropanóico. A diferença entre os dois se dá apenas pela disposição dos seus ligantes no espaço. Porém, apenas o isômero (*S*) é metabolizado pelo organismo de mamíferos, sendo largamente utilizado pela indústria de alimentos (VISHNU *et al.*, 2002). A demanda pelo ácido lático é crescente por também ser empregado nas áreas ambiental, ecológica, médica e farmacêutica. Como exemplo, a indústria farmacêutica emprega o isômero (*S*) na produção de cosméticos, pomadas, soluções antiacne, umectantes e medicamentos de liberação controlada (HOFVENDAHL, 2000; RAMOT *et al.*, 2016).

O ácido lático vem recebendo grande atenção pela sua aplicação no preparo de polímeros como o poli(ácido lático) (PLA). O PLA é um polímero biodegradável, de baixo impacto ambiental, utilizado para a produção de embalagens de alimentos e utensílios plásticos capazes de substituir materiais poliméricos derivados do petróleo (WANG *et al.*, 2014; VODNAR *et al.*, 2010). O polímero resultante exibe propriedades semelhantes ou até superiores às do poliestireno e resistência para armazenamento de alimentos gordurosos e laticínios equivalente ao polietileno tereftalato (PET). Também é excelente barreira para propriedades como sabor e aromas e tem boa resistência ao calor (BOZELL e PETERSEN, 2010). Materiais nanoestruturados preparados a partir do PLA a partir da técnica de eletrofiação podem ser utilizados na engenharia de tecidos neurais e fornecer fibras para vestuário, móveis e materiais biomédicos como suturas que podem ser absorvidas pelo organismo (YANG *et al.*, 2004).

O mercado global de ácido lático atingiu 1.220 kton em 2016. Com um crescimento anual de 16,2%, espera-se que essa demanda chegue a 1.960 kton em 2025, representando um mercado global de aproximadamente US\$ 9,8 bilhões. Estudos de mercado apontam que o crescimento nesse período será maior e mais rápido na América Latina e na Ásia, principalmente para a produção de medicamentos e perfumes. O crescimento do mercado de ácido lático da América Latina tem sido de 19,2% ao ano devido à expansão das indústrias de cosméticos no Brasil e na Argentina. Assim como o ácido lático, a demanda por PLA

também deve crescer, chegando a US \$ 6,5 bilhões em todo o mundo até 2025 (ALVES DE OLIVEIRA *et al.*, 2018).

#### 1.3.1.2. Ácido levulínico

O ácido levulínico, ou 4-oxopentanoico, foi identificado há muito tempo como um produto químico de plataforma. A demanda global de mercado para o ácido levulínico é motivada pela sua crescente aplicação nas indústrias de pesticidas, solventes, produtos farmacêuticos e cosméticos. O Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) dos Estados Unidos da América (EUA) identificou o ácido levulínico como um dos derivados da biomassa de alto valor agregado e de maior potencial para uso em síntese orgânica (BOZELL e PETERSEN, 2010).

A importância do ácido levulínico reside em seus grupos funcionais cetona e ácido carboxílico, que podem sofrer várias reações como oxidação, redução, esterificação, substituição e polimerização (LIU *et al.*, 2019). É um produto que compõe uma plataforma química ideal para a produção de vários materiais importantes como corantes têxteis, aditivos alimentares, material de revestimento, resinas, polímeros, herbicidas, produtos farmacêuticos, agentes aromatizantes de alimentos, solventes, plastificantes e aditivos anticongelantes (MORONE *et al.*, 2015). O ácido levulínico também pode ser utilizado como ponto de partida para a síntese de biocombustíveis como 2-metilfurano,  $\gamma$ -valerolactona e ésteres como o levulinato de etila (KARNJANAKOM *et al.*, 2020; FERNANDES *et al.*, 2012).

#### 1.3.1.3. Ácido fórmico

O ácido fórmico, ou ácido metanoico, é o ácido carboxílico mais simples e é um composto orgânico importante. Além de ser amplamente utilizado nas indústrias agrícola, farmacêutica, têxtil, de borrachas e de couro, é também empregado como solução desinfetante ou de limpeza (SONG *et al.*, 2013). Além disso, pode ser utilizado para hidrogenar o ácido levulínico produzindo  $\gamma$ -valerolactona (GVL), que é alternativa em potencial para o etanol em mistura etanol-gasolina (WEIQI e SHUBIN, 2017).

O ácido fórmico é produzido concomitantemente ao ácido levulínico em quantidades equimolares a partir da reação de reidratação do 5-HMF, composto furânico proveniente da desidratação dos carboidratos (ZHAO *et al.*, 2019; RASRENDRA *et al.*, 2010). Sua produção com bons rendimentos depende do catalisador e do meio reacional utilizado (CHEN *et al.*, 2020).

Baixos rendimentos de ácido fórmico são obtidos na presença de ácidos de Lewis, que são bons catalisadores para produção de ácido láctico (HOLM *et al.*, 2010; LEI *et al.*, 2014). O mesmo ocorre quando são utilizados ácidos de Brønsted-Lowry, como HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

isoladamente (VAN PUTTEN *et al.*, 2013) ou em combinação com ácidos de Lewis, que produzem bons rendimentos de ácido levulínico (GOMES *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2013). Apesar dessa combinação produzir ácido fórmico em maiores concentrações, os rendimentos ainda são baixos e o ácido fórmico é tratado como subproduto das reações de conversão dos carboidratos na presença desses sistemas de conversão voltados para a produção dos ácidos levulínico e láctico.

Maiores rendimentos do ácido fórmico são obtidos a partir da biomassa quando meios oxidantes são utilizados como catalisadores. Reichert *et al.* (2015) obtiveram 85 % do ácido a partir da glucose, utilizando sistema bifásico e polioxometalato como catalisador. Tang *et al.* (2014) utilizaram celulose e catalisador à base de vanádio e obtiveram rendimentos superiores a 50 %. Outros sistemas catalíticos promoveram rendimentos próximos a 80 % a partir de carboidratos, como NaOH (YUN *et al.*, 2016) e sílica mesoporosa bifuncionalizada (CHAGAS *et al.*, 2019).

### 1.3.2. Sistemas catalíticos utilizados nas reações de conversão

#### 1.3.2.1. Catalisadores inorgânicos: ácidos de Lewis

As reações de conversão de hexoses em diferentes produtos químicos de plataforma, como os ácidos láctico, levulínico e fórmico, podem ocorrer com o auxílio de diferentes sistemas catalíticos e meios reacionais, envolvendo catalisadores com acidez de Lewis.

Um ácido de Lewis é definido como uma molécula capaz de adquirir um par de elétrons. A ação catalítica desses ácidos em reações com monossacarídeos ocorre inicialmente pela coordenação do oxigênio da carbonila do açúcar, que pode ser considerado uma base de Lewis, a um sítio ácido de Lewis. Essa coordenação induz a polarização na molécula, aumentando a eletrofilicidade da carbonila e também a sua reatividade ou propensão a transformações químicas. A atuação desses ácidos como catalisadores acontece, inicialmente, na isomerização da glucose à frutose e posteriormente, na reação retro-aldólica a partir da frutose acíclica para produção do ácido láctico (JENSEN, 1978; ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2010).

O modo de coordenação entre o ácido de Lewis e a carbonila do açúcar ocorre por quelatação. O ácido se coordena com moléculas que apresentam um heteroátomo na posição  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  em relação à carbonila. Essa interação entre o ácido de Lewis e o heteroátomo aumenta a reatividade da carbonila, já que retira a densidade eletrônica da molécula com a sua polarização, deixando apenas um plano disponível para a reação (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2010).

A TABELA 2 apresenta alguns estudos que utilizaram ácidos de Lewis, com diferentes cátions e ânions, na produção do ácido láctico a partir de carboidratos. Os experimentos

desenvolvidos nesses trabalhos foram conduzidos em reatores de aço inoxidável com ou sem revestimento de teflon, exceto nos de Rasrendra *et al.* (2010), que foram executados em ampolas de vidro.

TABELA 2. ESTUDOS ENVOLVENDO A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO CATALISADORES BASEADOS EM ÁCIDOS DE LEWIS.

Substrato	Catalisador	T <sup>1</sup> (°C)	T <sup>2</sup> (min)	R <sup>3</sup> (%)	Referência
Sac (0,75 mol·L <sup>-1</sup> )	Zn-Sn-Beta (desaluminado) (16 g·L <sup>-1</sup> )	190	120	54	Dong <i>et al.</i> (2016)
Fru; Glc (0,3 mol·L <sup>-1</sup> )	VOSO <sub>4</sub>	160	90	58; 56	Tang <i>et al.</i> (2014)
Fru, Glc e Sac (3,33 g·L <sup>-1</sup> )	ErCl <sub>3</sub> (1,67 g·L <sup>-1</sup> )	240	30	85, 76 e 83	Lei <i>et al.</i> (2014)
Fru; glc (28 mmol·L <sup>-1</sup> )	AlCl <sub>3</sub> /SnCl <sub>2</sub> 1/1 (0,1 mmol·L <sup>-1</sup> )	190; 180	120	90; 81	Deng <i>et al.</i> (2018)
Celulose (5 g·L <sup>-1</sup> )	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e AlCl <sub>3</sub> (7 mmol·L <sup>-1</sup> )	190	240	68, 69, 23, 24, 36 e 38	Wang, <i>et al.</i> (2013)
Sac (4,5 g·L <sup>-1</sup> )	Sn-Beta-NH <sub>2</sub> (3,2 g·L <sup>-1</sup> )	190	240	58	Kong <i>et al.</i> (2018)
Fru (8 g·L <sup>-1</sup> )	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> SnO- DBTO (9×10 <sup>-1</sup> mmol·L <sup>-1</sup> )	210	30	63	Santos <i>et al.</i> (2015)
Glc (0,1 mol·L <sup>-1</sup> )	ZnCl <sub>2</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , CrCl <sub>2</sub> , CrSO <sub>4</sub> , AlCl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (5 mmol·L <sup>-1</sup> )	140	360	25, 25, 22, 25, 30, 35.	Rasrendra <i>et al.</i> (2010)

<sup>1</sup>Temperatura

<sup>2</sup>Tempo

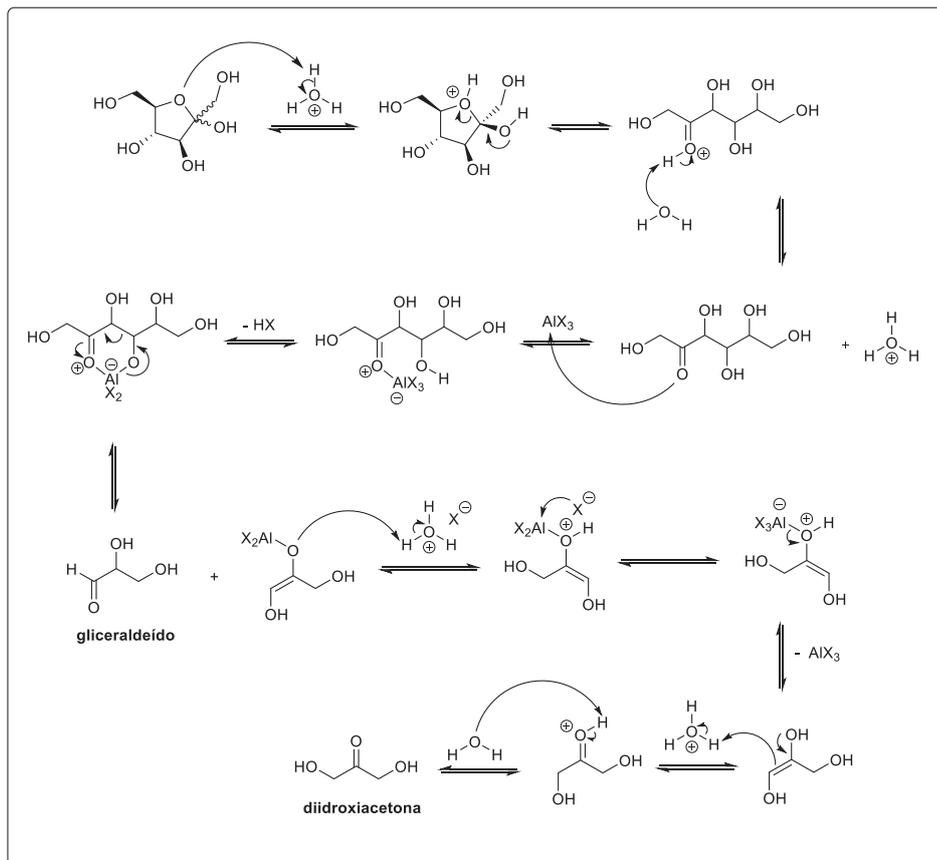
<sup>3</sup>Rendimento molar da reação.

As temperaturas utilizadas variaram entre 140 e 240 °C, sendo que temperaturas próximas a 190 °C foram normalmente empregadas para um tempo de reação que variou entre 30 e 300 min. Os maiores rendimentos, acima de 80 %, foram obtidos na presença de ácidos de Lewis puros como ErCl<sub>3</sub> a 240 °C durante 30 min (LEI *et al.*, 2014) ou na presença de uma mistura de sais de cátions Pb(II) e Al(III) a 190 °C a partir de 30 min de reação (DENG *et al.*, 2018).

A acidez de Lewis dos cátions está relacionada a sua carga e ao seu tamanho. Quanto maior a carga e menor o tamanho, maior o grau de acidez. Cátions com maiores cargas têm maior tendência a aceitar pares de elétrons de bases de Lewis, enquanto cátions menores podem aceitar elétrons mais facilmente do que os maiores. Sendo assim, ácidos de Lewis contendo  $\text{Al}^{3+}$  promovem bons resultados na catálise. Por outro lado, o ânion não desempenha um papel importante na catálise, pois quando o cátion é mantido e o ânion é alterado, não há diferenças significativas na atividade do catalisador ou na seletividade entre os produtos (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2010).

A reação retro-aldólica que origina o ácido láctico inicia com a abertura do anel furanosídico da frutose. Essa reação ocorre formando o gliceraldeído, que pode isomerizar à diidroxiacetona. O mecanismo de formação do ácido láctico a partir da frutose encontra-se descrito nas FIGURAS 3 e 4.

FIGURA 3. MECANISMO DE REAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE DIIDROXIACETONA A PARTIR DA FRUTOSE (Adaptado de MARIANOU *et al.*, KÖSRİ *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2018).

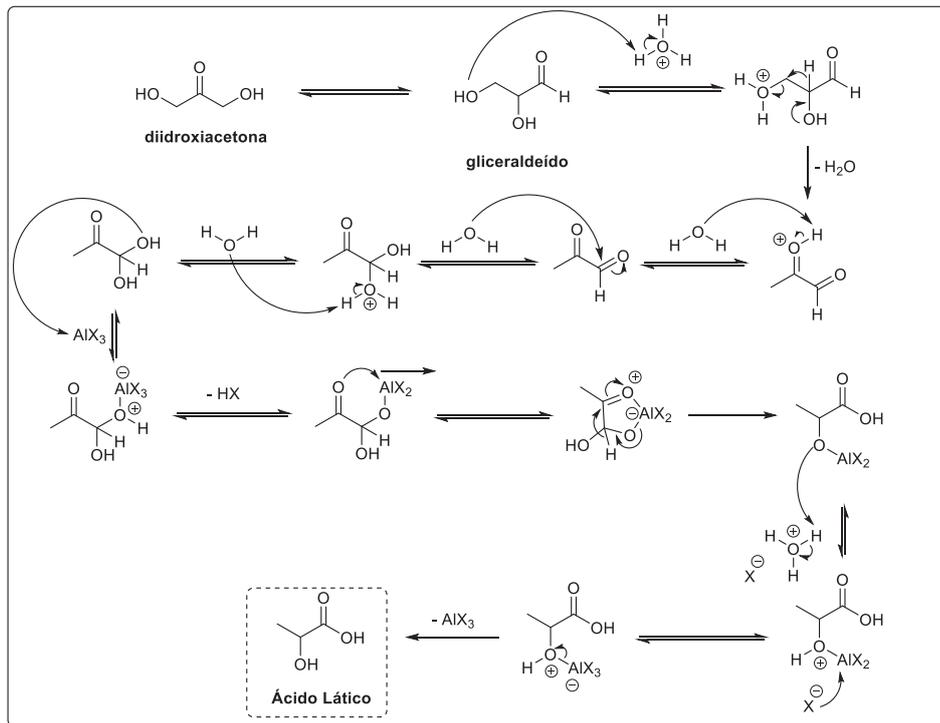


A reação retro-aldólica corresponde ao sentido inverso do mecanismo de adição aldólica, que leva à liberação de compostos carbonilados (aldeído e cetona) a partir da clivagem do aldol (HOLM *et al.*, 2010). A transformação do gliceraldeído em ácido láctico ocorre

inicialmente pela sua conversão em piruvaldeído por desidratação. Em seguida, este aldeído, que coexiste com a sua forma tautomérica, sofre um ataque nucleofílico dos elétrons do oxigênio da molécula da água (reação de Cannizzaro) sob a ação de um ácido de Lewis, formando assim o ácido láctico (ALBUQUERQUE *et al.*, 2017).

A primeira etapa do mecanismo corresponde à abertura do anel da D-frutose. Com isso, o ácido de Lewis empregado, representado genericamente por  $\text{AlX}_3$ , complexa com o oxigênio da carbonila da frutose acíclica. Então, o par de elétrons do oxigênio da hidroxila ligada ao carbono  $\beta$  se desloca em direção ao carbono, promovendo a formação da diidroxiacetona e do gliceraldeído. (HOLM *et al.*, 2010). A desidratação da diidroxiacetona, em altas temperaturas, leva à formação de uma molécula intermediária de 2-hidroxiacrilaldeído, cujo equilíbrio ceto-enólico é favorecido para a formação do piruvaldeído. A reação de Cannizzaro ocorre com o piruvaldeído, que sofre a adição de água à carbonila. (XIA *et al.*; 2018).

FIGURA 4. MECANISMO DE REAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DA DIIDROXIACETONA (Adaptado de MARIANOU *et al.*, KOSRI *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2018).



Além das reações retro-aldólicas e de Cannizzaro, outra rota mecanística pode levar os carboidratos a compostos furânicos como o 5-HMF, por reação de desidratação (FIGURA 5), e aos ácidos levulínico e fórmico, por reação de reidratação do 5-HMF (FIGURA 6). Essas reações são facilitadas e melhores rendimentos são alcançados na presença de catalisadores que apresentam acidez de Brønsted-Lowry (OSMUNDTSEN, 2013; ZHANG *et al.*, 2015).

Ácidos de Brønsted-Lowry podem ser produzidos em meio aquoso a partir da hidrólise de ácidos de Lewis como o  $\text{AlCl}_3$ , que é bastante sensível à água. A hidrólise depende do cátion que forma o ácido de Lewis. Alguns cátions fazem com que os ácidos de Lewis correspondente tenham maior facilidade em hidrolisar. Por exemplo o alumínio, que possui  $\text{p}K_h$  igual a 1,14 ( $K_h$  = constante de hidrólise), hidrolisa muito facilmente, enquanto outros como o zinco, com  $\text{p}K_h$  de 8,96, não apresentam essa tendência. Valores de  $\text{p}K_h$  menores que 4,3 promovem reações de hidrólise, enquanto valores maiores de 4,3 a dificultam (KOBAYASHI *et al.*, 1998).

Quando os sais metálicos, utilizados como ácidos de Lewis, são dissolvidos em água, seus cátions complexam com as moléculas do solvente, formando íons aqua. Para cátions com estados de oxidação de 1, 2 ou 3, a fórmula química para esses íons é  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$ , onde  $n$  é o número de solvatação que, normalmente, varia entre 4 e 6. Após serem formados, os íons aqua sofrem hidrólise produzindo várias espécies oxigenadas (hidróxidos, óxidos) e o ácido de Brønsted correspondente, perdendo grande parte de seu caráter ácido de Lewis (FRINGUELLI *et al.*, 2001; ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2010).

A interação entre o solvente e o ácido de Lewis interfere diretamente na sua atividade catalítica. Os solventes mais utilizados em reações catalisadas por ácidos são normalmente apróticos e pouco polares (senão apolares), pois solventes polares e próticos como a água inibem a acidez de Lewis, dificultando a interação com o oxigênio carbonílico que dá início ao processo catalítico. Apesar dessa desvantagem, a água prevalece como solvente ideal por não apresentar a toxicidade característica de solventes orgânicos. (REICHARDT *et al.*, 1988).

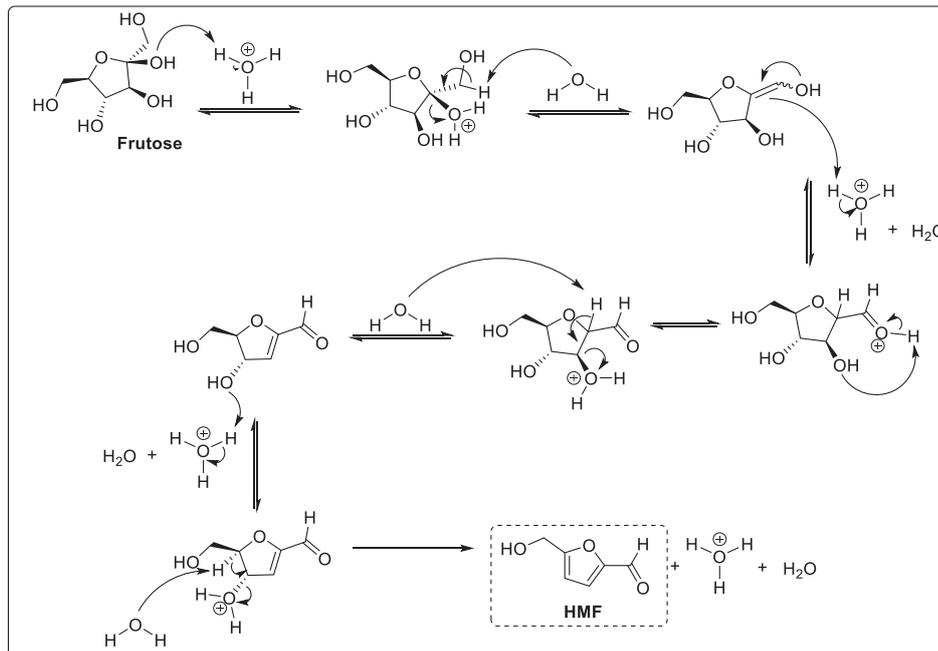
Segundo a Teoria de Pearson, alguns fatores interferem na basicidade de Lewis de um solvente, como o número de “doadores de Gutman”, que fornece uma noção qualitativa da interação entre solventes polares e apolares com ácidos de Lewis. Baixos valores desse indicador são normalmente observados para solventes apróticos e apolares e indicam que eles se coordenam fracamente com sítios ácidos duros. Maiores valores são observados para solventes polares e indicam interações mais fortes com ácidos de Lewis. Ao comparar os valores de doadores de Gutman da água e do benzeno, percebe-se que a água apresenta um valor igual a 18 e o benzeno de 0,1, comprovando que interações água-ácido de Lewis são mais fortes e precisam ser rompidas para que ocorra a coordenação entre o ácido de Lewis e a base de Lewis. Conseqüentemente, a atividade catalítica dos ácidos de Lewis em água é diminuída quando comparada a outros solventes (REICHARDT *et al.*, 1988; GUTMANN, 1978).

Os ácidos de Lewis apresentam um papel diferente na reatividade de reações de conversões dos carboidratos e na seletividade do produto quando comparados aos ácidos de Brønsted. Compostos furânicos como 5-(hidroximetil)-furfural e furfural são obtidos a partir de reação de desidratação, com remoção seletiva de três moléculas de água de

monossacarídeos como glucose e frutose. Esses produtos são caracterizados como moléculas de plataforma para a produção de uma ampla gama de produtos químicos e combustíveis a partir da biomassa e não são obtidos com bons rendimentos na presença de ácidos de Lewis, já que esses não promovem a reação de desidratação. Os ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico são os ácidos inorgânicos mais utilizados para esse fim (VAN PUTTEN *et al.*, 2013).

De acordo com o esquema da FIGURA 5, o carboidrato é inicialmente convertido à 5-HMF, por reação de desidratação, em meio ácido. Em seguida, o mecanismo de reidratação (FIGURA 6) inicia-se com a quebra da aromaticidade do anel furânico, com a formação de um carbocátion no carbono 2. Posteriormente ocorrem sucessivas etapas envolvendo adição e eliminação de moléculas de água até a abertura total da estrutura. Nas etapas finais desse mecanismo tem-se a eliminação de ácido fórmico e posterior formação de ácido levulínico. (ZHANG *et al.*, 2015).

FIGURA 5. MECANISMO DESIDRATAÇÃO DA FRUTOSE PARA FORMAÇÃO DO 5-HMF POR REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO (Adaptado de YANG *et al.*, 2012).



A TABELA 3 apresenta alguns trabalhos que utilizaram catalisadores ácidos de Lewis sozinhos ou na presença de ácidos de Brønsted-Lowry para a produção de ácido levulínico. Observa-se que os melhores rendimentos para o produto foram obtidos na presença de misturas dos dois tipos de ácidos. As condições de temperatura e tempo utilizados variaram entre 140 e 180 °C e 15 a 360 min, respectivamente e o melhor rendimento (65 %) ocorreu quando  $SnCl_4$ , um ácido de Lewis puro foi utilizado a 180 °C, durante 60 min.

FIGURA 6. MECANISMO REIDRATAÇÃO DO 5-HMF E FORMAÇÃO DOS ÁCIDOS LEVLÍNICO E FÓRMICO (Adaptado de YANG *et al.*, 2012).

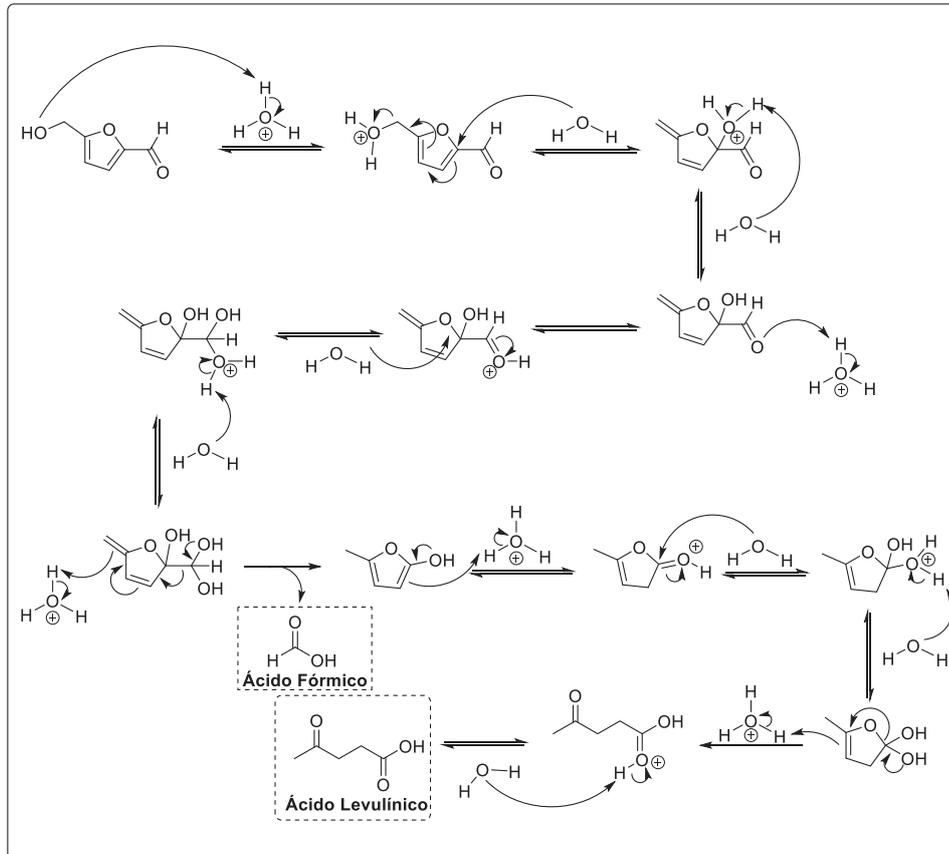


TABELA 3. ESTUDOS ENVOLVENDO A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVLÍNICO UTILIZANDO CATALISADORES BASEADOS EM ÁCIDOS DE LEWIS.

