

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL DUARTE DE LIMA

CONVERSÃO DE CARBOIDRATOS EM ÁCIDOS ORGÂNICOS EMPREGANDO
CATÁLISE ÁCIDA

CURITIBA

2018



RAFAEL DUARTE DE LIMA

CONVERSÃO DE CARBOIDRATOS EM ÁCIDOS ORGÂNICOS EMPREGANDO
CATÁLISE ÁCIDA

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L732c

Lima, Rafael Duarte de

Conversão de carboidratos em ácidos orgânicos empregando catálise ácida / Rafael Duarte de Lima. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Luiz Pereira Ramos .

1. Carboidratos. 2. Catálise. 3. Ácidos orgânicos. 4. Hidroximetil. 5. Alimentos – desidratação. 6. Melaço. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ramos, Luiz Pereira. III. Título.

CDD: 547.78

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

**CONVERSÃO DE CARBOIDRATOS EM ÁCIDOS ORGÂNICOS
EMPREGANDO CATÁLISE ÁCIDA**

por

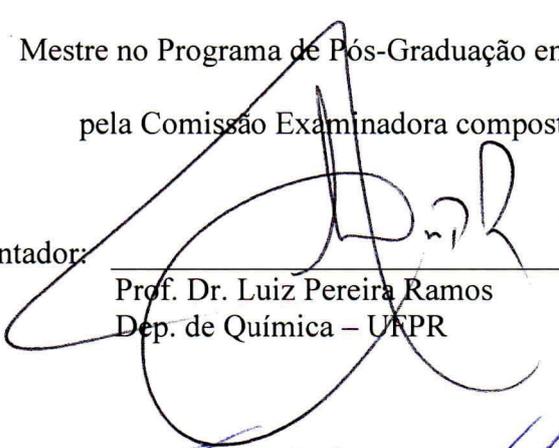
RAFAEL DUARTE DE LIMA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

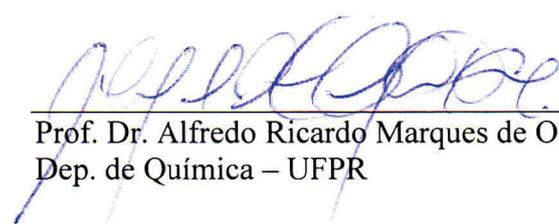
Orientador:



Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll
Dep. de Eng. Química – UFPR



Prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de março de 2018.

Aos meus pais e irmão, que sempre acreditaram e estiveram ao meu lado em todas as minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. Luiz Pereira Ramos, pela orientação, confiança, conselhos e por todo o aprendizado durante esses 24 meses de convívio.

Ao prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll (UFPR) por ter aceitado participar da banca de avaliação.

Ao prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira (UFPR) pelas contribuições no exame de qualificação e por ter aceitado participar dessa banca de avaliação.

À prof.^a Dr.^a Ana Luísa Lacava Lordello (UFPR) pelas contribuições em minha formação desde o mestrado e no exame de qualificação.

Ao prof. Dr. Daniel da Silveira Rampon (UFPR) pela colaboração contínua durante todo o mestrado.

Ao prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza pela colaboração e pela pronta disponibilidade em ceder o uso de seu laboratório.

À prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira (UFPR) pela amizade.

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

À equipe do Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA), pelo acolhimento e disponibilidade no auxílio na operação dos equipamentos, principalmente à Kallynca Carvalho dos Santos, Fabiane Hamerski e Aline Andreza da Cruz Lima.

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

Ao Tiago Pires por todo incentivo, compreensão, inspiração e conselhos durante toda essa jornada.

Ao querido amigo Gustavo Rodrigues Gomes, pelo conhecimento compartilhado e por ter dado os primeiros passos que originaram meu trabalho. Pelos momentos de diversão, sufoco e apoio.

Ao amigo Tailor Machado Peruzzolo por sempre estar disposto a ajudar em tudo que está ao seu alcance.

Ao Vinícius Kothe pela recepção ao CEPESQ e por toda a ajuda com a parte burocrática do mestrado, cotações de reagentes, materiais para o laboratório e manutenção de equipamentos. Além da ajuda com análises de experimentos.

Ao Fayver Manuel de León Mayorga pela ajuda com a parte estatística do trabalho.

Aos amigos do laboratório do Departamento de Química da UFPR, em especial a Andressa Gonçalves, Nyelson Nonato, Sandro Henich, Giselli Torres, Douglas José de Melo, Daiane Szczerbowski, Diogo Montes Vidal, Leonardo Figueiredo, Kátia Inoue,

Maria Helena Anze, Samara Mendes, Carla Maria Gomes, Luana Hoffmann e Rândilla Cordeiro por proporcionarem momentos descontraídos dentro e fora do laboratório.

À minha avó Renate Goellner por todo o suporte emocional.

Por fim, agradeço o apoio e incentivo de toda a minha família, especialmente meus pais, Olivia e João Carlos, e meu irmão Leandro.

*"Se não saís de ti, não chegas a saber quem és...
É necessário sair da ilha para ver a ilha, não nos
vemos se não nos saímos de nós."*

José Saramago

RESUMO

O uso de matérias-primas renováveis para a produção de insumos para a indústria de química fina, farmacêutica e de biocombustíveis é crescente devido à necessidade de substituição de produtos derivados do petróleo e a conversão de carboidratos a ácidos orgânicos constitui um importante avanço nesse sentido. Os ácidos orgânicos constituem uma fração importante desse mercado, pois a partir deles é possível obter uma diversa gama de compostos e polímeros com alto valor agregado. Nesse trabalho, o principal produto obtido foi o ácido láctico, produzido através de uma reação retro-aldólica a partir da frutose em meio aquoso e empregando um ácido de Lewis ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) como catalisador. A produção de ácido láctico a partir da glucose foi favorecida ao se empregar temperaturas entre 180 e 200 °C em tempos de 2,9, 5, e 10 min, com rendimentos de 54,3, 55,1 e 55,8 mol%, respectivamente, em um reator de Teflon[®] com camisa de inox, os experimentos foram realizados seguindo um planejamento fatorial do tipo 2^2 , com duplicata do ponto central e projeção para os seus pontos axiais. Além do ácido láctico, também foram obtidos ácido fórmico (29,9 mol%), ácido levulínico (12,7 mol%) e 5-(hidroximetil)-furfural (HMF) (11,0 mol%), porém, seus melhores rendimentos, inferiores aos obtidos para o ácido láctico, foram observados em temperaturas superiores (200 °C) e maiores tempos de reação (15 min). Seguindo os efeitos de maior relevância e predição observados no planejamento fatorial do tipo 2^2 , o estudo da atividade catalítica do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ para diferentes tipos de carboidratos (glucose, frutose e sacarose) foi também avaliado para diferentes tempos de reação. Esse estudo, realizado em reator Parr, mostrou que a sacarose forneceu os melhores resultados, com cerca de 30 mol% em 10 min de reação, enquanto frutose e glucose geraram cerca de 20 e 7 mol% no mesmo tempo reacional, respectivamente. No estudo envolvendo melação de cana-de-açúcar, os resultados mostraram que, para se alcançar um rendimento próximo ao apresentado pela sacarose em 10 min, é preciso quadruplicar o tempo de reação para aproximadamente 40 min. Esses estudos, realizados em reator Parr, mostraram importantes características de seletividade quando empregadas diferentes temperaturas na conversão da sacarose que podem ajudar em etapas futuras de purificação dos produtos. Assim como mostrou que as duas rotas distintas que formam o ácido láctico e o HMF competem pelo reagente. Nas reações a 140 °C, o sistema produziu majoritariamente os ácidos láctico e fórmico, sendo esse último provavelmente oriundo da degradação do próprio ácido láctico. A 160 °C, o sistema mostrou maior seletividade à formação de ácido láctico e HMF, enquanto que temperaturas maiores (180 e 200 °C) resultaram em maiores rendimentos molares de uma mistura mais complexa de ácidos orgânicos. A diferença de rendimento observada para as reações de glucose (7 mol% no reator Parr e 55,5 mol% no reator de Teflon[®]), nas mesmas condições, pode ser causada pela diferença de eficiência térmica entre ambos e deverá ser estudada futuramente.

Palavras-chave: carboidratos, catálise ácida, ácidos orgânicos, 5-(hidroximetil)-furfural, desidratação, conversão retro-aldólica, melação de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

The increasing use of renewable feedstocks to produce fine chemicals, pharmaceuticals and biofuels to the industry is due to the need of replacement of petroleum derived products and the conversion of carbohydrates into organic acids. Organic acids compose an important fraction of this market since it is possible to convert it in several high added value products and polymers. In this study, the main product obtained was the lactic acid, produced by the retro-aldol reaction from fructose in aqueous medium using a Lewis acid ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) as catalyst. The production of lactic acid from glucose was favored by the use of temperatures between 180 and 200 °C in 2.9, 5, and 10 min, achieving yields of 54.3, 55.1 and 55.8 mol%, respectively, in a Teflon[®] reactor with stainless steel jacket. The experiments were carried out following the 2² central composite design, with duplicates of central points. Besides lactic acid, formic acid (29.9 mol%), levulinic acid (12.7 mol%) and 5-(hydroxymethyl)-furfural (HMF) (11.0 mol%) were also obtained, however, its best results were observed in higher temperatures (200 °C) and longer reaction times (15 min), which were lower than lactic acid results. Following the effects of greater relevance and the predictable values observed at the 2² central composite design, the catalytic activity of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ applied to different carbohydrates (glucose, fructose and sucrose) was also evaluated in different reaction times. This study, carried out in a Parr reactor, showed the best results for sucrose, which were around 30 mol% in 10 min of reaction, while fructose and glucose produced approximately 22 and 7 mol% at the same reaction time, respectively. Study of sugarcane molasses showed that, to obtain molar yields similar to those achieved by sucrose in approximately 10 min reaction, it is needed to quadruplicate the time to 40 min. These experiments, performed in the Parr reactor, showed important selectivity characteristics when different temperatures were applied to sucrose conversion and can be useful in further products purification steps. At 140 °C reactions, lactic and formic acids were the main products and in this case, formic acid was probably obtained from the lactic acid degradation. At 160 °C reactions, the system showed greater selectivity to lactic acid and HMF, whereas higher temperatures (180 and 200 °C) resulted in higher molar yields of a complex organic acids mixture. The observed difference in molar yields in glucose reactions, 7 mol% (Parr reactor) and 55.5 mol% (Teflon[®] reactor), using the same reaction conditions, can be caused by the distinct thermal efficiencies between both reactors and will be investigated in further steps.

Palavras-chave: carbohydrates, acid catalysis, organic acids, 5-(hydroxymethyl)-furfural, dehydration, retro-aldol conversion, sugarcane molasses.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. SÉRIE HISTÓRICA DE PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR, NAS SAFRAS DE 2005/06 A 2017/18 (CONAB, 2017).	20
FIGURA 2. MECANISMO PARA A ETAPA DE ISOMERIZAÇÃO CÍCLICA DA D-GLUCOSE, COM A HIDROXILA EM POSIÇÃO EQUATORIAL (Adaptado de RASMUSSEN <i>et al.</i> 2014; PUTTEN <i>et al.</i> 2013).	22
FIGURA 3. MECANISMOS PARA A ETAPA DE ISOMERIZAÇÃO ACÍCLICA DA D-GLUCOSE, COM A HIDROXILA EM POSIÇÃO EQUATORIAL (RASMUSSEN <i>et al.</i> , 2014; PUTTEN <i>et al.</i> , 2013)	23
FIGURA 4. CONVERSÃO DE GLUCOSE A 5-(HIDROXIMETIL)FURFURAL (ZHANG <i>et al.</i> , 2015a)	24
FIGURA 5. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE HUMINAS (RASMUSSEN <i>et al.</i> , 2014; BOZELL; PETERSEN, 2010).	24
FIGURA 6. PRINCIPAIS COMPOSTOS PRODUZIDOS A PARTIR DO ÁCIDO LEVULÍNICO (ISIKGOR; BECER, 2015).	26
FIGURA 7. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO (WANG <i>et al.</i> , 2011).	27
FIGURA 8. ESQUEMA DE HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO (ADAPTADO SONG <i>et al.</i> , 2017).	28
FIGURA 9. PRINCIPAIS COMPOSTOS DERIVADOS DO ÁCIDO LÁTICO. (1) LACTIDA, (2) ACETALDEÍDO, (3) LACTATOS, (4) ÁCIDO ACRÍLICO, (5) ÁCIDO PERÚVICO E (6) 2,3-PENTANODIONA (ISIKGOR; BECER, 2015).	30
FIGURA 10. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO (MARIANOU <i>et al.</i> , 2018).	31
FIGURA 11. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA) (BOZELL; PETERSEN, 2010).	31
FIGURA 12. ETAPAS DO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO (DOSHI; RENEKER, 1995).	32
FIGURA 13. REATOR DE TEFLON® COM CAMISA DE AÇO INOXIDÁVEL	34
FIGURA 14. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² COM PONTOS AXIAIS.	36
FIGURA 15. CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DA GLUCOSE COM NITRATO DE ALUMÍNIO EM MEIO AQUOSO.	40
FIGURA 16. ANÁLISE POR GC-MS DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DA GLUCOSE COM NITRATO DE ALUMÍNIO EM MEIO AQUOSO APÓS ESTERIFICAÇÃO METÍLICA.	41
FIGURA 17. ESPECTRO DE MASSAS DO LACTATO DE METILA OBTIDO PELA ESTERIFICAÇÃO DO MEIO REACIONAL (A) E DE UM PADRÃO VERDADEIRO DE ÁCIDO LÁTICO (B).	41

FIGURA 18. POSSÍVEIS ROTAS DE FRAGMENTAÇÃO DO ÍON MOLECULAR (m/z 104) DO LACTATO DE METILA (ADAPTADO DE TAJIMA <i>et al.</i> , 1995).	42
FIGURA 19. PERFIL CROMATOGRÁFICO DOS PRODUTOS DE CONVERSÃO DA GLUCOSE NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO 6 (T = 180 °C; t = 15 min; [Cat] = 5 mol%).	46
FIGURA 20. PERFIL CROMATOGRÁFICO DOS PRODUTOS DE CONVERSÃO DA GLUCOSE NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO 8 (T = 140 °C; t = 15 min; [Cat] = 5 mol%).	47
FIGURA 21. CROMATOGRAMA REFERENTE AO CONTROLE TÉRMICO DA REAÇÃO DE CONVERSÃO DA GLUCOSE (160 °C e 12,5 min).....	47
FIGURA 22. GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA GLUCOSE.....	49
FIGURA 23. GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA GLUCOSE NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ²	53
FIGURA 24. VALORES OBSERVADOS vs. PREDITOS REFERENTES AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA GLUCOSE NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ²	53
FIGURA 25. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁTICO.	55
FIGURA 26. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DA GLUCOSE EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% DE Al(NO ₃) ₃ A 180 °C.	56
FIGURA 27. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DA FRUTOSE EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% DE Al(NO ₃) ₃ A 180 °C.	57
FIGURA 28. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% DE Al(NO ₃) ₃ A 180 °C.	58
FIGURA 29. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DO MELAÇO DE CANA EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% DE Al(NO ₃) ₃ A 180 °C.	59
FIGURA 30. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% DE Al(NO ₃) ₃ EM DIFERENTES TEMPERATURAS. (A) 140 °C; (B) 160 °C; (C) 180 °C E (D) 200 °C... ..	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (OLBRICH, 1963).	21
TABELA 2. PROCESSOS DE CONVERSÃO DE HUMINAS (FILICIOTTO <i>et al.</i> , 2018).	25
TABELA 3. PLANEJAMENTO FATORIAL DO TIPO 2 ³ UTILIZADO PARA OS EXPERIMENTOS DE ESTUDO PRELIMINAR DAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE CARBOIDRATOS EM SISTEMA AQUOSO.....	35
TABELA 4. PLANEJAMENTO FATORIAL DO TIPO 2 ² , COM DUPLICATA DO PONTO CENTRAL E PROJEÇÃO PARA OS SEUS PONTOS AXIAIS.	36
TABELA 5. AVALIAÇÃO DO EFEITO DO CÁTION NA REAÇÃO DE CONVERSÃO DA GLUCOSE A ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	43
TABELA 6. AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÂNION NA REAÇÃO DE CONVERSÃO DA GLUCOSE A ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	44
TABELA 7. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL PARA A CONVERSÃO DE GLUCOSE EM ÁCIDOS ORGÂNICOS EMPREGANDO Al(NO ₃) ₃ COMO CATALISADOR.....	45
TABELA 8. ANOVA REFERENTE À PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA CONVERSÃO DA GLUCOSE (R ² = 0,8853; %VAR = 99,87)	48
TABELA 10. REAÇÕES REALIZADAS PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES QUANTIDADES DE Al(NO ₃) ₃ COMO CATALISADOR.....	49
TABELA 11. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS REAÇÕES UTILIZANDO 7 mol% DE Al(NO ₃) ₃ COMO CATALISADOR.....	50
TABELA 12. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL E PONTOS AXIAIS	51
TABELA 13. ANOVA REFERENTE A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA CONVERSÃO DA GLUCOSE (R ² = 0,9567; %Var = 91,34)	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Cat]	- Concentração de catalisador
AcOrg	- Ácidos orgânicos
ald	- Abaixo do limite de detecção
AMM	- Alta massa molecular
ANOVA	- Análise de variância
BMM	- Baixa massa molecular
BPA	- Bisfenol-A
CONAB	- Companhia Nacional de Abastecimento
DHMF	- 2,5-diidroximetilfurano
DOE	- <i>Department of Energy</i>
ep	- Erro puro
faj	- Falta de ajuste
GC-MS	- <i>Gas chromatography-Mass spectrometry</i>
GL	- Graus de liberdade
GVL	- γ -valerolactona
HCl	- Ácido clorídrico
HMF	- 5-(hidroximetil)-furfural
HMFA	- Ácido 5-(hidroximetil)-furanóico
HPA	- Heteropoliácido
HPLC	- <i>High-performance liquid chromatography</i>
IEA	- <i>International Energy Agency</i>
L	- Linear
mil ton	- Milhares de toneladas
mol L ⁻¹	- Mol por litro
MQ	- Média dos quadrados
NIST	- <i>National Institute of Standards and Technology</i>
NREL	- <i>National Renewable Energy Laboratory</i>
PEMFC	- <i>Proton-Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PET	- Polietileno tereftalato
PLA	- Poli(ácido láctico)
Q	- Quadrático
r	- Resíduos
R	- Regressão
R ²	- Coeficiente de correlação

RID	- <i>Refractive Index Detector</i>
Syngas	- <i>Synthesis gas</i> (Gás de síntese)
SQ	- Soma dos quadrados
UV-DAD	- <i>Ultraviolet-Diode Array Detection</i>
$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	- Watt por metro por kelvin

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 BIORREFINARIA.....	17
1.2 CANA-DE-AÇÚCAR.....	19
1.2.1 O melaço de cana-de-açúcar como matéria-prima para biorrefinaria.....	20
1.3 5-(HIDROXIMETIL)FURFURAL (HMF)	21
1.4 ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	25
1.4.1 Ácido Levulínico.....	26
1.4.2 Ácido Fórmico.....	28
1.4.3 Ácido Lático	29
2 OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVO GERAL.....	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 MATERIAIS	34
3.2 MÉTODOS.....	34
3.2.1 Desidratação em sistema aquoso.....	34
3.2.3 Análises cromatográficas e determinações de rendimento.....	36
3.2.4 Análises estatísticas	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MEIO REACIONAL	39
4.1.1 Análise preliminar do meio reacional	39
4.2 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS CATALÍCOS DO CÁTION E DO ÂNION NA CONVERSÃO DA GLUCOSE	43
4.3 DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO	45
4.3.1 Análise estatística do planejamento fatorial 2^3	48
4.3.2 Planejamento fatorial 2^2 considerando a influência da temperatura e porcentual de catalisador.	48

4.3.3 Análise estatística do planejamento fatorial 2 ²	52
4.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DA GLUCOSE E DA FRUTOSE EM FUNÇÃO DO TEMPO	54
4.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DA SACAROSE E DO MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM FUNÇÃO DO TEMPO	58
5 CONCLUSÃO.....	62
6 REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

1.1 BIORREFINARIA

Em um contexto industrial, o termo refinaria descreve o fracionamento de certa matéria-prima bruta em diversas frações que podem ser convertidas em *commodities* e produtos especiais com o objetivo de aprimorar a eficiência no aproveitamento dos recursos disponíveis, quando se faz a conversão de matérias-primas renováveis em biocombustíveis, produtos químicos e materiais de valor agregado é atribuído o conceito de biorrefinaria, que apresenta um importante papel no desenvolvimento de processos químicos sustentáveis (KOUTINAS *et al.*, 2014). De acordo com o Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos da América (NREL), biorrefinaria é uma instalação que integra equipamentos e processos para conversão de biomassa em biocombustíveis, energia e produtos químicos adequados a uma ampla variedade de aplicações industriais. Da mesma maneira, a Agência Internacional de Energia (IEA) define biorrefinaria com o processamento sustentável de aproveitamento da biomassa, transformando-a em uma gama de produtos que serão utilizados nas cadeias alimentícia, farmacêutica e industrial (MAITY, 2015).