Substrato	Catalisador	Reator	T <sup>1</sup> (°C)	T <sup>2</sup> (min)	R <sup>3</sup> (%)	Referência
Glc (10 % m/m)	CrCl <sub>3</sub> /HCl (18,6 mmol·L <sup>-1</sup> /0,1 mol·L <sup>-1</sup> )	Frasco de vidro	140	360	46	Choudhary <i>et al.</i> (2013)
Glc (0,1 mol·L <sup>-1</sup> )	ZnCl <sub>2</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , CrCl <sub>2</sub> , CrSO <sub>4</sub> , AlCl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (5 mmol·L <sup>-1</sup> )	Ampola de vidro	140	360	n.d., n.d., 20, 22, 12, 25	Rasrendra <i>et al.</i> (2010)
Glc; Fru (56 mmol·L <sup>-1</sup> )	Al(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (15 mmol·L <sup>-1</sup> )	Aço inoxidável revestido com teflon	180	300	40; 43	Fu <i>et al.</i> (2015)
Glc; Fru (56 mmol·L <sup>-1</sup> )	CrCl <sub>3</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (40 mmol·L <sup>-1</sup> )	Aço inoxidável revestido com teflon	170	270	50; 55	Yang <i>et al.</i> (2013)
Glc (25 mmol·L <sup>-1</sup> )	ZnCl <sub>2</sub> /HCl; AlCl <sub>3</sub> /HCl (10 mmol·L <sup>-1</sup> )	Aço inoxidável	180	60;5 5	47;41	Gomes <i>et al.</i> (2017)

Resíduos de sabugo de milho (40 g·L <sup>-1</sup> )	SnCl <sub>4</sub> (76,8 mmol·L <sup>-1</sup> )	Aço inoxidável	180	60	65	Zhao <i>et al.</i> (2019)
Resíduos de casca de batata; esporocarpos	CrCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,0075/0,5 mol·L <sup>-1</sup> )	Tubo de vidro em reator de micro-ondas	180	15;4 0	49;62	Lappalainen <i>et al.</i> (2018)

<sup>1</sup> Temperatura;

<sup>2</sup> Tempo;

<sup>3</sup> Rendimento molar da reação;

n.d.: rendimento não determinado.

### 1.3.2.2. Catalisadores orgânicos: líquidos iônicos

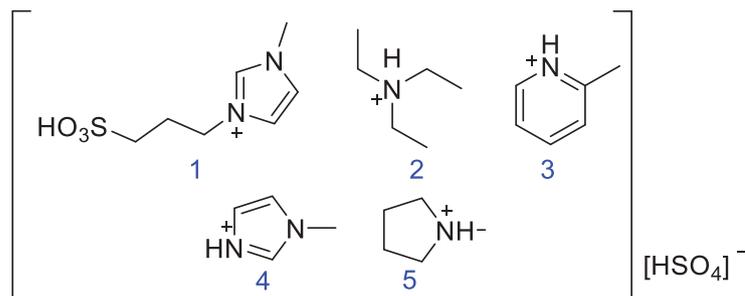
A substituição de solventes e/ou reagentes convencionais por líquidos iônicos tem sido proposta por vários autores para aumentar a sustentabilidade técnica e ambiental da produção de produtos químicos de plataforma a partir de carboidratos (BADGUJAR *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2013).

Líquidos iônicos são definidos como sais orgânicos com temperaturas de fusão inferiores a 100 °C sob condições normais de temperatura e pressão (EARLE e SEDDON, 2002). Normalmente, a estrutura desses compostos apresenta um cátion orgânico contendo um heteroátomo e um ânion orgânico ou inorgânico, em composição que pode variar significativamente (FIGURA 7). Os líquidos iônicos representam uma classe de materiais líquidos com propriedades físico-químicas relevantes, como alta estabilidade química e térmica, baixa pressão de vapor e inflamabilidade desprezível, que são oriundas de um conjunto de ligações intermoleculares específicas como as interações de Coulomb, de van der Waals e ligação de hidrogênio (VEKARIYA, 2017). Essas propriedades permitem a recuperação e reuso dos líquidos iônicos quando atuam como solventes, sendo uma grande vantagem do ponto de vista da química verde (BADGUJAR e BHANAGE, 2015). Devido à característica modular dos líquidos iônicos, outra grande vantagem está relacionada a sua versatilidade, pois as propriedades químicas e físicas desses compostos podem ser modificadas para atuar de diferentes formas, a partir da mudança estrutural do cátion ou do ânion (LI *et al.*, 2013). Tal característica também confere aos líquidos iônicos um amplo poder de dissolução para vários materiais orgânicos e inorgânicos (ULLAH *et al.*, 2015) e, com isso, podem ser utilizados como solventes e/ou catalisadores para produção de 5-HMF (JIANG *et al.*, 2011), ácido levulínico (SHEN *et al.*, 2015) ou levulinato de etila (AMARASEKARA e WIREDU, 2014) a partir de carboidratos.

Líquidos iônicos também atuam na desidratação catalítica de carboidratos. Assim como na discussão anterior, essa atividade depende de sua natureza ácida, que pode ser de Lewis, de Brønsted-Lowry, ou de uma combinação destas, como representam as estruturas

da FIGURA 7 (AMARASEKARA, 2016; DOROSZ *et al.*, 2020). Estudos envolvendo a utilização de líquidos iônicos demonstraram que sais baseados no cátion imidazólio são solventes e/ou catalisadores eficientes para a síntese de compostos furânicos e seus derivados, como ácido levulínico (ZHAO *et al.*, 2015; SARAVANAMURUGAN *et al.*, 2011; TIONG *et al.*, 2018).

FIGURA 7. ESTRUTURAS DE ALGUNS TIPOS DE LÍQUIDOS IÔNICOS (Adaptado de AMARASEKARA, 2016; DOROSZ *et al.*, 2020).



Kumar *et al.*, (2018) utilizaram líquidos iônicos com acidez de Brønsted-Lowry na presença de ácidos de Lewis contendo Fe, Co, Ni, Cu e Zn em sua composição para catalisar a conversão de glucose em ácido levulínico. O maior rendimento (56,3%) foi obtido a 155 °C por 5 h para o líquido iônico contendo sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Alipour e Omidvarborna (2017) utilizaram frutose como substrato em líquido iônico à base de sal imidazólio e obtiveram 70% de rendimento em ácido levulínico a 95 °C após 1 h de reação. Comparativamente a outros sistemas catalíticos, as principais vantagens do uso de líquidos iônicos na conversão de carboidratos em produtos de interesse está no seu poder de dissolver grandes concentrações de carboidratos, na sua baixa volatilidade e na possibilidade de sua recuperação e reuso (OLIVIER-BOURBIGOU *et al.*, 2010).

Independentemente do sistema catalítico escolhido, reações de conversão de carboidratos utilizando líquidos iônicos necessitam de aquecimento e por isso são normalmente desenvolvidas em reatores de aço inoxidável com aquecimento por convecção (SHEN *et al.*, 2015, LU *et al.*, 2016, AMARASEKARA e WIREDU, 2014) ou reatores de vidro com aquecimento por irradiação de micro-ondas (RAMLI e AMIN, 2015; ALIPOUR e OMIDVARBORNA, 2017, KHAN *et al.*, 2018), que oferecem vantagens em termos de eficiência energética e rendimento de reação (TABASSO *et al.*, 2015, SWEYGERS *et al.*, 2018; SZABOLCS *et al.*, 2013).

### 1.3.3. Conversão assistida por micro-ondas e por aquecimento convencional

O uso da irradiação por micro-ondas como método de aquecimento de reações oferece uma alternativa promissora tanto para a química sintética quanto para a química que

envolve reações de conversão da biomassa (CORSARO *et al.*, 2008). Esse tipo de aquecimento difere das fontes de calor convencionais, primeiramente devido ao aquecimento direto do conteúdo reacional, sem aquecer o recipiente de reação. Em métodos convencionais, o recipiente é aquecido e transfere o calor por convecção. Partindo dessa premissa, pode-se dizer que o aquecimento por micro-ondas é mais eficiente em termos de energia utilizada e produz uma maior homogeneidade de temperatura, além de atingir altas temperaturas de modo mais rápido do que fontes de calor convencionais (KUHNER, 2002).

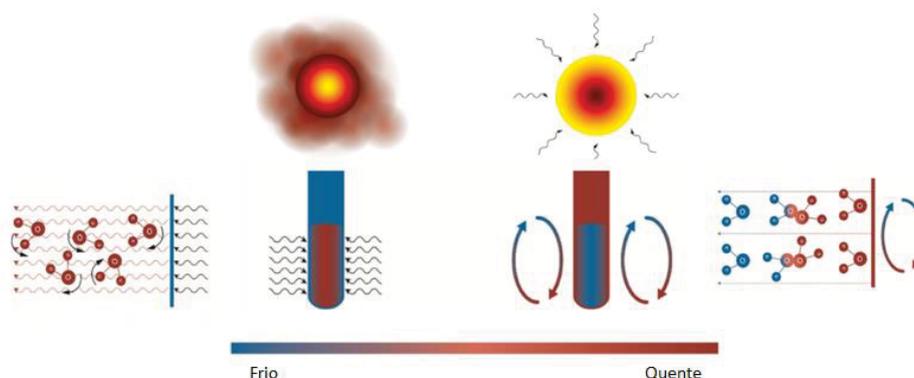
O aquecimento de uma substância por irradiação de micro-ondas depende, principalmente, de suas propriedades dielétricas. A propriedade dielétrica mais importante é a tangente de perda ( $\tan \delta$ ), que é a capacidade da substância em converter energia eletromagnética em calor a uma dada temperatura e frequência e pode ser obtida pelo quociente entre perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) e a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ). O meio de reação de alto  $\tan \delta$  tem alta absorção de micro-ondas e, conseqüentemente, proporciona um aquecimento rápido e eficiente (LIDSTRÖM *et al.*, 2001). Solventes e substâncias possuem valores tabelados de  $\tan \delta$ . A água possui um valor igual a 0,123, a 2,45 GHz e 20 °C, por isso é classificada como um solvente de média absorção de micro-ondas, já que possui valor de  $\tan \delta$  entre 0,1 e 0,5.

Além dos efeitos causados pelas propriedades dielétricas das substâncias aquecidas, a utilização de irradiação por micro-ondas possui efeitos térmicos, não térmicos e específicos desse tipo de aquecimento. Os efeitos térmicos estão associados com as altas temperaturas de reação que podem ser atingidas rapidamente pela irradiação. Os efeitos não térmicos podem estar relacionados com uma interação direta do campo elétrico com moléculas específicas no meio de reação. Por exemplo, a presença de um campo elétrico leva a efeitos de orientação do dipolo de moléculas e, portanto, altera a energia de ativação da reação, podendo diminuí-la (CORSARO *et al.*, 2008). Esse pode ser o caso de partículas metálicas dispersas, como catalisadores metálicos  $AlCl_3$  ou  $ZnCl_2$ , que podem interagir fortemente com a energia de micro-ondas, mesmo que os metais tenham sido contabilizados como materiais totalmente refletivos. Esses catalisadores podem ser usados como partículas absorventes de micro-ondas e acelerar o processo de aquecimento (FANG *et al.*, 2015).

Os efeitos específicos desse método de aquecimento são: o superaquecimento de solventes à pressão atmosférica (os líquidos podem entrar em ebulição até 40 °C acima de sua verdadeira ebulição), aquecimento seletivo de catalisadores heterogêneos com forte absorção de micro-ondas, eliminação dos efeitos de parede causados por gradientes de temperatura invertidos, formação de “radiadores moleculares” por acoplamento direto de energia de micro-ondas para reagentes específicos em uma solução homogênea que causa hotspots microscópicos, dentre outros (FERRARI *et al.*, 2014).

Ao contrário do que ocorre no aquecimento por irradiação de micro-ondas, o aquecimento convencional depende da convecção do calor, uma vez que o vaso de reação está sendo aquecido por fonte externa e depois de transferir a energia para o meio de reação, o calor é dissipado por correntes de convecção, o que é muito ineficiente. Sob esse tipo de aquecimento, efeitos de parede podem ocorrer e estar diretamente relacionados a decomposição de catalisadores ou espécies sensíveis à temperatura que podem estar em contato com a superfície quente do recipiente (YANG e PARK, 2019). A FIGURA 8 fornece uma representação esquemática destes dois tipos de aquecimento.

FIGURA 8. COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS DE AQUECIMENTO POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS E POR CONVECÇÃO (SWEYGERS *et al.*, 2018).



A TABELA 4 apresenta dados da literatura para a formação dos ácidos láctico e levulínico em reações de conversão de glicose e frutose conduzidas em reator de micro-ondas. Observa-se que os tempos de reação são baixos, no máximo de 30 min, comprovando a eficiência térmica desse tipo de reator. Rendimentos maiores que 70 % podem ser obtidos para o ácido láctico na presença de catalisadores ácidos de Lewis em meio homogêneo (ZHANG *et al.*, 2021; TALLARICO *et al.*, 2019), enquanto Liu *et al.* (2022) alcançaram rendimento próximo de 70 % na presença de zeólita do tipo Sn-beta. Em relação aos rendimentos de ácido levulínico, os três autores citados na tabela apresentam rendimentos próximos de 50 %, obtidos na presença de ácidos de Brønsted em tempos de reação que também não ultrapassaram 30 min.

TABELA 4. ESTUDOS ENVOLVENDO A CONVERSÃO DE CARBOIDRATOS NA PRODUÇÃO DOS ÁCIDOS LÁCTICO E LEVULÍNICO UTILIZANDO IRRADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS.

Substrato	Catalisador	T <sup>1</sup> (°C)	T <sup>2</sup> (min)	R <sup>3</sup> (%)	Referência
<b>ÁCIDO LÁCTICO</b>					
Glucose	Yb <sup>3+</sup>	220	5	76	Zhang <i>et al.</i> (2021)
Frutose	Er <sup>3+</sup>	200	15	77	Tallarico <i>et al.</i> (2019)
Glucose	Sn-beta	200	30	68	Liu <i>et al.</i> (2022)

ÁCIDO LEVULÍNICO					
Frutose	HCl	170	30	49	Szabolcs et al. (2013)
Glucose	ZnBr <sub>2</sub> +HCl	160	6	53	Kumar et al. (2015)
Celulose	[C <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Hmim]HSO <sub>4</sub>	160	30	55	Ren et al. (2013)

<sup>1</sup> Temperatura;

<sup>2</sup> Tempo;

<sup>3</sup> Rendimento molar da reação.

Além dos dados destacados na TABELA 4, vale mencionar o trabalho de Epane *et al.* (2010), que compararam dois sistemas de aquecimento, por irradiação de micro-ondas e por convecção. Utilizaram glucose como substrato, KOH + alumina como catalisadores e obtiveram rendimento de 75 % de ácido láctico com aquecimento por irradiação de micro-ondas e 36 % por aquecimento em banho de óleo, ambos a 180 °C para 40 min de reação. Observe-se que o rendimento foi dobrado quando conduzido sob irradiação de micro-ondas, mesmo utilizando mesmos tempos e temperaturas nos dois sistemas.

#### 1.4. JUSTIFICATIVA DE EXECUÇÃO DO TRABALHO

Há evidências na literatura de que a conversão de carboidratos a ácidos orgânicos pode ser catalisada por ácidos de Lewis e apresentar bons rendimentos (TABELAS 2, 3 e 4). Nesse trabalho, os ácidos de Lewis Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e ZnCl<sub>2</sub> foram selecionados devido ao bom desempenho desse tipo de catalisador em solução aquosa (LEI *et al.*, 2014; GOMES *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2019; TALLARICO *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2021).

Os testes realizados com líquidos iônicos como meio reacional são justificados por sua capacidade de recuperação e reutilização. A escolha do [bmim]Cl se deve a sua facilidade de síntese (YUE *et al.*, 2011), ao fato de ser ambientalmente amigável e não corrosivo (FRAGADUBREUIL *et al.*, 2002), ao baixo custo do seu principal componente (1-metil-imidazol) (CHEN *et al.*, 2014), e por já ter apresentado rendimento razoável para a produção de ácido levulínico (RAMLI e AMIN, 2015). A escolha do líquido iônico [bmim]AlCl<sub>4</sub> também foi baseada nos estudos de Ramli e Amin (2015).

A escolha por carboidratos que estão presentes no melão de cana-de-açúcar para a produção dos ácidos orgânicos justifica-se pelo baixo custo da matéria-prima, que é considerada um resíduo da indústria sucroalcooleira que contém quantidade significativa de carboidratos em sua composição. Esse material é matéria-prima viável para a produção de compostos de grande interesse industrial, como os ácidos levulínico e láctico, que apresentam versatilidade como materiais de partida para a produção de outros produtos químicos de alta

demanda. A utilização dos padrões dos carboidratos presentes no melaço da cana compõe um estudo preliminar para que estudos futuros possam vir a utilizar essa matéria-prima.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Produção dos ácidos orgânicos láctico e levulínico a partir dos padrões de frutose, glucose e sacarose, utilizando sistemas catalíticos baseados em ácidos de Lewis.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- A. Testar o desempenho dos ácidos de Lewis  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em sistema aquoso, na conversão dos carboidratos padrões frutose, glucose e sacarose aos ácidos láctico e levulínico, empregando reator de micro-ondas e reator de aço inoxidável com aquecimento em forno mufla;
- B. Utilizar os ácidos de Lewis que promoveram os melhores rendimentos de ácido láctico e levulínico, em estudos da influência do tempo e da temperatura, na conversão dos três carboidratos aos ácidos orgânicos, empregando reator de micro-ondas e reator de aço inoxidável com aquecimento em forno mufla;
- C. Produzir o líquido iônico imidazólico  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  e testar a sua atividade catalítica na conversão da glucose à ácido levulínico, na presença de ácido de Lewis ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), de Brønsted (HCl) e puro, em sistema aquoso, empregando reator de micro-ondas;
- D. Utilizar os ácidos de Lewis que promoveram os melhores rendimentos para ácido láctico e/ou levulínico em estudos da influência da concentração do catalisador na conversão da sacarose aos ácidos orgânicos, empregando reator de micro-ondas e reator de aço inoxidável com aquecimento em forno mufla.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAL

Os carboidratos utilizados nas reações de conversão foram os seguintes: D-glucose anidra P.A., D-frutose P.A. e sacarose P.A. (Sigma-Aldrich, St Louis, EUA). Cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ReagentPlus<sup>®</sup>) e padrões cromatográficos como furfural (99%), ácido acético (>99,7%), ácido levulínico (99%), ácido láctico (99 %) e 5-(hidroximetil)-furfural (99%) também foram adquiridos da Sigma Aldrich. O nitrato de alumínio nonahidratado P.A. ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) foi adquirido junto à Vetec (Duque de Caxias, Brasil), assim como o nitrato de zinco hexahidratado P.A ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). O cloreto de zinco P.A-ACS foi da marca Impex (Sumare, São Paulo) e o ácido fórmico P.A., da Fluka Analytical (St Gallen, Suíça). Os reagentes 1-clorobutano e 1-metil-imidazol foram adquiridos da Sigma-Aldrich para síntese dos líquidos iônicos. Outros reagentes, solventes e padrões analíticos foram adquiridos na especificação do procedimento experimental em que foram utilizados.

#### 3.2. MÉTODOS

3.2.1. Preparo dos líquidos iônicos advindos de cátion imidazólico: ([bmim]Cl) e [bmim]AlCl<sub>4</sub>

O líquido iônico cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazol ([bmim]Cl) foi preparado utilizando 0,25 mol de 1-clorobutano (23,15 g) e 0,25 mol de 1-metilimidazol (20,28 g). Os dois reagentes foram adicionados a um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo e o sistema foi aquecido em banho de óleo até a temperatura de 75 °C durante 72 h, sob agitação constante (YUE *et al.*, 2011). Ao final da reação, 30 mL de acetonitrila foram adicionados a quente ao líquido viscoso. A mistura foi homogeneizada e imediatamente filtrada em funil de Büchner. A acetonitrila foi evaporada em evaporador rotativo e posteriormente seca em bomba de alto vácuo por 24 h, rendendo 35,23 g (81 %) de [bmim]Cl. O produto foi caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente em espectrômetro Bruker (Billerica, EUA), modelo DPX 200. As amostras foram analisadas na concentração de 0,26 mol·L<sup>-1</sup> em tubo de RMN contendo 500 µL da solução. Posteriormente, os espectros obtidos foram interpretados e comparados com espectros disponíveis na literatura (ZHANG *et al.*, 2015; DHARASKAR *et al.*, 2013).

Com o objetivo de produzir o líquido iônico [bmim]AlCl<sub>4</sub>, foram realizados procedimentos de acordo com uma adaptação dos experimentos de Ramli e Amin (2015) e de Qiao *et al.* (2004) para [bmim]FeCl<sub>4</sub>. Após o preparo do líquido iônico [bmim]Cl, 0,11 mol

(20,1 g) desse foi acrescido de 0,11 mol (27,7 g) de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e de uma massa de água destilada correspondente à massa total de reagentes (48 g). A mistura contendo 21 % (m/m) de líquido iônico e 29 % do ácido de Lewis foi agitada por 24 h na temperatura ambiente e, então, refrigerada. Posteriormente, o produto foi utilizado nas reações em reator de micro-ondas.

### 3.2.2. Reações de conversão dos carboidratos em reator de micro-ondas

#### 3.2.2.1. Reações de conversão dos carboidratos na presença de ácidos de Lewis

Os experimentos foram realizados em um reator de micro-ondas da marca CEM (Carolina do Norte, EUA), modelo Discover (FIGURA 9). As reações foram realizadas em tubo de vidro no interior do equipamento, com a taxa de agitação fixada em “alta” e a potência máxima ajustada em 300 W. O tubo reacional, com capacidade de 10 mL, foi preenchido com 5 mL do meio de reação.

O conteúdo reacional foi preparado pela dissolução do ácido de Lewis em porcentagens que variaram entre 4, 6,5 e 9 % em relação à quantidade molar do carboidrato. Foram pesadas as massas referentes às seguintes quantidades molares: 0,27 mmol (4 %), 0,43 mmol (6,5 %) e 0,60 mmol (9 %) de cada um dos catalisadores ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), juntamente com o carboidrato (6,67 mmol de frutose ou glucose ou 3,32 mmol de sacarose). Após a pesagem do ácido de Lewis e do carboidrato, os sólidos foram dissolvidos em 50 mL de água destilada e a solução foi avolumada até 100 mL. Finalmente, 5 mL da solução final foram transferidos para o tubo de reação e levados ao reator de micro-ondas.

Após os tempos de reação e de resfriamento do equipamento (20 min), o conteúdo foi novamente transferido para o balão volumétrico de 5 mL utilizado antes da reação, que foi avolumado com água, caso necessário, e filtrado em membrana de teflon de 0,45  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, as amostras seguiram para diluição de modo a não permitir que a concentração dos analitos ultrapassasse a faixa de concentração estabelecida na curva de calibração do método cromatográfico (máximo de  $3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ).

Nesse reator foram realizados estudos isotérmicos na ausência de catalisador exógeno e na presença de diferentes meios catalíticos, e estudos considerando diferentes temperaturas e tempos de reação. Para todos os experimentos, exceto na presença de líquidos iônicos, foram utilizadas as mesmas concentrações dos carboidratos citadas. A sacarose foi utilizada na metade da quantidade molar de frutose e glucose porque, mediante hidrólise, fornece quantidade equimolar dos dois monossacarídeos. Assim, a massa de reagentes foi mantida constante em todos os experimentos.

As reações na ausência de catalisador exógeno ou na presença de diferentes tipos de catalisadores foram realizadas separadamente a 180 °C por 90 min de reação para os três carboidratos, frutose, glucose e sacarose. A primeira foi realizada somente com água destilada e a segunda utilizando os seguintes ácidos de Lewis:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , um de cada vez. A concentração dos catalisadores também foi mantida em todos os experimentos.

Os estudos da influência do tempo ou da temperatura foram realizados apenas na presença do catalisador  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  na mesma concentração mencionada acima. Nos primeiros experimentos, o tempo variou entre 5 e 90 min na temperatura de 180 °C, enquanto a influência da temperatura foi avaliada a 170, 180, 190, 200 e 215 °C com o tempo fixo de 90 min de reação.

### 3.2.2.2. Reações de conversão dos carboidratos na presença de líquidos iônicos

Além dos ácidos de Lewis puros, a influência do líquido iônico [bmim]Cl foi testada para a conversão da glucose aos ácidos orgânicos. A reação com o [bmim]Cl ocorreu com solução contendo 2,5 mL de líquido iônico, 2,5 mL de água destilada e 25 mg de glucose. Foi estudada também a influência da adição do ácido de Lewis  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ao líquido iônico. Para esse teste utilizou-se 25 mg de glucose e 5 mL de uma solução aquosa contendo  $2,37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e de [bmim]Cl. Além disso, dois controles de reação foram realizados, o primeiro contendo 5 mL de uma solução  $2,37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com 25 mg de glucose e outro com a mesma massa do carboidrato em 5 mL de uma solução  $5,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de HCl. Por fim, foi realizada uma reação de mesmo volume ( $2,37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 0,5 % de HCl) na presença de 25 mg de glucose. Todas as soluções foram adicionadas ao tubo de vidro e agitadas sob aquecimento com irradiação por micro-ondas a 180 °C durante 90 min.

Após todas as reações realizadas em reator de micro-ondas, o conteúdo de cada reator foi transferido para um balão volumétrico de 5 mL, que foi aferido com água destilada. Os produtos de reação foram então submetidos à análise cromatográfica.

### 3.2.2.3. Estudo cinético

Estudos cinéticos foram realizados utilizando equações de primeira ordem deduzidas para ajuste dos perfis obtidos, utilizando a Eq. 1 para consumo de reagente e a Eq. 2 para a formação de produtos que se comportam como intermediários, ou seja, que são produzidos no início da reação e depois transformados em outros produtos, como no caso do 5-HMF:

$$C_t = (C_0 - C_{inf}) \times e^{(-k_{obs}t)} + C_{inf} \quad \text{Eq. 1}$$

$$C_t = (C_{0(1)} - C_{inf1}) \times e^{(-k_{obs1}t)} + C_{inf1} - (C_{inf2} - C_{0(2)}) \times e^{(-k_{obs2}t)^{+1}} + C_{0(2)} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde  $C_t$  é a concentração em tempo determinado,  $C_0$  é a concentração inicial,  $C_{inf}$  é a concentração no infinito,  $k_{obs}$  é a constante de velocidade observada para reações de pseudo-primeira ordem e  $t$  é o tempo de reação. Os dados foram tratados com o software OriginPro 2018 (versão 95E).

### 3.2.3. Reações de conversão dos carboidratos em reator de aço inoxidável com revestimento em teflon sob aquecimento convencional

As reações de conversão dos carboidratos também foram realizadas em reatores de aço inoxidável de 12 cm de altura, 2,7 cm de diâmetro interno, 3 mm de espessura e capacidade de 80 mL, aos quais puderam ser acoplados tubos internos de teflon de 11 cm de altura, 2,3 cm de diâmetro interno, 2 mm de espessura e capacidade para 60 mL (FIGURA 9). O aquecimento ocorreu em forno mufla, que foi aquecido durante 2 h ou mais a 180 °C, antes da inserção do reator de aço inoxidável. A programação da temperatura não foi alterada durante todo o período reacional. O volume total do meio de reação correspondeu a 30 mL, contendo as mesmas concentrações de carboidratos e catalisadores que as reações realizadas em reator de micro-ondas.

Os reatores da FIGURA 9 foram utilizados para realizar estudos na ausência de catalisador exógeno e na presença de diferentes ácidos de Lewis. Estudos com diferentes tempos de reação foram realizados na ausência e na presença do revestimento interno de teflon. Para todos os experimentos, as concentrações foram as mesmas empregadas anteriormente, nas reações realizadas sob irradiação por micro-ondas: 0,27 mmol (4 %), 0,43 mmol (6,5 %) e 0,60 mmol (9 %) de cada um dos catalisadores ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), juntamente com o carboidrato (6,67 mmol de frutose ou glucose, ou 3,32 mmol de sacarose).

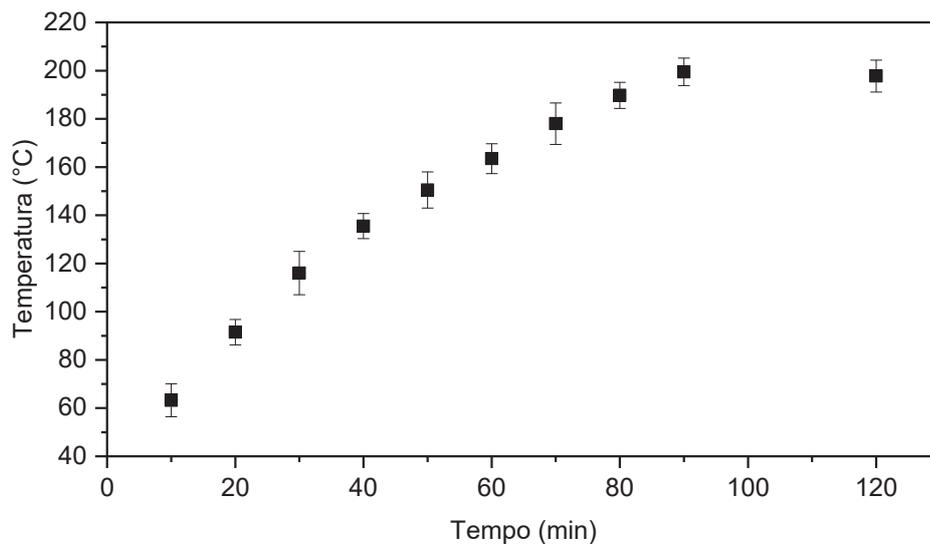
Para um total de 6 reatores, que foram sempre inseridos juntos no interior do forno mufla (quando houve a necessidade), o aumento da temperatura foi monitorado para um deles a partir da inserção de um termopar no seu interior (FIGURA 9). A leitura da temperatura foi registrada periodicamente em computador a cada minuto por um sistema arduino. Após o tempo de reação, os reatores foram retirados do forno mufla e imediatamente resfriados em banho de gelo, sendo a tampa resfriada por último para evitar vazamentos pela diminuição brusca de temperatura. Nos estudos cinéticos, a cada tempo reacional, a mufla foi aberta, um reator foi retirado, e os demais permaneceram no seu interior até a próxima coleta. Após resfriamento, o conteúdo de cada reator foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL, que foi aferido com água destilada. Os produtos de reação foram então submetidos à análise cromatográfica. A FIGURA 10 apresenta uma triplicata do aumento gradativo da temperatura

durante três experimentos distintos. Todos os experimentos realizados no forno mufla seguiram um regime de aumento bastante similar.

FIGURA 9. REATORES UTILIZADOS NAS REAÇÕES DE CONVERSÃO DOS CARBOIDRATOS: (A) REATOR DE MICRO-ONDAS, (B) REATORES DE AÇO INOXIDÁVEL COM TUBO INTERNO DE TEFLON, E (C) TERMOPAR ACOPLADO A UM DOS REATORES.



FIGURA 10. REGIME DE TEMPERATURA DO FORNO MUFLA (MEDIDAS REALIZADAS EM TRIPLICATA) E DA SIMULAÇÃO DO FORNO EM REATOR DE MICRO-ONDAS.



#### 3.2.4. Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas no programa RStudio, desenvolvido por RStudio (Boston) e uso do pacote Rcmdr.DoE.Plugin. Foram elaborados o gráfico de Pareto, as Análises de Variância (ANOVA) e as superfícies de resposta para o planejamento experimental de modo a verificar os fatores de maior significância para o fenômeno observado experimentalmente, através da interpretação do valor de p no nível de confiabilidade de 95%. A Eq. 3 foi utilizada no ajuste do modelo e a TABELA 5 apresenta as variáveis utilizadas no estudo da conversão da sacarose aos ácidos orgânicos,

$$FO(x_1, x_2, x_3) + TWI(x_1, x_2, x_3) + PQ(x_1, x_2, x_3) \quad \text{Eq.3}$$

Onde FO representa primeira ordem, TWI é a combinação de pares dois a dois e PQ é a porção quadrática.

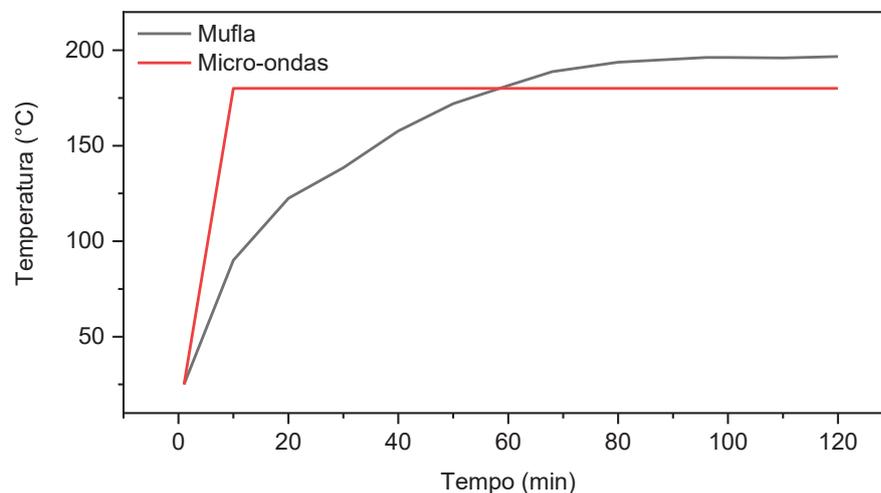
### 3.2.5. Simulação do regime de aquecimento do forno mufla em reator de micro-ondas

Os dois sistemas reacionais utilizados apresentam regimes de aquecimento distintos. O reator de micro-ondas atinge a temperatura desejada (180 °C) em 2 min. O forno mufla necessita de 60 min para atingir a mesma temperatura, de forma gradativa, como indica a FIGURA 11, e continua aquecendo após essa temperatura, alcançando 200 °C em um intervalo de tempo de 120 min.

TABELA 5. PLANEJAMENTO FATORIAL DO TIPO 2<sup>3</sup> UTILIZADO PARA AS REAÇÕES DE CONVERSÃO DA SACAROSE

Experimento	Níveis		
	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Catalisador (mol %)
1	120 (+)	200 (+)	9 (+)
2	120 (+)	200 (+)	4 (-)
3	120 (+)	180 (-)	9 (+)
4	120 (+)	180 (-)	4 (-)
5	90 (-)	200 (+)	9 (+)
6	90 (-)	200 (+)	4 (-)
7	90 (-)	180 (-)	9 (+)
8	90 (-)	180 (-)	4 (-)
Ponto central	105 (0)	190 (0)	6,5 (0)

FIGURA 11. COMPARAÇÃO ENTRE A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DO REATOR DE MICRO-ONDAS E DO FORNO MUFLA DURANTE 120 min



Com o intuito de comparar os efeitos dessa diferença no aquecimento dos dois sistemas, tentou-se simular o regime de aquecimento do forno mufla no reator de micro-ondas. Para isso, a temperatura foi aumentada a cada 4 min, de modo a tentar simular o comportamento do forno mufla, como indica a FIGURA 11.

### 3.2.6. Análise cromatográfica e determinação dos rendimentos de reação

Uma vez transcorrido o tempo de cada uma das reações descritas acima, uma alíquota do meio foi coletada e submetida à análise cromatográfica. As análises de carboidratos, ácidos orgânicos e 5-HMF foram realizadas por cromatografia a líquido de alta eficiência usando cromatógrafo da marca Shimadzu (Kyoto, Japão) e coluna Hi-Plex-H da marca Agilent (Santa Clara, EUA), que operou a 65 °C utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  como fase móvel na vazão de 0,6  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Alíquotas do meio reacional foram filtradas em membrana de teflon de 0,45  $\mu\text{m}$  e analisadas após terem sido diluídas, como descrito no item 3.2.2.1.

A quantificação dos analitos foi efetuada por padronização externa com base em curvas analíticas construídas na faixa de concentração de 0,1 a 3  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  para glucose, frutose, 5-HMF, furfural e os ácidos acético, fórmico, láctico e levulínico.

Algumas análises cromatográficas foram realizadas para reações com a sacarose utilizando o forno do cromatógrafo desligado, de modo a impedir a sua hidrólise durante o procedimento de análise. Para isso, amostras de reações realizadas em reator de micro-ondas na ausência de qualquer catalisador exógeno por 90 min, e na presença de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  por 5 min, foram injetadas no HPLC. Além das amostras de reações, uma solução padrão contendo sacarose, glucose e frutose (0,6  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) e outra contendo apenas sacarose (7  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) também foram analisadas para comparação.

O cálculo do rendimento molar de cada produto obtido foi efetuado com o auxílio da Eq. 4 e da Eq. 5,

$$R(\text{mol}\%) = \frac{m_{\text{exp}}}{m_c \times \text{FE}} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

onde R é o rendimento em porcentagem molar,  $m_{\text{exp}}$  (g) é a massa encontrada experimentalmente,  $m_c$  (g) é a massa de carboidrato pesada inicialmente e FE é o fator estequiométrico, calculado pela relação entre as massas molares do produto obtido e do carboidrato que foi convertido.

A massa obtida experimentalmente foi calculada pela Eq. 5,

$$m_{\text{exp}} = \frac{[P] \times V_R}{V_A} \quad \text{Eq. 5}$$

onde  $m_{\text{exp}}$  é a massa obtida experimentalmente,  $[P]$  é a concentração ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) dos produtos obtida por HPLC,  $V_{\text{R}}$  (mL) é o volume total da reação e  $V_{\text{A}}$  (mL) é o volume da alíquota utilizado para preparo da amostra.

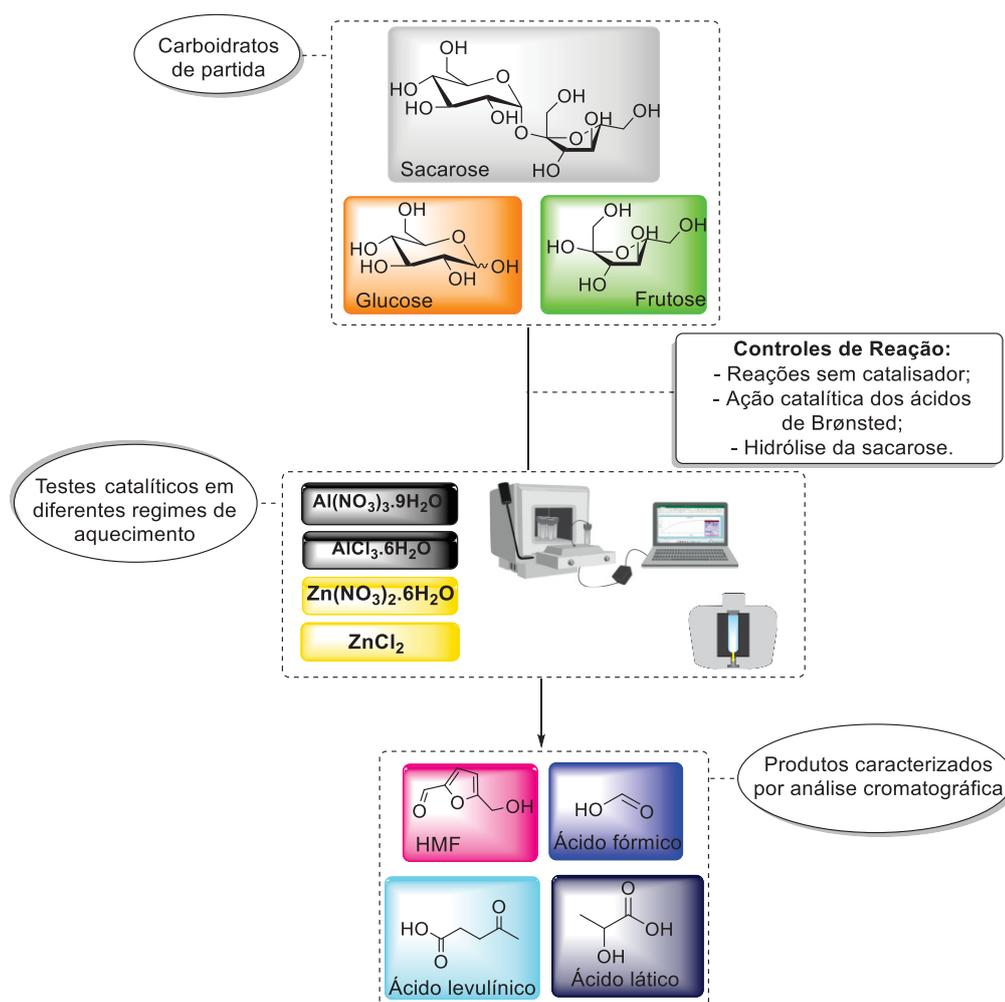
Os rendimentos totais foram determinados pela somatória dos rendimentos molares individuais para cada produto de conversão dos carboidratos. A conversão desses foi determinada a partir do seu desaparecimento, ou seja, pela relação entre a porcentagem de carboidrato que ainda havia no meio reacional em relação a sua concentração de origem. As perdas para cada carboidrato foi calculado pela subtração entre os valores de rendimento total e o valor da conversão do mesmo. No caso da sacarose, sua perda foi estimada subtraindo de 100 a soma dos rendimentos de todos os produtos obtidos, considerando 100 % de conversão, pois o dissacarídeo é hidrolisado completamente nas condições reacionais ou nas condições analíticas empregadas no ensaio e produz glucose e frutose.

Vale destacar que a realização das análises com o forno desligado não foi considerada para todas as análises porque isso causaria um aumento excessivo no tempo de reação dos componentes mais fortemente retidos (maior  $k'$ ) pela fase estacionária.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do presente trabalho foram divididos em duas partes principais, sendo a primeira composta por controles de reação, realizados na ausência de ácidos de Lewis, e a segunda orientada ao estudo da atividade catalítica dos ácidos de Lewis  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em meio aquoso. Os carboidratos utilizados nos controles de reação e nos estudos catalíticos foram sacarose, glucose e frutose. As reações ocorreram em dois sistemas de aquecimento, por convecção em forno mufla e por irradiação em reator de micro-ondas. O reator disposto no forno mufla foi fabricado em aço inoxidável com revestimento em teflon. No reator de micro-ondas foi utilizado um tubo de vidro borossilicato. A FIGURA 12 apresenta um resumo do desenvolvimento do trabalho, os carboidratos envolvidos nas reações de conversão, os ácidos de Lewis, os sistemas de aquecimento e os produtos obtidos.

FIGURA 12. ESQUEMA DA ORGANIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS NO PRESENTE TRABALHO.

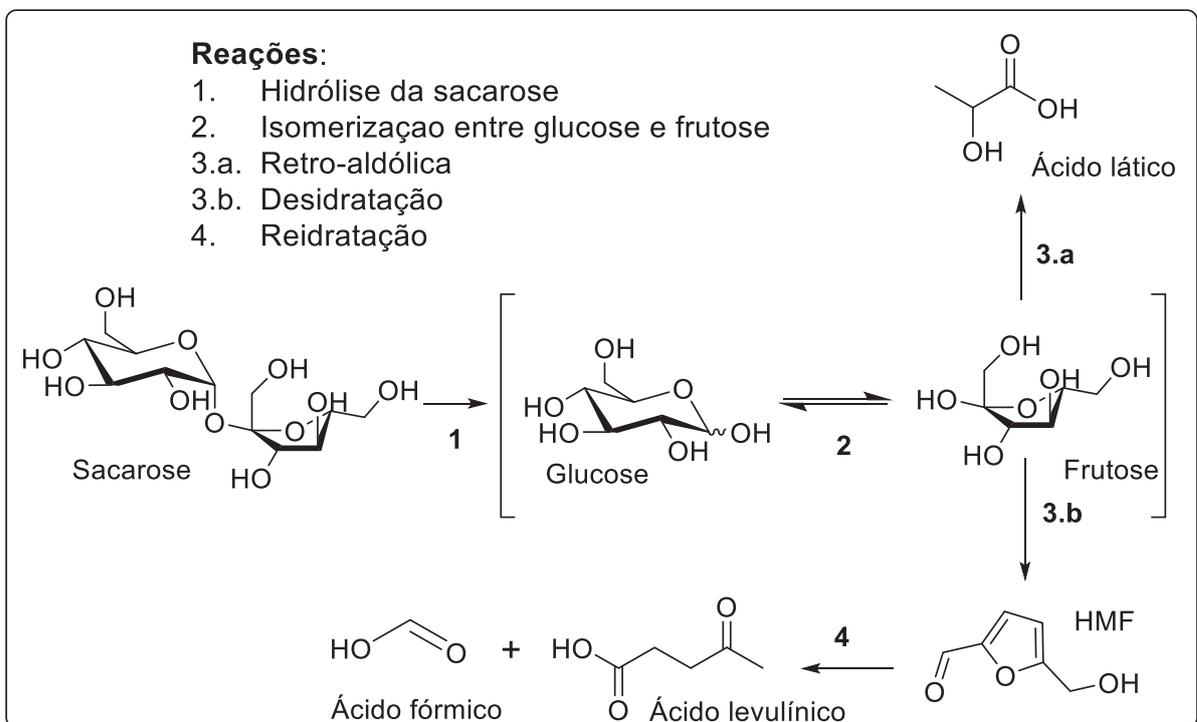


Os controles de reação foram realizados na ausência de catalisador exógeno (com os carboidratos puros), na presença de ácidos de Brønsted-Lowry e também houve uma investigação a respeito de condições que envolvem a hidrólise da sacarose.

Após os três controles iniciais, as conversões foram realizadas na presença dos ácidos de Lewis. Nessa segunda parte do estudo foram investigados os ácidos que forneceram os melhores rendimentos, principalmente para ácido láctico, bem como as influências do tempo, da temperatura, da concentração dos ácidos de Lewis e do sistema de aquecimento por convecção e por irradiação com micro-ondas sobre os rendimentos das reações de conversão.

A FIGURA 13 apresenta um esquema das principais reações envolvidas nesse trabalho, sendo elas: a hidrólise da sacarose (1), que resulta em glucose e frutose; a reação de equilíbrio de isomerização entre esses dois monossacarídeos (2); a conversão retro-aldólica (3.a), que ocorre com a frutose e leva à formação de ácido láctico; (3) a reação de desidratação da frutose (3.b), que resulta no composto furânico 5-(hidroximetil)-furfural (5-HMF); e a reidratação do 5-HMF (4), que leva aos ácidos levulínico e fórmico.

FIGURA 13. ESQUEMA REACIONAL DA HIDRÓLISE DA SACAROSE, SEGUIDA DAS REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO, RETRO-ALDÓLICA, DESIDRATAÇÃO E REIDRATAÇÃO.

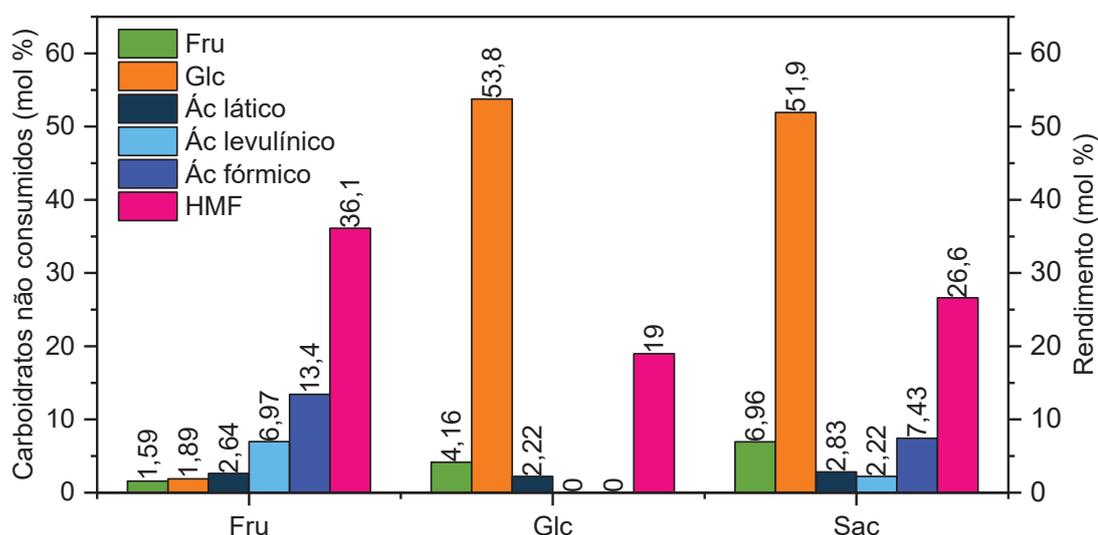


## 4.1. CONTROLES DE REAÇÃO

### 4.1.1. Reações realizadas na ausência de catalisador

O primeiro controle de reação teve por objetivo analisar o comportamento de sacarose, glucose e frutose na ausência de qualquer catalisador exógeno e sob aquecimento. Esses experimentos foram conduzidos, primeiramente, a 200 °C por 120 min, em reator de micro-ondas, empregando soluções de glucose e frutose (12,0 g·L<sup>-1</sup>) e sacarose (11,4 g·L<sup>-1</sup>). A FIGURA 14 apresenta os resultados do tratamento térmico dos três carboidratos nas condições experimentais citadas.

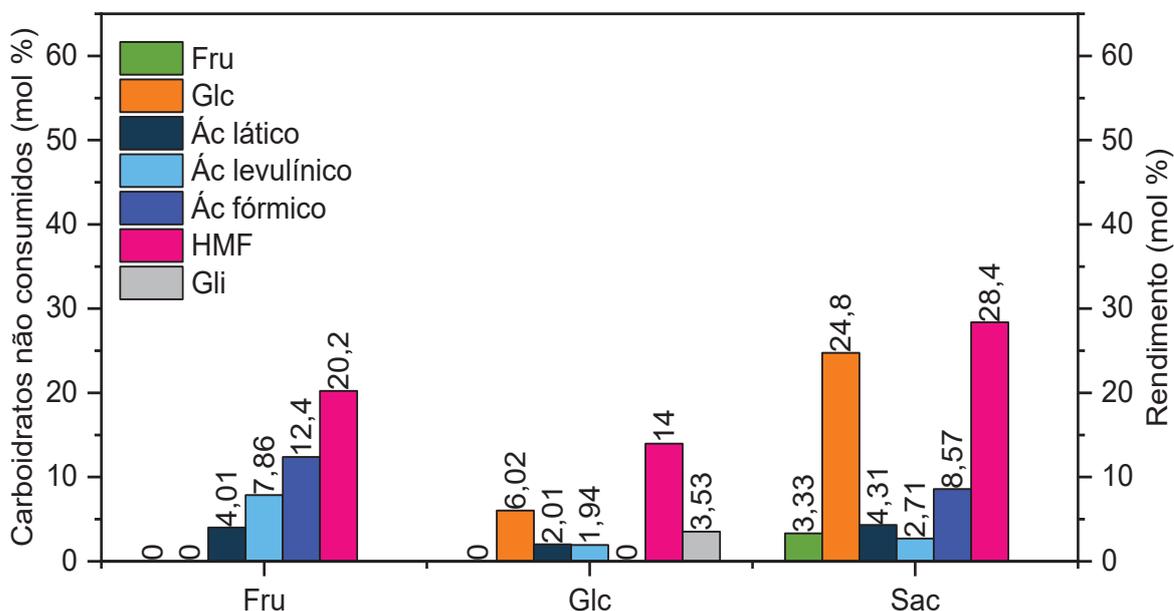
FIGURA 14. CARBOIDRATOS NÃO CONSUMIDOS E PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DE FRUTOSE, GLUCOSE E SACAROSE APÓS 120 MIN A 200 °C EM REATOR DE MICRO-ONDAS, NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR.



De acordo com a FIGURA 14, a frutose foi quase completamente consumida durante o tratamento térmico na ausência de catalisador exógeno, gerando 5-HMF em maior quantidade (36 %) por desidratação de hexoses (FIGURA 13) e os ácidos fórmico e levulínico (13 e 7 %) pela reidratação desse composto furânico. Na reação com glucose, as mesmas condições consumiram apenas 46 % do carboidrato, e o 5-HMF foi produzido em maior quantidade (19 %), além de uma menor quantidade de frutose (4 %) por isomerização. A sacarose apresentou comportamento semelhante ao observado para frutose e glucose, cujos consumos foram de 97 e 48 %, respectivamente, e o produto não glicídico obtido em maior quantidade foi o 5-HMF (27 %). Houve pouca conversão dos três carboidratos a ácidos orgânicos, principalmente ao ácido láctico, justificando a necessidade do uso de um catalisador exógeno para a formação desses produtos.

As mesmas reações descritas acima também foram realizadas para os três carboidratos em reatores de aço inoxidável com revestimento em teflon, aquecidos em forno mufla. A temperatura máxima atingida no reator foi 200 °C, mas o aquecimento se deu de forma gradativa, como já demonstrado pelas FIGURAS 10 e 11. A FIGURA 15 apresenta os resultados obtidos para esse sistema de aquecimento. Toda a frutose foi consumida durante a reação, gerando 5-HMF em maior quantidade (20 %), que foi seguido pela formação dos ácidos levulínico e fórmico (8 e 12 %) e de ácido láctico (4 %). Na conversão da glicose, seu consumo foi praticamente completo (94 %) e o produto de maior rendimento também foi o 5-HMF. Nesse caso os rendimentos dos ácidos orgânicos foram baixos e ainda foi observada a presença de gliceraldeído, um intermediário na produção do ácido láctico. Finalmente, para a sacarose, nota-se que houve a permanência de glicose, que foi gerada pela hidrólise do dissacarídeo mas não foi totalmente consumida, uma quantidade significativa de 5-HMF (28 %) e pequenas porções dos ácidos orgânicos mencionados acima.

FIGURA 15. CARBOIDRATOS NÃO CONSUMIDOS E PRODUTOS OBTIDOS PARA FRUTOSE, GLUCOSE E SACAROSE APÓS 120 min A AUMENTO GRADATIVO DA TEMPERATURA ATÉ 200 °C EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON EM FORNO MUFLA, NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR.



Ao comparar os resultados obtidos para os controles de reação, observa-se que a porcentagem de produtos foi maior para os experimentos conduzidos no reator de microondas. No caso da frutose, foram obtidos 62,6 % de produtos totais frente a 44,8 % para a mesma reação realizada sob aquecimento convencional em forno mufla. Essa discrepância pode ser atribuída à formação de produtos de degradação, que foram observados em maior quantidade nas reações realizadas sob aquecimento convencional (FIGURA 16). No entanto,

erros durante o preparo da amostra ou na calibração dos métodos de análise também podem estar relacionados, já que esses experimentos foram realizados uma única vez. Observou-se também que a glucose, que teve uma baixa conversão nas reações realizadas em reator de micro-ondas, apresentou maior conversão nas reações conduzidas em forno mufla.

FIGURA 16 - CONTEÚDO REACIONAL APÓS 120 MIN EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON AQUECIDO EM FORNO MUFLA (A) E EM REATOR DE MICRO-ONDAS (B).



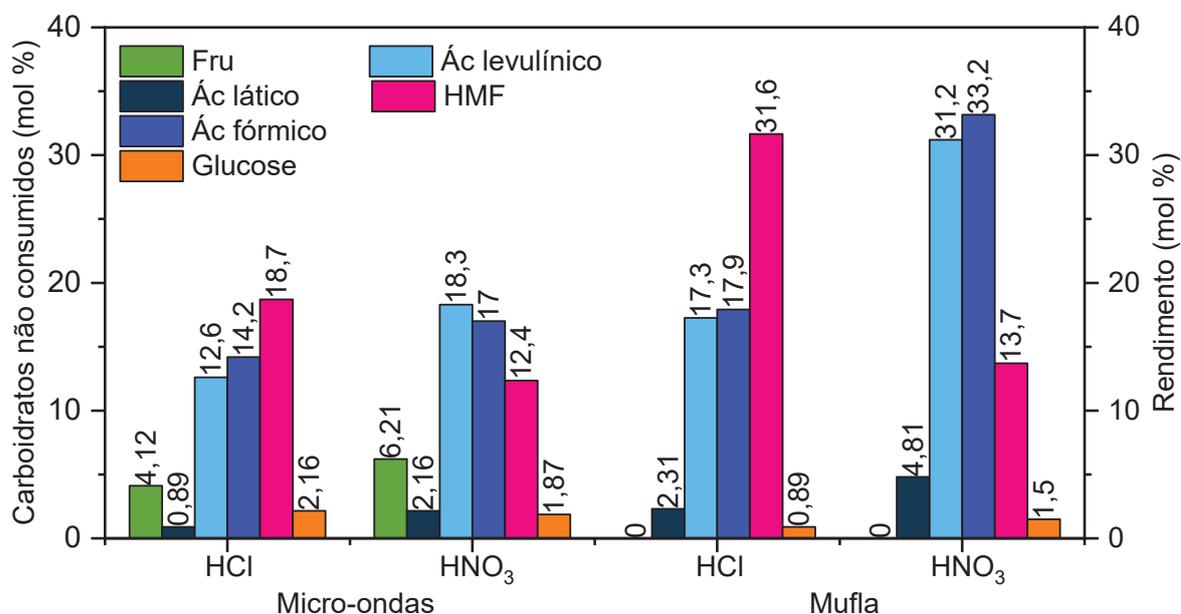
A FIGURA 16 apresenta a diferença na coloração dos controles de reação que foram realizados em reator de micro-ondas (A) e em forno mufla (B) para a conversão da frutose. É possível observar que a coloração das reações que foram realizadas em reator de aço inoxidável em forno mufla, na ausência de catalisador, apresentam coloração mais escura devido à presença de maior quantidade de produtos de degradação (huminas).

#### 4.1.2. Reações realizadas na presença de ácidos de Brønsted-Lowry

Um segundo controle de reação foi realizado com o intuito de averiguar a influência de HCl e HNO<sub>3</sub> diluídos na conversão de frutose, glucose e sacarose. Esses ácidos foram testados porque podem ser produzidos pela degradação dos ácidos de Lewis Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O e AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O em água, que foram testados nesse trabalho como catalisadores para a formação dos produtos de interesse. A FIGURA 17 apresenta os resultados obtidos para as conversões da frutose na presença de 0,9 mmol dos dois ácidos de Brønsted, quantidade molar que seria formada estequiometricamente a partir da degradação de 0,03 mmol dos ácidos de Lewis, que foi a quantidade molar utilizada nas reações catalíticas descritas abaixo.

As reações foram realizadas em reator de micro-ondas e em reator de aço inoxidável com revestimento em teflon em forno mufla.

FIGURA 17. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DE FRUTOSE APÓS 120 min A 200 °C EM REATOR DE MICRO-ONDAS E AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON, NA PRESENÇA DE HCl E HNO<sub>3</sub> (0,09 mmol).



Na presença de HCl, a frutose apresentou comportamento silimar em reator de micro-ondas e em forno mufla, sofrendo desidratação e produzindo 5-HMF majoritariamente (19 e 32 %, respectivamente), seguido dos ácidos levulínico e fórmico. O ácido lático foi produzido nos dois sistemas de reação, porém, em rendimentos muito baixos.

Nas reações realizadas com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), observa-se que os produtos com maiores rendimentos foram os ácidos levulínico e fórmico (31 e 33 %, respectivamente), indicando que esse ácido atua melhor do que o HCl na reação de reidratação do composto furânico. Pode-se concluir, a partir desses experimentos, que a presença de ácidos de Brønsted como HCl e HNO<sub>3</sub> pode contribuir à formação dos ácidos levulínico e fórmico, mas que o ácido lático não é produzido em maiores rendimentos (VAN PUTTEN *et al.*, 2013).