Um aspecto importante para a viabilidade do conceito de biorrefinarias é o fornecimento regular e constante de matéria-prima a um custo compatível com os processos de transformação. Essa matéria-prima poderá exigir um processamento inicial para aumentar sua densidade energética e reduzir os custos com transporte, manuseio e armazenamento (CHERUBINI, 2010). As fontes de carbono para uso em biorrefinaria, ou seja, as matérias-primas renováveis, são provenientes de quatro diferentes grandes setores da economia: (a) agricultura (culturas dedicadas e resíduos); (b) silvicultura; (c) industrial (resíduos processuais e sobras) e domésticos (resíduos sólidos municipais e efluentes domésticos); (d) aquicultura (algas e microalgas).

O desenvolvimento da biorrefinaria tem dois objetivos estratégicos: substituir petróleo importado em favor do uso de matérias-primas renováveis e de disponibilidade local ou regional (objetivo energético) e estabelecer os alicerces de uma indústria robusta baseada no uso de biomassa (objetivo econômico). O objetivo energético é caracterizado pelo atual esforço em alavancar a produção de etanol ou biogasolina, diesel verde ou biodiesel e bioquerosene para substituir a alta demanda por gasolina, diesel e querosene de aviação, respectivamente. Porém, apesar de sua alta demanda e grande volume de produção, os biocombustíveis geralmente apresentam menor margem de lucro. Como resultado, o retorno do investimento em operações de grande escala é uma barreira para que a biorrefinaria atinja seu objetivo econômico (BOZELL; PETERSEN, 2010). Por essa razão, é necessário

diversificar a produção e agregar valor ao processo. Produtos de alto valor agregado, mesmo que produzidos em menor volume, oferecem alto retorno de investimento e promovem a união dos objetivos energético e econômico em processos integrados voltados à produção de biocombustíveis (BOZELL, 2008; HOLLADAY *et al.*, 2007).

Bozell e Petersen (2010), trabalhando para o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), avaliaram que a necessidade de aprimoramento nas tecnologias utilizadas para a conversão de biomassa permanece como principal desafio para o desenvolvimento das biorrefinarias. Além de toda a atividade de pesquisa envolvida no assunto, critérios adicionais têm sido utilizados na avaliação de produtos e processos associados ao uso de biomassa, particularmente no caso dos carboidratos. Entre os critérios avaliados está se o composto ou tecnologia tem recebido grande atenção na literatura ou se um elevado número de pesquisas os identifica como de grande importância para aplicações em biorrefinaria, no sentido de permitir a produção de uma variedade de produtos de interesse. A tecnologia deve fornecer substitutos diretos para produtos de origem petroquímica, de modo a consolidar uma interface valiosa com a infraestrutura e utilidades já existentes. Processos de conversão que levem a produtos ou utilidades funcionais de interesse para vários segmentos da indústria terão prioridade, bem como compostos que exibam forte potencial como blocos construtivos, ou seja, compostos que sirvam como material de partida para vários produtos, oferecendo importante flexibilidade e liberdade para a biorrefinaria. Tais compostos devem servir como blocos construtivos primários assim como em uma refinaria petroquímica, onde um pequeno número de blocos construtivos iniciais, como olefinas, metano e monóxido de carbono, serve para uma variedade de produtos ou processos. Além disso, também é avaliada se a expansão do produto ou da tecnologia para escala piloto, de demonstração ou de produção industrial está em andamento ou em forte expansão. É importante saber se o composto derivado da biomassa é um produto comercial existente, preparado em níveis intermediários ou como *commodity* para se avaliar o investimento necessário ao aumento ou a melhorias da linha de produção ou, ainda, se o processo leva a novas aplicações para compostos químicos já existentes.

Os principais produtos que podem ser obtidos a partir dos carboidratos presentes na biomassa são: etanol, cuja aplicação pode ser como biocombustível ou na indústria alcoolquímica para produção de solventes e insumos para química fina; furfural e 5-(hidroximetil)-furfural (HMF), para a produção de polímeros, aditivos, combustíveis e derivados de interesse comercial; ácido 2,5-furanodicarboxílico, para produção de polímeros e substituição do ácido tereftálico na produção de polietileno tereftalato (PET); glicerol, para uso como plastificante e para a produção de surfactantes, aditivos para combustíveis e insumos para a química fina; isopreno, para a produção de combustíveis, polímeros e insumos para química fina; ácido láctico e ácido succínico, para a produção de polímeros

intermediários, e insumos para a indústria farmacêutica; ácido levulínico, para a produção de polímeros, aditivos, solventes especiais e compostos para química fina; ácido fórmico, para uso na indústria têxtil e de química fina; aldeído/ácido 3-hidroxi propionico, para produção de polímeros e compostos para a indústria farmacêutica; e sorbitol e xilitol, como adoçantes e outros aditivos para a indústria alimentícia e farmacêutica (CAROCHO *et al.*, 2017; MATOS *et al.*, 2016; BOZELL; PETERSEN, 2010).

Na dimensão social, espera-se que o desenvolvimento de biorrefinarias seja capaz de incentivar a agroindústria e revitalizar áreas rurais. Diferente de uma refinaria convencional, que invariavelmente representa um grande complexo industrial, as biorrefinarias provavelmente englobarão um gama de instalações de diferentes tamanhos. Nesse contexto, diversas bioindústrias poderão combinar o fluxo de material para almejar o uso integral de todos os componentes da biomassa. Como exemplo, o resíduo de uma bioindústria, como a lignina da produção de etanol celulósico, torna-se material de partida para outra bioindústria, aumentando a integração de processos e a valorização de produtos (CHERUBINI, 2010).

1.2 CANA-DE-AÇÚCAR

No Brasil, a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) estima que a produção total de cana-de-açúcar para a safra 2017/2018 vai ser de 647,6 mil toneladas, com um decréscimo de 1,5% em relação à safra anterior. Mesmo com a expectativa de melhora nas condições climáticas para a safra atual, a redução da área de plantio, observada nos principais estados produtores da Região Centro-Sul, será responsável pela expectativa de redução da CONAB. A produção brasileira para o etanol total, nesse primeiro levantamento da safra 2017/18, deverá ficar em 26,45 bilhões de litros, inferior em 4,9% em relação à safra passada, que atingiu 27,81 bilhões de litros. Esse decréscimo está relacionado ao aumento do consumo da gasolina em 2016, mesmo que nessa seja adicionada a mistura de etanol, além dos preços favoráveis do açúcar, que incentivaram a produção desta *commodity* em detrimento ao etanol (CONAB, 2017).

Segundo a série histórica de produção de cana-de-açúcar realizada pela CONAB, 2017 (FIGURA 1), o crescimento na produtividade das safras de cana-de-açúcar nos últimos dez anos tem sido crescente. Nota-se que a tendência é de que a produção seja estável, promovendo um fornecimento proporcional de coprodutos como bagaço, melaço e palha ou palhiço. Normalmente o bagaço de cana-de-açúcar é utilizado dentro da própria indústria para suprir a demanda energética da atividade industrial. No entanto, é crescente o interesse em destinar todos os coprodutos para produção de compostos de química fina

(CARDONA; SÁNCHEZ, 2007). Portanto, o desenvolvimento de soluções para o aproveitamento total da biomassa produzida pela indústria sucroalcooleira, que não concorra com a produção de alimentos e apresente baixo custo, é uma necessidade nacional para maximizar a produção de biocombustíveis, materiais poliméricos, fertilizantes, aditivos e compostos de química fina, diminuindo assim o impacto ambiental e a dependência de nossa economia em relação ao uso de derivados do petróleo (DIAS *et al.*, 2013; MORAIS; BROETTO, 2012; GOUVEIA *et al.*, 2009).

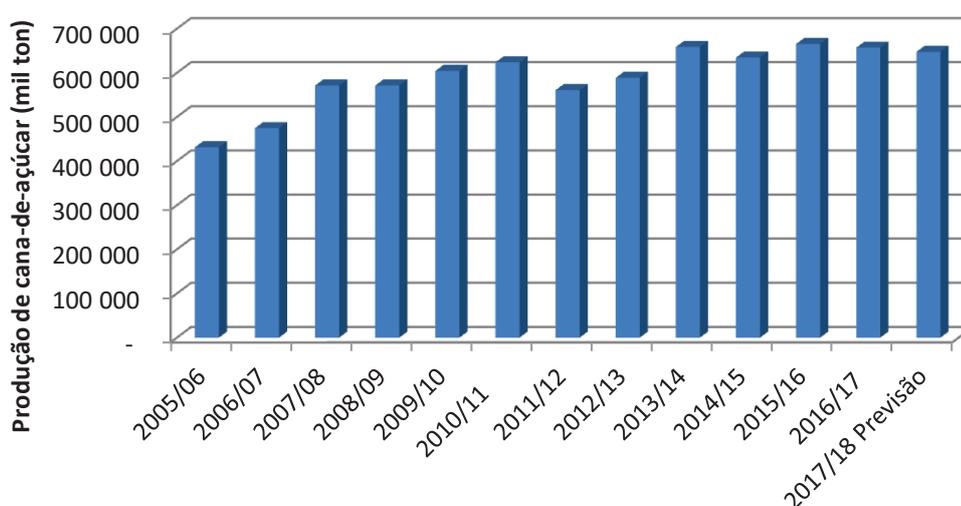


FIGURA 1. SÉRIE HISTÓRICA DE PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR, NAS SAFRAS DE 2005/06 A 2017/18 (CONAB, 2017).

1.2.1 O melaço de cana-de-açúcar como matéria-prima para biorrefinaria

O melaço de cana-de-açúcar, que é um coproduto derivado do processo de cristalização da sacarose na produção de açúcar, é considerado uma fonte de carbono de baixo custo. Por ser produzido em grande quantidade pela indústria sucroalcooleira, entre 40 e 60 kg por tonelada de cana-de-açúcar, há grandes desafios quanto ao destino final desse importante coproduto. Por esse motivo, o preço do melaço (US\$ 0,50/kg) no mercado é inferior ao da sacarose, que custa cerca de US\$ 0,72 por quilo (CHAN *et al.*, 2012).

O melaço de cana-de-açúcar (TABELA 1) apresenta cerca de 60% de sua composição em açúcares, incluindo sacarose, glucose e frutose. Devido ao seu alto teor de açúcares e baixo custo, o melaço tem sido utilizado não apenas como alimento animal, mas também como biomassa fermentável para o setor energético (HUANG *et al.*, 2017; OLBRICH, 1963).

A presença majoritária de carboidratos e a ocorrência de compostos inorgânicos, água e outros compostos, como compostos aromáticos e ácidos orgânicos, dentre outros, assim como a concentração dos açúcares presentes na matéria-prima é estimada através

da medida de sólidos solúveis, cuja unidade é o °Brix, que representa a quantidade em gramas de sólidos solúveis presentes em 100 g de solução. No melaço, a quantidade de sólidos solúveis está na faixa de 75 a 80 °Brix, ou seja, entre 75 e 80 gramas de sólidos solúveis em 100 g de solução (CHIMILOVSKI, 2015)

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (OLBRICH, 1963).

Constituintes		Percentual (%)
Água		20
Açúcares	Sacarose	32
	Glucose	14
	Frutose	16
Não-açúcares	Material nitrogenado, ácidos, gomas solúveis	10
Inorgânicos	SiO ₂	0,5
	K ₂ O	3,5
	CaO	1,5
	MgO	0,1
	P ₂ O ₅	0,2
	Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0,2
	Resíduos de sulfato	1,6
	Cloretos	0,4

1.3 5-(HIDROXIMETIL)FURFURAL (HMF)

O 5-(hidroximetil)furfural (HMF) é um composto que possui dois grupos funcionais ligados no anel furânico cujas reatividades permitem a realização de várias transformações químicas. O HMF é formado a partir da desidratação de hexoses em meio ácido sob elevadas temperaturas e, dependendo das condições de reação, pode ser levado à formação dos ácidos levulínico e fórmico, ambos amplamente utilizados na produção de polímeros, aditivos para combustíveis e insumos para as indústrias química e têxtil (LIU; CHEN, 2014; MÄKI-ARVELA *et al.*, 2012; BOZELL; PETERSEN, 2010).

A maioria dos trabalhos que tratam da produção de HMF está baseada na desidratação da frutose devido ao alto rendimento que apresenta em relação à glucose como material de partida. A utilização da glucose envolve uma etapa inicial conhecida como isomerização, que pode ser dividida em isomerização cíclica ou acíclica, onde ocorre a transformação do anel piranosídico (seis membros) da glucose, cuja estrutura não apresenta

tensão de anel nem tensão angular devido aos grupamentos hidroxila estarem em posição equatorial, para o anel furanosídico (cinco membros) da frutose, cuja tensão angular confere maior instabilidade conformacional à molécula (DORNATH; FAN, 2014; TORRES *et al.*, 2012).

O mecanismo da isomerização cíclica

(FIGURA 2) se inicia a partir da protonação da hidroxila ligada ao carbono 2 (C2). Posteriormente, o par de elétrons não ligantes do oxigênio da hidroxila ligada ao carbono anomérico (C1) forma uma ligação dupla, rompendo a ligação entre o carbono anomérico e o oxigênio do anel piranosídico, cujo par de elétrons não ligantes ataca o C2 e expulsa a hidroxila protonada na forma de água, levando à formação de um anel de cinco membros. Nessa etapa o carbocátion gerado após a migração de hidreto é atacado por uma molécula de água, cuja desprotonação promove a restauração do íon hidrônio e formação da frutose (RASMUSSEN *et al.*, 2014).

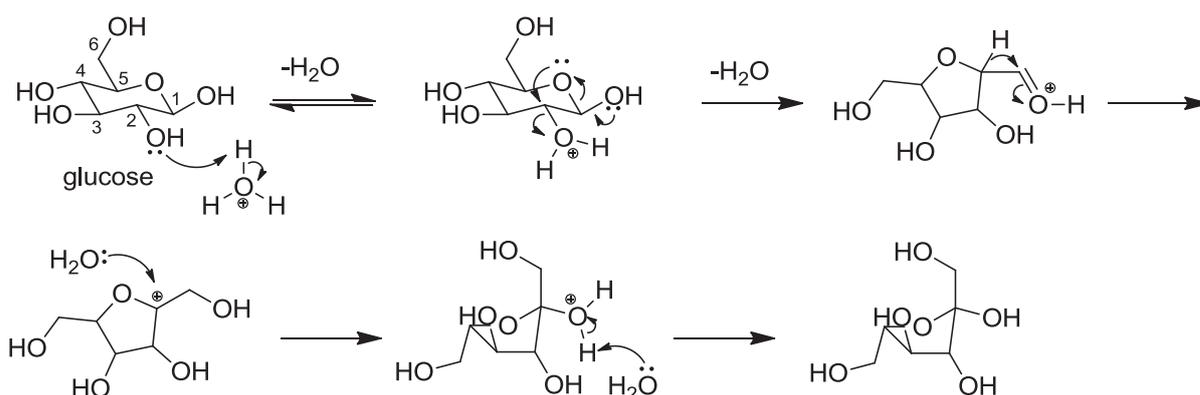


FIGURA 2. MECANISMO PARA A ETAPA DE ISOMERIZAÇÃO CÍCLICA DA D-GLUCOSE, COM A HIDROXILA EM POSIÇÃO EQUATORIAL (Adaptado de RASMUSSEN *et al.* 2014; PUTTEN *et al.* 2013)

A isomerização acíclica (FIGURA 3) 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).

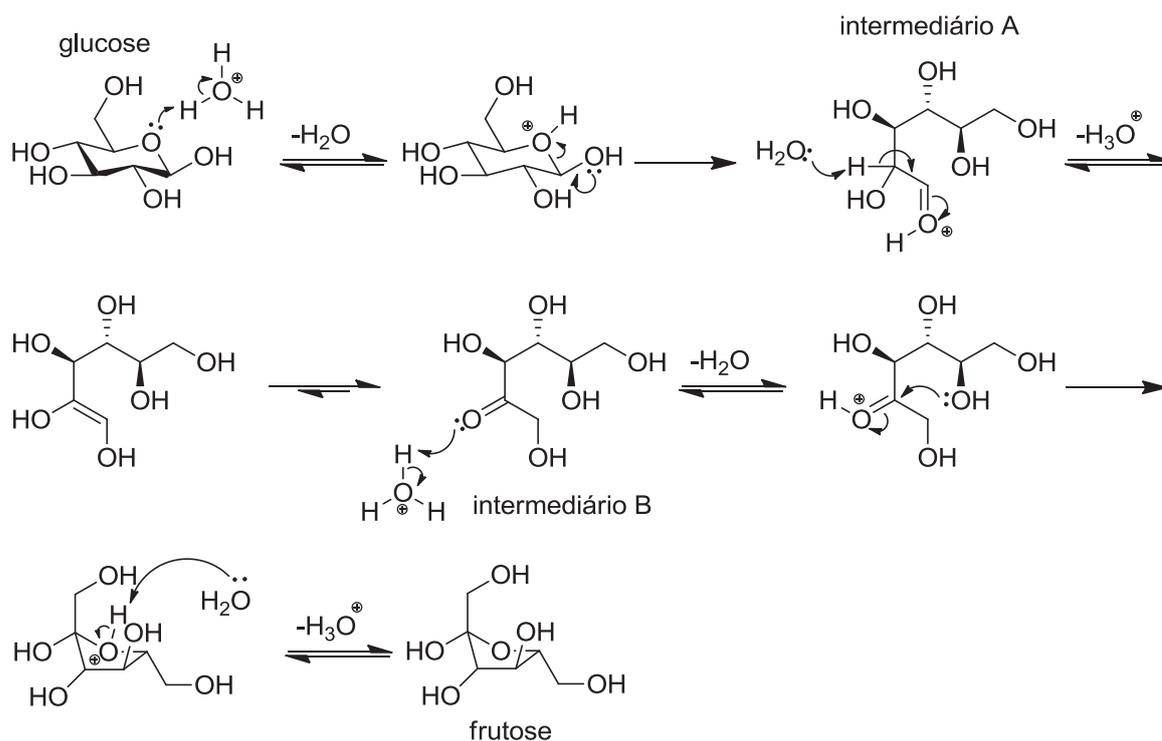


FIGURA 3. MECANISMOS PARA A ETAPA DE ISOMERIZAÇÃO ACÍCLICA DA D-GLUCOSE, COM A HIDROXILA EM POSIÇÃO EQUATORIAL (RASMUSSEN *et al.*, 2014; PUTTEN *et al.*, 2013)

Pagán-Torres *et al.* (2012), relataram que a conversão direta da glucose em HMF na presença de um ácido de Brønsted tem rendimento relativamente baixo. Portanto, a isomerização é a etapa determinante do processo de desidratação (FIGURA 4), tornando necessária a presença de um catalisador capaz de converter a glucose em frutose e assim aumentar os seus rendimentos de desidratação. As reações de isomerização podem ser catalisadas por espécies que possam doar prótons (ácidos de Brønsted) ou que sejam capazes de acomodar elétrons em seus orbitais vazios (ácidos de Lewis) durante as reações. No entanto, o ácido de Lewis é o principal responsável pela etapa de isomerização, enquanto o ácido de Brønsted atua na remoção de moléculas de água na etapa de desidratação. Após obtenção da frutose, a desidratação ocorre rapidamente porque o composto intermediário é menos estável que o produto, cuja estrutura apresenta aromaticidade (DORNATH; FAN, 2014; TORRES *et al.*, 2012).

Dentre os derivados da biomassa, o HMF é um intermediário químico versátil que pode ser convertido em larga escala a várias moléculas interessantes para uso em biorrefinaria, como o 2,5-diidroximetilfurano (DHMF), os ácidos 5-(hidroximetil)furanóico (HMFA) (SUBBIAH *et al.*, 2013), 2,5-furanodicarboxílico (SIANKEVICH *et al.*, 2014) e

levulínico (RAMLI; AMIN, 2015), 2,5-dimetilfurano (HU *et al.*, 2014) e 2,5-diformilfurano (HALLIDAY *et al.* 2003), entre outros.

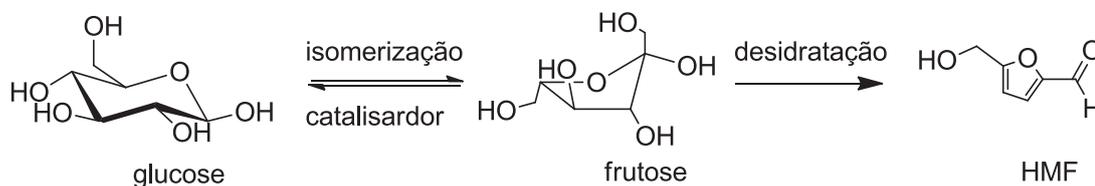


FIGURA 4. CONVERSÃO DE GLUCOSE A 5-(HIDROXIMETIL)FURFURAL (ZHANG *et al.*, 2015a)

Durante as reações de desidratação, algumas reações laterais podem ocorrer, como as de condensação entre carboidratos e furanos com a formação de um sólido escuro e insolúvel em meio aquoso, denominado huminas. A estrutura das huminas é bastante heterogênea porque sua formação pode ocorrer através de diversas reações químicas como condensação aldólica, ligações hemiacetal e acetal, substituição eletrofílica aromática no anel furânico, dentre outras. Essas reações normalmente envolvem HMF e furfural, mas também podem envolver ácido levulínico, que devido à bifuncionalidade de sua estrutura pode contribuir para o aumento da massa molecular do sólido insolúvel (VAN ZANDVOORT, 2015) (FIGURA 5).

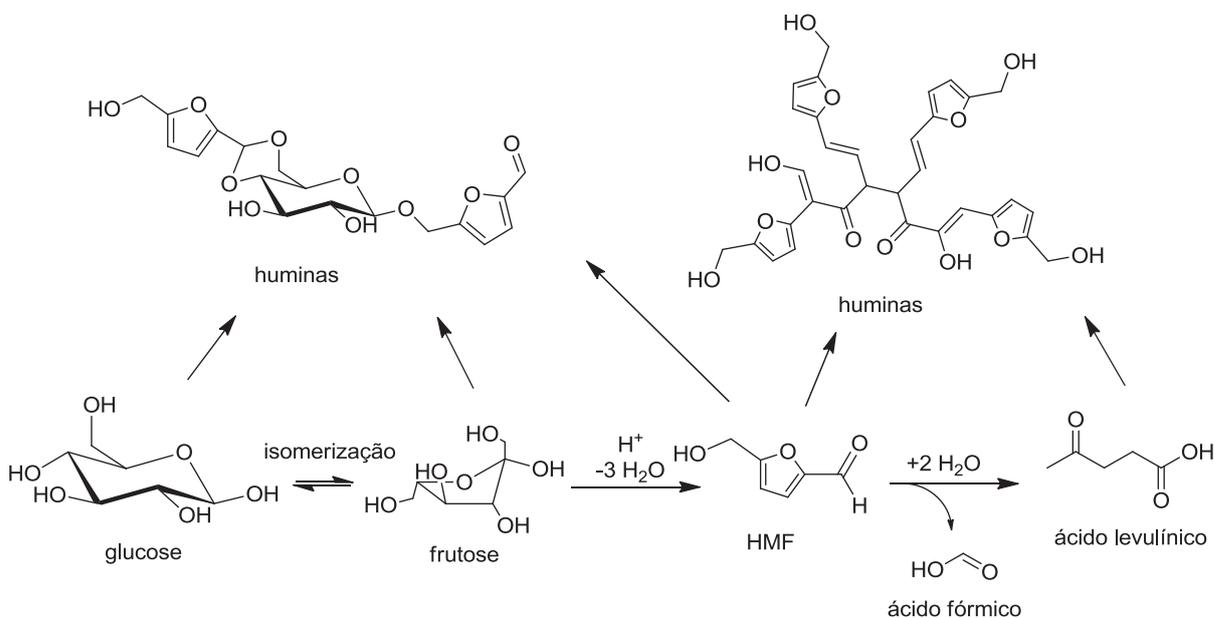


FIGURA 5. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE HUMINAS (RASMUSSEN *et al.*, 2014; BOZELL; PETERSEN, 2010).

A formação das huminas é fortemente influenciada pela temperatura da reação e pela concentração de ácido no meio. No entanto, a concentração de açúcares exerce pouco efeito sobre a mesma. O tipo de matéria-prima também pode influenciar a reação, sendo observada uma maior produção de huminas nas reações com frutose devido a formação mais rápida de HMF. Reações de condensação foram atribuídas aos ataques nucleofílicos que resultam em ligações na posição α do HMF, ou substituição nucleofílica na posição β (FILICIOTTO *et al.*, 2018). Os grupos terminais podem ser carboxilas, cetonas, aldeídos ou hidroxilas. A presença de certos solventes durante a reação de desidratação do carboidrato, como ácidos e alcoóis, pode favorecer o surgimento de outros grupos funcionais como alcoxilas e ésteres (MIJA *et al.*, 2017).

Apesar das huminas diminuírem a taxas de conversão dos produtos de interesse durante as reações, estudos mostram que é possível aproveitar esse material em processos de gaseificação, pirólise rápida e processos cujos resultados mostram o seu potencial como matéria-prima para a obtenção de outros produtos, como compostos furânicos, ao invés de serem consideradas rejeitos de processo sujeitas ao descarte (TABELA 2) (FILICIOTTO *et al.*, 2018).

TABELA 2. PROCESSOS DE CONVERSÃO DE HUMINAS (FILICIOTTO *et al.*, 2018).

Processo	Catalisador	Conversão (%)	T (°C)	t (min)	Rendimento (%)
Gaseificação	Na ₂ CO ₃	100	750	30	81 (H ₂) ou 75 (singas ¹)
Pirólise rápida	-	-	500	12 s	30 (voláteis)
Hidrotratamento	Ru/C	69	400	360	65 (fenólicos)
Hidrotratamento	Ru/Al ₂ O ₃	59	400	360	70 (fenólicos)

¹Singas: gás de síntese.

1.4 ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os ácidos orgânicos constituem uma fração significativa dos compostos derivados de carboidratos e são normalmente produzidos por micro-organismos como produtos intermediários de suas rotas metabólicas. Devido aos seus grupos funcionais, ácidos orgânicos são extremamente úteis como materiais de partida para a indústria química, atuando como substituintes de derivados de petróleo (SAUER *et al.*, 2008). Nesse sentido, dois terços dos blocos construtivos baseados em matéria-prima renovável são constituídos por ácidos orgânicos, o que indica a importância desses compostos no estabelecimento de uma indústria química renovável (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2010).

1.4.1 Ácido Levulínico

O ácido levulínico (ácido 4-oxopentanoico) é amplamente descrito como um dos produtos químicos derivados da biomassa de maior potencial econômico (WERPY; PETERSEN, 2004), já que atua como bloco construtivo primário de alta reatividade e pode ser facilmente produzido a partir do tratamento ácido de hexoses. Sua utilização como bloco construtivo vem sendo estudada por vários grupos de pesquisa. Por exemplo, Manzer (2006) demonstrou a possibilidade de sua transformação em pirrolidona substituída, lactonas e levulinato de alquila. Heteropoliácidos (HPAs) suportados têm sido investigados como catalisadores na conversão de ácido levulínico em ácido difenólico (GUO *et al.*, 2008), que pode ser um substituinte ecológico ao bisfenol-A (BPA) na produção de policarbonatos. Acetais derivados do ácido levulínico já são explorados comercialmente como fonte de monômeros e polímeros para aplicações como solventes, poliuretanos e termoplásticos (BOZELL; PETERSEN, 2010). Os principais compostos produzidos a partir do ácido levulínico podem ser observados na FIGURA 6.

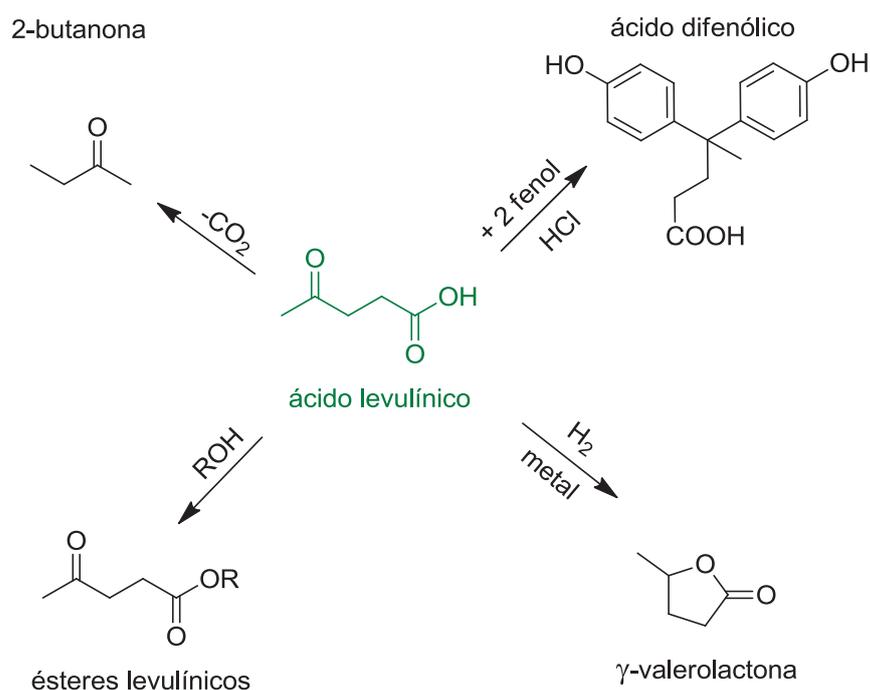


FIGURA 6. PRINCIPAIS COMPOSTOS PRODUZIDOS A PARTIR DO ÁCIDO LEVULÍNICO (ISIKGOR; BECER, 2015).

Posteriormente à formação de HMF, ocorre a sua reidratação com a clivagem do anel furânico para formar o ácido levulínico e um equivalente de ácido fórmico (BROUWER *et al.*, 2017; GIRISUTA *et al.*, 2006), conforme a FIGURA 7.

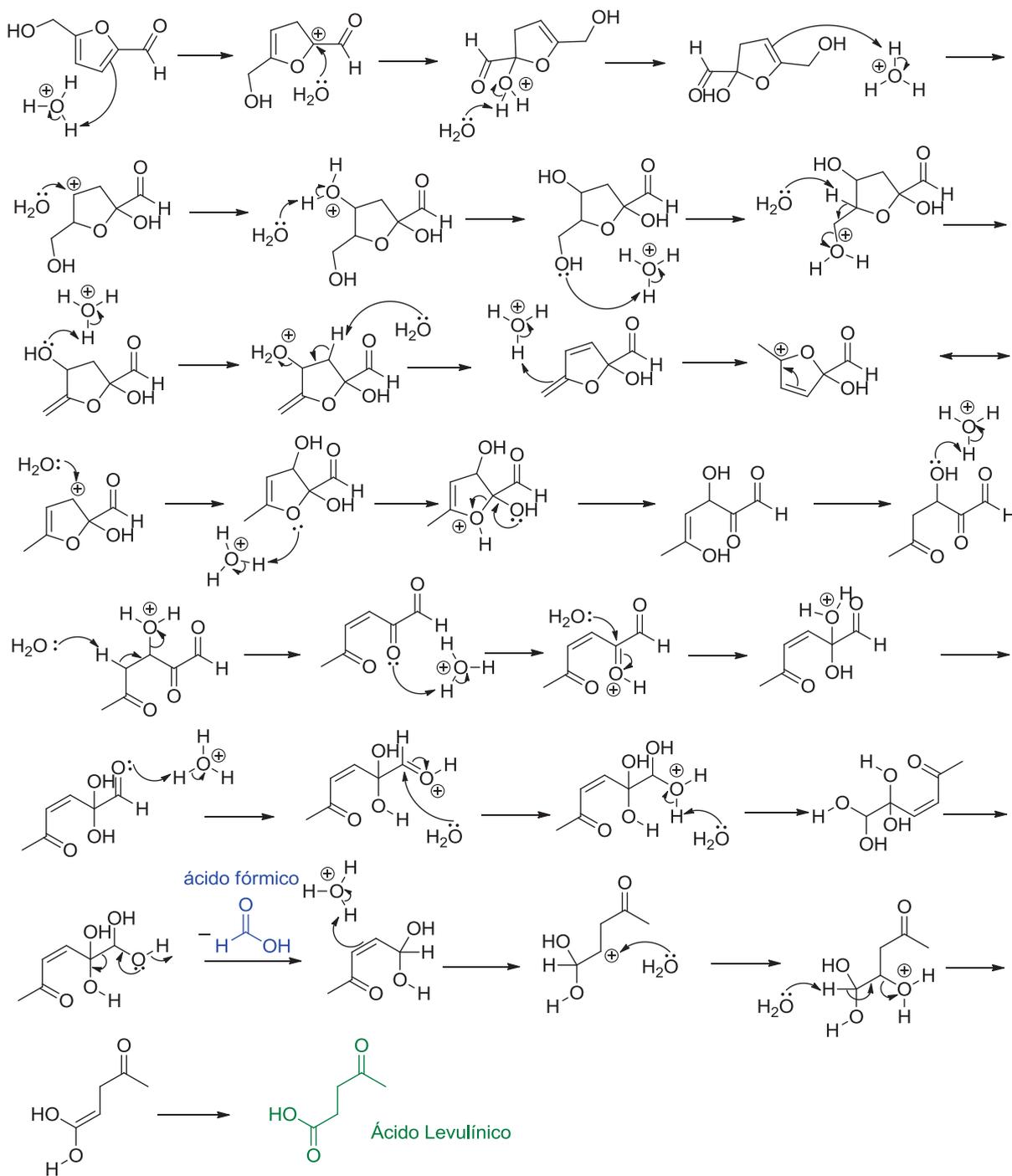


FIGURA 7. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO (WANG *et al.*, 2011).

O mecanismo de reidratação se inicia com a quebra da aromaticidade do anel furânico do HMF e com a formação de um carbocátion no carbono 2. Posteriormente ocorrem sucessivas etapas envolvendo entradas e saídas de moléculas de água até a abertura total da estrutura. Nas etapas finais do mecanismo se tem a eliminação de uma molécula de ácido fórmico e a posterior formação de ácido levulínico. Ao todo, duas moléculas de água são incorporadas para a formação dos ácidos levulínico e fórmico

(WANG *et al.*, 2011). Segundo Bozel e Petersen (2010), estudos mecanísticos sugerem que as condições ideais para a formação do ácido levulínico a partir da glucose estejam associadas ao uso soluções diluídas de carboidratos e altas concentrações do ácido catalisador.

1.4.2 Ácido Fórmico

O ácido fórmico é comumente obtido pela reidratação do HMF, conforme apresentado na FIGURA 7 (WANG *et al.*, 2011). Existem outras formas de se produzir ácido fórmico, como pela hidrogenação do dióxido de carbono (CO_2) usando catálise heterogênea (SONG *et al.*, 2017) (FIGURA 8). Na primeira etapa da hidrogenação do CO_2 , o hidrogênio é adsorvido na superfície do catalisador quando sofre clivagem homolítica, fazendo com que os dois átomos de hidrogênio ocupem os sítios vazios no paládio. O CO_2 é dissolvido em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a fim de formar bicarbonato de sódio (NaHCO_3), que então é adsorvido nos sítios vazios do paládio de forma semelhante ao que ocorre com o hidrogênio. Nesse momento, o hidrogênio é inserido no ânion carbonato adsorvido, que sofre a quebra da ligação C–O, com a subsequente dessorção do ácido fórmico (SONG *et al.*, 2017).

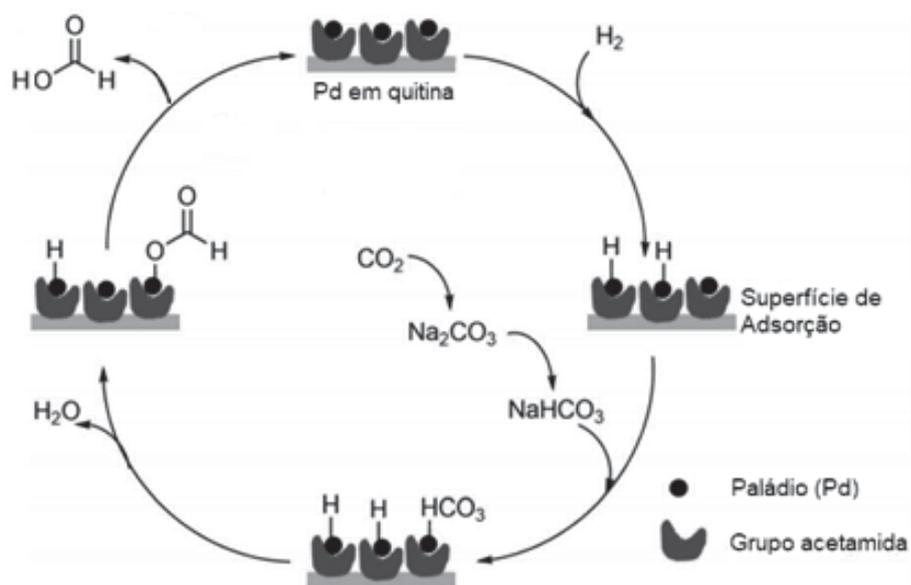


FIGURA 8. ESQUEMA DE HIDROGENAÇÃO DE CO_2 PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO (ADAPTADO SONG *et al.*, 2017).

Além de ser amplamente utilizado nas indústrias têxtil e de couro, e como solução desinfetante ou de limpeza, o ácido fórmico pode atuar como combustível substituto ao

hidrogênio em células a combustíveis com membrana polimérica de troca protônica (*Proton-Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC), pois as oxidações do hidrogênio e do ácido fórmico ocorrem em potenciais termodinâmicos similares (MELLMANN *et al.*, 2016; IYYAMPERUMAL *et al.*, 2013). Além disso, o ácido fórmico pode ser utilizado para hidrogenar o ácido levulínico produzindo γ -valerolactona (GVL), apresentando-se como um substituinte sustentável ao etanol na mistura etanol-gasolina (WEIQI; SHUBIN, 2017).

Além do uso já citado, a GVL oferece uma alternativa interessante para o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, atuando como solvente na presença ou na ausência de catalisadores exógenos (LUTERBACHER *et al.*, 2014). Foi demonstrado que soluções aquosas de GVL, contendo baixas concentrações de ácidos minerais (e.g., $< 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$), têm a capacidade de dissolver completamente a biomassa. Nesse processo, quantidades ínfimas de material insolúvel foram recuperadas por filtração usando filtros de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$, fazendo com que o extrato resultante, com ou sem filtração, possa ser utilizado para a produção de compostos furânicos e ácidos orgânicos. A GVL também foi utilizada no fracionamento de serragem de eucalipto para a obtenção de frações ricas em celulose de alto potencial à produção de etanol celulósico (TREVORAH *et al.*, 2018), bem como na reação de cetonização juntamente com ácido levulínico para produzir hidrocarbonetos líquidos de origem renovável (LILGA *et al.*, 2018).