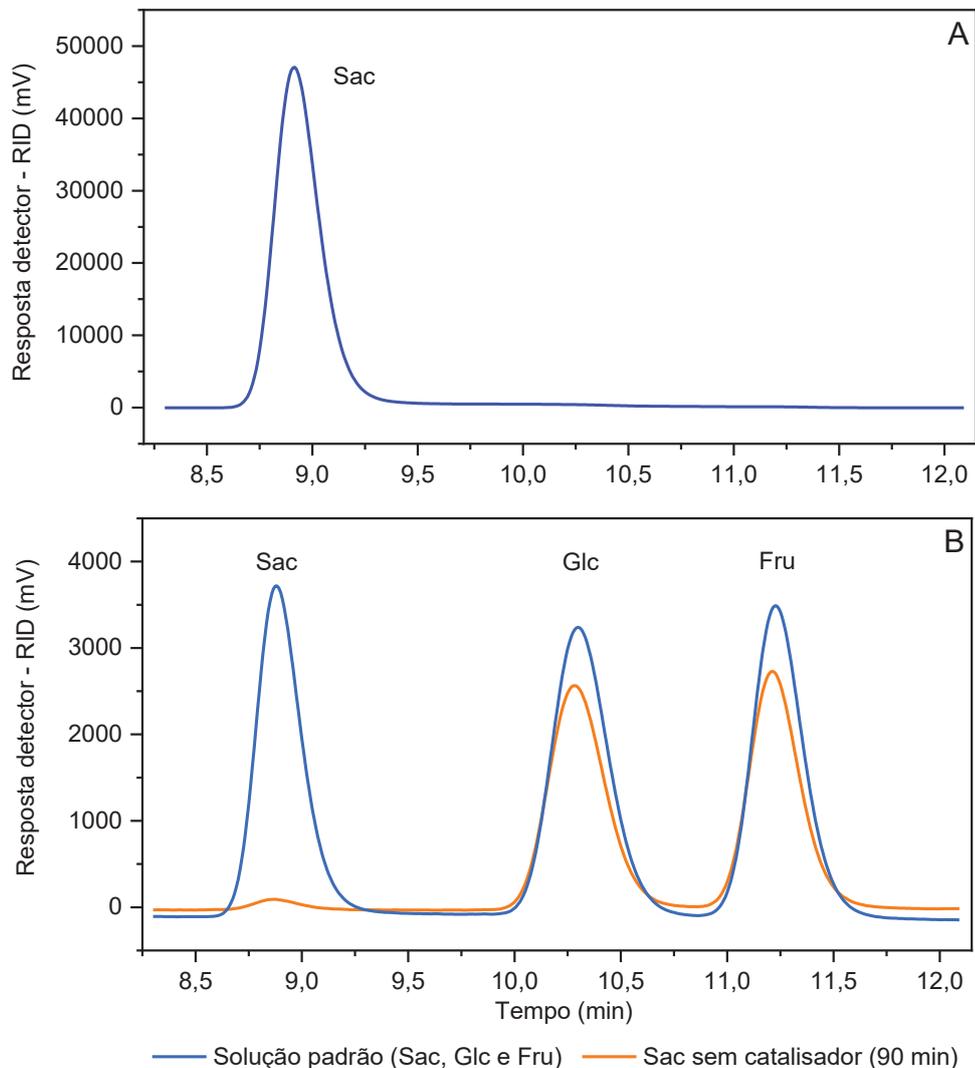
#### 4.1.3. Hidrólise da sacarose

Para todas as reações de conversão da sacarose, análises posteriores apresentavam frutose e glucose como produtos e não havia sinal do dissacarídeo, que sofre reação de hidrólise em condições ácidas relativamente suaves (STEINBACH *et al.*, 2018), como indicado na FIGURA 1, e forma os dois monossacarídeos. Esse fato suscitou a dúvida de que a hidrólise poderia estar ocorrendo durante a análise cromatográfica de amostras contendo sacarose,

que é baseada no uso de uma fase móvel ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a  $65^\circ\text{C}$  na presença de uma resina de troca iônica fortemente ácida como fase estacionária. Então, para comprovar essa hipótese, análises de padrões verdadeiros do carboidrato foram realizadas com o forno do cromatógrafo desligado.

O cromatograma da FIGURA 18A, obtido a partir da análise do dissacarídeo puro na temperatura ambiente, evidencia que apesar de ter sido realizada em condições ácidas, não houve a formação de glucose ou frutose. Isso indica que essas condições de análise não foram suficientes para hidrolisar o dissacarídeo, revelando-se ideais para evitar a presença de artefactos durante a análise cromatográfica dos produtos de reação.

FIGURA 18. CROMATOGRAMAS OBTIDOS A PARTIR DE ANÁLISE, UTILIZANDO FORNO DO CROMATÓGRAFO DESLIGADO (A) SOLUÇÃO PADRÃO DE SACAROSE. (B) REAÇÕES DA SACAROSE DURANTE 90 MIN NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR E SOLUÇÕES PADRÕES DE SACAROSE, GLUCOSE E FRUTOSE.



O segundo cromatograma, FIGURA 18B, resultado de uma reação da sacarose em reator de micro-ondas a 180 °C durante 90 min, apresentou os picos de glucose e frutose em maiores concentrações e uma pequena quantidade de sacarose, próximo à linha de base, comprovando a hidrólise quase total desse carboidrato quando exposto apenas à influência da temperatura. Esse resultado foi comparável ao perfil dos padrões de sacarose, glucose e frutose (FIGURA 18B) que também foi obtido com forno desligado para garantir a estabilidade do dissacarídeo. Esses experimentos comprovaram que, para o forno desligado, a acidez da fase móvel e o contato com a fase estacionária não foram capazes de provocar a hidrólise da sacarose. Por outro lado, fica demonstrado que a hidrólise desse dissacarídeo ocorreu durante todas as reações realizadas na presença de catalisadores, já que apenas a ação da temperatura (180 °C) já foi suficiente para promover a hidrólise, na ausência de qualquer catalisador externo.

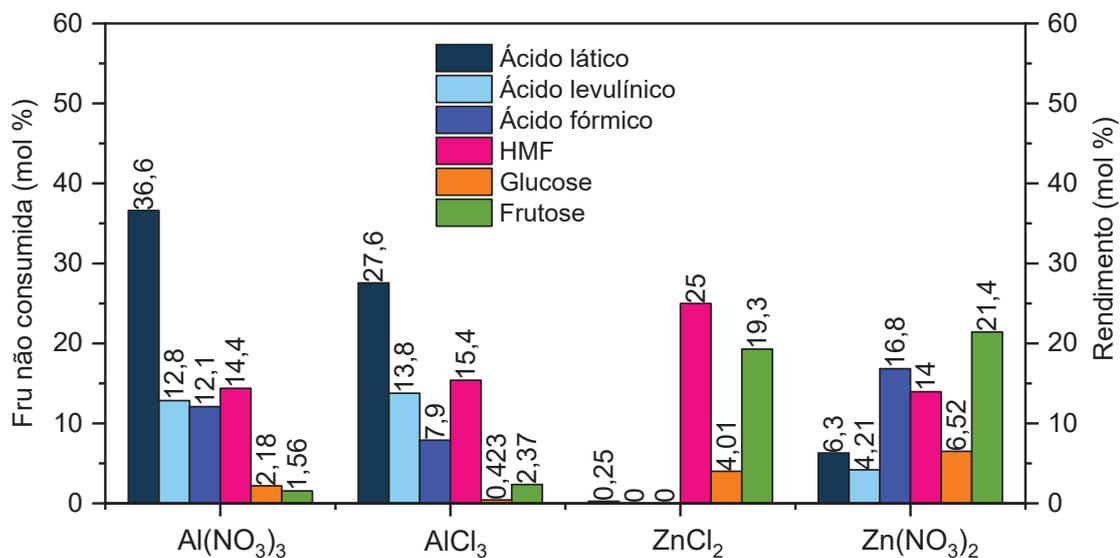
#### 4.2. ATIVIDADE CATALÍTICA DOS ÁCIDOS DE LEWIS

Após os controles de reação, a ação catalítica de quatro ácidos de Lewis,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , foi testada em reações de conversão de frutose, glucose e sacarose em ácidos orgânicos e seus intermediários. As reações com os três carboidratos foram realizadas apenas no reator de micro-ondas, enquanto somente a frutose foi utilizada em reator de aço inoxidável com revestimento em teflon em forno mufla, para efeito de comparação do sistema de aquecimento. Todas foram realizadas em meio aquoso a 180 °C por 90 min.

Para a conversão da frutose realizada em reator de micro-ondas (FIGURA 19) observa-se que o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  promoveu os maiores resultados de conversão, já que há menores quantidades de carboidratos de partida na presença desse ácido de Lewis. O ácido também foi responsável pelo maior rendimento total (soma dos rendimentos de todos os produtos de interesse: ácidos orgânicos e 5-HMF), igual a 75,9 %.

Na presença de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , o maior rendimento foi para ácido láctico, que foi cerca de 24 % a mais do que os ácidos levulínico e fórmico, indicando preferência pela reação retroaldólica em relação à reação de formação e subsequente reidratação do composto furânico. Além disso, houve a detecção de uma pequena quantidade de glucose pela reação de isomerização inversa. O  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apresentou comportamento semelhante. O ácido láctico foi formado em maior quantidade em relação aos demais produtos, e o consumo do carboidrato na presença desse catalisador foi próximo de 97 %.

FIGURA 19. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA FRUTOSE APÓS 90 min A 180 °C NA PRESENÇA DE 4 DIFERENTES CATALISADORES,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  EM REATOR DE MICRO-ONDAS.



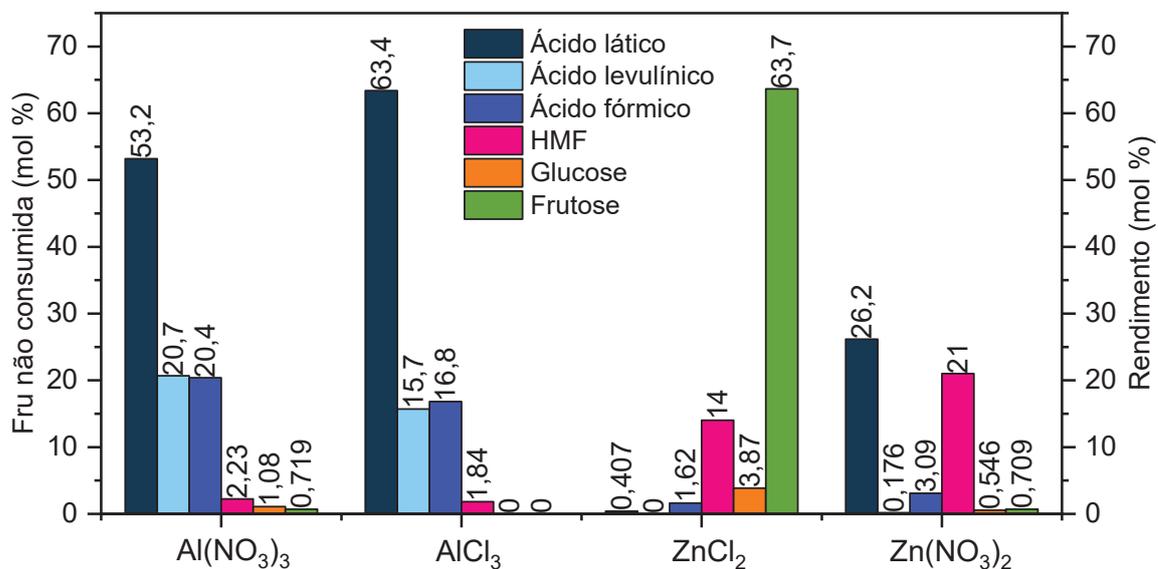
Os ácidos de Lewis  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  não foram tão eficientes na conversão da frutose, que foi de aproximadamente 80 % para ambos. Já a presença de glucose indica que a isomerização inversa ocorreu em maior proporção na presença de catalisadores à base de zinco. O  $\text{ZnCl}_2$  apresentou a menor quantidade de rendimento total de produtos (29,3 %), indicando que houve maior perda dentre os quatro catalisadores e ainda promoveu o maior rendimento em 5-HMF, sugerindo favorecimento da reação de desidratação do carboidrato, mas não a reidratação do composto furânico aos ácidos levulínico e fórmico. O  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  promoveu a formação de todos os produtos, sendo responsável pelo maior rendimento em ácido fórmico dentre os quatro catalisadores.

A conversão da frutose também foi estudada em reator de aço inoxidável na presença dos mesmos ácidos de Lewis, empregando forno mufla a temperaturas que atingiram 180 °C em 90 min. Os resultados obtidos foram comparados à conversão desse carboidrato em reator de micro-ondas (FIGURA 19) para a avaliação do efeito de variáveis como o material de confecção do vaso de reação (aço inoxidável com revestimento em teflon ou vidro), o volume (80 ou 10 mL) dos mesmos e o regime de aquecimento (gradativo por convecção ou instantâneo por irradiação). Os resultados obtidos encontram-se na FIGURA 20.

Os resultados de conversão da frutose foram superiores para reações realizadas sob aquecimento convencional em forno mufla de um reator de aço inoxidável com revestimento em teflon, comparados ao tubo de vidro sob aquecimento por irradiação com micro-ondas. O  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  forneceu o melhor rendimento em ácido láctico (63,4 %) dentre os catalisadores testados, 35,8 % maior do que o encontrado para o mesmo ácido no reator de micro-ondas.

Já o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  apresentou um rendimento de 53,2 % em ácido láctico, 17 % a mais do que em reator de micro-ondas.

FIGURA 20. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA FRUTOSE APÓS 90 min A 180 °C NA PRESENÇA DE 4 DIFERENTES ÁCIDOS DE LEWIS,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL EM FORNO MUFLA.



Na presença de catalisadores à base de alumínio, os ácidos levulínico e fórmico foram produzidos em menores quantidades em relação ao ácido láctico para os dois sistemas de reações. No entanto, as reações em forno mufla geraram rendimentos 2 a 10 % maiores. A soma de produtos para esses dois catalisadores foi consideravelmente maior, o que indica que as perdas foram menores nas reações realizadas em forno mufla (2 a 3 %), enquanto as reações realizadas em reator de micro-ondas com a frutose apresentaram perdas cerca de dez vezes maiores (20 a 30 %).

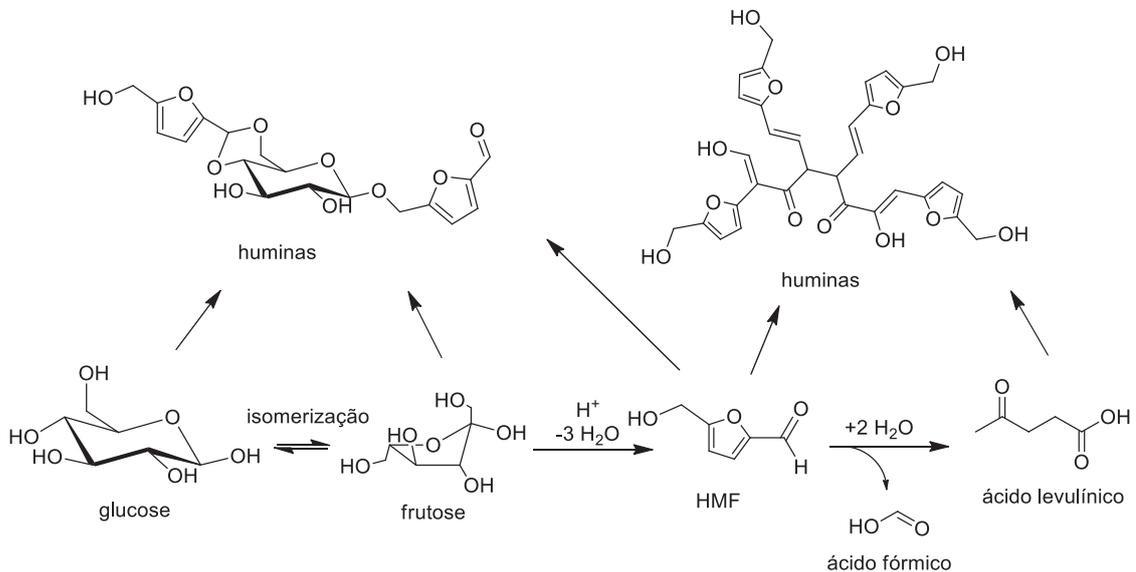
Quanto aos catalisadores à base de zinco, o  $\text{ZnCl}_2$  apresentou menor conversão da frutose quando sob aquecimento convencional em forno mufla (44,4 % inferior ao reator de micro-ondas) e, conseqüentemente, menor rendimento de 5-HMF. O  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apresentou melhores resultados em forno mufla, pois converteu praticamente todo o carboidrato em ácido láctico e 5-HMF. Assim, apresentou eficiência em reações retro-aldólica e de desidratação, sendo pouco efetivo na reação de reidratação do composto furânico para a produção dos ácidos levulínico e fórmico.

As disparidades nos resultados obtidos para as reações com frutose e os quatro catalisadores, realizadas em micro-ondas e em reator de aço inoxidável em forno mufla, pode estar relacionada com a diferença do regime de aquecimento dos dois sistemas. No sistema de aquecimento por convecção em forno mufla, o aumento da temperatura é gradativo e o tempo necessário para atingir 180 °C é de aproximadamente 70 min. Por outro lado, as

reações realizadas em reator de micro-ondas exigiram apenas 2 min para atingir a mesma temperatura de reação

Sabe-se que as reações de desidratação de carboidratos podem levar a reações paralelas entre compostos furânicos, carboidratos e ácidos orgânicos com a formação de um sólido escuro e insolúvel em meio aquoso, denominado huminas (FIGURA 21) (RASMUSSEN *et al.*, 2014; BOZELL e PETERSEN, 2010). A estrutura das huminas é bastante heterogênea porque sua formação pode envolver diversas reações químicas que abrangem 5-HMF, furfural, os próprios ácidos orgânicos como levulínico e láctico, além dos carboidratos (VAN ZANDVOORT, 2015).

FIGURA 21. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE HUMINAS (RASMUSSEN *et al.*, 2014).



A FIGURA 22 apresenta os produtos obtidos a partir da conversão da glucose na presença dos mesmos ácidos de Lewis. O  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  promoveu o maior rendimento total de produtos, o que indica m perdas. A soma de todos os produtos de interesse (ácidos orgânicos e 5-HMF) não passou de 50 %. Já o  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  promoveu a maior conversão de glucose (87 %), sugerindo maior eficiência na reação de isomerização. Esse ácido de Lewis apresentou coloração mais escura dentre os outros ácidos, devido à formação de produtos de degradação (FIGURA 23).

Quanto aos catalisadores à base de zinco, o  $ZnCl_2$  promoveu o menor consumo do carboidrato e alto rendimento de 5-HMF em relação aos demais produtos. Esse fato indica preferência pela reação de desidratação e formação do 5-HMF e pouca ou nenhuma preferência pela formação dos ácidos levulínico e fórmico a partir do composto furânico. O  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  apresentou comportamento semelhante ao  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  em relação ao rendimento molar total, além de um maior rendimento para o ácido fórmico. Os resultados

apontam que nenhum dos catalisadores testados apresentou eficiência na conversão total da glucose, já que o carboidrato foi detectado ao final de todas as reações de conversão.

FIGURA 22. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA GLUCOSE APÓS 90 min A 180 °C NA PRESENÇA DE 4 DIFERENTES CATALISADORES,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

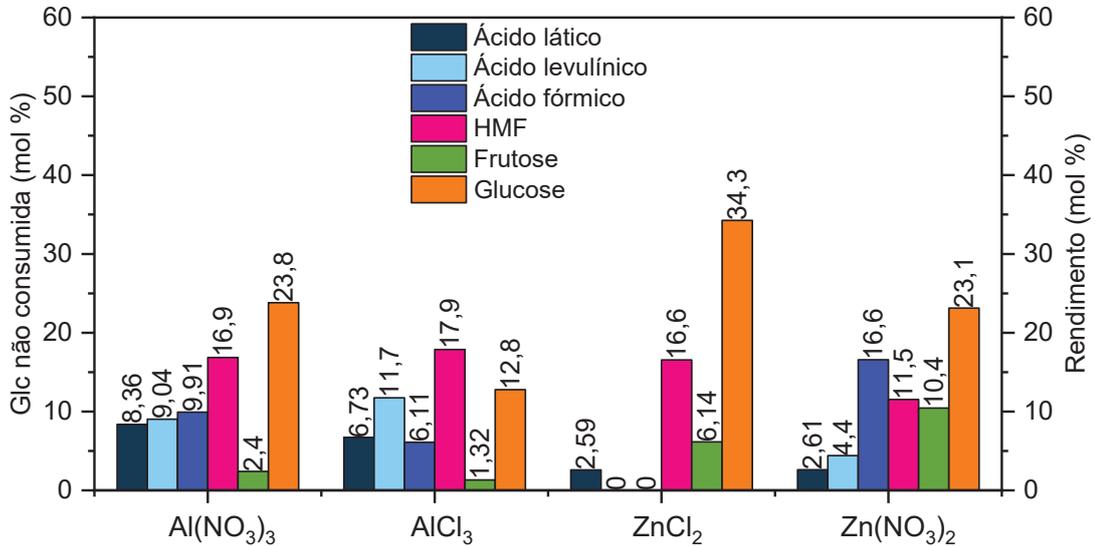
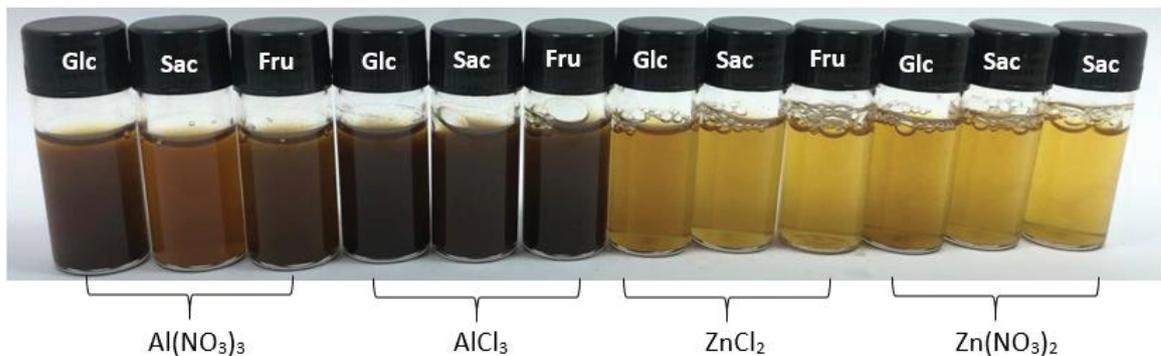
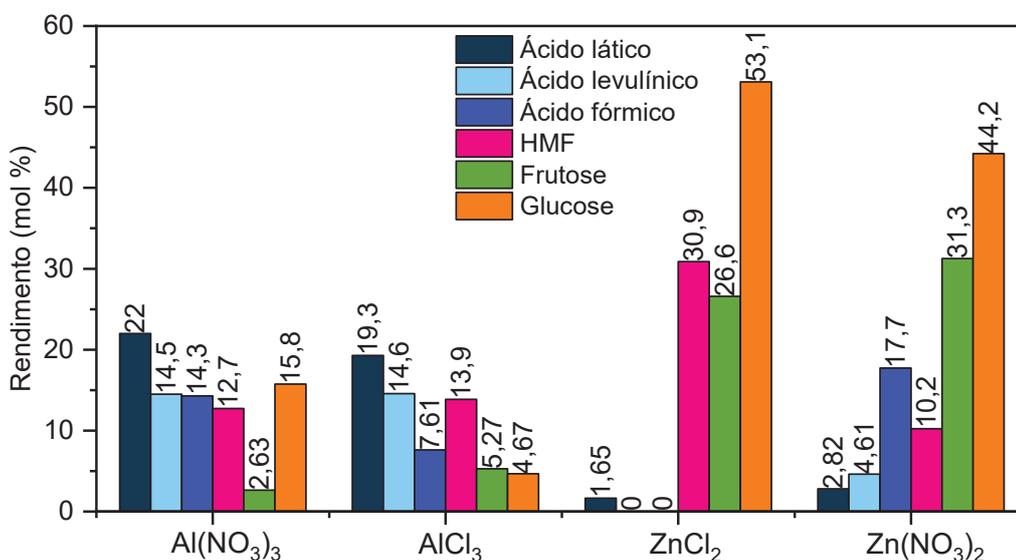


FIGURA 23. CONTEÚDOS REACIONAIS NA PRESENÇA DOS DIFERENTES CATALISADORES APÓS AQUECIMENTO POR IRRADIAÇÃO COM MICRO-ONDAS DURANTE 90 min A 180 °C.



A FIGURA 24 apresenta os rendimentos dos produtos obtidos na conversão da sacarose na presença dos quatro catalisadores. O melhor rendimento para ácido láctico (22 %) foi obtido com  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , que também produziu os ácidos fórmico e levulínico em quantidades similares entre si; porém, o rendimento de ácido láctico foi maior. Esse fato indica que o catalisador promoveu tanto a reação retro-aldólica quanto as de desidratação e reidratação, com maior seletividade à formação do ácido láctico. O maior consumo de frutose e menor consumo de glucose na presença desse catalisador indica que a formação dos produtos está ocorrendo preferencialmente pela conversão da frutose.

FIGURA 24. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A PARTIR DA SACAROSE APÓS 90 min A 180 °C NA PRESENÇA DE 4 DIFERENTES CATALISADORES,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



O  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apresentou a melhor conversão da glucose (menos carboidrato no meio reacional) dentre todos os catalisadores testados, o que indica, mais uma vez, que esse ácido de Lewis é um bom catalisador para reações de isomerização. Os ácidos levulínico e fórmico também foram formados, com rendimentos equivalentes a 14,6 e 7,6 %, respectivamente.

Os catalisadores à base de zinco promoveram a reação de hidrólise da sacarose e formação dos monossacarídeos glucose e frutose, mas esses carboidratos sofreram baixa conversão aos produtos de interesse. O  $\text{ZnCl}_2$  apresentou alto rendimento para 5-HMF e baixa conversão aos ácidos orgânicos. O  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apresentou baixo consumo dos carboidratos e, apesar disso, melhor rendimento para o ácido fórmico.

Após análise dos resultados para os quatro catalisadores, conclui-se que os sistemas à base de alumínio apresentaram melhores rendimentos para os ácidos láctico, levulínico e fórmico em relação aos catalisadores à base de zinco. Esse fato pode ser explicado pela maior força ácida dos primeiros em relação aos segundos.

#### 4.2.1. Efeitos catalíticos dos ácidos de Lewis

Pearson (1963) classificou os ácidos e bases de Lewis como duros ou macios. Segundo a sua teoria, átomos ou moléculas pouco polarizáveis que apresentam um centro doador ou receptor de pares de elétrons favorecem a formação de interações eletrostáticas e por isso são considerados ácidos ou bases duros. Assim, átomos ou moléculas muito polarizáveis com um centro doador ou receptor de elétrons favorecerem a formação de interações orbitales (HOMO-LUMO) e por isso são denominados ácidos ou bases macios.

A teoria de Pearson não depende da eletronegatividade dos elementos. Os ácidos e bases de Lewis considerados duros são moléculas pequenas, não muito polarizáveis e com cargas altamente localizadas. As espécies macias são moléculas grandes e polarizáveis, com cargas altamente deslocalizadas. A teoria prevê maior estabilidade e reatividade para pares de ácido-base de mesmo tipo, duros ou macios. Ainda de acordo com a teoria de Pearson, o alumínio é considerado um ácido de Lewis duro, enquanto o zinco é considerado um ácido de Lewis intermediário. Em relação aos ânions,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  são consideradas bases de Lewis duras. O que os classifica como fracos ou fortes é o tipo de par presente em sua composição. Interações entre ácidos duros e bases duras, ou ácidos macios e bases macias são geralmente mais fortes do que a interação entre ácidos macios e bases duras ou ácidos duros e bases macias. Ao comparar os ácidos de Lewis utilizados neste estudo, percebe-se que  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , formados por ácido ( $\text{Al}^{3+}$ ) e bases ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ) duros, são mais fortes do que  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que são formados por um ácido intermediário e bases duras.

Sabe-se que os ácidos de Lewis são sensíveis à água e sofrem reação de hidrólise quando dissolvidos, liberando cátions e ânions solvatados e formando ácidos de Brønsted-Lowry. Sendo assim, a atividade catalítica proveniente desses compostos não pode ser atribuída somente à acidez de Lewis (FRINGUELLI *et al.*, 2001). A ação catalítica desses compostos foi estudada experimentalmente, ao medir o pH das soluções contendo frutose pura ou na presença de cada um desses ácidos de Lewis antes e após reação. O valor do pH da solução de frutose pura foi igual a 5. Os valores de pH das soluções de frutose com  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram, respectivamente, de 3,5, 3,6, 4,2 e 4,6 antes da reação. A diminuição do pH das soluções em contato com os ácidos de Lewis indica possível degradação desses e liberação dos ácidos de Brønsted  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ . Após 90 min em reator de micro-ondas a  $180^\circ\text{C}$ , os valores de pH das soluções foram de 2,0, 2,0, 2,8 e 2,6, respectivamente. Nesse caso, a diminuição do pH se deu pela formação de ácidos orgânicos durante a reação. Além da análise do caráter duro ou macio dos ácidos de Lewis, a formação dos ácidos de Brønsted a partir da hidrólise dos ácidos de Lewis é outro fator que aumenta o seu desempenho catalítico, desta forma, observa-se que a ação catalítica promovida nas reações estudadas é proveniente da ação de Lewis e de Brønsted, o que contribui para a catálise de reações retro-aldólicas (ação de Lewis) e de desidratação e produção de 5-HMF e posterior produção dos ácidos levulínico e fórmico (ação de Brønsted).