1.4.3 Ácido Lático

O ácido lático (ácido 2-hidroxiopropanóico) é o ácido carboxílico de maior ocorrência natural, tendo sido descoberto em 1780 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele (DATTA; HENRY, 2006). É comumente produzido por fermentação bacteriana da lactose (leite) pelo *Streptococcus lactis* ou pela fermentação de glucose (melaço) pelo *Lactobacillus delbrueckii*, em processos que levam dias para serem concluídos (MARIANOU *et al.*, 2018). A demanda por esse produto é crescente e esse costuma ser empregado na indústria farmacêutica, na neutralização da cal, no curtimento de couros, na indústria alimentícia como acidulante e na indústria de cosméticos (BOZELL; PETERSEN, 2010; HOLM *et al.*, 2010; NELSON; COX, 2008). Os principais compostos derivados do ácido lático são mostrados na FIGURA 9.

O mecanismo de formação do ácido lático (FIGURA 10) sucede a etapa de isomerização cíclica ou acíclica da glucose em frutose. Após a obtenção da frutose haverá uma mistura de frutose com cadeia aberta e fechada no meio reacional. Esse equilíbrio em solução aquosa existe na proporção de 70% de β -D-frutopiranosose, 23% de β -D-frutofuranose e porções menores de cadeia aberta e cadeia cíclica α -anomérica (SODERBERG, 2016). A partir desse momento a reação se divide entre a desidratação, que forma o HMF, e a reação retro-aldol que leva à formação do ácido lático. Nessa etapa o ácido de Lewis empregado,

representado genericamente por AlX_3 , complexa inicialmente com o oxigênio da carbonila da frutose de cadeia aberta. Então, o par de elétrons do oxigênio da hidroxila ligada ao carbono β se desloca em direção ao carbono e uma reação retro-aldólica forma duas trioses (gliceraldeído e diidroxicetona). A reação retro-aldólica é favorecida em temperaturas elevadas e tanto a glucose quanto a frutose são conhecidas por sofrerem fragmentação através desse mecanismo, formando produtos que podem possuir cadeias de dois a quatro carbonos (HOLM *et al.*, 2010). A desidratação do gliceraldeído, em altas temperaturas, leva à formação de uma molécula intermediária de 2-hidroxiacrilaldeído, cujo equilíbrio ceto-enólico é favorecido para a formação do piruvaldeído. O piruvaldeído sofre uma reação de adição de água à carbonila do aldeído, que é mais reativa do que a carbonila da cetona. Simultaneamente, ocorre uma prototropia entre a molécula de água adicionada e o oxigênio que adquire carga negativa, formando o intermediário 1,1-dihidroxiacetona que, então, sofre um tautomerismo ceto-enólico para se formar o ácido láctico (MARIANOU *et al.*, 2018).

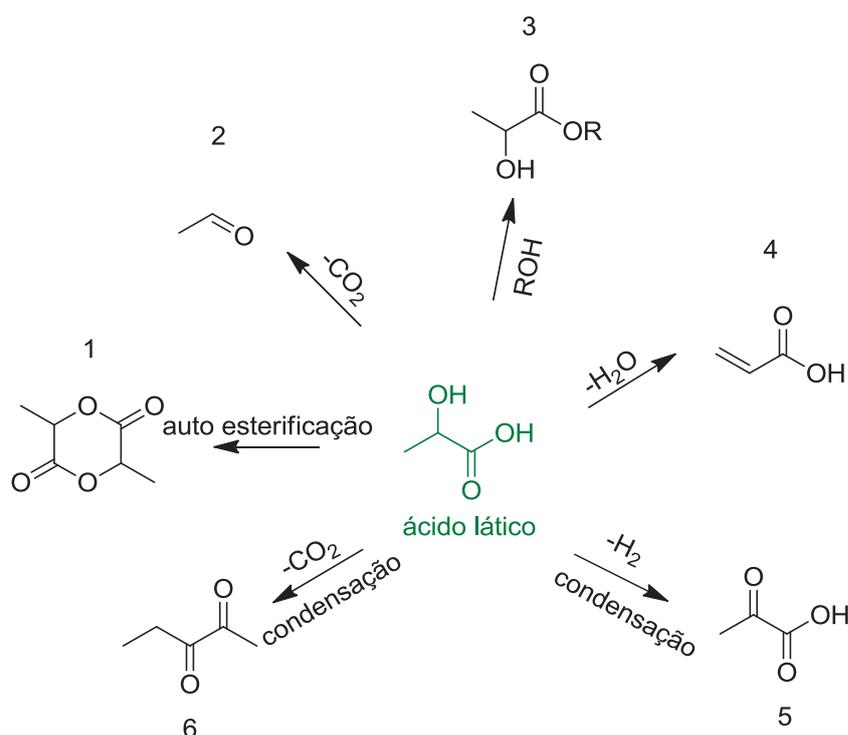


FIGURA 9. PRINCIPAIS COMPOSTOS DERIVADOS DO ÁCIDO LÁCTICO. (1) LACTIDA, (2) ACETALDEÍDO, (3) LACTATOS, (4) ÁCIDO ACRÍLICO, (5) ÁCIDO PERÚVICO E (6) 2,3-PENTANODIONA (ISIKGOR; BECER, 2015).

Recentemente, o ácido láctico tem recebido grande atenção devido ao seu uso no preparo de polímeros biodegradáveis como o poli(ácido láctico) (PLA), um polímero de alta massa molecular (AMM) que possui baixo impacto ambiental e é um substituto importante de plásticos derivados da indústria petroquímica (WANG *et al.*, 2014; VODNAR *et al.*, 2010).

O mecanismo de sua formação é mostrado na FIGURA 11. O polímero resultante exibe propriedades semelhantes ou até superiores às do poliestireno, resistência para armazenamento de alimentos gordurosos e laticínios equivalente ao polietileno tereftalato (PET), é excelente barreira para propriedades como sabor e aromas e tem boa resistência ao calor (BOZELL; PETERSEN, 2010).

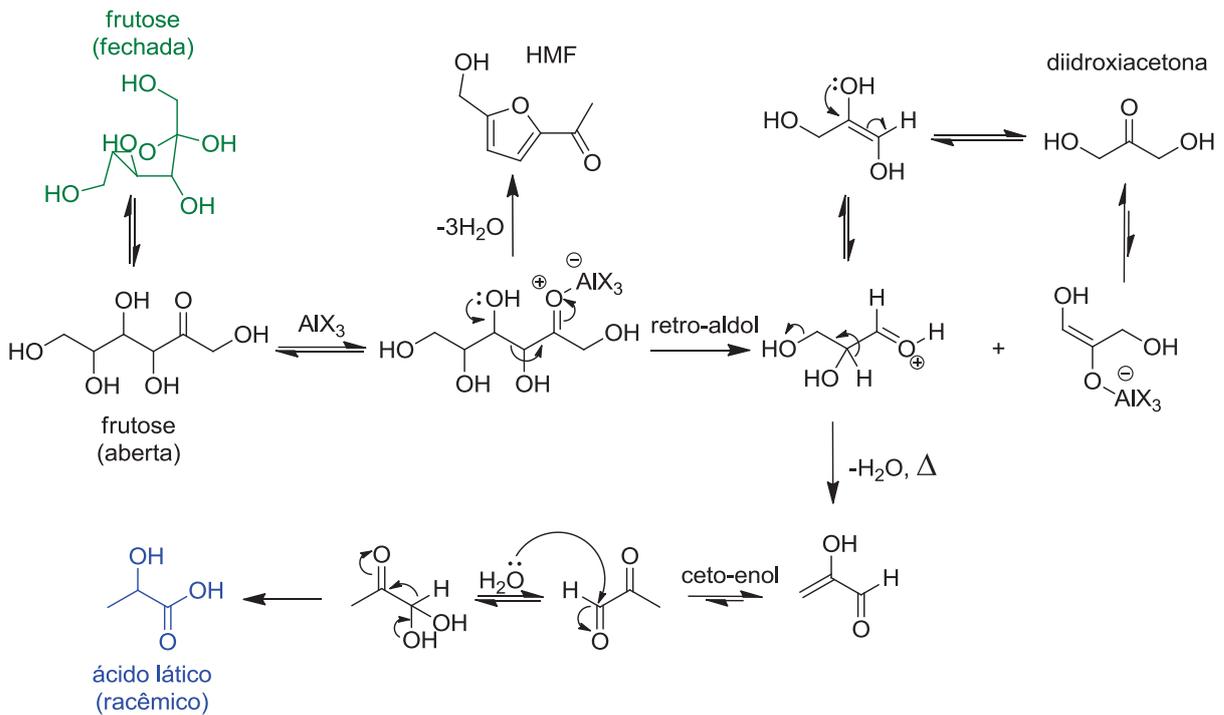


FIGURA 10. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO (MARIANOU *et al.*, 2018).

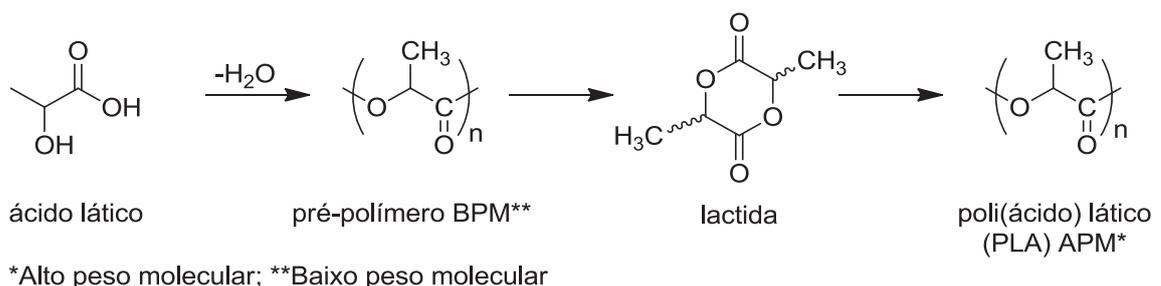


FIGURA 11. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA) (BOZELL; PETERSEN, 2010)

O ácido láctico pode ser facilmente convertido a ésteres que apresentam interesse como solventes verdes. A redução catalítica do ácido láctico leva à formação do propilenoglicol, que pode ser desidratado a óxido de propileno. O ácido láctico também pode

ser desidratado a ácido acrílico e ésteres, mas, na prática, esta conversão apresenta baixos rendimentos (APARICIO; ALCALDE, 2009; VARADARAJAN; MILLER, 1999).

Técnicas de eletrofiação de polímeros podem fornecer fibras para vestuário, mobílias e materiais biomédicos como suturas que podem ser absorvidas pelo organismo. Materiais nanoestruturais preparados a partir do PLA, utilizando a eletrofiação, podem ser utilizados também na engenharia de tecidos neurais (YANG *et al.*, 2005). O método de eletrofiação (FIGURA 12) foi inicialmente proposto por Anton Formhal em 1938 e redescoberto Jayesh Doshi e Darrell H. Reneker em 1995. Esse método tem sido extensivamente estudado para a produção de diversos tipos de nanofibras ou nanofios de diferentes polímeros, como PLA, poli(vinilpirrolidona) e poli(álcool vinílico) (COSTA *et al.*, 2012).

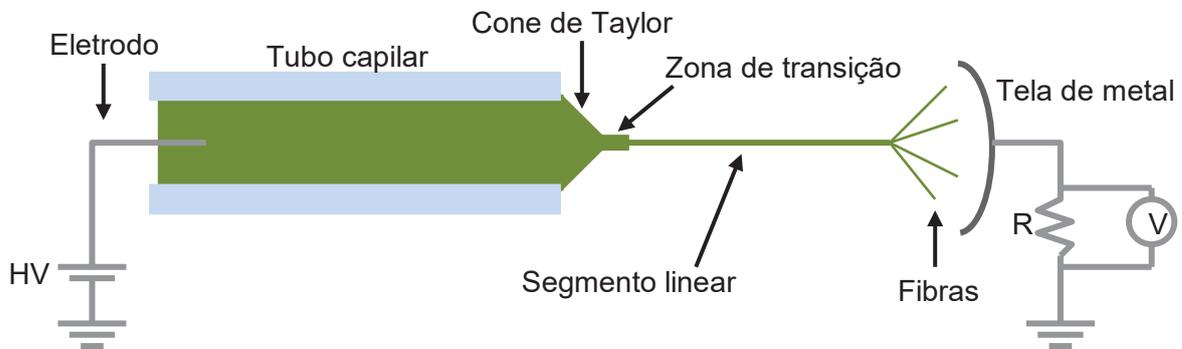


FIGURA 12. ETAPAS DO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO (DOSHI; RENEKER, 1995).

Doshi e Reneker (1995) propuseram que o jato eletrofiado apresenta quatro divisões: cone de Taylor, zona de transição, segmento linear e região de espelhamento (fibras). No cone de Taylor, uma gota, ao ser sujeita a um potencial elétrico cada vez maior, sofre um estiramento até o ponto em que apresenta um formato ligeiramente cônico. O estiramento mais significativo ocorre nas soluções poliméricas no início da zona de transição entre o cone de Taylor, nessa região a tensão de estiramento ainda é pequena, e o segmento linear, onde o fluido já se encontra pré-estirado. Assim, o diâmetro inicial do jato é reduzido a um diâmetro menor no início da região caracterizada pelo segmento linear, até a formação das fibras na tela de metal (COSTA *et al.*, 2012).

Devido à grande gama de utilizações que o ácido lático apresenta, buscam-se novos processos catalíticos para sua síntese a partir de matérias-primas como a biomassa, que é barata e abundante (MÄKI-ARVELA *et al.*, 2014). Assim, este trabalho teve por objetivo produzir ácidos orgânicos a partir de carboidratos hidrossolúveis, empregando sais metálicos como catalisadores em meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir ácidos orgânicos e HMF a partir de carboidratos hidrossolúveis (glucose, xilose, frutose e sacarose) empregando diferentes sistemas catalíticos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Aperfeiçoar as condições reacionais do melhor sistema catalíticos na conversão na glucose em ácidos orgânicos;
- II. Avaliar os efeitos do metal e do ânion de diferentes sais inorgânicos com catalisadores para a conversão da glucose em ácidos orgânicos;
- III. Aplicar as melhores condições reacionais em diferentes carboidratos para a produção dos ácidos orgânicos de interesse.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes: D-(+)-glucose anidra P.A. ACS (VETEC[®]), nitrato de alumínio P.A. (VETEC[®]), nitrato de bismuto(III) (Merck), nitrato de zinco P.A. (VETEC[®]), cloreto de alumínio hexaidratado 99% (Sigma-Aldrich) e sulfato de alumínio P.A. (VETEC[®]). O melaço de cana-de-açúcar foi cedido pela empresa Novozymes Latin America (Araucária, PR). Os demais reagentes empregados neste estudo foram de grau analítico. Padrões cromatográficos e solventes foram adquiridos na especificação definida pelo procedimento no qual foram utilizados.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Desidratação em sistema aquoso

Os experimentos de desidratação em sistema aquoso foram realizados na presença dos catalisadores $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{HNO}_3$, e a seletividade dos sistemas catalíticos envolvendo os ácidos de Lewis e de Brønsted foi estudada tanto em separado como em combinação, sempre tendo como parâmetro comparativo os seus respectivos controles de conversão térmica.



FIGURA 13. REATOR DE TEFLON[®] COM CAMISA DE AÇO INOXIDÁVEL

As reações foram realizadas em reator de politetrafluoretileno (PTFE - Teflon[®]) com camisa de aço inoxidável (FIGURA 13), agitação magnética e aquecimento em banho de óleo. O tempo de aquecimento do reator até a temperatura pré-estabelecida foi de cerca de 30 min e a pressão de operação correspondeu à pressão de vapor da mistura reacional e os

experimentos foram realizados com 1,0 mmol de diferentes carboidratos (0,1802 g de glucose, 0,1802 g de frutose, 0,1501 g de xilose e 0,3423 g de sacarose) em diferentes tempos, temperaturas e porcentagens de catalisador, em 15 mL de água desionizada, seguindo o planejamento fatorial 2^3 (TABELA 3).

TABELA 3. PLANEJAMENTO FATORIAL DO TIPO 2^3 UTILIZADO PARA OS EXPERIMENTOS DE ESTUDO PRELIMINAR DAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE CARBOIDRATOS EM SISTEMA AQUOSO.

Experimento	Tempo (min) (nível)	Temperatura (°C) (nível)	Catalisador (mol%) (nível)
1	120 (+)	180 (+)	20 (+)
2	120 (+)	180 (+)	5 (-)
3	120 (+)	140 (-)	20 (+)
4	120 (+)	140 (-)	5 (-)
5	15 (-)	180 (+)	20 (+)
6	15 (-)	180 (+)	5 (-)
7	15 (-)	140 (-)	20 (+)
8	15 (-)	140 (-)	5 (-)
Pontos centrais	67,5 (0)	160 (0)	12,5 (0)
	67,5 (0)	160 (0)	12,5 (0)
	67,5 (0)	160 (0)	12,5 (0)

A partir do estudo de preliminar sobre as condições mais apropriadas para a condução da reação de desidratação de carboidratos em sistema aquoso e considerando a tendência apresentada nos resultados do planejamento fatorial 2^3 , realizou-se um novo planejamento fatorial. Dessa vez, os experimentos foram organizados em um compósito central baseado em planejamento fatorial do tipo 2^2 , com duplicata do ponto central e projeção para os seus pontos axiais (TABELA 4 e FIGURA 14).

Para avaliar os rendimentos obtidos em diferentes tempos de reação, experimentos foram realizados em reator Parr, modelo 4848, cujo vaso de reação tinha capacidade para 50 mL. O volume do reator ocupado pelos reagentes correspondeu a 30 mL e os tempos selecionados para experimentos individuais e independentes foram de 0, 5, 10, 15, 25 e 40 min. Os experimentos foram realizados com 2,0 mmol de glucose (0,3604 g), frutose (0,3604 g), sacarose (0,6846 g) e melão de cana-de-açúcar (1,3166 g). Os reagentes foram colocados no vaso reacional e, ao se atingir a temperatura desejada, o tempo de reação começou a ser contado. Posteriormente, o reator foi resfriado em banho-maria a 60 °C e os produtos de reação foram recuperados para a realização das análises subsequentes. O tempo de 0 min correspondeu à rampa de aquecimento do reator que, para ser atingida a

temperatura de 180 °C, levou um tempo médio de 10 min. A quantidade de catalisador empregada nessas reações foi de 7 mol%.

TABELA 4. PLANEJAMENTO FATORIAL DO TIPO 2^2 , COM DUPLICATA DO PONTO CENTRAL E PROJEÇÃO PARA OS SEUS PONTOS AXIAIS.

Experimento	Tempo (min) (nível)	T (°C) (nível)
1	15 (+)	200 (+)
2	15 (+)	160 (-)
3	5 (-)	200 (+)
4	5 (-)	160 (-)
Pontos centrais	10 (0)	180 (0)
	10 (0)	180 (0)
Pontos axiais	2,9 (- α)	180 (0)
	17 (+ α)	180 (0)
	10 (0)	151 (- α)
	10 (0)	208 (+ α)

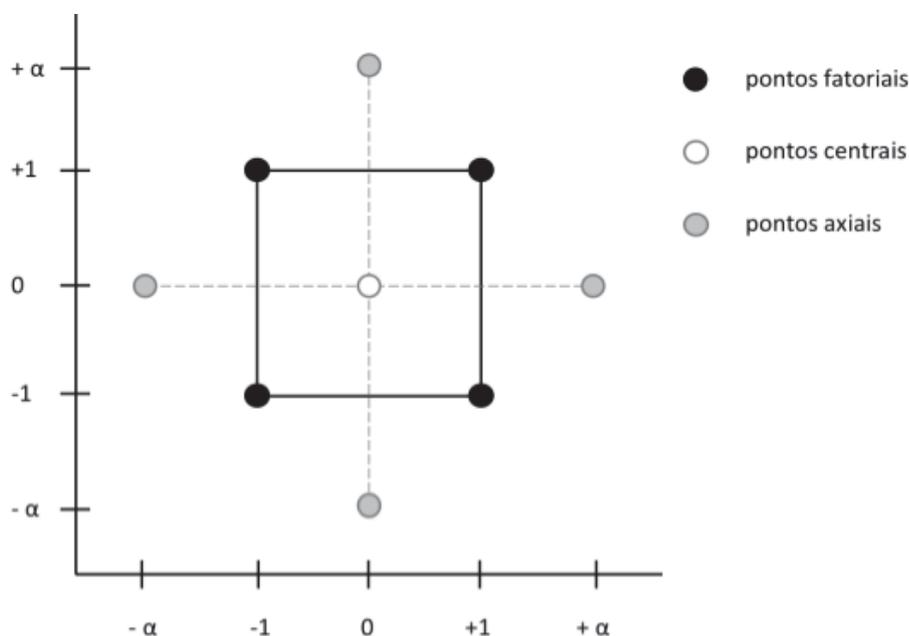


FIGURA 14. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM PONTOS AXIAIS.

3.2.3 Análises cromatográficas e determinações de rendimento

As análises de carboidratos e ácidos orgânicos foram realizadas por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC) usando um cromatógrafo Shimadzu equipado com

dois sistemas de detecção: espectrofotometria no UV com rede de fotodiodos (UV-DAD) e refratometria diferencial (RID). A coluna cromatográfica utilizada foi a Agilent Hi-Plex-H, que operou a 65 °C utilizando como fase móvel H₂SO₄ 8 mmol L⁻¹ na vazão de 0,6 mL min⁻¹. Para tal, ao fim do tempo reacional, o conteúdo do reator foi filtrado e seu volume final foi completado com água desionizada em um balão volumétrico de 25 mL, para as reações realizadas no reator de Teflon[®], e em um balão volumétrico de 50 mL para as reações realizadas no reator Parr. Uma alíquota de 500 µL foi coletada e diluída na mesma quantidade de água desionizada para ser analisada por HPLC. A quantificação dos compostos furânicos também foram realizadas em HPLC Metrohm (Herisau, Suíça) 882 Compact IC Plus, equipado com um amostrador automático 863 Compact e um detector de absorção no ultravioleta 887 Professional. A análise foi realizada na temperatura ambiente em coluna Kinetex 5µ EVO C18 100 A (Phenomenex) (150 x 4,6 mm). A fase móvel empregada na análise continha 88% de água deionizada, 11% de acetonitrila e 1% de ácido acético e essa foi utilizada em vazão constante de 0,8 mL min⁻¹.

A quantificação dos analitos foi efetuada por padronização externa com base em curvas analíticas construídas para cada componente nas seguintes faixas de concentração: 0,02 a 0,5 g L⁻¹ de celobiose, glucose, xilose, 0,01 a 1,0 g L⁻¹ de HMF e 0,005 a 1,0 g L⁻¹ de furfural, 0,01 a 1,0 g L⁻¹ de ácidos acético, fórmico, láctico e levulínico.

Para a identificação complementar dos compostos obtidos foram realizadas análises em cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) em equipamento Shimadzu GC-2010 Plus acoplado ao espectrômetro de massas GCMS-QP2010 SE, empregando coluna capilar VF-5ms (30 m x 0,25 mm; 0,25 µm). A programação de temperatura do forno da coluna foi iniciada em 40 °C, permanecendo nesta por 4 min, seguida de aquecimento a uma taxa de 10 °C por minuto até atingir 250 °C, que foi mantida por 5 min. A temperatura do injetor foi de 250 °C e a vazão de hélio na coluna foi de 1,10 mL/min. A temperatura da fonte de íons foi mantida em 200 °C e a da interface em 260 °C. Foi injetado 1 µL de amostra com fator de divisão de amostra de 1/20. A ionização foi realizada por impacto eletrônico a 70 eV e os espectros de massas, referentes a cada banda de eluição do cromatograma, foram identificados de acordo com a biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Para a realização dessas análises, o meio reacional foi liofilizado para remoção de toda água presente e, em seguida, foi esterificado com metanol e H₂SO₄ a 70 °C por 60 min. Para auxiliar a identificação do composto um padrão do ácido láctico foi esterificado seguindo as mesmas condições utilizadas para a esterificação dos compostos presentes no meio reacional.

Os rendimentos de HMF foram calculados em relação ao rendimento teórico correspondente, que é baseado na quantidade estequiométrica de HMF que pode ser produzida a partir do conteúdo total de carboidratos do material inicial. A EQUAÇÃO 1

mostra o cálculo para glucose, onde HMF_{exp} é a quantidade de HMF que foi determinado experimentalmente, m_{Glc} é a massa inicial de glucose (Glc) e FE é o fator estequiométrico para conversão de glucose em HMF, que corresponde a 0,70.

$$HMF_{Glc} \text{ (mol\%)} = \frac{HMF_{exp} \text{ (g)}}{m_{Glc} \text{ (g)} \times FE} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

Os rendimentos em ácidos orgânicos (AcOrg) também foram calculados em relação ao rendimento teórico correspondente, que é baseado na quantidade estequiométrica que pode ser produzida a partir do conteúdo total de carboidratos do material inicial. A EQUAÇÃO 2 mostra os cálculos para glucose, onde $AcOrg_{exp}$ é a quantidade de ácidos orgânicos que foram determinados experimentalmente, m_{Glc} é a massa inicial de glucose (Glc) e o fator estequiométrico dependerá do ácido orgânico em questão, que é de 0,64, 0,25 e 0,50 para os ácidos levulínico, fórmico e láctico, respectivamente. Sendo esses determinados pela divisão da massa molar do composto a ser quantificado pela massa molar do substrato utilizado na reação.

$$AcOrg_{Glc} \text{ (mo\%)} = \frac{AcOrg_{exp} \text{ (g)}}{m_{Glc} \text{ (g)} \times FE} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

Os rendimentos obtidos a partir do melão foram calculados através da EQUAÇÃO 3 e EQUAÇÃO 4, que correlaciona as massas de ácidos orgânicos e HMF obtidas com a contribuição de cada carboidrato constituinte, sacarose, frutose e glucose.

$$HMF_{melão} \text{ (mol\%)} = \frac{HMF_{exp} \text{ (g)}}{m_{melão} \text{ (g)} \times \{[Sac \text{ (\%)} \times FE] + [Glc \text{ (\%)} \times FE] + [Fru \text{ (\%)} \times FE]\}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

$$AcOrg_{melão} \text{ (mol\%)} = \frac{AcOrg_{exp} \text{ (g)}}{m_{melão} \text{ (g)} \times \{[Sac \text{ (\%)} \times FE] + [Glc \text{ (\%)} \times FE] + [Fru \text{ (\%)} \times FE]\}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

3.2.4 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas no programa Statistica 10, 32 bits, desenvolvido por StatSoft Inc. (Tulsa, EUA). 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%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MEIO REACIONAL

4.1.1 Análise preliminar do meio reacional

Nessa etapa do trabalho experimental foram realizadas reações utilizando como substrato 1 mmol de glucose e o sistema catalítico empregado envolveu apenas um ácido de Lewis ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) (15 mol%) na temperatura de 160 °C por 60 min. Essas reações foram realizadas com glucose por ser esse o carboidrato mais comumente utilizado para produção de HMF, facilitando assim a comparação entre os desempenhos de diferentes sistemas catalíticos empregados para o mesmo fim (YANG *et al.*, 2012). O cromatograma dessa reação é mostrado na FIGURA 15. A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura utilizam cloretos como catalisadores em reações de conversão de carboidratos em compostos furânicos e ácidos orgânicos (GOMES *et al.*, 2017; TEONG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2012). Nesse trabalho, empregou-se o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ para avaliar se esse composto apresentaria atividade catalítica interessante sem comprometer a integridade dos reatores, cujas ligas de aço inoxidável são bastante suscetíveis ao ataque pelo ácido clorídrico. Além disso, segundo a *British Stainless Steel Association*, o HNO_3 , que é formado pela dissociação do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ em meio aquoso, ajuda o aço inoxidável a resistir à corrosão pelo processo de passivação. Esse processo se baseia na cinética electroquímica, que resulta da formação de películas protetoras sobre a superfície de metais por imposição de correntes. A passivação assegura a resistência à corrosão do componente ou peça e, conseqüentemente, aumenta a sua durabilidade.(TANNO *et al.*, 2017).

Através da análise do cromatograma da FIGURA 15, foram identificados os seguintes componentes: (1) glucose (t_R de 11,4 min), (2) um composto inicialmente desconhecido (t_R de 12,8 min), (3) ácido fórmico (t_R de 13,8 min), (4) ácido levulínico (t_R de 15,4 min) e (5) HMF (t_R de 29,3 min).

O sinal intenso no tempo de retenção de 12,8 min (2) não foi identificado pelas curvas de calibração, porém, de acordo com Yang *et al.* (2012), surgiu a possibilidade de que o referido sinal fosse relativo ao ácido láctico. Sendo assim, optou-se pela análise de diversos ácidos orgânicos para comparar seus tempos de retenção com o do composto desconhecido. Dos ácidos orgânicos analisados, o que apresentou o mesmo tempo de retenção do composto desconhecido foi o ácido láctico, cuja formação também foi observada por Yang *et al.* (2012) na conversão de glucose a HMF, utilizando $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em sistema aquoso por 60 min a 160 °C.

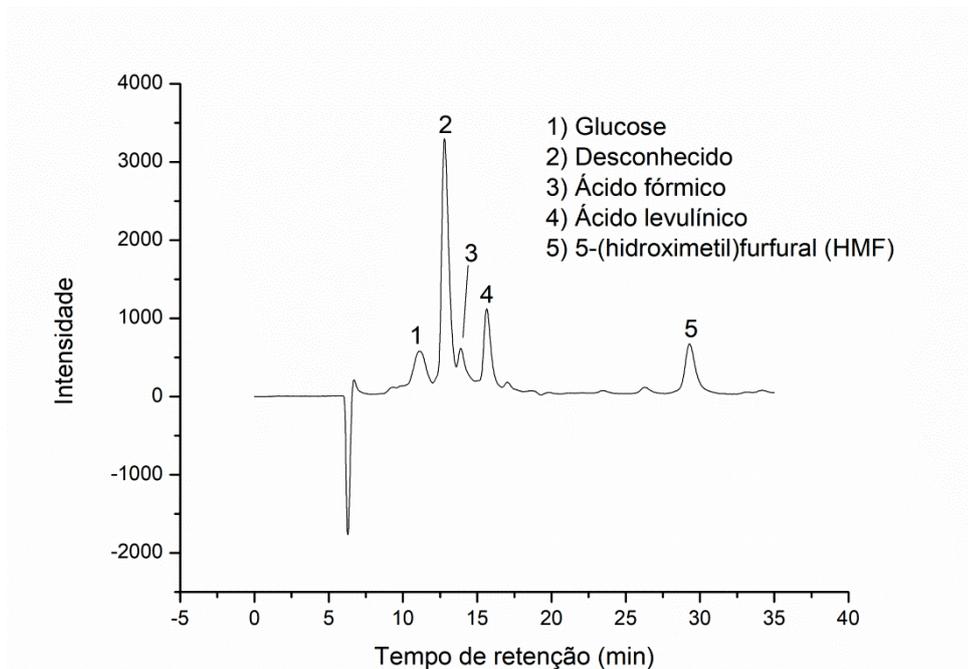


FIGURA 15. CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DA GLUCOSE COM NITRATO DE ALUMÍNIO EM MEIO AQUOSO.

Para garantir a precisa identificação do composto desconhecido, optou-se por uma análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) dos produtos de reação após derivatização por esterificação metílica, cujo cromatograma encontra-se na FIGURA 16. A análise por GC-MS indicou a presença de lactato de metila (metil 2-hidroxiopropanoato), composto derivado da esterificação do ácido láctico, com 98% de similaridade segundo a biblioteca NIST. Além disso, ácido láctico não esterificado, levulinato de metila, ácido levulínico não esterificado e HMF foram identificados com 96, 97, 98 e 95% de similaridade em consulta à biblioteca NIST, respectivamente. Os compostos identificados como 5 e 6 no cromatograma não foram identificados e podem ser referentes a produtos intermediários das reações envolvidas. Além disso, percebe-se pela presença dos ácidos láctico e levulínico que a reação de esterificação foi apenas parcial, muito embora bem menos efetiva para o ácido levulínico em relação à reatividade do ácido láctico.

Ainda como forma de comparação foi realizada a esterificação de um padrão analítico de ácido láctico, nas mesmas condições utilizadas para a esterificação do meio reacional, e a análise em GC-MS foi novamente realizada, indicando a presença de lactato de metila com 98% de similaridade segundo a biblioteca NIST, cujo espectro de massas é mostrado na FIGURA 17B.

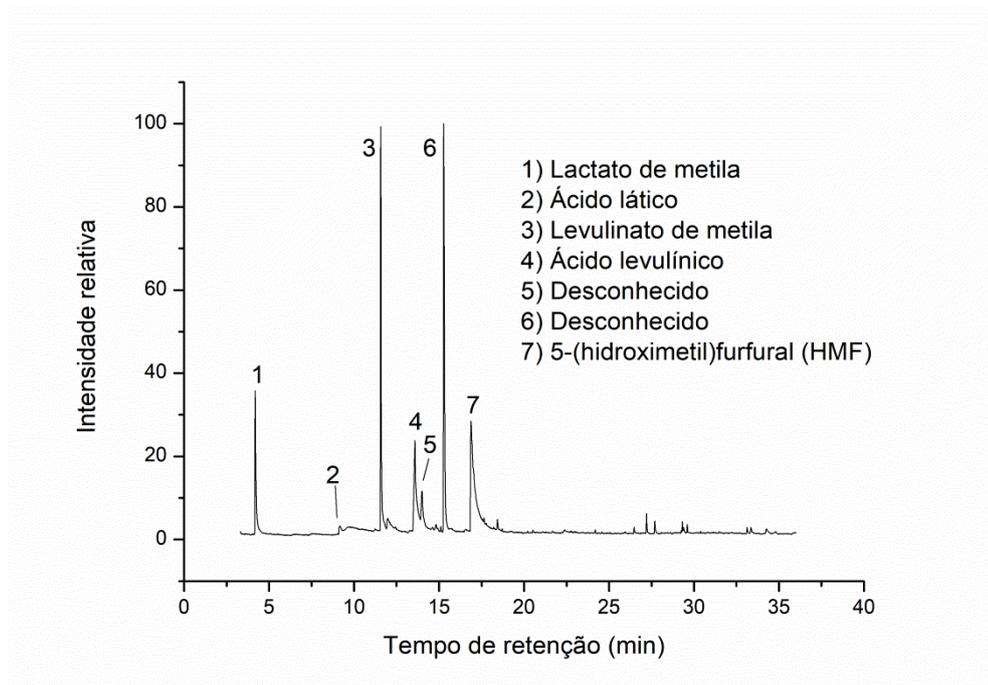


FIGURA 16. ANÁLISE POR GC-MS DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DA GLUCOSE COM NITRATO DE ALUMÍNIO EM MEIO AQUOSO APÓS ESTERIFICAÇÃO METÍLICA.

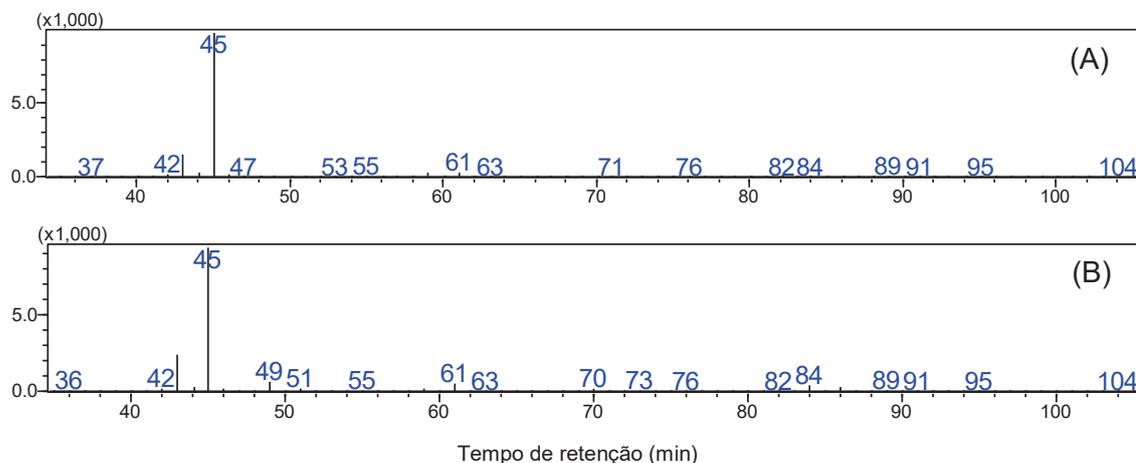


FIGURA 17. ESPECTRO DE MASSAS DO LACTATO DE METILA OBTIDO PELA ESTERIFICAÇÃO DO MEIO REACIONAL (A) E DE UM PADRÃO VERDADEIRO DE ÁCIDO LÁCTICO (B).

O espectro de massas referente ao lactato de metila do meio reacional (FIGURA 17A) apresentou grande semelhança com o espectro de massas referente ao produto derivado da esterificação do ácido láctico comercial (FIGURA 17B). Esses espectros revelam a ocorrência de um pico base com m/z 45 devido à clivagem que ocorre entre o carbono α à carboxila e a metila ligada a ele (FIGURA 18a), e do pico do íon molecular, com m/z 104. A perda da metila leva à formação do pico com m/z 89 (FIGURA 18c), que também

se encontra presente em ambos os espectros (TAJIMA *et al.*, 1995). A clivagem do carbono α à carboxila origina os fragmentos m/z 45 (pico base) (FIGURA 18a) e, a partir da ionização do oxigênio da carboxila ocorre a formação do íon oxônio e a clivagem no carbono α levará a formação do fragmento m/z 59 (FIGURA 18b). O hidrogênio ligado ao carbono da carbonila do acetaldeído (m/z 45) é então transferido para o carbono da carboxila do metanoato de metila (m/z 59) e, simultaneamente, o hidrogênio ligado ao oxigênio do acetaldeído é transferido para o oxigênio do metanoato de metila por deslocalização da carga positiva, dando origem ao fragmento m/z 61 (FIGURA 18d). Na etapa seguinte o íon m/z 61 é decomposto, perdendo uma molécula de água e formando o íon m/z 43 (FIGURA 18d).

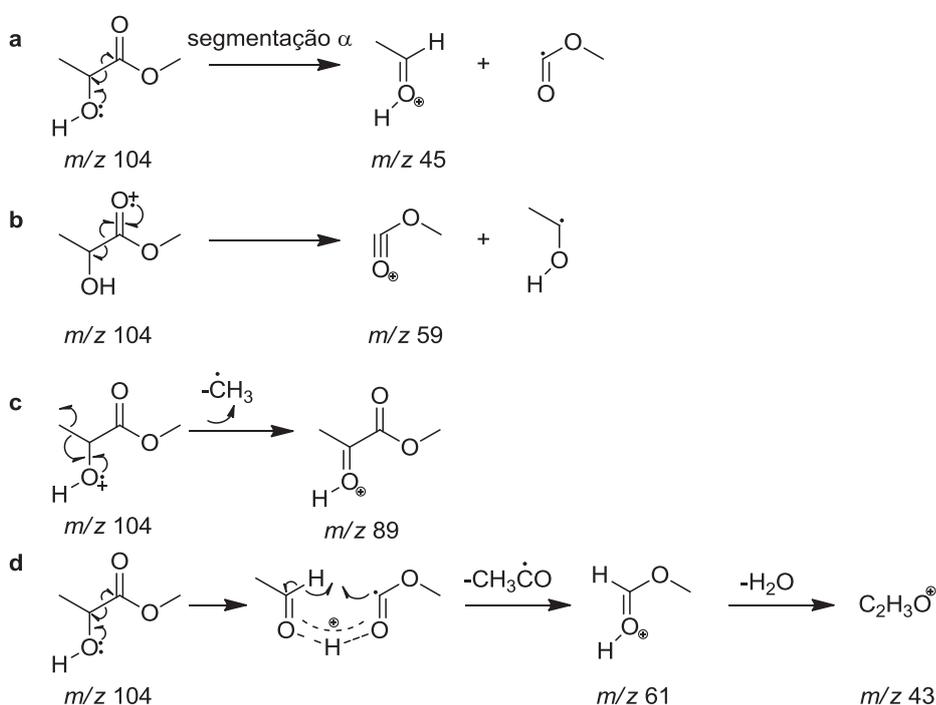


FIGURA 18. POSSÍVEIS ROTAS DE FRAGMENTAÇÃO DO ÍON MOLECULAR (m/z 104) DO LACTATO DE METILA (ADAPTADO DE TAJIMA *et al.*, 1995).