Os experimentos que seguem investigam outros fatores que podem ter influenciado a conversão dos carboidratos em ácidos orgânicos. Para isso, o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foi escolhido para a realização desses ensaios.

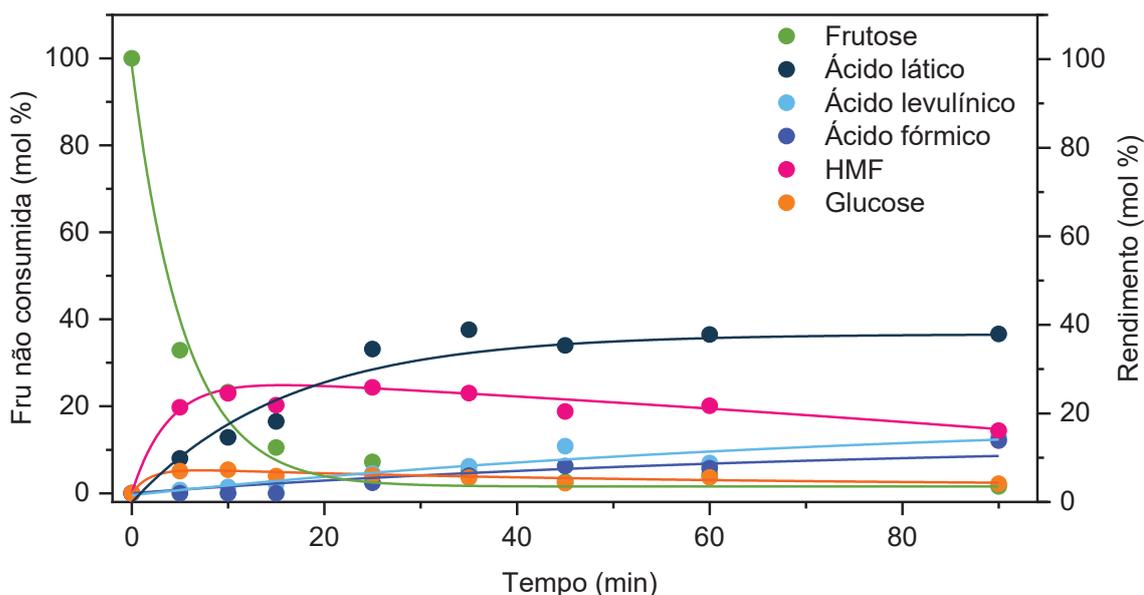
4.2.2. Influência do tempo sobre a conversão dos carboidratos na presença de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.2.2.1. Conversão em reator de micro-ondas

A influência do tempo na conversão dos três carboidratos, frutose, glucose e sacarose, foi inicialmente estudada em tubo de vidro com aquecimento por irradiação com micro-ondas assistida por  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . As concentrações foram as mesmas descritas anteriormente e as reações foram realizadas a  $180^\circ\text{C}$  em um intervalo de tempo que variou entre 5 e 90 min.

A FIGURA 25 apresenta os rendimentos dos produtos obtidos a partir da reação de conversão da frutose. Percebe-se que o maior consumo do carboidrato, maior que 95 %, ocorreu em um período reacional de no máximo 35 min.

FIGURA 25. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A  $180^\circ\text{C}$  A PARTIR DA FRUTOSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 5 A 90 min, NA PRESENÇA DE  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  EMPREGANDO REATOR DE MICRO-ONDAS.



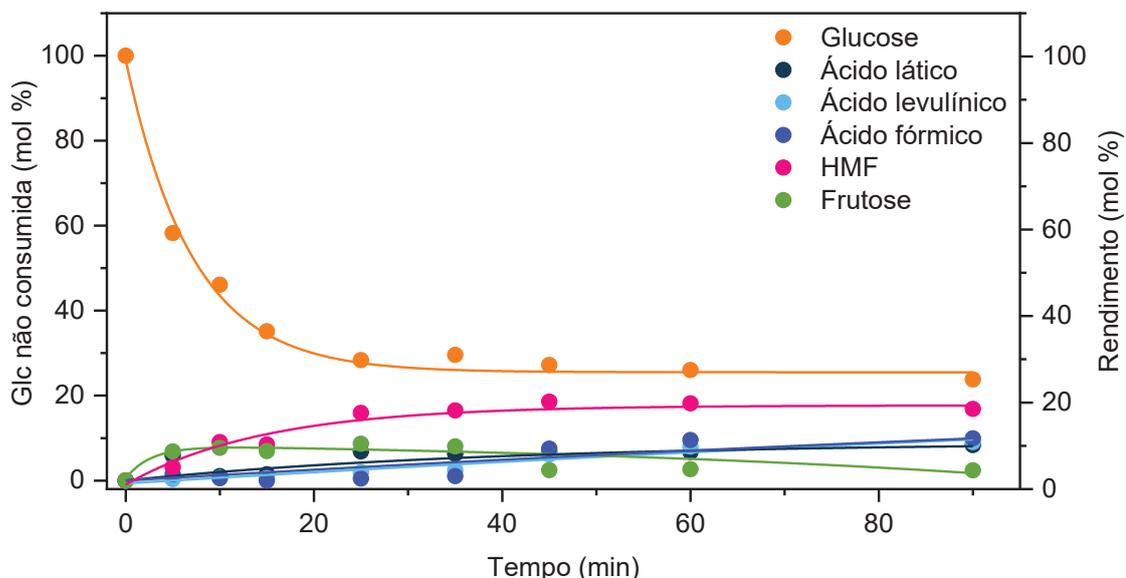
Observa-se também que a formação de ácido láctico, em torno de 33 %, ocorreu nos primeiros 25 min de reação e que a concentração atingida não apresenta variação expressiva ao longo do tempo, atingindo rendimento máximo em aproximadamente 35 min (37,6 %). Já os ácidos levulínico e fórmico foram formados em rendimentos mais baixos, atingindo o máximo (12 %) em 90 min de reação. O rendimento do 5-HMF está relacionado com o aumento dos ácidos fórmico e levulínico, sendo que o composto furânico é convertido a esses ácidos por reação de reidratação. A tendência para a sua formação foi de aumentar no início da reação, quando está sendo produzido, e posteriormente decrescer, quando está sendo

consumido. A reação de isomerização da frutose em glucose também foi observada em uma pequena extensão.

Os rendimentos dos produtos obtidos a partir da glucose em função do tempo de reação estão representados na FIGURA 26. Nota-se que o rendimento em ácido láctico aumentou ao longo do tempo e atingiu seu máximo (8,4 %) em 90 min, embora o sistema pareça ter entrado em equilíbrio em 25-30 min. Quanto aos ácidos levulínico e fórmico, seus maiores rendimentos foram próximos a 8 %, indicando que não houve seletividade para as reações de desidratação ou de condensação retro-aldólica, ou seja, que essas duas reações competiram entre si. O 5-HMF foi o produto de maior rendimento a partir da conversão da glucose.

A conversão incompleta e os baixos rendimentos de reação a partir da glucose evidenciam a estabilidade do anel piranosídico da glucose em relação ao anel furanosídico da frutose (ZHANG et al., 2015). Por essa mesma razão, vários autores propuseram que a glucose deva sofrer isomerização à frutose antes das etapas de desidratação para a formação de 5-HMF e sua subsequente conversão aos ácidos fórmico e levulínico (RASMUSSEN *et al.*, 2014) ou de sua conversão retro-aldólica para a formação de ácido láctico (MARIANOU *et al.*, 2018).

FIGURA 26. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A 180 °C A PARTIR DA GLUCOSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 5 A 90 min, NA PRESENÇA DE  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  EMPREGANDO REATOR DE MICRO-ONDAS.

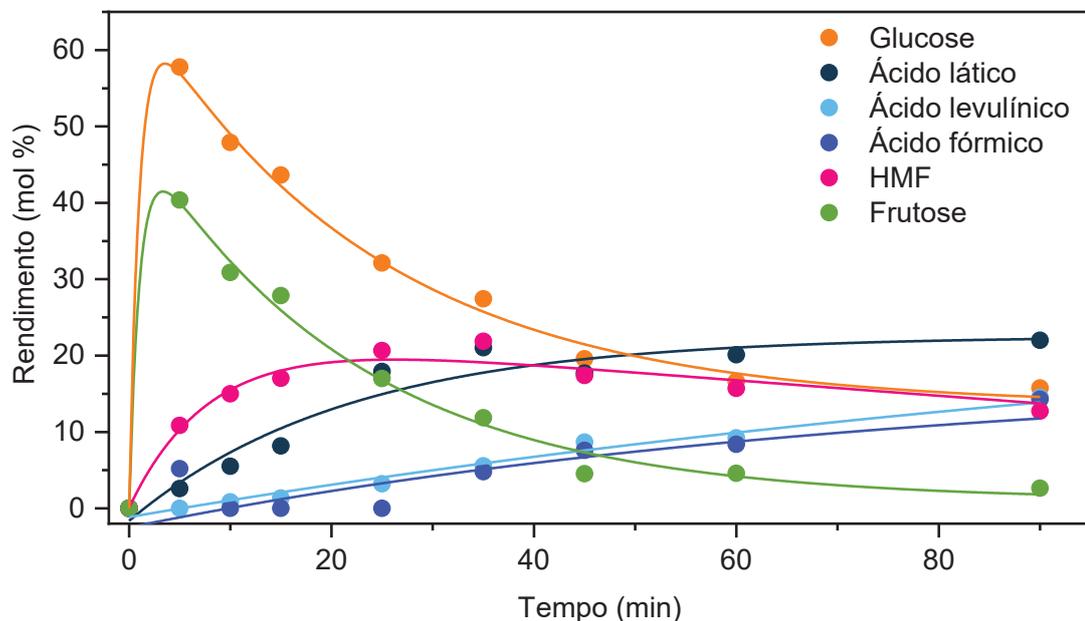


A FIGURA 27 apresenta os rendimentos dos produtos obtidos a partir da sacarose utilizando  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  a 180 °C. Observa-se que, nos primeiros minutos de reação, a sacarose foi completamente convertida a glucose e frutose, que foram gradualmente

consumidas em comportamento semelhante ao observado para esses carboidratos individualmente (FIGURAS 25 e 26).

Quando comparados os rendimentos obtidos a partir da frutose e da sacarose (vide FIGURAS 25 e 27), nota-se um comportamento semelhante principalmente até 60 min de reação. No entanto, os rendimentos em produtos como o ácido láctico foram menores para a sacarose, já que a glucose, formada a partir de sua hidrólise, apresenta uma taxa de conversão muito inferior à frutose. Por essa mesma razão, os rendimentos dos produtos de conversão da sacarose foram superiores aos obtidos a partir da glucose.

FIGURA 27. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A 180 °C A PARTIR DA SACAROSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 5 A 90 min, NA PRESENÇA DE  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  EMPREGANDO REATOR DE MICRO-ONDAS.



A partir do ajuste dos perfis cinéticos apresentados pelas FIGURAS 25, 26 e 27 com a Eq.1 e Eq. 2 descritas anteriormente, foi possível calcular as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a conversão da frutose, glucose e sacarose a 180 °C. Os valores obtidos estão apresentados na TABELA 6.

O valor de  $k_{obs}$  para a conversão da glucose em ácido láctico foi o menor (0,025) dentre os três carboidratos. A maior taxa de conversão para esse produto foi obtida a partir da frutose (0,057), que por princípio não exige uma etapa de isomerização. Já a sacarose apresentou taxa de conversão de 0,046 na sua conversão ao ácido láctico. Como a conversão da frutose é mais rápida que a da glucose, o  $k_{obs}$  para a sacarose foi intermediário em relação aos desempenhos da glucose e da frutose.

Os ácidos levulínico e fórmico apresentaram o mesmo comportamento citado para o ácido láctico. No entanto, o valor de  $k_{obs}$  idêntico para a formação de ácido fórmico a partir da

sacarose e da frutose indica que, no caso da reação com sacarose, esse composto está sendo formado a partir da frutose e não da glucose.

As FIGURAS 25 e 27 demonstram que a taxa de consumo da frutose foi maior do que a da glucose (FIGURA 26), ou seja, a frutose foi totalmente consumida em menor tempo de reação. No caso da sacarose, as constantes de velocidade ( $k_{obs}^A$  e  $k_{obs}^B$ ) relacionadas à frutose foram maiores do que as da glucose, confirmando que a frutose mais rapidamente consumida depois de formada a partir da hidrólise da sacarose.

Nas reações de conversão de frutose e sacarose, os valores de  $k_{obs}$  para 5-HMF foram obtidos a partir da Eq. 2, que o considera como produto (via mecanismo de desidratação) e como reagente (via mecanismo de reidratação). Já para a glucose, o relato de um único valor de  $k_{obs}$  para o 5-HMF indica que a utilização de uma equação para formação de produto (Eq. 1) já foi capaz de ajustar a curva de sua formação, revelando que esse se comportou como produto durante a maior parte do tempo. Posteriormente, entre 60 e 90 min de reação, houve uma queda discreta em seu rendimento, indicando consumo por reação de reidratação para formação dos ácidos levulínico e fórmico.

TABELA 6. CONSTANTES DE VELOCIDADE ( $k_{obs}$ ) PARA REAÇÕES DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM, OBTIDAS PARA A CONVERSÃO DA FRUTOSE, GLUCOSE E SACAROSE A 180 °C NA PRESENÇA DE  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  EM REATOR DE MICRO-ONDAS.

Produto/Reagente	Frutose	Glucose	Sacarose
Ácido láctico	$0,057 \pm 0,007$	$0,025 \pm 0,003$	$0,046 \pm 0,01$
Ácido levulínico	$0,023 \pm 0,004$	$0,0040 \pm 3,62 \times 10^{-4}$	$0,007 \pm 4,74 \times 10^{-4}$
Ácido fórmico	$0,013 \pm 0,002$	$0,0044 \pm 7,26 \times 10^{-4}$	$0,013 \pm 0,002$
5-HMF	$k_{obs}^A = 0,248 \pm 0,080$	$0,067 \pm 0,009$	$k_{obs}^A = 0,141 \pm 0,0806$
	$k_{obs}^B = 1,149 \times 10^{-6} \pm 0,020$		$k_{obs}^B = 0,017 \pm 0,06$
Frutose	$0,185 \pm 0,01$	$k_{obs}^A = 0,06 \pm 2,4$	$k_{obs}^A = 0,722 \pm 0,4$
		$k_{obs}^B = 0,06 \pm 2,9$	$k_{obs}^B = 0,050 \pm 0,001$
Glucose	$k_{obs}^A = 0,530 \pm 0,710$	$0,126 \pm 0,011$	$k_{obs}^A = 0,364 \pm 0,400$
	$k_{obs}^B = 0,018 \pm 0,034$		$k_{obs}^B = 0,040 \pm 0,007$

#### 4.2.2.2. Conversão em forno mufla empregando reator de aço inoxidável

O estudo da influência do tempo foi realizado em reator de aço inoxidável com aquecimento convencional em forno mufla apenas para a conversão da frutose. Esse carboidrato foi escolhido porque a sua conversão não exige uma etapa de isomerização ou hidrólise, como glucose e sacarose, respectivamente, antes de sua conversão aos produtos de interesse. O estudo cinético foi realizado para tempos de reações que variaram entre 30 e 240 min e a FIGURA 28 apresenta os rendimentos obtidos e a FIGURA 29 os cromatogramas referentes às análises dos produtos.

O ácido láctico atingiu seu rendimento máximo de 67,6 % em 120 min de reação. Os ácidos levulínico e fórmico tiveram os seus rendimentos aumentados na medida que o rendimento de 5-HMF diminuiu, devido à reação de reidratação do composto furânico (KOSRI *et al.*, 2021). A glucose foi observada como produto de isomerização inversa apenas no tempo de 45 min, quando atingiu um rendimento de 8,7 %. Esse evento aparentemente isolado pode ter sido fruto das dificuldades de integração da área correspondente a esse componente, que pode ter coeluído com o pico de algum outro composto não identificado.

FIGURA 28. PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A 180 °C A PARTIR DA FRUTOSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 30 A 240 min, NA PRESENÇA DE  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  EMPREGANDO REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL EM FORNO MUFLA.

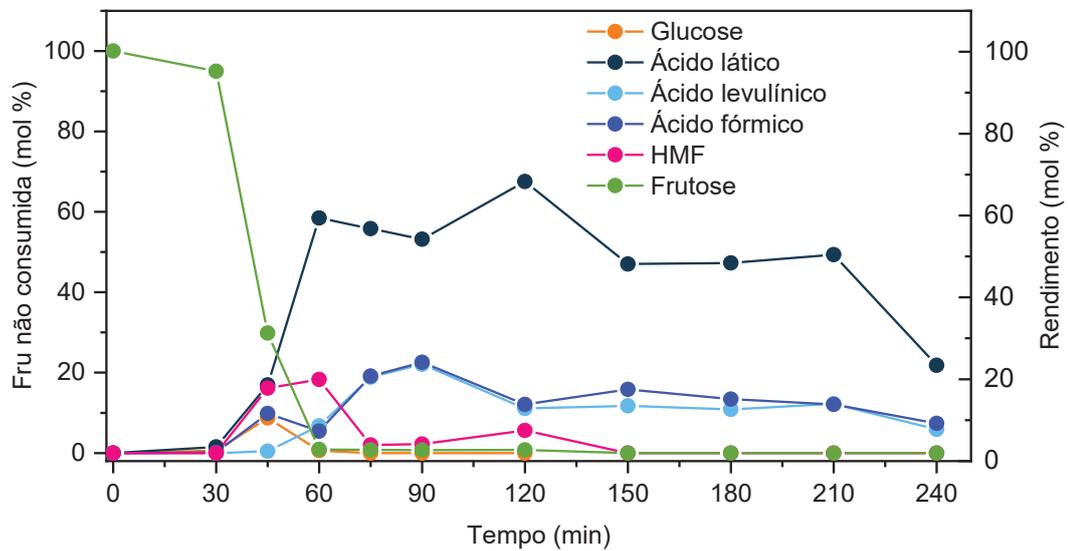
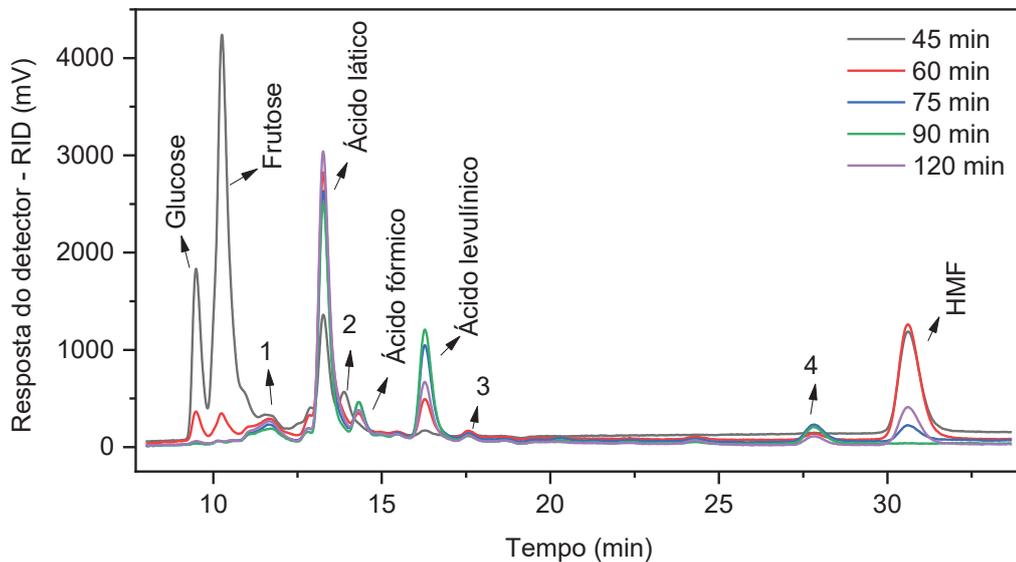


FIGURA 29. CROMATOGRAMAS DOS PRODUTOS OBTIDOS EM MEIO AQUOSO A 180 °C A PARTIR DA FRUTOSE EM TEMPOS DE REAÇÃO DE 45 A 120 min, NA PRESENÇA DE  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  EMPREGANDO REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL EM FORNO MUFLA.



Analisando o cromatograma da FIGURA 29, referente aos produtos obtidos nos tempos entre 45 e 120 min (menor tempo em que os produtos de interesse começaram a ser formados e o tempo onde os maiores rendimentos foram atingidos), observam-se picos não identificados em todos os tempos de reação, o que aumenta a quantidade de perdas, já que esses produtos não foram identificados e nem quantificados. Naturalmente, se o tivessem sido, o percentual de perda de carboidratos seria bem menor.

Os picos não quantificados podem ser referentes a produtos como gliceraldeído, diidroxiacetona e piruvaleído, que são produtos intermediários no mecanismo de formação do ácido láctico (KOSRI *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2018). Dentre esses, a presença do gliceraldeído foi identificada em tempo de retenção próximo a 11 min (pico identificado como 1 na FIGURA 29).

Ao analisar os resultados para a conversão da frutose sob irradiação de micro-ondas, observa-se que os maiores rendimentos em ácido láctico (37 %) foram atingidos em 35 min. Esses resultados foram inferiores a dados disponíveis na literatura para reações realizadas em reator de micro-ondas na presença de ácidos de Lewis (TABELA 4). Tallarico *et al.* (2019) atingiram 77 % de rendimento em ácido láctico a 200 °C por 15 min na presença de um ácido de Lewis baseado em  $\text{Er}^{3+}$ . Quando temperaturas acima de 190 °C foram utilizadas no presente trabalho, houve preferência pela reação de desidratação do 5-HMF e reidratação desse aos ácidos levulínico e fórmico, que pode ser justificada pela hidrólise dos ácidos de Lewis utilizados ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), liberando os ácidos de Brønsted correspondentes no meio (vide seção 4.2.1). Essa pode ter sido a principal razão das diferenças observadas entre os valores obtidos e os encontrados na literatura.

Quanto aos resultados para a conversão da frutose em reator de aço inoxidável com revestimento em teflon, sob aquecimento convencional em forno mufla, o melhor rendimento para ácido láctico foi de 67 % em 120 min de reação. Rendimentos de 85 % (LEI *et al.*, 2014) e 90 % (DENG *et al.*, 2018) para esse ácido foram encontrados na literatura para a conversão do mesmo carboidrato (TABELA 2) na presença de catalisadores ácidos de Lewis em 240 e 190 °C e 30 e 120 min, respectivamente. O melhor desempenho (90 %) foi obtido utilizando uma mistura de dois ácidos de Lewis,  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{SnCl}_2$ .

Os rendimentos encontrados na literatura (85 e 90 %) e o melhor resultado obtido no presente trabalho (67 %) evidenciam o bom desempenho catalítico de ácidos de Lewis na reação retro-aldólica para produção de ácido láctico. Outros autores apresentam resultados equivalentes ou até inferiores para a produção desse ácido orgânico a partir da frutose, na presença de outros catalisadores. Tang *et al.* (2014) obtiveram rendimento de 58 % utilizando sais de vanádio e Santos *et al.* (2015) atingiram 63 % na presença de catalisadores à base de estanho.

Quando os resultados para os dois sistemas de aquecimento utilizados no presente trabalho são comparados entre si, observa-se que as reações de conversão da frutose, realizadas em forno mufla usando um reator de aço inoxidável com revestimento em teflon, produziram melhores rendimentos para ácido láctico do que as conversões realizadas em reator de micro-ondas (67 e 37 %, respectivamente). A principal diferença entre os dois sistemas ocorreu no tempo de aquecimento. Enquanto o reator de micro-ondas atingiu altas temperaturas (180 °C) em pouco tempo (2 min), o forno mufla atingiu a mesma temperatura gradualmente em aproximadamente 60 min. O aumento gradual da temperatura influenciou a seletividade pela reação retro-aldólica, diminuindo a ocorrência da reação de desidratação que leva à formação do 5-HMF, com a posterior formação dos ácidos levulínico e fórmico.

#### 4.2.3. Influência da temperatura sobre a conversão de carboidratos em reator de micro-ondas, na presença de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

A influência da temperatura foi avaliada com  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  para frutose, glucose e sacarose em reator de micro-ondas por 90 min de reação, nas temperaturas de 170, 180, 190, 200 e 215 °C. A FIGURA 30 apresenta os rendimentos de todos os produtos obtidos a partir da frutose nas diferentes temperaturas de reação.

Observa-se que a 170 °C não houve o consumo completo do carboidrato, restando 26 % do mesmo no meio de reação. Em 180 °C houve maior seletividade para a reação retro-aldólica e a obtenção do maior rendimento em ácido láctico. Em temperaturas superiores a 190 °C, a reação de reidratação do composto furânico foi favorecida, com aumento nos rendimentos dos ácidos levulínico e fórmico. De acordo com Choudhary *et al.* (2013), a seletividade ao 5-HMF na desidratação da frutose aumenta com o aumento da temperatura, indicando que a energia de ativação aparente, associada à formação do 5-HMF a partir da frutose, é maior em comparação com reações paralelas, como a conversão retro-aldólica para formação de ácido láctico. Observou-se também a presença de glucose em todas as temperaturas, que foi produzida por reação de isomerização da frutose.

A FIGURA 31 apresenta os dados de conversão da glucose em diferentes temperaturas. Nela observa-se a mesma tendência observada para a frutose na formação dos ácidos orgânicos. No entanto, o maior rendimento em ácido láctico foi obtido em 215 °C. Além disso, nenhuma das condições de temperatura estudadas foi suficiente para consumir todo o carboidrato. Enquanto os melhores resultados para os ácidos levulínico e fórmico foram obtidos na conversão da glucose a 215 °C, temperaturas de 190 °C foram necessárias para a conversão da frutose e formação desses ácidos em maiores rendimentos, ambos em 90 min

de reação. A diferença deve-se à necessidade de isomerização de glucose a frutose, antes da conversão a ácidos orgânicos ou 5-(hidroximetil)-furfural.

FIGURA 30. COMPARAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA FRUTOSE EM REATOR DE MICRO-ONDAS, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  DURANTE 90 min A 170, 180, 190, 200 e 215 °C.

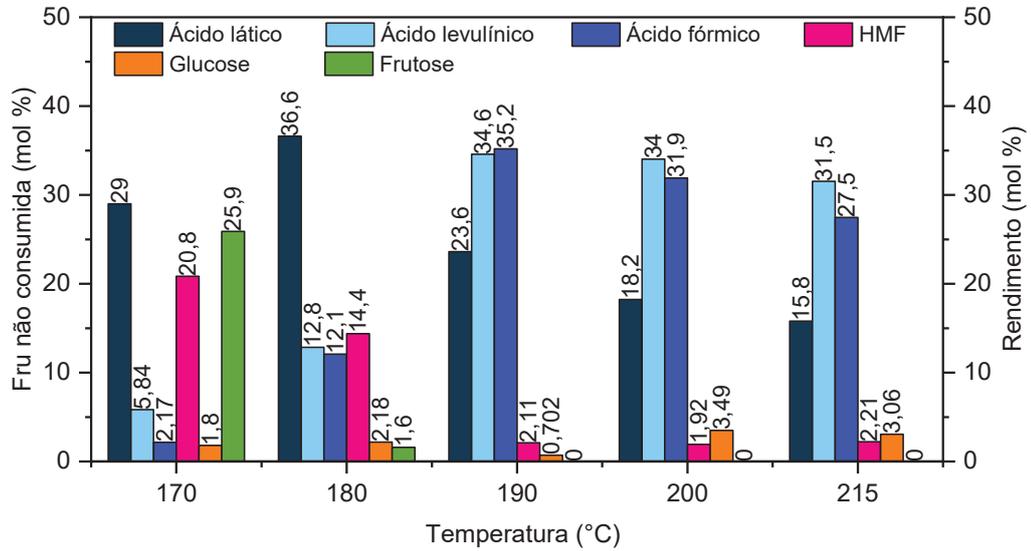
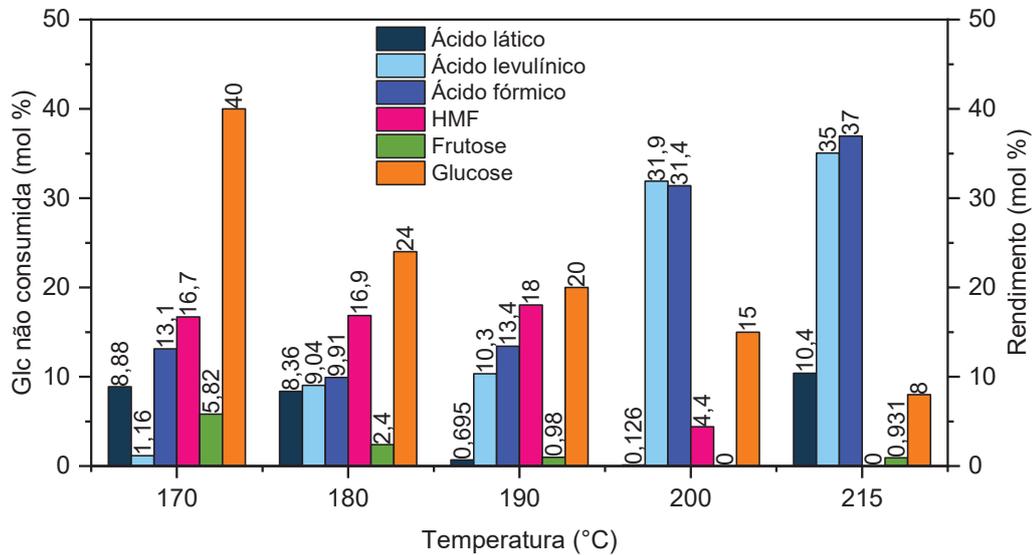


FIGURA 31. COMPARAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA GLUCOSE EM REATOR DE MICRO-ONDAS, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  DURANTE 90 min A 170, 180, 190, 200 e 215 °C.

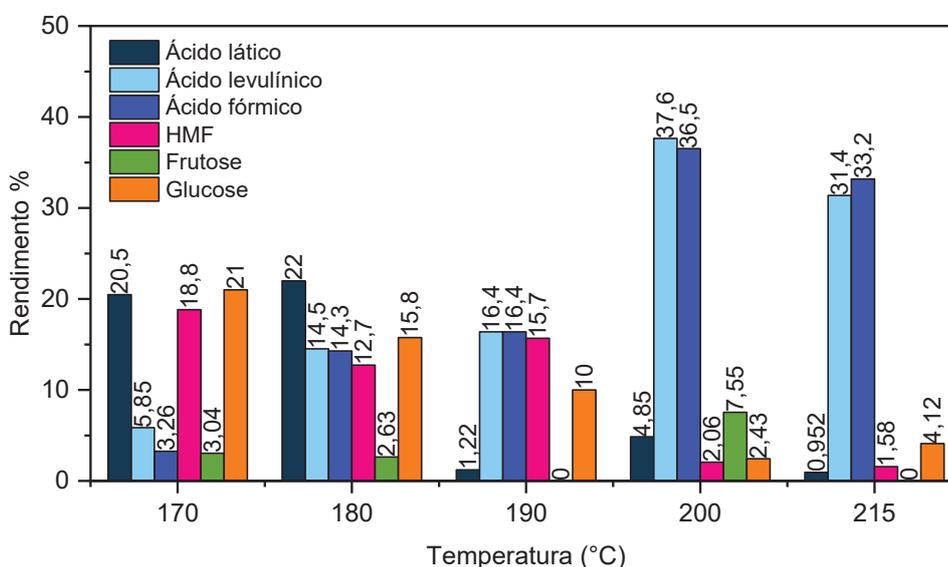


A partir da análise de resultados encontrados na literatura para a conversão da frutose e da glucose em reator de micro-ondas (TABELA 4), observa-se que o emprego de temperaturas mais altas (200 a 220 °C) na presença de ácidos de Lewis gera bons rendimentos em ácido láctico (ZHANG *et al.*, 2021; TALLARICO *et al.*, 2019). Por outro lado,

a conversão da frutose e da glicose em reator de micro-ondas promoveu rendimentos de 49 e 53 % para ácido levulínico na presença de ácidos de Brønsted ou de uma combinação desses com ácidos de Lewis (SZABOLCS *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2015). Nesses estudos, foram empregadas temperaturas de 170 e 160 °C e tempos de 30 e 6 min, respectivamente. Assim, é provável que as reações de conversão realizadas acima de 190 °C em reator de micro-ondas, empregando  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{AlCl}_3$ , foram regidas pela acidez de Brønsted devido à degradação dos ácidos de Lewis e consequente liberação dos ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  no meio. Por isso os rendimentos dos ácidos levulínico e fórmico foram maiores do que os resultados para ácido láctico em reações acima dessa temperatura.

A FIGURA 32 apresenta o efeito da temperatura sobre os dados de conversão da sacarose. O perfil observado foi muito semelhante ao da FIGURA 30 para a frutose, porém, com rendimentos mais baixos para o ácido láctico em todas as temperaturas. Um fato atípico observado para esse carboidrato foi o reaparecimento da frutose no meio reacional na temperatura de 200 °C, que já havia sido consumida em temperaturas mais baixas. Esse resultado sugere possível erro analítico pela coeluição de algum componente de reação ainda não identificado.

FIGURA 32. COMPARAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE EM REATOR DE MICRO-ONDAS, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  DURANTE 90 min A 170, 180, 190, 200 E 215 °C.



#### 4.2.4. Estudo da conversão da glicose utilizando líquidos iônicos

Além dos quatro ácidos de Lewis já descritos acima, a conversão da glicose foi estudada na presença do líquido iônico  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  e de uma mistura contendo quantidades equimolares (0,11 mol) de  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  e do ácido de Lewis  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Essa mistura foi

preparada com o objetivo de formar o líquido iônico [bmim]AlCl<sub>4</sub> de acordo com procedimento descrito por Ramli e Amin (2015) e Qiao *et al.* (2004) para a síntese de [bmim]FeCl<sub>4</sub>. A análise de caracterização para comprovar a síntese do [bmim]AlCl<sub>4</sub> não foi realizada.

Além dos experimentos com líquido iônico, duas reações controles foram realizadas na ausência do [bmim]Cl para avaliação da atividade catalítica do cátion imidazólico. A primeira reação utilizou solução aquosa de glucose e 0,11 mol de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, na presença da mesma quantidade do ácido de Lewis utilizada na mistura com [bmim]Cl. Na segunda reação, o HCl foi adicionado na mesma proporção que seria formado pela eventual decomposição do AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O em água (0,33 mol). Um último experimento foi realizado na presença da mistura [bmim]Cl, AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O e 0,5 % de HCl.

#### 4.2.4.1. Caracterização do líquido iônico cloreto de 3 1-n-butil-3-metilimidazol ([bmim]Cl)

A síntese de [bmim]Cl rendeu 35,23 g do produto, com um rendimento de 81 %. A perda de produto pode ser justificada pela viscosidade, que provocou perdas por aderência às paredes internas do reator. Após o preparo, o líquido iônico foi caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C (FIGURAS 33 e 34, respectivamente). O espectro de RMN <sup>1</sup>H do [bmim]Cl (FIGURA 33) foi processado com o auxílio do software ACD/labs, com o qual foram calculadas as integrais relativas de cada sinal, como também as suas respectivas constantes de acoplamento (J). A TABELA 7 apresenta os dados referentes ao espectro de <sup>1</sup>H.

TABELA 7. DESLOCAMENTOS QUÍMICOS E CONSTANTES DE ACOPLAMENTO REFERENTES AO ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup>H EM CDCl<sub>3</sub> EM 200 MHz DO [bmim]Cl.

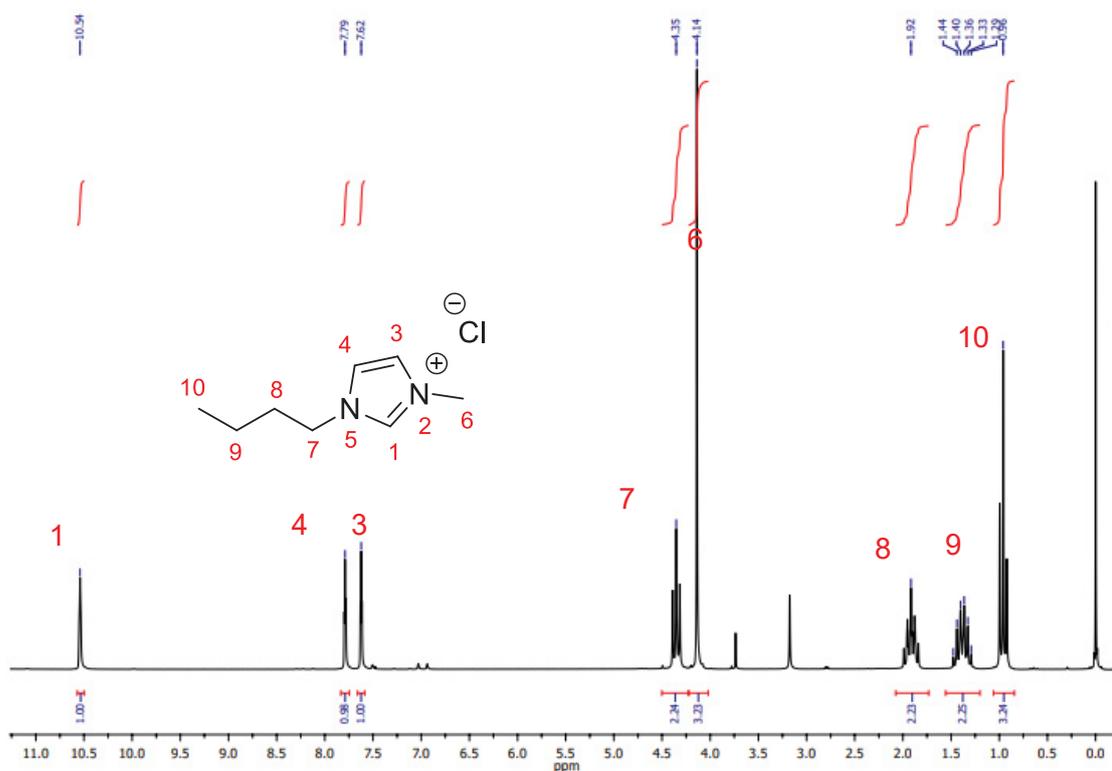
Sigla do átomo de <sup>1</sup> H	Nº de hidrogênios	Multiplicidade	Deslocamento químico (δ/ppm)	Constante de acoplamento (J/Hz)
H1	1H	simpleto (s)	10,54	-
H3	1H	dupleto (d)	7,62	1,76
H4	1H	dupleto (d)	7,79	1,76
H6	3H	simpleto (s)	4,14	-
H7	2H	tripleto (t)	4,35	7,35
H8	2H	quinteto	1,92	7,51
H9	2H	sexteto	1,38	7,51
H10	3H	tripleto (t)	1,0	-

A FIGURA 33 e os valores na TABELA 7 demonstram que o tripleto com deslocamento químico de 1,0 ppm corresponde aos 3 hidrogênios (H10) ligados ao carbono C10. O

deslocamento químico de 1,38 ppm corresponde ao sexteto dos dois hidrogênios (H9) ligados ao carbono C9. Além disso, os dois hidrogênios (H7) ligados ao carbono C7 foram detectados como um tripleto com deslocamento químico de 4,35 ppm e, como se pode observar, este sinal está deslocado para maiores frequências devido à desblindagem exercida pelo átomo de nitrogênio N5, que faz parte do anel catiônico imidazólio. O efeito de desblindagem também é relatado sobre o simpleto em 4,14 ppm, relativo aos 3 átomos de hidrogênio H6 ligados ao átomo de carbono C6, que por sua vez está conectado diretamente ao nitrogênio N2. O sinal relativo aos 2 hidrogênios H8 surgem como um quinteto com deslocamento químico de 1,92 ppm.

Os sinais dos átomos de hidrogênio ligados diretamente ao anel imidazólio também foram detectados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do [bmim]Cl como dupletos em 7,79 e 7,62 ppm, que são relativos aos hidrogênios H4 e H3, respectivamente. Por fim, o simpleto em 10,54 ppm está relacionado ao hidrogênio H1 da estrutura molecular. Deve-se destacar que o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do [bmim]Cl está de acordo com os dados da literatura (ZHANG *et al.*, 2015; DHARASKAR *et al.*, 2013).

FIGURA 33. ESPECTRO DE RMN  $^1\text{H}$  DO LÍQUIDO IÔNICO [bmim]Cl EM  $\text{CDCl}_3$ , 200MHz.

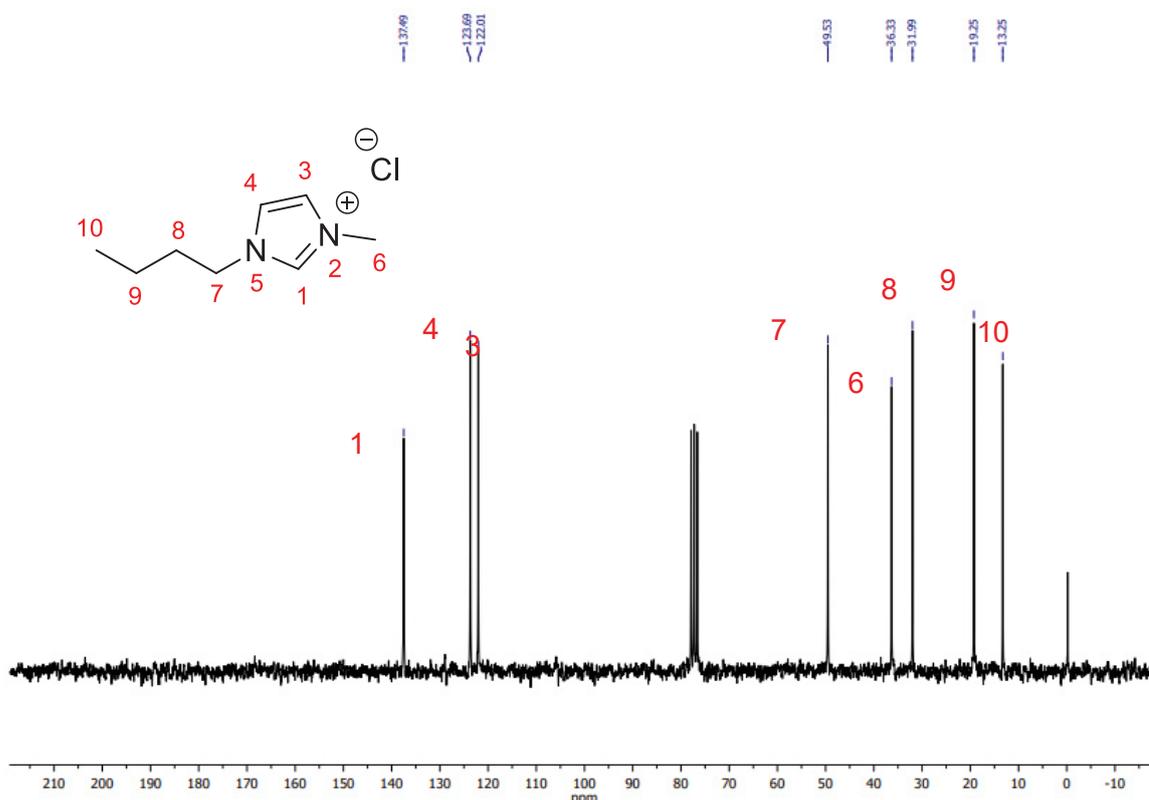


No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do [bmim]Cl (FIGURA 34) foram observados 8 sinais referentes aos 8 átomos de carbonos da estrutura molecular desse líquido iônico, com destaque ao sinal do carbono C1 pertencente ao anel imidazólio, que apresenta deslocamento

químico de 137,8 ppm (FIGURA 34 e TABELA 7). Por sua vez, os carbonos C4 e C3 exibiram deslocamentos químicos de 123,9 e 122,4 ppm, respectivamente (FIGURA 34 e TABELA 7). Os sinais respectivos aos substituintes metila e butila ligados ao anel imidazólio também foram observados no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do [bmim]Cl. Neste sentido, os sinais de C6 e C7 foram observados nos deslocamentos químicos de 36,0 e 49,9 ppm, respectivamente. Por fim, os sinais relativos aos carbonos C8, C9 e C10 foram relatados com deslocamentos químicos de 32,9, 18,3 e 13,4 ppm, respectivamente (FIGURA 34 e TABELA 7). Vale destacar que o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido para o [bmim]Cl também está de pleno acordo com dados da literatura (ZHANG *et al.*, 2015).

O rendimento de produção do líquido iônico foi de 81 % para 35,23 g de produto, cuja aparência era de um líquido viscoso e translúcido. Os dados da análise por RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) indicaram os seguintes sinais:  $\delta$  (ppm) = 10,54 (s, 1H); 7,79 (t,  $J = 1,76$  Hz, 1H); 7,62 (t,  $J = 1,76$  Hz, 1H); 4,35 (t,  $J = 7,35$  Hz, 2H); 4,14 (s, 3H); 1,92 (t,  $J = 7,51$  Hz, 2 H); 1,38 (t,  $J = 7,51$  Hz, 2H); 0,90 – 1,01 (m, 3H). Por outro lado, a análise por RMN  $^{13}\text{C}$  forneceu os seguintes sinais ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 137,2; 122,4; 123,9; 49,9; 36,0; 32,9; 18,3; 13,4. As atribuições de cada um desses deslocamentos químicos encontram-se na FIGURA 34.

FIGURA 34. ESPECTRO DE RMN  $^{13}\text{C}$  DO LÍQUIDO IÔNICO [bmim]Cl EM  $\text{CDCl}_3$ , 50MHz.



#### 4.2.4.2. Produtos obtidos na presença do líquido iônico

A TABELA 8 e a FIGURA 35 apresentam os resultados de conversão da glucose na presença do líquido iônico [bmim]Cl puro, do líquido iônico com a adição de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  puro, de uma solução de HCl e na presença dos três ao mesmo tempo. Além disso, a FIGURA 35 apresenta os produtos obtidos a partir da conversão do carboidrato sem catalisador, nas mesmas condições. Nestes testes, percebe-se, inicialmente, que a conversão desse carboidrato necessita de catalisador, já que, quando pura não é convertida aos produtos de interesse com rendimentos satisfatórios. Nota-se também que as perdas molares de carboidratos foram mais significativas na presença do líquido iônico [bmim]Cl (58,2 %) e do ácido de Lewis puro (55,6 %).

TABELA 8. PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA GLUCOSE, EMPREGANDO CATALISADORES BASEADOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS A 180 °C EM REATOR DE MICRO-ONDAS DURANTE 90 min.

Catalisador	Rendimento (%)				Perda (mol%)
	Ácido láctico	Ácido levulínico	Ácido fórmico	Total	
GLC + [bmim]Cl	12,6	5,6	23,6	41,8	58,2
GLC + [bmim]Cl + $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	40,0	39,1	79,1	20,9
GLC + $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	42,5	1,9	44,4	55,6
GLC + HCl	0	60,3	7,2	67,6	32,4
GLC + [bmim]Cl + $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + HCl	0,0	51,7	33,8	85,5	14,5

Para o [bmim]Cl acrescido de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a porcentagem de perdas foi uma das menores da série. O rendimento total também foi o maior na presença do líquido iônico acrescido do ácido de Lewis, e mais baixo quando o líquido iônico puro foi utilizado.

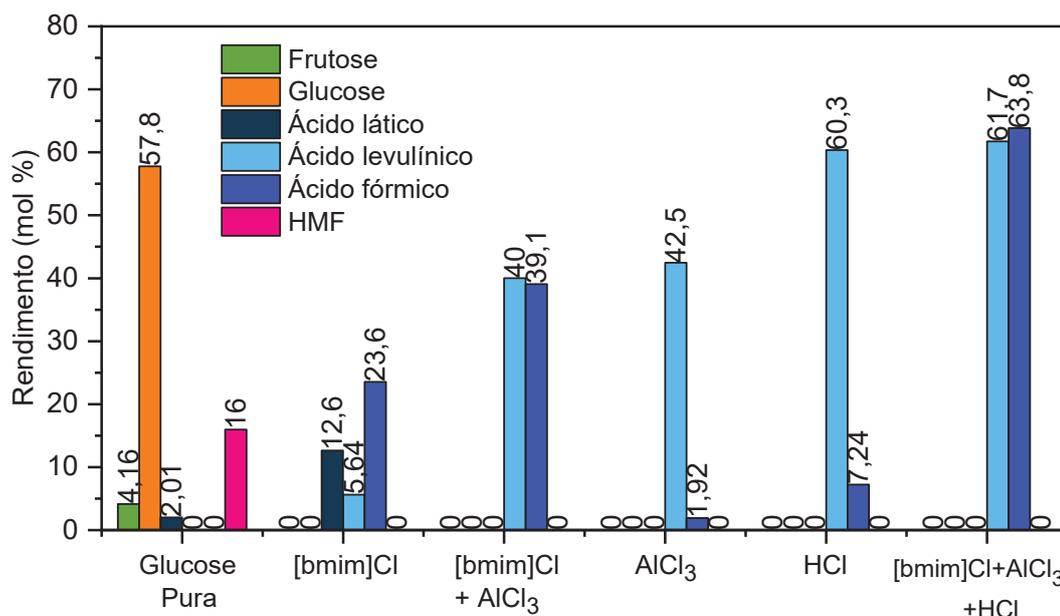
Quanto aos produtos de interesse, a reação com o líquido iônico puro promoveu a formação dos três ácidos orgânicos, láctico, levulínico e fórmico. A presença dos três ácidos orgânicos indica que esse catalisador atuou tanto na reação retro-aldólica quanto nas reações de desidratação e reidratação.

A solução aquosa contendo [bmim]Cl juntamente com  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  converteu a glucose aos ácidos levulínico e fórmico, com rendimentos próximos a 40 % para ambos. A seletividade desse sistema catalítico para esses dois produtos sugere a degradação do  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e formação de HCl. Esse processo faz com que a catálise a partir do cloreto de alumínio apresente tanto acidez de Lewis quanto de Brønsted (FRINGUELLI *et al.*, 2001; KOITO *et al.*, 2014).

Estudos indicam que ácidos de Lewis são eficientes na isomerização da glucose (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2010), etapa que antecede a desidratação para formação do 5-

HMF cuja formação ocorre preferencialmente com acidez de Brønsted (VAN PUTTEN *et al.*, 2013). A etapa de reidratação do composto furânico para formação dos ácidos levulínico e fórmico também ocorre predominantemente através da atuação catalítica de ácidos de Brønsted (ZHANG *et al.*, 2015).

FIGURA 35. PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA GLUCOSE EM DIFERENTES MEIOS APÓS 90 min A 180 °C E NA PRESENÇA DE LÍQUIDOS IÔNICOS.



A terceira proposta catalítica, realizada como reação controle, utilizou a mesma quantidade (0,11 mol) de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  presente na mistura  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mas agora sem a presença do líquido iônico. O rendimento obtido para o ácido levulínico (42,5 %) foi similar ao primeiro sistema, mas o de ácido fórmico ficou próximo a 2 %, 38 % a menos do que o resultado obtido na presença do líquido iônico com o ácido de Lewis.

Uma grande seletividade ao ácido levulínico e um baixo rendimento em ácido fórmico também foram observados na quarta reação, em que foram utilizados 0,33 mol de HCl puro. Como já mencionado anteriormente, essa quantidade foi utilizada considerando que a degradação de 1 mol de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água leva à formação de 3 mol de HCl e a reação com ácido de Lewis puro envolveu 0,11 mol desse catalisador.

O último teste foi realizado com adição de ácido clorídrico à mistura  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que potencializou o efeito da ação da acidez de Brønsted para formação dos ácidos levulínico e fórmico.

A partir dos resultados das reações para a glucose, percebe-se que a presença do líquido iônico de base imidazólica não altera de forma significativa a produção de ácido levulínico, no entanto, na sua ausência, o ácido fórmico é produzido em baixos rendimentos.

Além disso, o emprego de líquido iônico não promoveu a formação do ácido láctico, que figura entre os produtos de maior interesse no presente trabalho. Sendo assim, o emprego de líquidos iônicos de base imidazólica foi descontinuada nesse estudo.

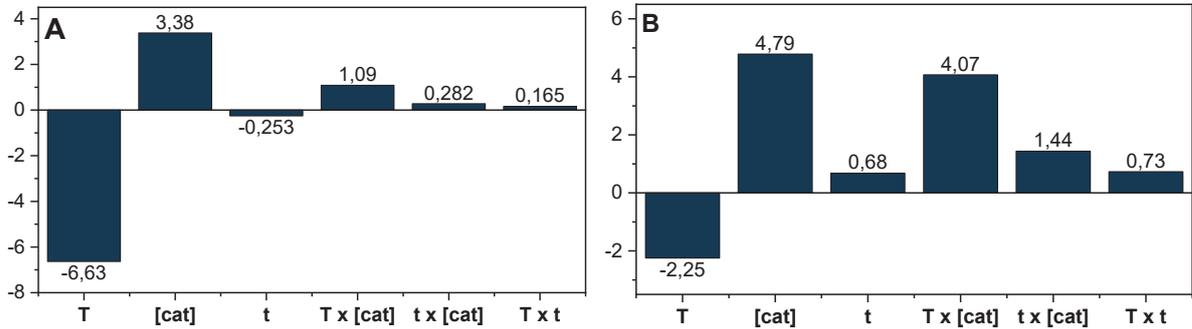
#### 4.2.5. Estudo da conversão da sacarose com diferentes catalisadores em reator de micro-ondas - análise estatística do planejamento fatorial $2^3$

Nos experimentos anteriores, condições referentes ao catalisador, à temperatura e tempo de reação foram estudadas. Na etapa que segue, foi realizado um planejamento fatorial com as variáveis em questão para a conversão da sacarose. Foram utilizados nitrato e cloreto de alumínio, ácidos de Lewis que promoveram os melhores rendimentos aos ácidos láctico e levulínico. A partir dos resultados obtidos e apresentados nas sessões anteriores, as melhores condições de tempo, temperatura e concentração do catalisador foram utilizadas na construção de um planejamento fatorial simples para investigar a interação entre essas variáveis e averiguar qual teria maior influência sobre a formação de ácidos orgânicos e 5-HMF. A análise de variância (ANOVA) descrita na TABELA 9 indicou que o modelo empregado na regressão foi significativo com um intervalo de confiança de 95%, pois o valor de  $p$  é menor do que 0,05, sendo rejeitada a hipótese nula ( $H_0$ ).

De acordo com o gráfico de Pareto da FIGURA 36A para reações com  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , a temperatura foi o fator que mais afetou negativamente o rendimento em ácido láctico, que diminuiu na medida que a temperatura aumentou. O rendimento desse ácido também sofreu influência da concentração do catalisador, cujo aumento contribuiu para a obtenção de maiores rendimentos de reação.

Por outro lado, na FIGURA 36B para reações com  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , o efeito primário da concentração do catalisador e a combinação dos fatores temperatura e concentração do catalisador influenciaram positivamente o rendimento em ácido láctico, enquanto o aumento da temperatura não teve tanta influência como no caso do  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . A partir dessas observações, pode-se dizer que no caso dos dois ácidos de Lewis,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , melhores rendimentos de ácido láctico são alcançados em concentrações de 9 % desses catalisadores.

FIGURA 36. GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA SACAROSE. REAÇÕES REALIZADAS EM MICRO-ONDAS NA PRESENÇA DE (A)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e (B)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



Em relação ao ácido levulínico, os gráficos de Pareto da FIGURA 37 ressaltam que a maior concentração (9 %) dos catalisadores  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (A) e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (B) contribui significativamente para o aumento do seu rendimento. No entanto, o aumento da temperatura contribui mais no caso do  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Esse fato está relacionado com a maior estabilidade térmica do  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em relação ao  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (DALPASQUALE, 2017). O composto mais estável ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) degrada menos e gera menor concentração de ácido de Brønsted (HCl) para uma mesma temperatura em relação ao composto menos estável ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e seu ácido correspondente ( $\text{HNO}_3$ ). Além disso, a combinação dos fatores concentração do catalisador e temperatura influencia negativamente no caso do  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , diminuindo seu rendimento do ácido levulínico.

Os mesmos comportamentos citados para o ácido levulínico se repetem para o ácido fórmico (FIGURA 38), considerando os dois catalisadores,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (A) e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (B), já que os dois ácidos são formados em quantidades equimolares a partir da reação de reidratação do composto furânico 5-HMF (FIGURA 13).