De posse dos dados obtidos até então, foi demonstrado que o nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) é capaz de catalisar a reação de conversão da glucose em ácidos orgânicos, dentre os quais o ácido láctico, e que a presença de HMF está provavelmente associada à rota de produção dos ácidos fórmico e levulínico. Yang *et al.* (2012) demonstrou a atividade catalítica do cloreto de alumínio (AlCl_3) nessa mesma rota de conversão, enquanto que Rasrendra *et al.* (2010) empregou o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) com esse mesmo propósito. Nesses dois casos envolvendo sais à base de alumínio, os rendimentos em ácido láctico foram relativamente modestos. Além disso, Bicker *et al.* (2005) demonstrou que o

sulfato de zinco (ZnSO_4) apresenta boa atividade catalítica na conversão de glucose em ácidos orgânicos.

4.2 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS CATALÍCOS DO CÁTION E DO ÂNION NA CONVERSÃO DA GLUCOSE

Uma vez confirmada a produção de ácido láctico, novos testes foram realizados utilizando diferentes nitratos para avaliar o efeito do cátion sobre o comportamento da reação (TABELA 5). As reações foram realizadas nas mesmas condições, de 160 °C por 60 min, empregando com 1 mmol de glucose e, para exemplificar a utilização de um ácido de Lewis forte (Al), fraco (Zn) e intermediário (Bi), 15 mol% dos catalisadores nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) e nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$).

TABELA 5. AVALIAÇÃO DO EFEITO DO CÁTION NA REAÇÃO DE CONVERSÃO DA GLUCOSE A ÁCIDOS ORGÂNICOS.

Catalisadores	Conversão da glucose (%)	Rendimento (mol%)			
		Ácido láctico	Ácido fórmico	Ácido levulínico	HMF
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	100,0 ± 0,0	46,6 ± 7,0	23,5 ± 0,4	10,1 ± 1,1	2,0 ± 0,2
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	100,0 ± 0,0	15,9 ± 6,5	23,2 ± 2,8	6,5 ± 0,3	0,4 ± 0,1
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	85,0 ± 1,3	9,0 ± 0,8	5,8 ± 4,0	3,2 ± 1,3	11,8 ± 2,1

Condições: glucose (1 mmol), catalisadores (15 mmol), 160 °C, 60 min.

De acordo com a TABELA 5, observa-se que o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e o $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ geraram as melhores conversões de carboidratos da reação, com toda a glucose adicionada sendo convertida. Além disso, não se observou a presença de frutose nas reações com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, que é formada na etapa de isomerização mediada pelo ácido de Lewis. Porém, o rendimento molar de ácido láctico foi melhor ao se utilizar o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, chegando a 46,6 mol%, e de apenas 15,9 mol% na utilização do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Os rendimentos de ácido fórmico e levulínico (23,5 e 10,1 mol%, respectivamente) também foram melhores com a utilização do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ frente ao desempenho dos outros dois nitratos. O $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ produziu tanto a menor conversão de glucose (85,0%) quanto os menores rendimentos em ácido láctico, fórmico e levulínico, que foram de 9,0, 5,8 e 3,2 mol%, respectivamente.

Embora não seja possível afirmar com certeza, é possível que essa diferença no rendimento esteja relacionada à teoria HSAB (*Hard and Soft Acid and Bases*) de Pearson, onde o íon Al^{3+} é classificado como ácido de Lewis duro e os íons Bi^{3+} e Zn^{2+} como ácidos de Lewis limítrofes, ou seja, com características intermediárias entre duros e moles. Já o íon

NO_3^- é classificado como base de Lewis dura, assim, de acordo com a teoria de Pearson, a ligação entre o Al^{3+} e o NO_3^- é mais favorecida por apresentar um caráter "duro-duro" (ATKINS, 2010).

Considerando os resultados obtidos na avaliação dos diferentes cátions, optou-se pela realização de novas reações que pudessem avaliar o efeito do ânion na reação. A escolha dos reagentes utilizados para essa etapa foi baseada no melhor rendimento obtido com o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Os ensaios foram realizados com os ácidos e os sais de suas respectivas bases conjugadas (TABELA 6): nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) e ácido nítrico (HNO_3); cloreto de alumínio (AlCl_3) e ácido clorídrico (HCl); e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

TABELA 6. AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÂNION NA REAÇÃO DE CONVERSÃO DA GLUCOSE A ÁCIDOS ORGÂNICOS.

Catalisadores	Conversão da glucose (%)	Rendimento (mol%) ¹			
		Ácido láctico	Ácido fórmico	Ácido levulínico	HMF
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	100,0 ± 0,0	46,6 ± 7,0	23,5 ± 0,4	10,1 ± 1,1	2,0 ± 0,2
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{HNO}_3$	100,0 ± 0,0	35,7 ± 1,9	27,0 ± 1,1	12,5 ± 0,7	1,9 ± 2,1
HNO_3	20,3 ± 3,4	6,6 ± 3,3	ald ¹	ald	2,5 ± 0,1
AlCl_3	100,0 ± 0,0	41,0 ± 0,8	23,5 ± 0,4	10,1 ± 1,1	2,0 ± 0,2
$\text{AlCl}_3 / \text{HCl}$	100,0 ± 0,0	35,3 ± 0,4	25,0 ± 0,8	11,0 ± 1,1	1,3 ± 0,2
HCl	14,1 ± 2,0	3,5 ± 0,8	1,2 ± 0,2	0,51 ± 0,05	3,6 ± 0,2
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	99,5 ± 0,6	23,0 ± 0,4	16,7 ± 0,9	6,2 ± 0,3	15,5 ± 0,4
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$	100,0 ± 0,0	14,0 ± 0,5	26,2 ± 1,0	16,3 ± 0,3	3,8 ± 0,1
H_2SO_4	31,1 ± 0,6	4,4 ± 0,2	4,2 ± 0,6	3,2 ± 0,3	8,1 ± 0,1

¹Abaixo do limite de detecção.

O desempenho catalítico isolado dos ácidos de Lewis forneceu o melhor rendimento na produção de ácido láctico (TABELA 6). Quando utilizado apenas um ácido de Brønsted, observou-se uma baixa conversão do carboidrato, mostrando que há a necessidade do ácido de Lewis no meio reacional para promover a isomerização da glucose (ZHANG, *et al.*, 2015b).

Dentre as opções investigadas o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi o que apresentou melhores resultados na produção de ácido láctico (46,6%), seguido de perto pelo AlCl_3 (41,0%). Já o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gerou o menor rendimento (23,0%) dentre os três ânions estudados. Utilizando os ácidos de Lewis e de Brønsted em conjunto, os resultados para o ácido láctico também foram inferiores e equivalentes a 35,7, 35,3 e 14,0% para $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, respectivamente. No

entanto, os rendimentos de ácido fórmico foram melhores ao serem utilizados os ácidos de Lewis e de Brønsted em conjunto. Observou-se ainda que o emprego dos dois ácidos em conjunto levou à ocorrência de reações laterais, com a consequente formação de huminas no meio reacional. Ainda assim, os resultados apresentados na TABELA 6 foram melhores do que os apresentados por Yang *et al.* (2012), que obtiveram apenas 17,0% de rendimento de ácido láctico utilizando um sistema de reação em fase aquosa empregando $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

4.3 DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁCTICO

Conforme a TABELA 6, a opção do nitrato como ânion de referência se deu pela maior seletividade inicialmente obtida na produção de ácido láctico em comparação com o ânion cloreto, que acarretou no acúmulo de quantidades maiores de huminas, um sólido escuro e insolúvel resultante da reação de condensação entre carboidratos e compostos furânicos gerados no meio de reação (VAN ZANDVOORT *et al.*, 2013). Além disso, o nitrato não causa problemas de corrosão ácida como o cloreto. Assim, baseando-se nos experimentos realizados até então, optou-se por executar um planejamento fatorial 2^3 com triplicata do ponto central (TABELA 7) utilizando $Al(NO_3)_3$ como catalisador.

TABELA 7. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL PARA A CONVERSÃO DE GLUCOSE EM ÁCIDOS ORGÂNICOS EMPREGANDO $Al(NO_3)_3$ COMO CATALISADOR.

Exp.	t (min)	T(°C)	Catalisador (mol%)	Conversão da glucose (%)	Rendimento (mol%)			HMF
					Ácido láctico	Ácido fórmico	Ácido levulínico	
1	120	180	20	100,0	40,3	26,0	10,7	ald ¹
2	120	180	5	100,0	48,7	24,8	10,1	ald
3	120	140	20	98,0	6,9	0,6	0,6	3,4
4	120	140	5	94,2	5,3	ald	0,3	3,0
5	15	180	20	100,0	43,3	23,1	8,4	3,3
6	15	180	5	100,0	50,9	19,8	6,7	8,6
7	15	140	20	42,7	0,9	ald	ald	ald
8	15	140	5	52,9	4,9	ald	ald	3,0
PC1	67,5	160	12,5	100,0	41,1	13,2	7,1	0,7
PC2	67,5	160	12,5	100,0	39,1	13,0	7,1	0,8
PC3	67,5	160	12,5	100,0	38,0	19,5	13,5	0,1

¹Abaixo do limite de detecção.

Os melhores rendimentos molares na produção de ácido láctico foram obtidos quando empregadas temperaturas mais altas no sistema de reação, como observado nos experimentos 6 e 2, que produziram 50,9 e 48,7 mol% de ácido láctico a partir da glucose inicialmente presente no meio de reação, respectivamente (FIGURA 19). No experimento 8 (FIGURA 20), a quantidade empregada de catalisador foi a mesma que no experimento 6, porém, a temperatura de reação foi menor, fazendo com que o rendimento obtido também fosse significativamente menor. Além da temperatura, observou-se que a quantidade de catalisador adicionada também pode influenciar positivamente os rendimentos de reação, pois em ambos a quantidade adicionada foi de 5 mol%, enquanto que nos experimentos que utilizaram 20 mol%, nas mesmas condições de tempo e temperatura, os rendimentos foram menores.

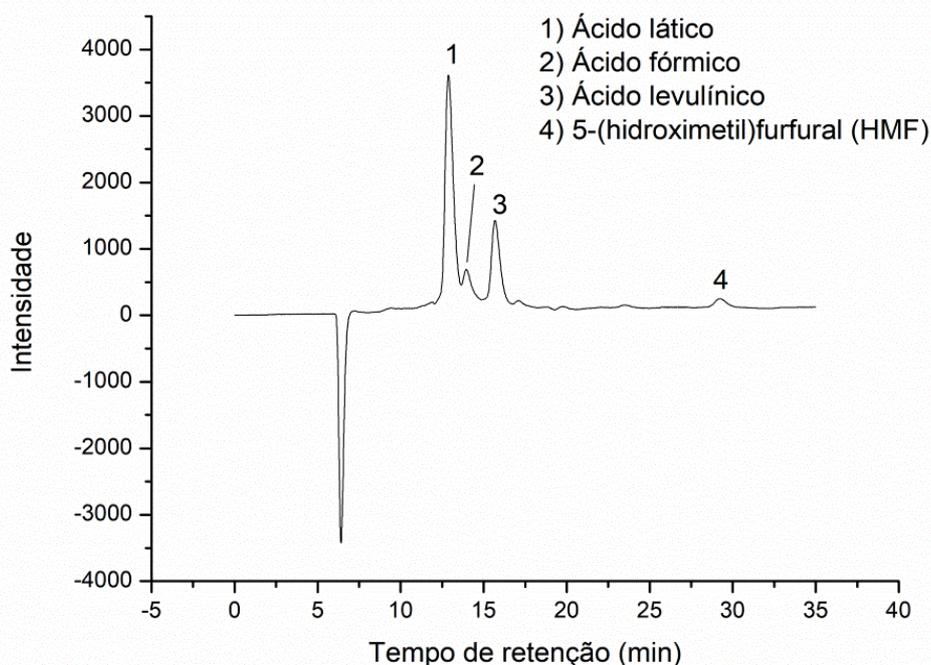


FIGURA 19. PERFIL CROMATOGRÁFICO DOS PRODUTOS DE CONVERSÃO DA GLUCOSE NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO 6 ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 15\text{ min}$; $[\text{Cat}] = 5\text{ mol\%}$).

Considerando as diferenças nos rendimentos obtidos quando se empregou 5 e 20 mol%, um controle térmico foi realizado a partir das condições do ponto central do planejamento. Nele obteve-se apenas 40,2% de conversão da glucose, 4,3% de frutose cuja presença é devida à etapa de isomerização e 9,9 mol% de HMF, sem a formação significativa dos ácidos láctico, levulínico e fórmico como anteriormente observado para as

reações catalíticas (FIGURA 21). Tal resultado indica que uma quantidade mínima de catalisador se faz necessária para que ocorra a conversão da glucose em ácidos orgânicos.

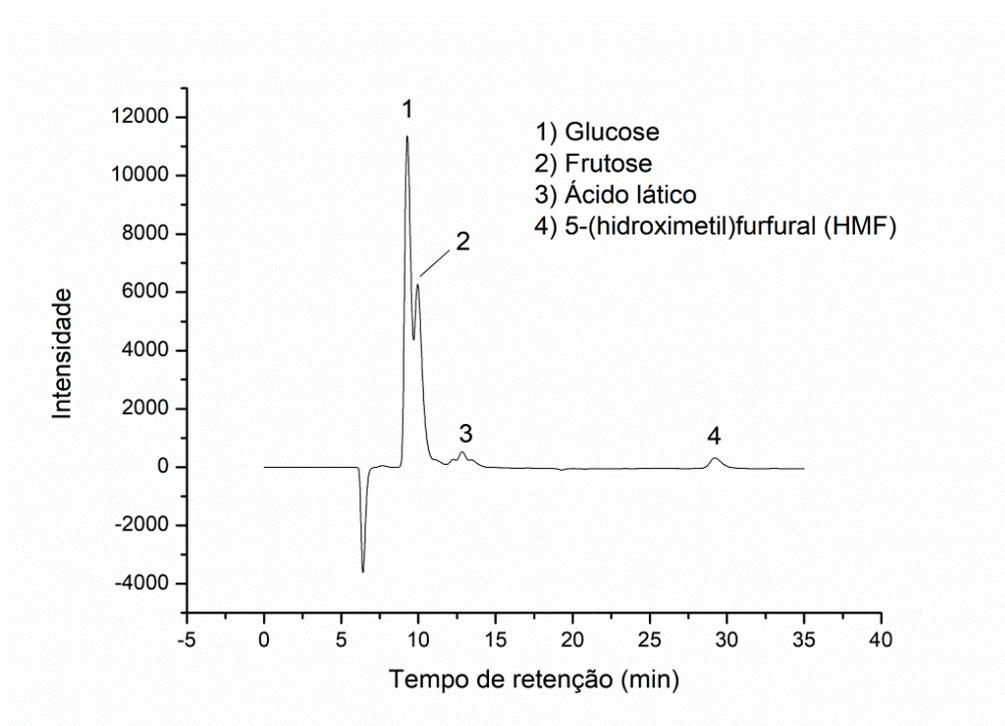


FIGURA 20. PERFIL CROMATOGRÁFICO DOS PRODUTOS DE CONVERSÃO DA GLUCOSE NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO 8 ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 15\text{ min}$; $[\text{Cat}] = 5\text{ mol}\%$).

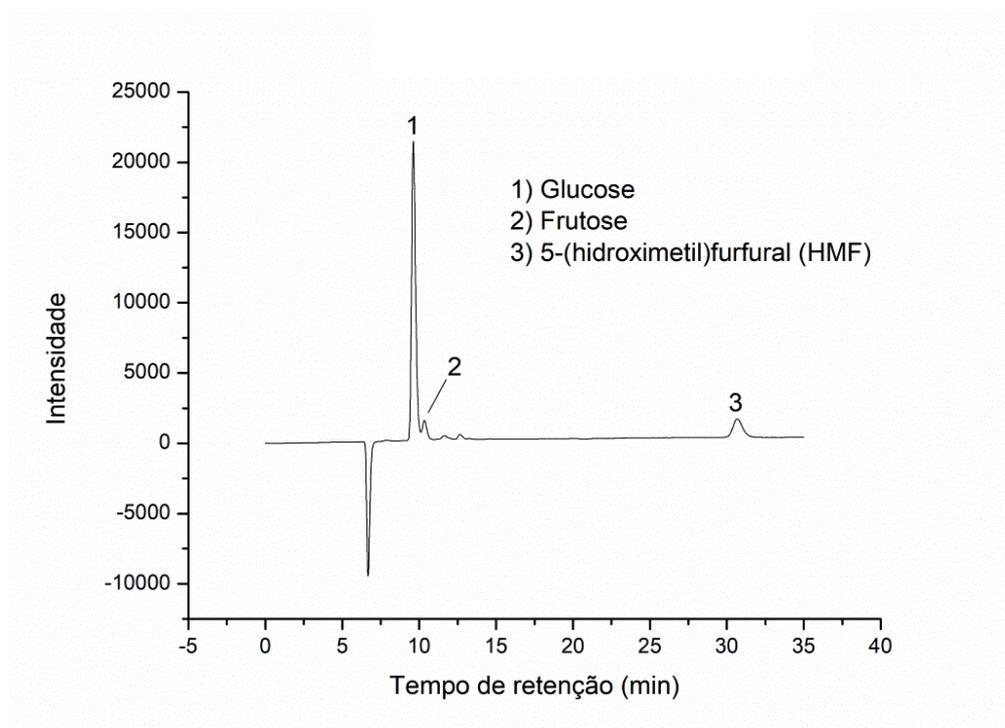


FIGURA 21. CROMATOGRAMA REFERENTE AO CONTROLE TÉRMICO DA REAÇÃO DE CONVERSÃO DA GLUCOSE ($160\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $12,5\text{ min}$).

4.3.1 Análise estatística do planejamento fatorial 2³.

A análise de variância (ANOVA) dos rendimentos descritos na TABELA 7 indicou que a regressão foi significativa em um intervalo de confiança de 95%, uma vez que a razão MQ_R/MQ_r (5,1448) foi superior ao valor de F tabelado para os graus de liberdade 6 e 4 ($F_{tab} = 5,05$). No entanto, a ANOVA apresentou falta de ajuste para os modelos quadráticos desenvolvidos ($MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{2,2}$), pois o valor de F (90,7217) foi muito superior ao valor de $F_{tab}(19,16)$, demonstrando que o conjunto de dados obtido não apresenta nenhuma tendência estatisticamente significativa (TABELA 8). Portanto, o modelo não foi adequado para ajustar os dados experimentais, o que significa que o espaço amostral não foi bem projetado para descrever os fenômenos envolvidos nessa reação. Assim, as condições reacionais deverão ser ajustadas em etapas futuras, considerando as tendências em relação à temperatura e percentagem de catalisador empregados. Apesar disso, dentre as variáveis estudadas nos níveis selecionados (temperatura, concentração de catalisador e tempo de reação) e a interação entre elas, apenas a temperatura apresentou efeito estatisticamente significativo sobre a produção de ácido láctico, conforme se observa no gráfico de Pareto da FIGURA 22. Sendo assim, a sequência dos experimentos realizados nesse estudo foi baseada no uso de temperaturas mais altas.