FIGURA 37. GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DA SACAROSE. REAÇÕES REALIZADAS EM MICRO-ONDAS. (A)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e (B)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

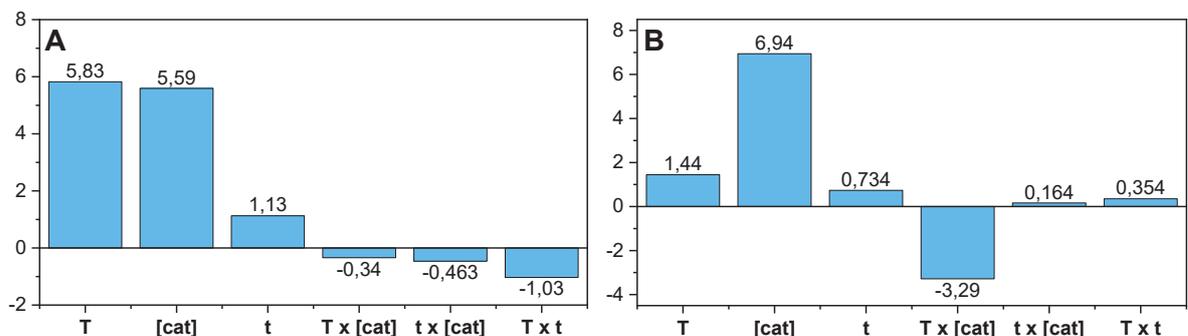
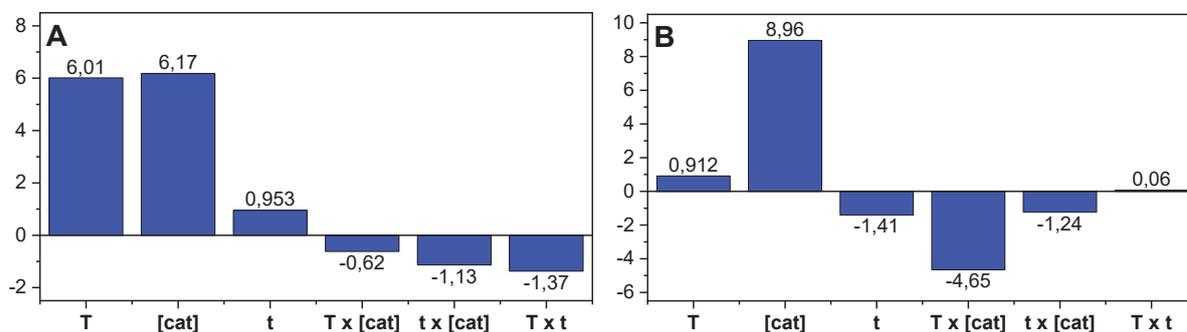


FIGURA 38. GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO FÓRMICO A PARTIR DA SACAROSE. REAÇÕES REALIZADAS EM MICRO-ONDAS. (A)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e (B)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



Quando os gráficos de Pareto para o ácido láctico e para os ácidos levulínico e fórmico são comparados, nota-se que a maior concentração do catalisador (9 %) influenciou positivamente a formação dos três ácidos. No entanto, a influência foi maior no caso de levulínico e fórmico, já que os valores observados no gráfico estão entre 5 e 8, enquanto para o ácido láctico estão entre 3 e 5. Em relação ao fator temperatura, a influência é contrária para o par de ácidos gerados por reidratação do 5-HMF e para o ácido formado por reação retroaldólica. Quanto maior a temperatura, menor o rendimento de ácido láctico e maiores os rendimentos dos ácidos levulínico e fórmico. Fato que pode ser justificado pela degradação dos ácidos de Lewis  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a altas temperaturas e formação dos ácidos de Brønsted  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , que promovem melhor desempenho das reações de desidratação e reidratação.

Para a produção de 5-HMF a partir da sacarose, observa-se um comportamento similar para os dois catalisadores, nitrato e cloreto de alumínio. O gráfico de Pareto indica que os fatores temperatura e concentração do catalisador contribuíram, isoladamente, para a diminuição do rendimento do composto furânico. No caso do cloreto de alumínio, o fator que mais influenciou no aumento do rendimento foi a combinação dos fatores temperatura e concentração do catalisador. Os melhores rendimentos de 5-HMF foram atingidos quando foram utilizadas condições mais brandas,  $180\text{ }^\circ\text{C}$  e 4 % do catalisador.

O comportamento para as influências negativas de altas temperaturas e de maiores concentrações do catalisador observados no gráfico de Pareto do 5-HMF (FIGURA 39) constata que sob essas condições o rendimento do composto furânico diminui devido à sua reação de reidratação para formação dos ácidos levulínico e fórmico, que apresentam comportamento contrário no gráfico de Pareto (FIGURAS 37 e 38), já que suas formações são condicionadas ao consumo de 5-HMF.

FIGURA 39. GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE 5-HMF A PARTIR DA SACAROSE. REAÇÕES REALIZADAS EM MICRO-ONDAS. (A)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e (B)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

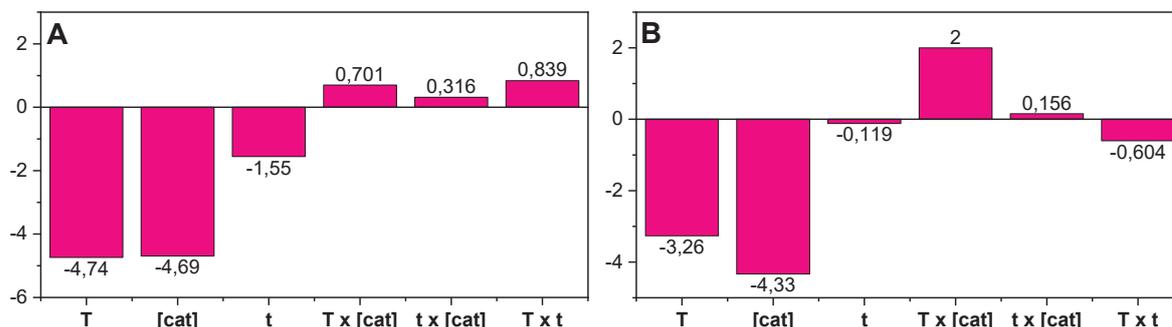


TABELA 9. ANOVA REFERENTE À PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E 5-HMF A PARTIR DA CONVERSÃO DA SACAROSE

Nitrato de alumínio				
	Ácido láctico	Ácido levulínico	Ácido fórmico	5-HMF
Erro	1.441	0.6637	0.7062	0.8484
R <sup>2</sup>	0.9885	0.9978	0.9978	0.9949
R <sup>2</sup> ajustado	0.9617	0.9927	0.9926	0.9829
F	36.89	196.2	192	82.89
p	0.006571	0.0005511	0.0005692	0.001989
Cloreto de alumínio				
	Ácido láctico	Ácido levulínico	Ácido fórmico	5-HMF
Erro	1.499	0.9335	1.1	0.4459
R <sup>2</sup>	0.986	0.9947	0.9957	0.9978
R <sup>2</sup> ajustado	0.9533	0.9825	0.9858	0.9928
F	30.18	81.2	100.4	197.8
p	0.00881	0.002051	0.001496	0.0005443

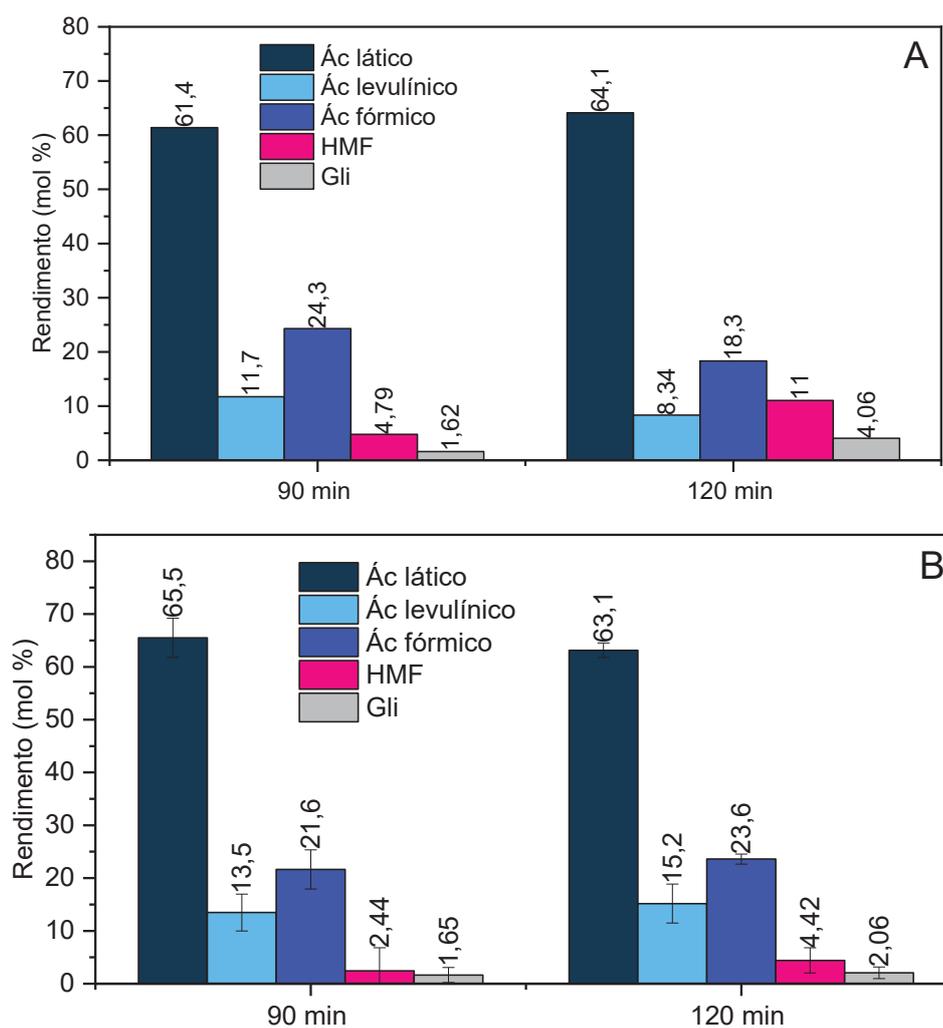
4.2.6. Estudo da conversão da sacarose com diferentes catalisadores em reator de aço inoxidável em forno mufla

Os experimentos realizados para a construção do planejamento descrito no item 4.2.4, em diferentes concentrações de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e diferentes tempos de reação, também foram realizados forno mufla usando reatores de aço inoxidável com revestimento em teflon. Como no item anterior, as variáveis utilizadas não foram suficientes para gerar um planejamento fatorial, já que não há a possibilidade de alternar temperaturas no forno mufla, como no caso do reator de micro-ondas. Os resultados obtidos encontram-se a seguir.

De acordo com a FIGURA 40A, o emprego de 4 % de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  apresentou o maior rendimento em ácido láctico, que foi de 61 % para 90 min e de 64 % para 120 min de

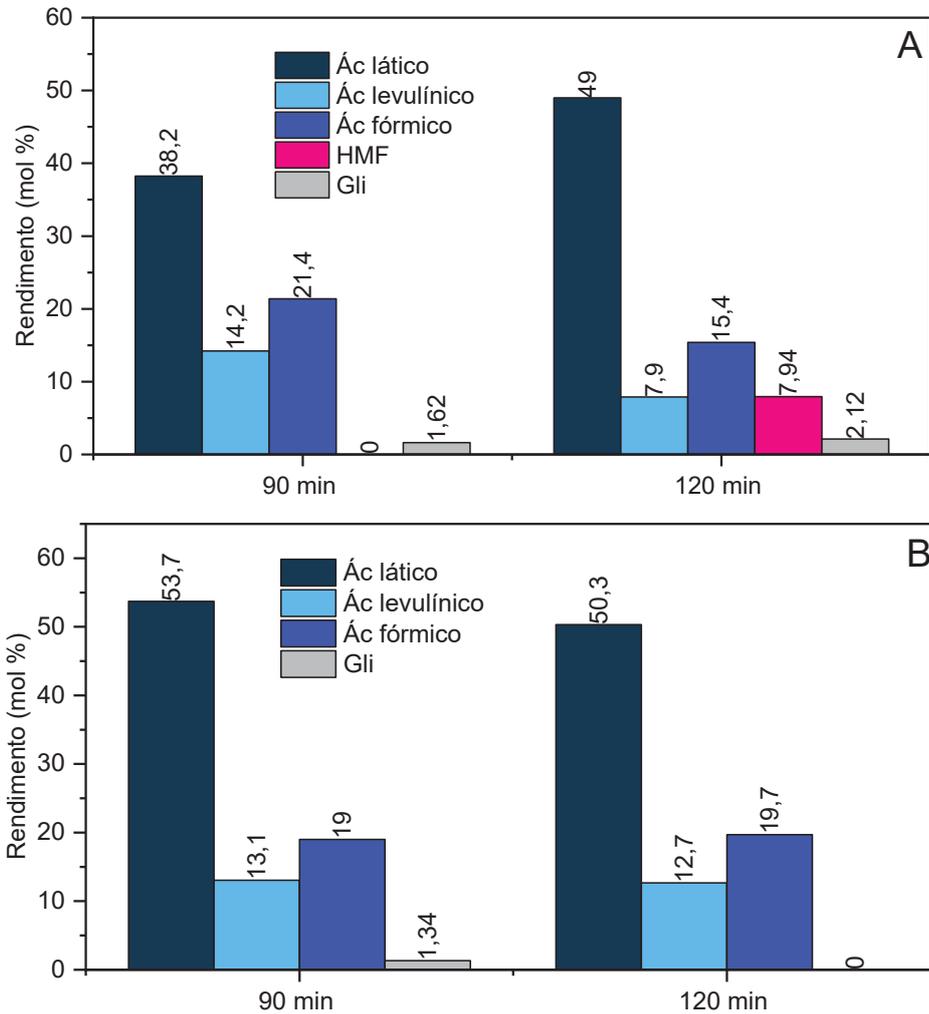
reação. No entanto, o aumento na concentração do desse catalisador para 9 % não surtiu maiores efeitos (FIGURA 40B), produzindo resultados da ordem de 65,5 %. Para reações na presença de 4 % do catalisador (FIGURA 40A), não foi apresentada uma duplicata porque houve perda de conteúdo reacional durante os experimentos, comprometendo assim os resultados.

FIGURA 40. PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE NA PRESENÇA DE 4 % (A) e 9 % (B) DE  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON EM FORNO MUFLA, ATINGINDO 200 °C DE FORMA GRADATIVA.



Para o  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (FIGURA 41), o ácido lático também foi obtido em maiores rendimentos, porém, em proporções menores do que para o emprego de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . A presença de 4 % de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (FIGURA 41A) apresentou o melhor rendimento (49 %) após 120 min de reação, e o aumento da presença do do catalisador para 9 % (FIGURA 41B) produziu resultados um pouco melhores (53,7 %) após 90 min de reação.

FIGURA 41. PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE NA PRESENÇA DE  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  4 % (A) e 9 % (B) EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL COM REVESTIMENTO EM TEFLON EM FORNO MUFLA ATINGINDO 200 °C DE FORMA GRADATIVA.

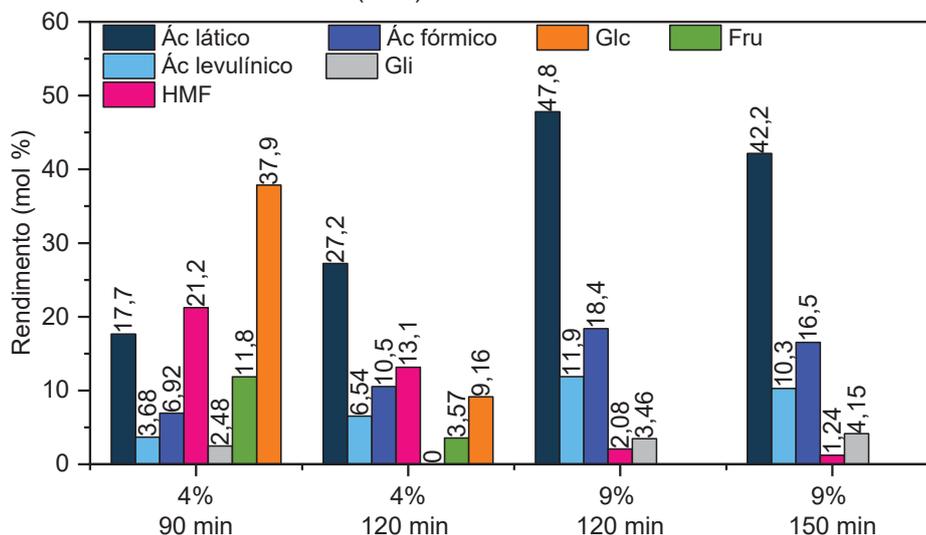


#### 4.2.7. Simulação do regime de aquecimento do forno mufla em reator de micro-ondas

A FIGURA 42 apresenta os produtos obtidos a partir da conversão de sacarose na presença de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em reator de micro-ondas, quando o regime de aquecimento do forno mufla foi simulado. A simulação foi feita na presença de 4 % de catalisador por 90 min de reação, sendo que a temperatura do reator foi aumentada manualmente a cada 4 min. Nessas condições, glucose e frutose não foram completamente consumidas e o produto com maior rendimento foi o 5-HMF (21 %). Dentre os três ácidos, o ácido láctico foi o mais produzido (18 %), mas ainda em baixo rendimento. O aumento do tempo de reação para 120 min aumentou o consumo de glucose e frutose, com um aumento da porcentagem de ácido láctico para 27,2 % e a diminuição da produção de 5-HMF para 13,1 %).

Com o objetivo de melhorar os resultados, foram testados 120 min de reação na presença de 9 % do catalisador e o rendimento em ácido láctico aumentou significativamente para 48 %. A concentração do composto furânico diminuiu na mesma proporção e os ácidos levulínico e fórmico tiveram seus rendimentos aumentados para 12 e 18 %, respectivamente, já que esses são provenientes do 5-HMF. Os carboidratos foram completamente consumidos nessa condição. Finalmente, ao aumentar o tempo de reação para 150 min, mantendo os últimos 30 min a 200 °C, observa-se que os rendimentos de ácidos orgânicos diminuem. Tal diminuição pode ser explicada pela formação de produtos de degradação, o que mantém as condições de 120 min e 9 % do catalisador como as mais importantes para o experimento de simulação do regime de aquecimento.

FIGURA 42. PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DE REAÇÕES REALIZADAS EM REATOR DE MICRO-ONDAS COM AUMENTO GRADATIVO DA TEMPERATURA NA PRESENÇA DE  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  4 % 9 %.



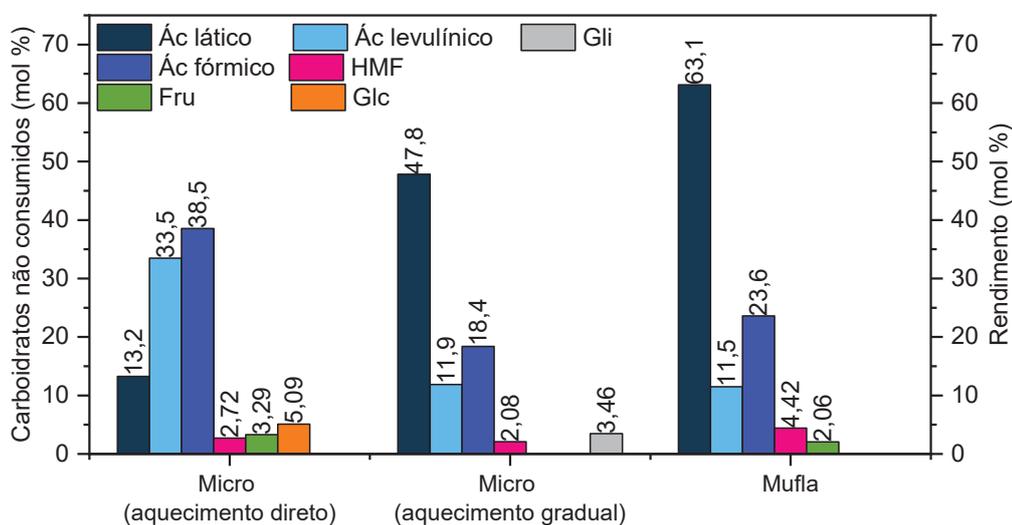
A FIGURA 43 apresenta a comparação entre os resultados das reações realizadas durante 120 min em forno mufla e em reator de micro-ondas com aquecimento gradual (aproximadamente 80 min para atingir 200 °C) e em micro-ondas com aquecimento direto (2 min para atingir 200 °C) para a conversão da sacarose na presença de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . É possível observar que o perfil das reações realizadas em reator de micro-ondas se altera com a mudança do regime de aquecimento. Quando a temperatura desejada (200 °C) é atingida em menor tempo (2 min), os produtos com maiores rendimentos são os ácidos levulínico e fórmico (34 e 39 %, respectivamente). Porém, quando o aquecimento ocorre de forma gradual, o produto de maior rendimento é o ácido láctico (48 %), e os rendimentos de levulínico e fórmico decrescem para 12 e 18 %.

De acordo com Osmundsen (2013) e Zhang *et al.* (2015), a formação dos ácidos levulínico e fórmico é favorecida na presença de ácidos de Brønsted-Lowry, que também são

produtos de degradação de ácidos de Lewis (FRINGUELLI *et al.*, 2001). Nas reações realizadas em reator de micro-ondas, quando a temperatura é atingida de forma rápida (2 min para atingir 200 °C), os rendimentos desses dois ácidos orgânicos são provavelmente favorecidos pela formação de  $\text{HNO}_3$  a partir da degradação de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , que facilita a reação de reidratação do composto furânico. Porém, isso não ocorre quando o sistema aquece lentamente, favorecendo assim a reação retro-aldólica para produção do ácido láctico. Portanto, o rendimento desse ácido é maior quando a temperatura máxima é atingida de forma gradual.

É interessante observar que o mesmo perfil de produtos foi obtido para a reação de conversão realizada em reator de aço inoxidável em forno mufla e no reator de micro-ondas quando o aquecimento ocorreu de forma gradual. Em ambos os casos o ácido láctico é obtido em maior proporção dentre os produtos de interesse. Apesar do perfil de formação dos produtos ser similar nos dois sistemas de aquecimento, os rendimentos obtidos para ácido láctico foram maiores em forno mufla. Algumas hipóteses podem ser utilizadas para explicar tal fato, como diferenças no *headspace* e na vedação dos vasos de reação, que poderiam justificar perdas por volatilização.

FIGURA 43. PRODUTOS OBTIDOS NA CONVERSÃO DA SACAROSE REALIZADA NA PRESENÇA DE  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  EM REATOR DE MICRO-ONDAS COM AQUECIMENTO GRADUAL E DIRETO E EM FORNO MUFLA COM AQUECIMENTO GRADUAL.



## 5. CONCLUSÃO

Os ácidos láctico, levulínico e fórmico, bem como o composto furânico 5-HMF foram produzidos a partir de reações de conversão de frutose, glucose e sacarose em meio aquoso, na presença de ácidos de Lewis, em dois sistemas de aquecimento, convencional em forno mufla utilizando reatores de aço inoxidável com revestimento em teflon e por irradiação de micro-ondas em reator específico, utilizando tubos de vidro selados.

Nas etapas de pré-otimização descritas no presente trabalho, dois dentre os quatro catalisadores estudados ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{AlCl}_3$ ) foram selecionados por terem apresentado os melhores rendimentos nas reações de conversão dos carboidratos aos produtos de interesse, os ácidos láctico e levulínico. Dentre os três carboidratos, glucose, frutose e sacarose, percebe-se que nas condições estudadas a conversão da glucose apresentou os menores rendimentos e a frutose, os maiores. Os resultados obtidos para a conversão da sacarose se apresentaram semelhantes aos da frutose.

Em relação aos produtos de interesse, houve o predomínio da produção de ácido láctico para o sistema de aquecimento convencional, sendo o melhor rendimento alcançado de 67 mol %. Os resultados obtidos para o reator de micro-ondas podem ser divididos em duas partes: quando altas temperaturas foram atingidas em pouco tempo (2 min) e quando as mesmas temperaturas foram alcançadas de forma gradual (alterando manualmente). No primeiro caso, atingiu-se 180 °C em 2 min, o melhor rendimento para ácido láctico foi de 37 mol %, com 12 mol % para os ácidos levulínico e fórmico. Quando a temperatura foi aumentada para 190 °C, ainda em 2 min, os melhores rendimentos foram para os ácidos levulínico e fórmico, aproximadamente 35 mol % de cada e 24 mol % para ácido láctico. O mesmo comportamento ocorre em temperaturas de 200 e 215 °C. No entanto, quando essas temperaturas foram alcançadas de forma gradual até 200 °C no reator de micro-ondas, o rendimento para ácido láctico aumentou para 48 mol %, com 12 mol % de ácido levulínico e 18 mol % de fórmico.

A partir desses resultados, conclui-se que a reação retro-aldólica para formação do ácido láctico é favorecida em regimes de aquecimentos mais lentos, que atingem altas temperaturas de forma gradual. Quando temperaturas mais altas são atingidas em pouco tempo (2 min), a reação de desidratação dos carboidratos prevalece, gerando maiores rendimentos de 5-HMF que levam à formação dos ácidos levulínico e fórmico por reidratação.

Por fim, o planejamento fatorial, que foi produzido para análise da relação entre as variáveis estudadas (tempo, temperatura e concentração do catalisador), permite concluir que a produção de bons rendimentos de ácido láctico está relacionada com o emprego da maior concentração de catalisador (9 %) e que altas temperaturas, atingidas rapidamente, não

favorecem a formação desse produto. A produção dos ácidos levulínico e fórmico é promovida por maiores concentrações do catalisador e maiores temperaturas, isoladamente.

Alguns sistemas catalíticos descritos na literatura revelam a obtenção de rendimentos em ácido láctico superiores aos descritos no presente trabalho. Lei et al. (2014) alcançaram 84,8 % em ácido láctico a partir da frutose na presença de  $\text{ErCl}_3$  sob aquecimento convencional. No entanto, a porcentagem de catalisador utilizada foi de 50 % em relação à massa do carboidrato e a reação ocorreu sob atmosfera de  $\text{N}_2$  a 2,0 MPa e agitação de 600 rpm. De acordo com Román-Leshkov et al. (2010), sais à base de lantanídeos atuam como ácidos de Lewis duros na presença de água sem sofrer hidrólise severa, apresentando com isso maior estabilidade e melhor atividade catalítica.

Deng et al. (2018) atingiram rendimentos próximos a 90 % em ácido láctico a partir da frutose utilizando 18 % de  $\text{AlCl}_3/\text{SnCl}_2$  em relação à massa de carboidrato. A reação também transcorreu sob atmosfera de  $\text{N}_2$  na pressão de 2,0 MPa. Nesse caso, a combinação destes dois ácidos de Lewis e o eventual comportamento do  $\text{AlCl}_3$  na presença de água possibilitaram a obtenção de um sistema catalítico mais eficiente.

Em relação aos ácidos de Lewis utilizados nesse estudo, tanto o  $\text{AlCl}_3$  quanto o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  são bem mais acessíveis e menos tóxicos que outros sistemas catalíticos descritos na literatura, a exemplo dos catalisadores à base de érbio (LIU et al., 2013). Além disso, o ácido láctico foi obtido na ausência de agitação, pressão externa ou atmosfera inerte, empregando no máximo 9 % de catalisador em relação à massa de carboidrato. Levando esses fatos em consideração, os resultados obtidos com  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  podem ser considerados bastante promissores.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, E. M.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A.; SIEVERS, C. Relationship between Acid–Base Properties and the Activity of ZrO<sub>2</sub>-Based Catalysts for the Cannizzaro Reaction of Pyruvaldehyde to Lactic Acid. **ChemCatChem**, v. 9, n 14, p. 2675–2683, 2017.
- ALIPOUR, S.; OMIDVARBORNA, H. Enzymatic and catalytic hybrid method for levulinic acid synthesis from biomass sugars. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 490–496, 2017.
- ALVES DE OLIVEIRA, R.; KOMESU, A.; VAZ ROSSELL, C. E.; MACIEL FILHO, R. Challenges and opportunities in lactic acid bioprocess design—From economic to production aspects. **Biochemical Engineering Journal**, v. 133, p. 219–239, 2018.
- AMARASEKARA, A. S. Acidic Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 10, p. 6133–6183, 2016.
- AMARASEKARA, A. S.; WIREDU, B. Acidic Ionic Liquid Catalyzed One-Pot Conversion of Cellulose to Ethyl Levulinate and Levulinic Acid in Ethanol-Water Solvent System. **Bioenergy Research**, v. 7, n. 4, p. 1237–1243, 2014.
- BADGUJAR, K. C.; BHANAGE, B. M. Factors governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges. **Bioresource Technology**, v. 178, n. 2015, p. 2–18, 2015.
- BADGUJAR, K. C.; WILSON, L. D.; BHANAGE, B. M. Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, n. December 2018, p. 266–284, 2019.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "top 10" revisited. *Green Chemistry*, v.12, n. 2010, p. 539-554, 2010.
- CANOS, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 2007.
- CORSARO, A., Chiacchio, U., Pistarà, V., & Romeo, G. Microwave-assisted Chemistry of Carbohydrates. **Microwaves in Organic Synthesis**, 2, 579–614, 2008.
- CHAGAS, P.; THIBAU, M. A.; BREDER, S.; et al. Metal-free bifunctional silica for conversion of waste glycerol from biodiesel: Sustainable production of formic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, n. July 2018, p. 1102–1108, 2019.
- CHEN, L.; SHARIFZADEH, M.; MAC DOWELL, N.; et al. Inexpensive ionic liquids: [HSO<sub>4</sub>]-based solvent production at bulk scale. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 3098–3106, 2014.
- CHEN, X.; LIU, Y.; WU, J. Sustainable production of formic acid from biomass and carbon

- dioxide. **Molecular Catalysis**, v. 483, n. November, p. 110716, 2020.
- CHIMILOVSKI, J. S., Caracterização química de amostras industriais de caldo e melão de cana-de-açúcar-de-açúcar e avaliação de diferentes amostras de melão como fonte de carbono para produção de etanol. **Dissertação de Mestrado (Química). Universidade Federal do Paraná**, 2015.
- CHOUDHARY, V., MUSHRIF, S. H., HO, C., ANDERKO, A., NIKOLAKIS, V., MARINKOVIC, N. S., FRENKEL, A. I., SANDLER, S. I., & VLACHOS, D. G. Insights into the interplay of lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media. **Journal of the American Chemical Society**, p. 3997-4006, v. 135, n. 10, 2013.
- DALPASQUALE, MARIANE ; PARABOCZ, C. R. B. ; ANAISSI, F. J. . Comportamento térmico (TG-DTA) de sais de alumínio e análise morfológica (MEV) e estrutural (DRX) do resíduo final. **Synergismus scyentifica utfpr**, v. 12, p. 30-37, 2017.
- DATTA, R.; HENRY, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, n. 7, p. 1119–1129, 2006.
- DENG, W., WANG, P., WANG, B., WANG, Y., YAN, L., Li, Y., ZHANG, Q., CAO, Z.; WANG, Y. Transformation of cellulose and related carbohydrates into lactic acid with bifunctional Al(III)-Sn(II) catalysts. **Green Chemistry**, vol. 20, n. 3, p. 735–744, 2018.
- DHARASKAR, S. A.; VARMA, M. N.; SHENDE, D. Z.; YOO, C. K.; WASEWAR, K. L. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3 methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel. **The Scientific World Journal**, v. 2013,n. 6, 2013.
- DONG, W., SHEN, Z., PENG, B., GU, M., ZHOU, X., XIANG, B.; ZHANG, Y. Selective chemical conversion of sugars in aqueous solutions without alkali to lactic acid over a Zn-Sn-Beta lewis acid-base catalyst. **Scientific Reports**, v. 6, n. 26713, 2016.
- DORNATH, P.; FAN, W. Dehydration of fructose into furans over zeolite catalyst using carbon black as adsorbent. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 191, p. 10–17, jun 2014.
- DOROSZ, U.; BARTECZKO, N.; LATOS, P.; et al. Highly efficient biphasic system for the synthesis of alkyl lactates in the presence of acidic ionic liquids. **Catalysts**, v. 10, n. 1, p. 1-9, 2020.
- EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids: Green solvents for the future. **ACS Symposium Series**, v. 819, n. 7, p. 10–25, 2002.
- EPANE, G., LAGUERRE, J. C., WADOUACHI, A., MAREK, D. Microwave-assisted conversion of D-glucose into lactic acid under solvent-free conditions. **Green Chemistry**, 12(3), 502–

- 550, 2010.
- FANG, Z., SMITH, R. L., QI, X. Production of Biofuels and Chemicals with Microwave, **Springer Book Series – Biofuels and Biorefineries (Volume 3)**, 12 Chapters, Springer-Verlag, Heidelberg Berlin, 271 pages, 2015.
- FERNANDES, D. R.; ROCHA, A. S.; MAI, E. F.; MOTA, C. J. A.; TEIXEIRA DA SILVA, V. Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 425–426, p. 199–204, 2012.
- FERRARI, A., HUNT, J., LITA, A., ASHLEY, B., & STIEGMAN, A. E. Microwave-Specific Effects on the Equilibrium Constants and Thermodynamics of the Steam-Carbon and Related Reactions. **Journal of Physical Chemistry C**, v.118, n.18, p. 9346–9356, 2014.
- FRAGA-DUBREUIL, J.; BOURAHLA, K.; RAHMOUNI, M.; BAZUREAU, J. P.; HAMELIN, J. Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media. **Catalysis Communications**, v. 3, n. 5, p. 185–190, 2002.
- FRINGUELLI, F., PIZZO, F., & VACCARO, L. Lewis-acid catalyzed organic reactions in water. The case of  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ , and  $\text{SnCl}_4$  believed to be unusable in aqueous medium. **Journal of Organic Chemistry**, v. 66, n. 13, p. 4719–4722, 2001.
- FU, J., YANG, F., MO, J., ZHUANG, J., & LU, X. Catalytic decomposition of glucose to levulinic acid by synergy of organic lewis acid and brønsted acid in water. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1346–1356, 2015.
- GOMES, G. R.; RAMPON, D. S.; RAMOS, L. P. Production of 5-(hydroxymethyl)-furfural from water-soluble carbohydrates and sugarcane molasses. **Applied Catalysis A: General**, v. 545, n. March, p. 127–133, 2017.
- GUTMANN, V. The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions; **Plenum Press**: New York, 1978.
- HOFVENDAHL, K. Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources. **Enzyme Microb Technol**, v. 26, n. 2-4 p. 87–107, 2000.
- HOLM, M. S.; SARAVANAMURUGAN, S.; TAARNING, E. Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts. **Science**, v. 328, n. 5978, p. 602–605, 2010.
- JENSEN, W. B. The Lewis Acid-Base Definitions: A Status Report. **American chemical society**, v. 78, n. April, p. 1–22, 1978.
- JIANG, F.; ZHU, Q.; MA, D.; LIU, X.; HAN, X. Direct conversion and NMR observation of cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural (HMF) catalyzed by the acidic ionic liquids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, n. 1–2, p. 8–12, 2011.
- KARNJANAKOM, S.; MANEECHAKR, P.; SAMART, C.; et al. Direct conversion of sugar into ethyl levulinate catalyzed by selective heterogeneous acid under co-solvent system. **Catalysis Communications**, v. 49, p. 5704-5771, 2020.

- KHAN, A. S.; MAN, Z.; BUSTAM, M. A.; et al. Dicationic ionic liquids as sustainable approach for direct conversion of cellulose to levulinic acid. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 591-600, 2018.
- KOBAYASHI, S., NAGAYAMA, S., & BUSUJIMA, T. Lewis acid catalysts stable in water. Correlation between catalytic activity in water and hydrolysis constants and exchange rate constants for substitution of inner-sphere water ligands. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n.32, p.8287–8288, 1998.
- KOITO, Y.; NAKAJIMA, K.; KOBAYASHI, H.; et al. Slow reactant-water exchange and high catalytic performance of water-tolerant Lewis acids. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 26, p. 8068–8075, 2014.
- KONG, L., SHEN, Z., ZHANG, W., XIA, M., GU, M., ZHOU, X.; ZHANG, Y. Conversion of Sucrose into Lactic Acid over Functionalized Sn-Beta Zeolite Catalyst by 3-Aminopropyltrimethoxysilane. **ACS Omega**, v. 3, n. 12, p. 17430–17438, 2018.
- KOSRI, C.; KIATPHUENGPORN, S.; BUTBUREE, T.; et al. Selective conversion of xylose to lactic acid over metal-based Lewis acid supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 367, n. May 2020, p. 205–212, 2021.
- KRUGER, J. S.; NIKOLAKIS, V.; VLACHOS, D. G. Carbohydrate dehydration using porous catalysts. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 312-320, 2012.
- KUMAR, V. B., PULIDINDI, I. N., & GEDANKEN, A. Synergistic catalytic effect of the ZnBr<sub>2</sub>-HCl system for levulinic acid production using microwave irradiation. **RSC Advances**, v.5, n.15, p. 11043–11048, 2015.
- KUMAR, K.; PARVEEN, F.; PATRA, T.; UPADHYAYULA, S. Hydrothermal conversion of glucose to levulinic acid using multifunctional ionic liquids: Effects of metal ion co-catalysts on the product yield. **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 228-236, 2018.
- KUHNERT, N. Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis—Are There Any Nonthermal Microwave Effects? **Angewandte Chemie International Edition**, v.41, p.1863-1866, 2002.
- LAPPALAINEN, K., VOGELER, N., KÄRKKÄINEN, J., DONG, Y., NIEMELÄ, M., RUSANEN, A., RUOTSALAINEN, A. L., WÄLI, P., MARKKOLA, A.; LASSI, U. Microwave-assisted conversion of novel biomass materials into levulinic acid. **Biomass Conversion and Biorefinery**, vol. 8, n. 4, p. 965–970, 2018.
- LEE, B. K.; KYUN KIM, J. Production of *Candida utilis* biomass on molasses in different culture types. **Aquacultural Engineering**, v. 25, n. 2, p. 111–124, 2001.
- LEI, X.; WANG, F. F.; LIU, C. L.; YANG, R. Z.; DONG, W. S. One-pot catalytic conversion of carbohydrate biomass to lactic acid using an ErCl<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 482, p. 78–83, 2014.
- LI, H., ZHANG, Q., LIU, X., CHANG, F., HU, D., ZHANG, Y., XUE, W., & YANG, S. Ionic liquid

- catalytic system for efficient and selective conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural. **RSC Advances**, vol. 3, n. 11, p. 3648–3654, 2013.
- LICHTENTHALER, F. W. Carbohydrates: Occurrence, Structures and Chemistry. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2010.
- LIDSTRÖM, P., TIERNEY, J., WATHEY, B., & WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis - A review. **Tetrahedron**, v.57, n.45, p. 9225–9283, 2001.
- LIU, S.; WANG, K.; YU, H.; LI, B.; YU, S. Catalytic preparation of levulinic acid from cellobiose via Brønsted-Lewis acidic ionic liquids functional catalysts. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1810 2019.
- LIU, W., ZHOU, Z., GUO, Z., WEI, Z., ZHANG, Y., ZHAO, X., MIAO, G., ZHU, L., LUO, H., SUN, M., WANG, Y., LI, S., & KONG, L. Microwave-induced controlled-isomerization during glucose conversion into lactic acid over a Sn-beta catalyst. **Sustainable Energy & Fuels**, v.6, n.5, p. 1264–1268, 2022.
- LU, XIUYANG; FU, J.; XU, X.; LU, XILEI. Hydrothermal Decomposition of Carbohydrates to Levulinic Acid with Catalysis by Ionic Liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 42, p. 11044–11051, 2016.
- MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: **Part II. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, n. march, p. 1446 -1466, 2015.
- MARIANO, A. A.; MICHAÏLOF, C. M.; PINEDA, A.; et al. Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. **Applied Catalysis A: General**, v. 555, n. November 2017, p. 75–87, 2018.
- MEZARROBA, S.; MENEGUETTI, C. C.; GTROFF, A. M. Processos de produção do açúcar de cana e os possíveis reaproveitamentos dos subprodutos e resíduos resultantes do sistema. **Resumos IV Encontro de Engenharia de Produção Agroindustrial (FENILCAM)**, 2010.
- MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R. A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 548-565, 2015.
- OLBRICH, H. The Molasses. **Berlin: Fermentation Technologist, Institut Zuckerindustrie, Germany**, 1963.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, n. 1–2, p. 1–56, 2010.
- OSMUNDSEN, C. M.; DAHL, S.; TAARNING, E.; ROSSMEISL, J. Catalytic Conversion of Carbohydrates. **Kgs. Lyngby: Department of Physics, Technical University of Denmark**. 2013.

- PARK, J.; KONDO, A.; CHANG, J.; CHOU, C. P.; MONSAN, P. Biore source Technology Biorefineries. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 1, 2013.
- PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **American chemical society**, v. 85, n. C, p. 3533–3539, 1963.
- PUTTEN, R. VAN; WAAL, J. C. VAN DER; JONG, E. DE; et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 3, p. 1499–1597, 2013.
- QIAO, C. Z., ZHANG, Y. F., ZHANG, J. C., & LI, C. Y. Activity and stability investigation of [BMIM][AlCl<sub>4</sub>] ionic liquid as catalyst for alkylation of benzene with 1-dodecene. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1-2, p. 61–66, 2004.
- RASMUSSEN, H., SORENSEN, H. R., E MEYER, A. S. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms. **Carbohydrate Research**, v. 385, p. 45-57, 2014.
- RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 407, p. 113-121, 2015.
- RAMOT, Y.; HAIM-ZADA, M.; DOMB, A. J.; NYSKA, A. **Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers** ☆. , v. 107, p. 153–162, 2016.
- RASRENDRA, C. B.; MAKERTIHARTHA, I. G. B. N.; ADISASMITO, S.; HEERES, H. J. Green chemicals from D-glucose: Systematic studies on catalytic effects of inorganic salts on the chemo-selectivity and yield in aqueous solutions. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 15–18, p. 1241–1247, 2010.
- REICHARDT, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry; **VCH: Weinheim**, v. 4 p. 7-64, 1988.
- REICHERT, J.; BRUNNER, B.; JESS, A.; WASSERSCHIED, P.; ALBERT, J. Biomass oxidation to formic acid in aqueous media using polyoxometalate catalysts - boosting FA selectivity by in-situ extraction. **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 10, p. 2985–2990, 2015.
- REN, H., ZHOU, Y., & LIU, L. Selective conversion of cellulose to levulinic acid via microwave-assisted synthesis in ionic liquids., v. 129, p. 616–619, 2013.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J. A.; DAVIS, M. E. Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 47, p. 8954-8957, 2010.
- SANTOS, J. B., DE ALBUQUERQUE, N. J. A., DE PAIVA e SILVA ZANTA, C. L., MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Fructose conversion in the presence of Sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid. **RSC Advances**, v. 5, n. 110, p.

- 90952–90959, 2015.
- SARAVANAMURUGAN, S.; BUU, O. N. VAN; RIISAGER, A. Conversion of mono- and disaccharides to ethyl levulinate and ethyl pyranoside with sulfonic acid-functionalized ionic liquids. **ChemSusChem**, v. 4, n. 6, p. 723–726, 2011.
- SCHEITERLE, L.; ULMER, A.; BIRNER, R.; PYKA, A. From commodity-based value chains to biomass-based value webs: The case of sugarcane in Brazil's bioeconomy. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p 3851-3863, 2018.
- SHEN, Y.; SUN, J. K.; YI, Y. X.; et al. One-pot synthesis of levulinic acid from cellulose in ionic liquids. **Bioresource Technology**, v. 192, n. 812-6, p. 812-816, 2015.
- SONG, J.; FAN, H.; MA, J.; HAN, B. Conversion of glucose and cellulose into value-added products in water and ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 2619–2635, 2013.
- STEINBACH, D.; KRUSE, A.; SAUER, J.; VETTER, P. Sucrose is a promising feedstock for the synthesis of the platform chemical hydroxymethylfurfural. **Energies**, v. 11, n. 3, 2018.
- SWEYGERS, N.; DEWIL, R.; APPELS, L. Production of Levulinic Acid and Furfural by Microwave-Assisted Hydrolysis from Model Compounds: Effect of Temperature, Acid Concentration and Reaction Time. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, p. 343 - 355, 2018.
- SZABOLCS, Á.; MOLNÁR, M.; DIBÓ, G.; MIKA, L. T. Microwave-assisted conversion of carbohydrates to levulinic acid: An essential step in biomass conversion. **Green Chemistry**, v.15, p. 439-445, 2013.
- TABASSO, S., CARNAROGLIO, D., CALCIO GAUDINO, E.; CRAVOTTO, G. Microwave, ultrasound and ball mill procedures for bio-waste valorisation. **Green Chemistry**, v. 17, p. 684-693, 2015
- TALLARICO, S., COSTANZO, P., BONACCI, S., MACARIO, A., DI GIOIA, M. L., NARDI, M., PROCOPIO, A., OLIVERIO, M. Combined Ultrasound/Microwave Chemocatalytic Method for Selective Conversion of Cellulose into Lactic Acid. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2019.
- TANG, Z.; DENG, W.; WANG, YANLIANG; et al. Transformation of cellulose and its derived carbohydrates into formic and lactic acids catalyzed by vanadyl cations. **ChemSusChem**, v. 7, n. 6, p. 1557–1567, 2014.
- TIONG, Y. W.; YAP, C. L.; GAN, S.; YAP, W. S. P. Conversion of Biomass and Its Derivatives to Levulinic Acid and Levulinate Esters via Ionic Liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 14, p. 4749-4766, 2018.
- TORRES, A. I.; TSAPATSI, M.; DAOUTIDIS, P. Biomass to chemicals: Design of an extractive-reaction process for the production of 5-hydroxymethylfurfural. **Computers and Chemical Engineering**, v. 42, p. 130–137, 2012.
- ULLAH, Z.; BUSTAM, M. A.; MAN, Z.; MUHAMMAD, N.; KHAN, A. S. Synthesis,

- characterization and the effect of temperature on different physicochemical properties of protic ionic liquids. **RSC Advances**, v.5, p. 71449-71461, 2015.
- VAN ZANDVOORT, I. Towards the valorization of humin by-products: Characterization, solubilization and catalysis. Dissertation, **Utrecht University**, 2015.
- VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v, 277, p. 44-60, 2017.
- VISHNU, C.; SEENAYYA, G.; REDDY, G. Direct fermentation of various pure and crude starchy substrates to L(+) lactic acid using *Lactobacillus amylophilus* GV6. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 18, n. 5, p. 429–433, 2002.
- VODNAR, D. C.; PAUCEAN, A.; DULF, F. V.; SOCACIU, C. HPLC characterization of lactic acid formation and FTIR fingerprint of probiotic bacteria during fermentation processes. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, v. 38, n. 2, p. 109–113, 2010.
- WANG, F. F., LIU, C. L., & DONG, W. S. Highly efficient production of lactic acid from cellulose using lanthanide triflate catalysts. **Green Chemistry**, v. 15 n. 8, p. 2091–2095, 2013.
- WANG, T.; NOLTE, M. W.; SHANKS, B. H. Catalytic dehydration of C-6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. **Green Chem.** V. 16, n. 2, p. 548-572, 2014.
- WEINGARTEN, R.; CONNER, W. C.; HUBER, G. W. Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst. **Energy and Environmental Science**, v. 5, p. 7559-7574, 2012.
- WEIQI, W.; SHUBIN, W. Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 389–398, 2017. Elsevier B.V.
- XIA, M.; DONG, W.; GU, M.; et al. Synergetic effects of bimetals in modified beta zeolite for lactic acid synthesis from biomass-derived carbohydrates. **RSC Advances**, v. 8, p. 8965-8975, 2018.
- YANG, F.; XU, C. Y.; KOTAKI, M.; WANG, S.; RAMAKRISHNA, S. Characterization of neural stem cells on electrospun poly(L-lactic acid) nanofibrous scaffold. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, v. 15, n. 12, p. 1483–1497, 2004.
- YANG, G., PIDKO, E. A., & HENSEN, E. J. M. (2012). Mechanism of Bronsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates. **Journal of Catalysis**, n. 295, p. 122–132, 2012.
- YANG, F.; FU, J.; MO, J.; swi X. Synergy of Lewis and Brønsted acids on catalytic hydrothermal decomposition of hexose to levulinic acid. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 11, p. 6973–6978, 2013.
- YANG, G., PARK, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019.
- YUE, Q. F.; WANG, C. X.; ZHANG, L. N.; NI, Y.; JIN, Y. X. Glycolysis of poly(ethylene

- terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 399-403, 2011.
- YUN, j.; YAO, G.; JIN, F.; ZHONG, H.; KISHITA, A.; TOHJI, K.; ENOMOTO, H.; WANG, LI. Low-Temperature and Highly Efficient Conversion of Saccharides into Formic Acid Under Hydrothermal Conditions. **American Institute of Chemical Engineers**, v. 62, n. 10, p. 3657-3663, 2016.
- ZHANG, W., XU, S., XIAO, Y., QIN, D., LI, J., & HU, C. The insights into the catalytic performance of rare earth metal ions on lactic acid formation from biomass via microwave heating. **Chemical Engineering Journal**, v. 421(P1), 130014, 2021.
- ZHANG, X.; HEWETSON, B. B.; MOSIER, N. S. Kinetics of maleic acid and aluminum chloride catalyzed dehydration and degradation of glucose. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2387–2393, 2015.
- ZHANG, Y.; BI, P.; WANG, J.; et al. Production of jet and diesel biofuels from renewable lignocellulosic biomass. **Applied Energy**, v. 150, p. 128–137, 2015.
- ZHAO, S.; XU, G.; CHANG, J.; et al. Direct production of ethyl levulinate from carbohydrates catalyzed by H-ZSM-5 supported phosphotungstic acid. **BioResources**, v.10, n. 2, p. 2223-2234, 2015.
- ZHAO, P.; ZHOU, C.; LI, J.; XU, S.; HU, C. Synergistic Effect of Different Species in Stannic Chloride Solution on the Production of Levulinic Acid from Biomass. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 5, p. 5176–5183, 2019.

**ANEXO I – CONVERSÃO DOS CARBOIDRATOS NA PRESENÇA DE  $Al(NO_3)_3$  EM REATOR DE MICRO-ONDAS**

TABELA I.1 – INFLUÊNCIA DO TEMPO NA CONVERSÃO DE FRUTOSE, GLUCOSE E SACAROSE SOB AQUECIMENTO POR IRRADIAÇÃO COM MICRO-ONDAS, UTILIZANDO  $Al(NO_3)_3$  COMO CATALISADOR.

Tempo (min)	Conversão <sup>1</sup> %		Rendimento total %			Perda <sup>2</sup> %		
	Fru	Glc	Fru	Glc	Sac	Fru	Glc	Sac
5	67,1±1,9	41,7±5,1	43,4±0,4	16,2±0,9	100	23,7±2,3	25,5±5,9	- <sup>3</sup>
10	76,8±3,7	53,9±0,1	68,2±13,2	18,4±0,5	100	8,57±9,4	35,4±0,6	- <sup>3</sup>
15	89,5±5,8	64,8±2,4	42,8±2,9	17,5±5,7	98,0±3,2	46,6±2,8	47,3±3,3	1,9±3,2
25	92,7±2,6	71,6±3,6	68,6±1,7	33,8±3,7	90,8±3,4	24,1±0,8	37,7±0,1	9,1±3,4
35	95,0±1,2	70,4±0,7	74,4±3,7	34,2±2,1	92,5±2,0	20,6±4,8	36,1±1,4	7,5±2,0
45	97,4±1,4	72,8±0,2	72,2±0,3	41,5±1,6	75,5±5,2	25,2±1,7	31,3±1,4	24,5±5,2
60	95,7±1,5	73,9±3,8	72,9±11,9	45,0±6,4	74,7±7,3	22,8±13,4	28,9±10,2	25,4±7,3
90	98,4±1,6	76,1±1,6	78,1±2,9	46,5±2,1	81,9±2,5	20,3±1,3	29,6±0,4	18,0±2,5

<sup>1</sup> Para a sacarose, foi sempre considerada a conversão total (100%), devido à labilidade ácida de sua ligação glicosídica (FIGURA 1);

<sup>2</sup> O cálculo da porcentagem de perda de sacarose foi realizado a partir de 100% de conversão;

<sup>3</sup> Não houve perda.

TABELA I.2 – PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA FRUTOSE SOB AQUECIMENTO POR IRRADIAÇÃO COM MICRO-ONDAS.

Tempo (min)	Frutose não consumida (mol %)	Rendimento (mol %)				
		Ácido láctico	Ácido levulínico	Ácido fórmico	HMF	Glucose
0	100,0 ± 0,000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	32,88 ± 1,89	8,01 ± 0,05	0,749 ± 0,002	n.d.	19,75 ± 0,25	5,11 ± 0,20
10	23,22 ± 3,73	12,85 ± 0,73	1,41 ± 0,32	n.d.	22,96 ± 2,52	5,38 ± 0,33
15	10,49 ± 5,76	16,51 ± 1,53	2,18 ± 0,59	n.d.	20,22 ± 1,65	3,92 ± 0,85
25	7,22 ± 2,56	33,13 ± 0,29	4,55 ± 0,72	2,42 ± 1,21	24,32 ± 0,10	4,14 ± 0,60
35	4,95 ± 1,16	37,57 ± 12,58	6,19 ± 2,12	4,05 ± 1,42	23,00 ± 6,61	3,54 ± 0,94
45	2,61 ± 1,37	33,99 ± 2,02	10,80 ± 2,54	6,23 ± 2,21	18,80 ± 2,22	2,32 ± 0,84
60	4,28 ± 1,47	36,48 ± 6,00	6,94 ± 0,42	5,743 ± 0,003	20,10 ± 4,42	3,63 ± 1,06
90	1,55 ± 1,58	36,60 ± 1,83	12,84 ± 3,58	12,08 ± 4,03	14,37 ± 1,95	2,18 ± 0,95

n.d.: rendimentos não determinados por HPLC.

TABELA I.3 – PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA GLUCOSE SOB AQUECIMENTO POR IRRADIAÇÃO COM MICRO-ONDAS.

Tempo (min)	Glucose não consumida (mol %)	Rendimento (mol %)				
		Ácido láctico	Ácido levulínico	Ácido fórmico	HMF	Frutose
0	100, ± 0,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	58,24 ± 5,05	5,93 ± 0,12	0,33 ± 0,11	1,46 ± 0,30	3,12 ± 0,44	6,84 ± 0,23
10	46,08 ± 0,13	1,05 ± 0,03	0,63 ± 0,02	0,53 ± 0,26	9,04 ± 0,45	7,71 ± 0,00
15	35,12 ± 2,39	1,46 ± 1,26	0,60 ± 0,52	0,00 ± 0,67	8,47 ± 3,76	6,95 ± 0,52
25	28,36 ± 3,60	6,84 ± 1,81	1,94 ± 0,36	0,48 ± 0,24	15,91 ± 1,67	8,67 ± 0,41
35	29,57 ± 0,71	6,28 ± 0,34	2,40 ± 0,93	1,05 ± 1,62	16,49 ± 1,01	8,02 ± 1,78
45	27,18 ± 0,20	6,79 ± 0,37	6,15 ± 1,20	7,51 ± 2,49	18,57 ± 0,20	2,45 ± 1,94
60	26,00 ± 3,82	6,70 ± 0,38	7,98 ± 2,01	9,53 ± 2,40	18,18 ± 1,97	2,68 ± 0,39
90	23,80 ± 1,64	8,36 ± 1,18	9,03 ± 0,04	9,91 ± 0,02	16,85 ± 0,62	2,40 ± 0,35

n.d.: rendimentos não determinados por HPLC.

TABELA I.4 – PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA SACAROSE SOB AQUECIMENTO POR IRRADIAÇÃO COM MICRO-ONDAS.

Tempo (min)	Glucose	Frutose	Rendimento (mol %)			
			Ácido láctico	Ácido levulínico	Ácido fórmico	HMF
0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	57,79 ± 0,95	40,37 ± 1,05	2,58 ± 0,47	0,00 ± 0,23	n.d.	10,84 ± 0,92
10	47,89 ± 0,53	30,88 ± 0,37	5,50 ± 0,66	0,84 ± 0,17	n.d.	15,00 ± 0,83
15	43,63 ± 0,79	27,84 ± 0,30	8,16 ± 3,49	1,34 ± 0,11	n.d.	17,01 ± 0,65
25	32,11 ± 1,35	16,98 ± 2,63	17,91 ± 0,35	3,20 ± 0,37	n.d.	20,67 ± 0,56
35	27,43 ± 2,43	11,86 ± 1,04	21,01 ± 1,49	5,55 ± 0,17	4,78 ± 0,17	21,88 ± 0,37
45	19,57 ± 1,04	4,54 ± 1,28	17,71 ± 2,25	8,66 ± 0,05	7,58 ± 0,21	17,38 ± 1,87
60	16,59 ± 1,42	4,59 ± 2,28	20,11 ± 3,71	9,23 ± 1,03	8,38 ± 1,94	15,71 ± 1,90
90	15,75 ± 2,90	2,63 ± 0,57	21,99 ± 2,08	14,50 ± 0,16	14,28 ± 0,15	12,73 ± 1,09

n.d.: rendimentos não determinados por HPLC.

TABELA I.5 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO DE FRUTOSE, GLUCOSE E SACAROSE SOB AQUECIMENTO POR IRRADIAÇÃO COM MICRO-ONDAS.

Temperatura (°C)	Conversão <sup>1</sup> %		Rendimento total %			Perda <sup>2</sup> %		
	Fru	Glc	Fru	Glc	Sac	Fru	Glc	Sac
170	74,1	60,0	59,6	45,7	72,5	14,5	14,3	27,5
180	98,4	76,2	78,1	46,6	81,9	20,4	29,6	18,1
190	100,0	80,0	96,0	43,5	100,0	4,0	36,5	- <sup>3</sup>
200	100,0	85,0	89,6	67,8	91,1	10,4	17,2	8,9
215	100,0	92,6	80,1	83,3	71,2	19,9	9,3	28,8

<sup>1</sup> Para a sacarose, foi sempre considerada a conversão total (100%), devido à labilidade ácida de sua ligação glicosídica (FIGURA 1);

<sup>2</sup> O cálculo da porcentagem de perda de sacarose foi realizado a partir de 100% de conversão;

<sup>3</sup> Não houve perda.

**ANEXO II – CONVERSÃO DOS CARBOIDRATOS EM REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL  
EM FORNO MUFLA**

TABELA II.1 – PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA FRUTOSE SOB  
AQUECIMENTO EM FORNO MUFLA

Tempo (min)	Ácido Lático	Ácido levulínico	Ácido fórmico	HMF	Glucose	Total	Consumo (mol %)	Perda (mol %)
0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	- <sup>1</sup>
30	1,5	n.d.	0,1	n.d.	0,6	2,3	5,0	2,7
45	16,9	0,4	9,9	16,1	8,7	52,1	70,2	18,1
60	58,5	6,7	5,4	18,3	0,6	89,6	99,1	9,5
75	55,8	18,9	19,1	2,0	1,1	96,9	99,2	2,3
90	53,2	22,1	22,6	2,2	n.d.	99,3	99,3	- <sup>1</sup>
120	67,6	11,1	12,1	5,6	1,0	97,4	99,2	1,9
150	47,03	11,76	15,82	n.d.	n.d.	48,8	100	51,2
180	47,29	10,87	13,42	n.d.	n.d.	73,2	100	26,8
210	49,35	12,21	12,08	n.d.	n.d.	59,4	100	40,6
240	21,85	5,87	7,40	n.d.	n.d.	73,1	100	26,9

<sup>1</sup> Não houve perda.

n.d.: rendimentos não determinados por HPLC.