TABELA 8. ANOVA REFERENTE À PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DA CONVERSÃO DA GLUCOSE ($R^2 = 0,8853$; %VAR = 99,87)

Fonte	SQ	GL	MQ	F	F_{tab}
Regressão	3496,700	6	582,7833	5,1448	5,05
Resíduos	453,105	4	113,2764		
Falta de ajuste	448,165	2	224,0827	90,7217	19,16
Erro puro	4,940	2	2,47		
Total	3949,805	10	394,9805		

GL: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; MQ: média dos quadrados.

4.3.2 Planejamento fatorial 2² considerando a influência da temperatura e porcentual de catalisador.

De acordo com a tendência observada no gráfico de Pareto e pelos resultados apresentados na TABELA 7, o uso de menores quantidades de catalisador e temperaturas mais altas favoreceu a obtenção de maiores rendimentos de reação. Assim sendo, reações nas mesmas condições de tempo e temperatura do melhor resultado obtido anteriormente (15 min a 180 °C) foram realizadas na presença de diferentes quantidades de catalisador,

com o intuito de se aproximar da quantidade ideal a ser utilizada nos próximos planejamentos experimentais. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 9.

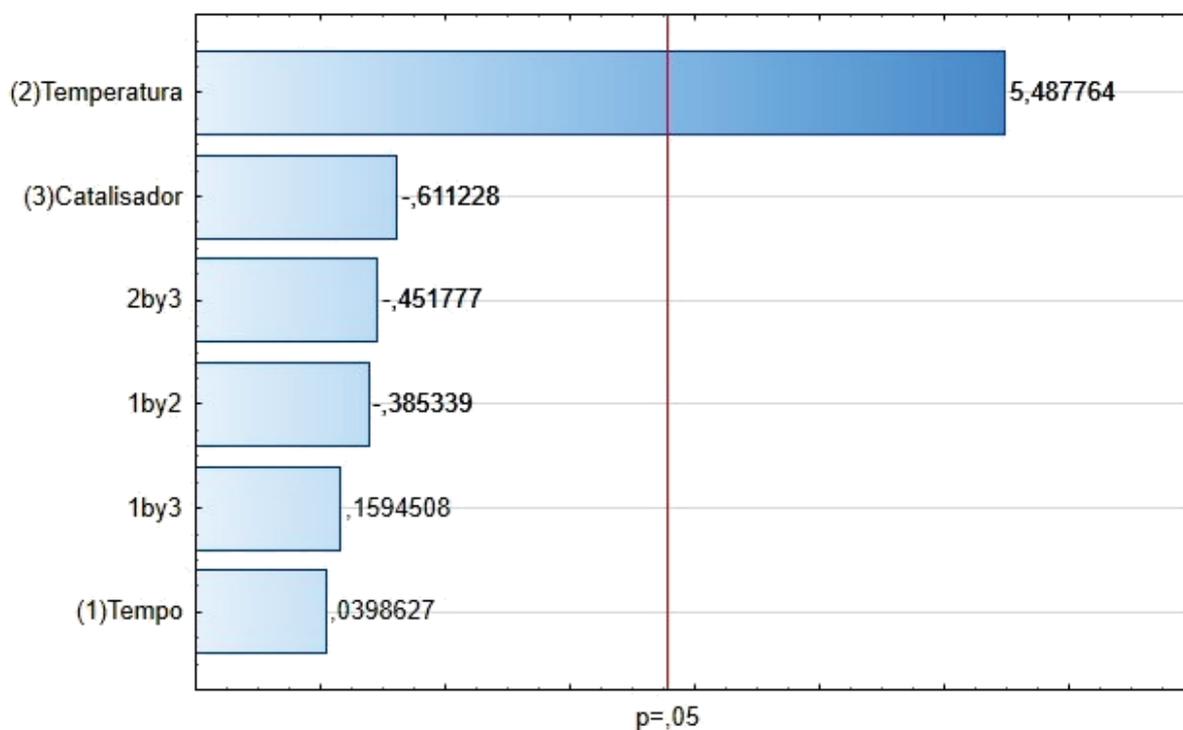


FIGURA 22. GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DA GLUCOSE.

TABELA 9. REAÇÕES REALIZADAS PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES QUANTIDADES DE $Al(NO_3)_3$ COMO CATALISADOR.

t (min)	T (°C)	Catalisador (mol%)	Conversão de glucose (%)	Rendimento (mol%)				
				Ácido láctico	Ácido fórmico	Ácido levulínico	HMF	Frutose
15	160	0	40,2	ald ¹	ald	ald	9,9	4,3
15	180	1	37,9	1,0	ald	ald	7,6	6,9
15	180	3	93,9	40,1	6,5	2,1	18,8	5,1
15	180	5	100,0	48,5	11,0	3,3	14,9	1,1
15	180	7	99,8	54,0	15,6	3,2	10,4	0,2
15	180	9	100,0	53,1	19,5	3,7	9,0	ald

¹Abaixo do limite de detecção.

Considerando a varredura realizada, o melhor rendimento para o ácido láctico foi alcançado com 7 mol% de $Al(NO_3)_3$, cujo valor foi ligeiramente maior do que o apresentado na reação com 9 mol% de catalisador. Sendo assim, concluiu-se que esse era a melhor

concentração de catalisador para a produção de ácido láctico, considerando as condições estudadas até o momento. Novas reações foram então realizadas variando dessa vez a temperatura utilizada (TABELA 10), visto que esse foi o parâmetro com maior influência segundo o gráfico de Pareto (FIGURA 22).

TABELA 10. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS REAÇÕES UTILIZANDO 7 mol% DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ COMO CATALISADOR.

t (min)	T (°C)	Conversão de glucose (%)	Rendimento (mol%)				
			Ácido láctico	Ácido fórmico	Ácido levulínico	HMF	Frutose
15	180	99,9 ± 0,1	53,8 ± 0,2	19,4 ± 5,3	7,4 ± 5,9	5,7 ± 6,7	0,1 ± 0,1
15	200	99,7 ± 0,5	48,2 ± 6,2	20,8 ± 6,6	6,6 ± 2,1	7,2 ± 10,1	0,4 ± 0,6
15	250	100,0 ± 0,0	46,4 ± 1,1	20,5 ± 5,8	10,3 ± 6,8	ald ¹	ald

¹Abaixo do limite de detecção.

Em reações realizadas em temperaturas superiores a 180 °C foi possível observar uma maior formação de sólidos insolúveis (huminas), promovendo assim a diminuição do rendimento da reação em cerca de 10 e 14% para as temperaturas de 200 e 250 °C, respectivamente. Filiciotto *et al.* (2018) relataram que a deposição de huminas em seus catalisadores afetava o rendimento das reações e que isso pode elevar o custo operacional de reações realizadas em escala industrial. Sendo assim, um planejamento fatorial 2² foi feito utilizando como limites inferiores 5 mol% de catalisador e 160 °C e, como limites superiores, 15 mol% e 200 °C (TABELA 11).

Na TABELA 11, conforme esperado pelas tendências observadas nos resultados anteriores (TABELA 7), os rendimentos na produção de ácido láctico apresentaram valores superiores a 50 mol% na maior parte dos experimentos realizados em tempos iguais ou inferiores a 15 min e em temperaturas de 180 °C ou superiores. Por outro lado, a produção dos ácidos fórmico e levulínico se mantiveram próximas às observadas anteriormente. Observou-se ainda que a quantidade de frutose presente no meio reacional é significativa para reações realizadas em temperaturas mais brandas, evidenciando a importância da etapa de isomerização da glucose. Também foi possível observar que, em temperaturas menores, os rendimentos em ácidos orgânicos foram todos inferiores a 22 mol%.

TABELA 11. PLANEJAMENTO FATORIAL 2² COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL E PONTOS AXIAIS

Exp.	t (min)	T (°C)	Conversão da glucose (%)	Rendimento (mol%)				
				Ácido láctico	Ácido fórmico	Ácido levulínico	HMF	Frutose
1	15	200	100,0	54,8	29,9	12,7	3,1	ald ¹
2	15	160	82,1	21,6	11,1	0,7	11,0	22,3
3	5	200	100,0	55,1	19,9	9,1	8,0	ald
4	5	160	57,3	6,5	8,0	ald	3,8	30,6
PC	10	180	100,0	55,8	19,7	8,1	7,2	ald
	10	180	99,7	54,3	12,6	6,4	12,3	0,3
	10	180	100,0	54,1	20,7	8,5	5,5	ald
Pontos axiais	2,9	180	99,7	54,3	16,5	6,0	10,6	0,6
	17	180	100,0	51,7	22,4	10,8	4,7	ald
	10	151	47,2	4,9	4,6	ald	1,4	24,8
	10	208	100,0	49,8	31,5	15,1	ald	ald

¹Abaixo do limite de detecção.

Em estudos orientados à produção de ácido láctico a partir da glucose, Huo *et al.* (2014) utilizaram metais de transição como catalisadores em meio básico e obtiveram rendimentos da ordem de 13 mol%, utilizando os íons Ni²⁺ e Zn²⁺ em reações a 250 °C por 2,0 min. No entanto, ao elevarem a temperatura para 300 °C, esses autores obtiveram um rendimento máximo de 25 mol%. Rasrendra *et al.* (2010) obtiveram rendimentos de aproximadamente 15 mol% de ácido láctico, 10 mol% de ácido levulínico e 5 mol% de HMF ao converter a glucose na presença de AlCl₃ a 140 °C por 6 h e, ao utilizar Al₂(SO₄)₃ nas mesmas condições, rendimentos ainda menores dos ácidos láctico (10 mol%) e levulínico (15 mol%) foram obtidos. Para HMF, no entanto, os rendimentos foram sempre muito próximos, em torno de 12 mol%. Bicker *et al.* (2005) conseguiram obter rendimentos de conversão de glucose a ácido láctico da ordem de 42 mol% ao utilizar ZnSO₄ a 300 °C por 2 min. Murillo *et al.* (2013), para produzirem lactato de metila, trabalharam com Sn-MCM-41 mesoporoso e titanossilicato microporoso a 160 °C por 20 h, apresentando com isso resultados próximos a 43%. No presente trabalho, os melhores rendimentos de produção do ácido láctico foram obtidos em condições mais brandas de temperatura, ou seja, de 55,8 mol% para 180 °C em 10 min de reação, 55,1 mol% para 200 °C em 5 min de reação, e de 54,7 ± 0,7 mol% para as triplicatas do ponto central, realizadas a 180 °C por 10 min.

4.3.3 Análise estatística do planejamento fatorial 2².

Na ANOVA realizada para as respostas obtidas no planejamento fatorial da TABELA 12, observou-se que a regressão foi significativa em um intervalo de confiança de 95%, uma vez que a razão MQ_R/MQ_r (22,10558) foi superior ao valor de F tabelado para os graus de liberdade 5 e 5 ($F_{tab} = 5,05$). No entanto, a ANOVA apontou falta de ajuste para os modelos quadráticos desenvolvidos ($MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{3,2}$), pois o valor de F foi superior ao valor de F_{tab} .

TABELA 12. ANOVA REFERENTE A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA CONVERSÃO DA GLUCOSE ($R^2 = 0,9567$; %Var = 91,34)

Fonte	SQ	GL	MQ	F	F _{tab}
Regressão (R)	4000,977	5	800,1954	22,1056	5,05
Resíduos (r)	180,994	5	36,1988		
Falta de ajuste (faj)	179,213	3	59,7377	67,0833	19,16
Erro puro (ep)	1,781	2	0,8905		
Total	4181,971	10	418,1971		

GL: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; MQ: média dos quadrados.

Os efeitos principais considerando um intervalo de confiança de 95% são visualizados no gráfico de Pareto da FIGURA 23. A linha vermelha no gráfico de Pareto representa o valor da estimativa do desvio associado ao valor de t de Student com 95% de confiança. Valores superiores a essa linha foram considerados como os efeitos mais significativos. Para as variáveis estudadas nos níveis selecionados (temperatura e tempo) e a interação entre elas, apenas o tempo (L) não apresentou influência estatisticamente significativa sobre a produção de ácido lático. É possível observar que não só a temperatura exerce influência sobre a reação, mas o efeito da interação entre tempo (L) e temperatura (L) também foi estatisticamente significativa.

A FIGURA 24 mostra os valores preditos e observados em relação aos rendimentos molares obtidos no planejamento fatorial 2² para a produção de ácido lático a partir da glucose, empregando $Al(NO_3)_3$ como catalisador. O coeficiente de correlação (R^2) da equação (0,9567) mostra que os valores preditos pelo modelo são muito próximos dos valores obtidos experimentalmente, demonstrando que o modelo desenvolvido foi preditivo. Os maiores rendimentos foram obtidos em experimentos realizados nas condições de menores tempos e maiores temperaturas que, no planejamento, correspondem aos limites inferiores e pontos centrais do parâmetro tempo de reação e aos limites superiores e pontos centrais do parâmetro temperatura.

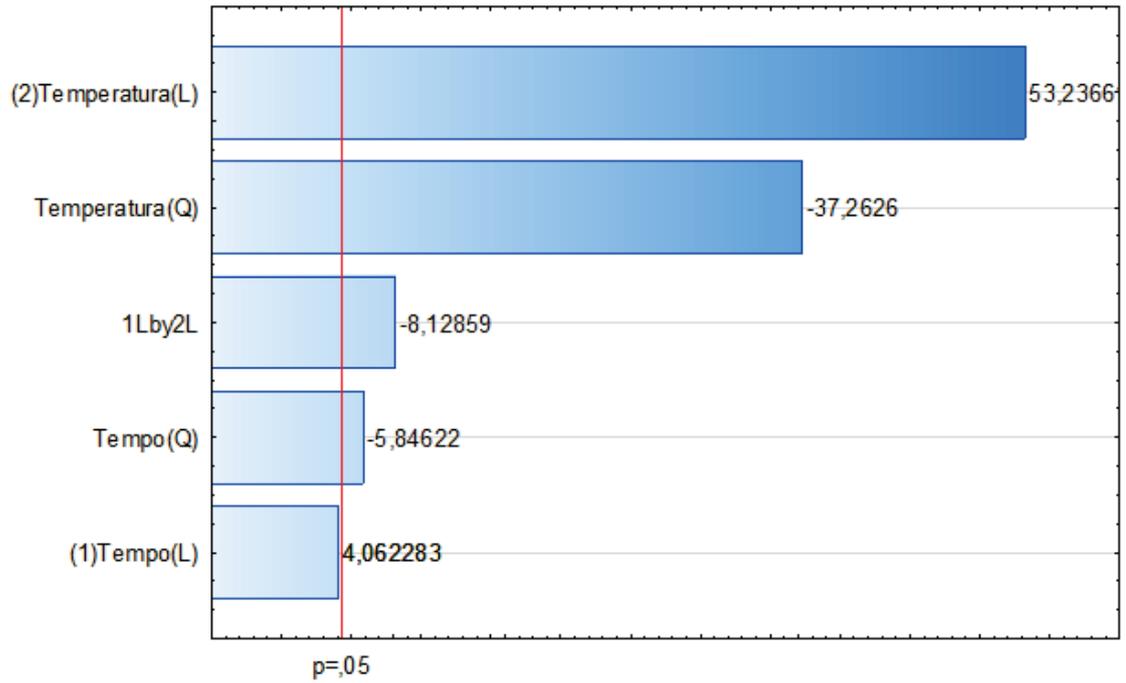


FIGURA 23. GRÁFICO DE PARETO REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DA GLUCOSE NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 .

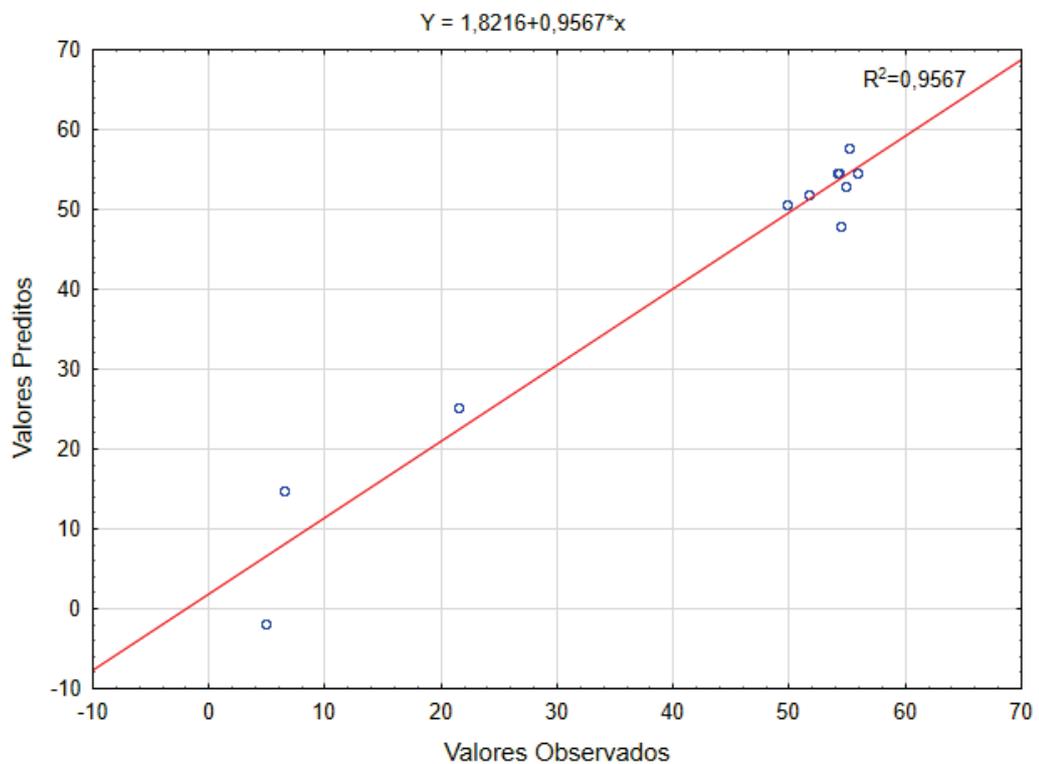


FIGURA 24. VALORES OBSERVADOS vs. PREDITOS REFERENTES AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DA GLUCOSE NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 .

Para efeito de teste do modelo em relação aos valores de rendimento molar de ácido láctico, um experimento aleatório foi realizado utilizando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min empregando 15 mol% de catalisador (TABELA 5). O rendimento em ácido láctico obtido nesse experimento foi de 46,4 mol%, enquanto que o valor teórico predito pelo modelo foi de 46,6 mol%. Isso demonstra o bom ajuste do modelo e a sua previsibilidade em relação aos efeitos das diferentes variáveis empregadas no planejamento.

Apesar da falta de ajuste apresentada pela ANOVA, o resultado apresentado pelo gráfico de valores preditos e observados permitiu que os efeitos das variáveis temperatura e tempo de reação fossem avaliados através da construção de uma superfície de resposta (FIGURA 25). A análise do gráfico de superfície sugere uma região ótima entre 180 e $200\text{ }^\circ\text{C}$ para tempos de até 15 min. Em tempos e temperaturas superiores o rendimento começa a cair, podendo ser a formação de huminas no meio reacional uma de suas principais causas. Em temperaturas inferiores a $180\text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu basicamente a isomerização da glucose à frutose, com pouca liberação de ácidos orgânicos e compostos furânicos nos produtos de reação.

4.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DA GLUCOSE E DA FRUTOSE EM FUNÇÃO DO TEMPO

Baseado no desempenho das reações realizadas com glucose, optou-se pela avaliação de diferentes carboidratos na produção de ácidos orgânicos e compostos furânicos utilizando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como catalisador. Para tal foram realizadas reações adicionais utilizando frutose nas melhores condições observadas na reação de conversão da glucose. A escolha foi feita com a intenção de avaliar a aplicabilidade dos catalisadores em reações que utilizem diretamente pentoses e o melaço da cana-de-açúcar, respectivamente, em trabalhos posteriores.

O primeiro estudo comportamental foi realizado com a glucose (FIGURA 26) e as condições reacionais utilizadas foram as mesmas dos pontos centrais do planejamento fatorial 2^2 da TABELA 11, ou seja, temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ e 7 mol% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. É possível observar como o HMF, intermediário na reação que produz o ácido levulínico, foi um dos primeiros a se formar e, com o aumento do tempo reacional, esse foi consumido, tendo seu ápice de produção entre 10 e 15 min. Quando a temperatura é atingida e outros produtos começam a se formar, a competição entre eles favorece a formação do ácido láctico, levulínico e HMF até aproximadamente 10 min, quando o ácido fórmico começa a apresentar um rendimento maior que ácido levulínico. Tal fato ocorre porque o ácido fórmico também pode ser obtido pela degradação do ácido láctico em acetaldeído e ácido fórmico,

conforme observado por Marianou *et al.* (2018). A partir desse tempo inicial de reação, as curvas de formação dos ácidos fórmico e levulínico passam a apresentar uma mesma tendência, que coincide com o início do desaparecimento de HMF do meio, caracterizando, portanto a prevalência das reações de desidratação sobre a conversão retro-aldólica (FIGURA 10). Posteriormente, a produção de ácido láctico se estabiliza a partir de 25 min de reação, aproximadamente.

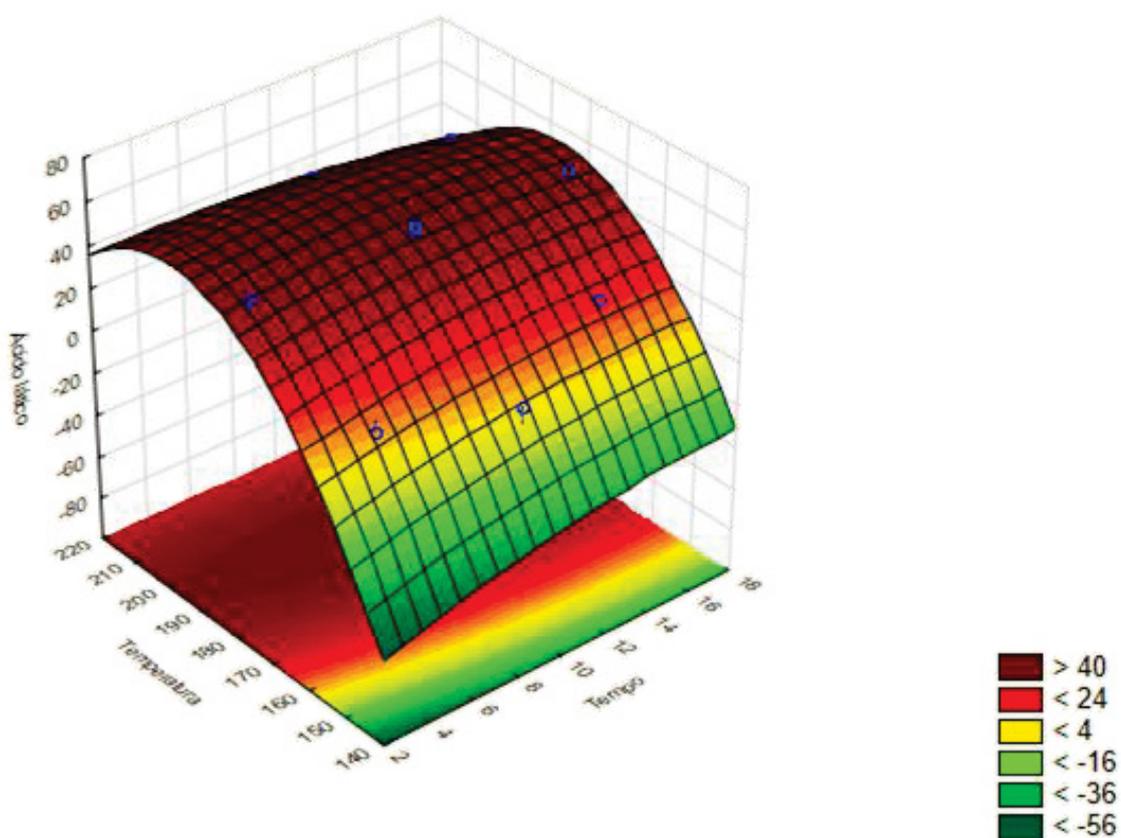


FIGURA 25. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA REFERENTE AO RENDIMENTO DE ÁCIDO LÁTICO.

Os resultados obtidos no reator Parr foram inferiores aos obtidos no reator de Teflon[®] com camisa de aço inoxidável. Comparando as reações realizadas a 180 °C do planejamento fatorial 2² (TABELA 11), o rendimento médio de ácido láctico foi de 54,7 mol% nos pontos centrais (10 min), enquanto que no estudo comportamental o rendimento foi de apenas 7 mol% nesse mesmo tempo reacional. Além do ácido láctico, os outros ácidos também apresentaram rendimentos muito mais baixos. O ácido fórmico correspondeu a 3,3 mol% e o ácido levulínico a 2,3 mol% no reator Parr, enquanto que, no reator de Teflon[®], esses compostos renderam 17,7 e 7,7 mol%, respectivamente. Apenas o HMF apresentou rendimento superior no reator Parr, com 11,5 mol% ante aos 8,4 mol% do reator de Teflon[®].

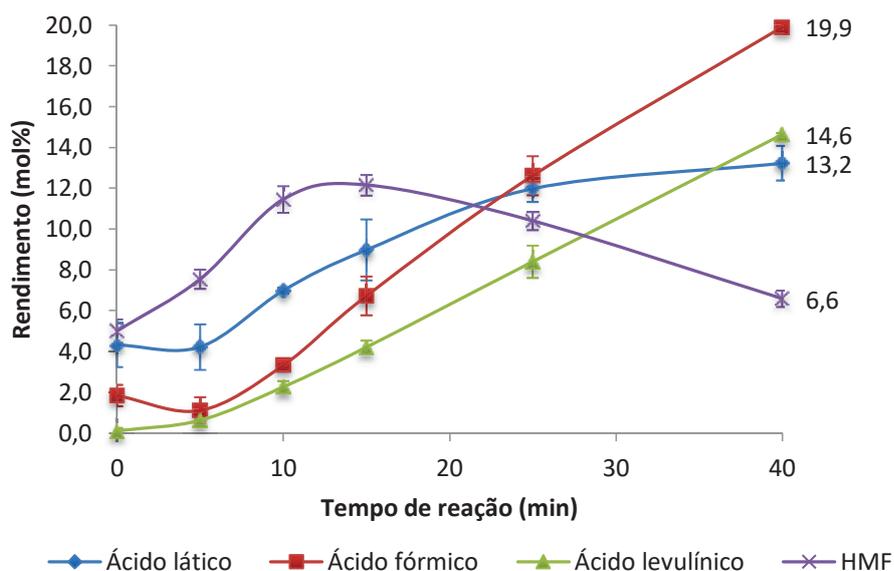


FIGURA 26. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DA GLUCOSE EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ A 180 °C.

A diferença entre os rendimentos nos dois reatores pode sugerir que os tipos de materiais de fabricação interferem na transferência de calor para o interior do reator. Segundo Callister (2002), o aço inoxidável apresenta condutividade térmica (k) de $15,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, enquanto que o Teflon[®] possui apenas $0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Por outro lado, o reator Parr possui instrumentação de alta precisão para controle da temperatura e da pressão internas. Já no reator de Teflon[®] com camisa de aço inoxidável, não é possível mensurar essas condições internamente porque o vaso de Teflon[®] não pode ser perfurado. Por isso, os valores registrados nos planejamentos fatoriais estão superestimados, pois correspondem apenas à temperatura do banho de óleo mineral. Infelizmente, não nos foi possível determinar o tempo de aquecimento do meio reacional até a temperatura desejada.

Prosseguindo o estudo comportamental, novas reações foram realizadas, dessa vez utilizando a frutose como material de partida (FIGURA 27). Todos os rendimentos observados foram superiores aos obtidos com glucose no reator Parr, fato que pode ser explicado pela inexistência da realização de uma etapa de isomerização. A produção de ácido láctico atingiu o equilíbrio em pouco mais de 10 min, indicando que não é necessário reações com tempos muito maiores do que esse para produzir os melhores resultados de conversão.

O fato de se obter mais ácido láctico ao se utilizar diretamente a frutose pode estar relacionado à necessidade da etapa de isomerização para reações iniciadas com a glucose, que consome parte da energia disponível para reação ocorrer e retarda o processo de conversão. Além disso, a formação dos produtos de reidratação do HMF (ácidos fórmico e

levulínico) pode ser favorecida na competição pela frutose entre as rotas de formação do ácido láctico e do HMF (MARIANOU *et al.*, 2018).

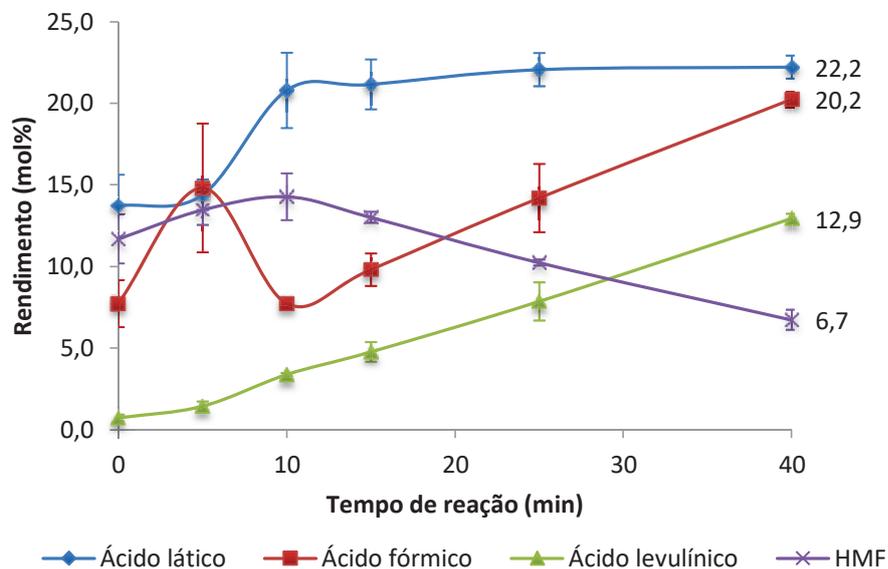


FIGURA 27. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DA FRUTOSE EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ A 180 °C.

Segundo a proposta mecanística da FIGURA 10, as rotas de formação de ácido láctico e de HMF são independentes, sugerindo que a formação de HMF e dos ácidos orgânicos deles derivados (ácidos fórmico e levulínico) prevalece em maiores tempos de reação, particularmente para conversões realizadas em temperaturas mais altas, desfavorecendo, portanto, o aumento da concentração de ácido láctico no meio de reação. O comportamento do ácido fórmico nos primeiros 10 min de reação confirma as observações feitas anteriormente com a utilização de glucose. Seja durante a rampa de aquecimento do reator ou nos primeiros minutos de reação, parece haver outra rota de formação de ácido fórmico e essa não estaria relacionada à reidratação do furfural. No entanto, a partir de 10 min, os rendimentos molares dos ácidos fórmico e levulínico seguem praticamente em paralelo, conforme previsto pelo desaparecimento gradual de HMF do meio. Essa tendência se repetiu nos demais estudos realizados com outros carboidratos, inclusive a glucose, onde a concentração de ácido fórmico foi relativamente alta desde o início de seu monitoramento, ou seja, desde o final da rampa de aquecimento do reator (tempo zero).

4.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DA SACAROSE E DO MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM FUNÇÃO DO TEMPO

Com a intenção de averiguar as melhores condições de reação para empregar no uso de matérias-primas sacarínicas que estejam disponíveis no mercado, como é o caso do melaço de cana-de-açúcar, várias reações foram realizadas com a sacarose (FIGURA 28). Segundo Gomes *et al.* (2017), amostras comerciais de melaço de cana, derivadas de usinas sucroalcooleiras do interior do Estado de São Paulo, apresentaram 62,4% de sacarose em sua composição química, diferente do que foi observado por Olbrich (1963), que relatou 32% de sacarose naquele ano. Essa diferença no conteúdo de açúcares ocorre devido aos diversos estudos e melhoramentos genéticos no cultivares, a fim de aumentar a produção e manter a mesma área plantada.

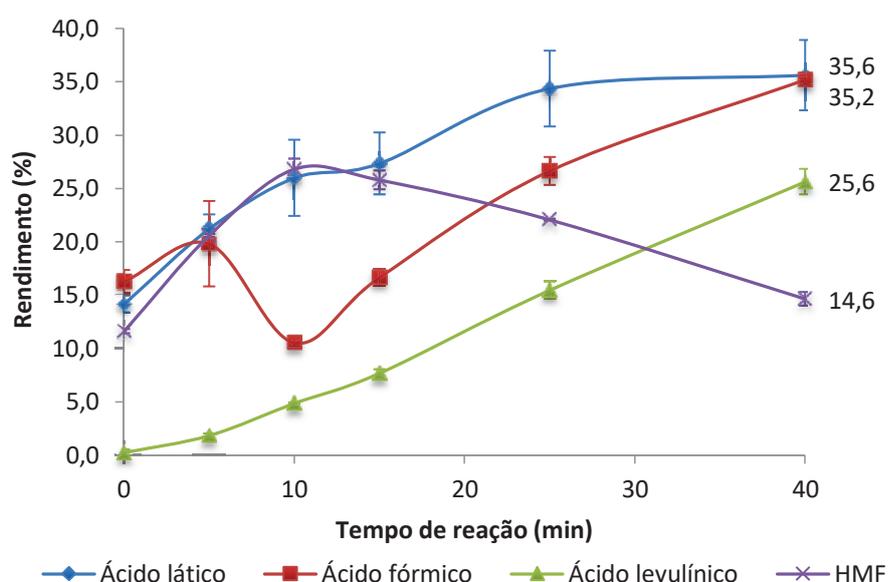


FIGURA 28. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% DE $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ A 180 °C.

Os resultados obtidos para esse estudo foram melhores do que os derivados de glucose ou frutose. Embora as tendências observadas nos perfis sejam semelhantes aos já observados nas reações com frutose (FIGURA 27), as concentrações obtidas para cada um dos produtos foram maiores. Conforme discutido por Gomes (2016), a sacarose apresenta uma ligação glicosídica bastante lábil à hidrólise ácida, liberando no meio reacional quantidades equimolares de seus carboidratos constituintes, glucose e frutose. Como um dos carboidratos que compõe a sacarose já se encontra na forma isomerizada (frutose),

houve um aumento expressivo nos rendimentos molares de ácido láctico e de HMF até 10 min de reação. Posteriormente, o ácido láctico manteve rendimento molar em torno de 33 mol%, enquanto o HMF foi consumido por reidratação e subsequente formação de ácido levulínico e fórmico ou por reações de condensação que levaram à formação de huminas. Uma alternativa para evitar a formação de huminas é o emprego de tempos reacionais mais curtos, pois faria com que os carboidratos ficassem menos tempos expostos a esse tipo de reação lateral.

Quando comparamos os resultados obtidos com a conversão da sacarose (FIGURA 28) e os resultados obtidos na conversão do melão de cana-de-açúcar (FIGURA 29), é possível observar que o perfil exibido até o tempo de 40 min do melão é o mesmo apresentado nas reações de sacarose até o tempo de 10 min, ou seja, para o melão, o tempo exigido para se obter o mesmo resultado obtido a partir sacarose foi quatro vezes maior. Essa diferença no rendimento também foi relatada nos estudos de Gomes *et al.* (2017) para a produção de HMF e ácido levulínico, empregando sistemas bifásicos em que o catalisador da reação era composto por $ZnCl_2$ ou $AlCl_3$ na presença de HCl.

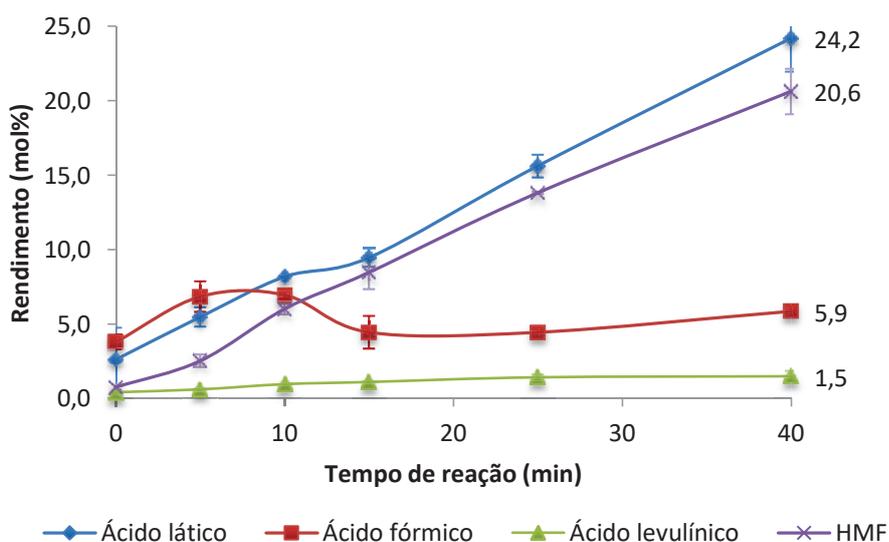


FIGURA 29. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DO MELÃO DE CANA EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% DE $Al(NO_3)_3$ A 180 °C.

Como nesse estudo as reações com sacarose a 180 °C foram as que apresentaram os melhores rendimentos molares em comparação com os demais carboidratos, optou-se por realizar novos experimentos em diferentes temperaturas de reação. Essa decisão foi particularmente motivada por dois fatores: primeiramente no gráfico de Pareto (FIGURA 23), que identificou a temperatura como a variável de maior efeito sobre os rendimentos da

reação, e, em segundo lugar, pelas incertezas associadas à transferência térmica e, por conseguinte, ao controle da temperatura no reator de Teflon[®] com camisa de aço inox. Como a temperatura interna do reator de Teflon[®] é estimada baseando-se na temperatura do banho de óleo mineral, existe a possibilidade de que essa temperatura seja menor do que a temperatura no interior do vaso. Sendo assim, reações a 140, 160 e 200 °C foram realizadas e os perfis obtidos são mostrados nas FIGURA 30A, FIGURA 30B e 30C, respectivamente.

Observa-se que temperaturas mais brandas (140 °C) propiciam maior seletividade na formação dos ácidos láctico e fórmico, sendo que a presença do segundo deve estar relacionada à degradação do primeiro. No entanto, os rendimentos obtidos foram muito inferiores aos observados a 180 °C. Já as reações a 160 °C apresentaram maior seletividade à formação de ácido láctico e HMF, mas, por algum motivo que ainda deverá ser estudado mais detalhadamente no futuro, a formação de ácido fórmico, que normalmente acompanhava o aumento de HMF e ácido láctico, apresentou forte declínio. Caso confirmada essa tendência, a reação de conversão da sacarose a 160 °C parece interessante porque o ácido láctico está presente em maiores concentrações em relação a outros ácidos e a presença de HMF não constitui grande problema para as etapas de *downstream*, já que poderia ser facilmente recuperado por adsorção, destilação ou separação líquido-líquido para que possa ser novamente reintegrado ao meio de reação. Finalmente, as reações a 200 °C (FIGURA 30D) forneceram os melhores rendimentos dentre os estudos realizados no reator Parr; no entanto, houve menos seletividade para o ácido láctico e a formação de huminas foi mais intensa. A formação dos ácidos láctico e fórmico a 200 °C atingiram equilíbrio a partir de 15 min de reação, enquanto a formação de ácido levulínico continuou crescente até 40 min, indicando mais uma vez que parte do ácido fórmico é vinda da reidratação do HMF. Comparando esse fato com o observado nas reações a 180 °C (FIGURA 30C), nota-se que o ácido láctico atingiu o seu platô em 25 min, enquanto o ácido fórmico segue sendo produzido. Assim, caso a reação de degradação do ácido láctico pudesse ser interrompida, haveria um rendimento maior desse produto, corroborando a ideia da realização de reações mais rápidas para evitar a ocorrência de reações secundárias.

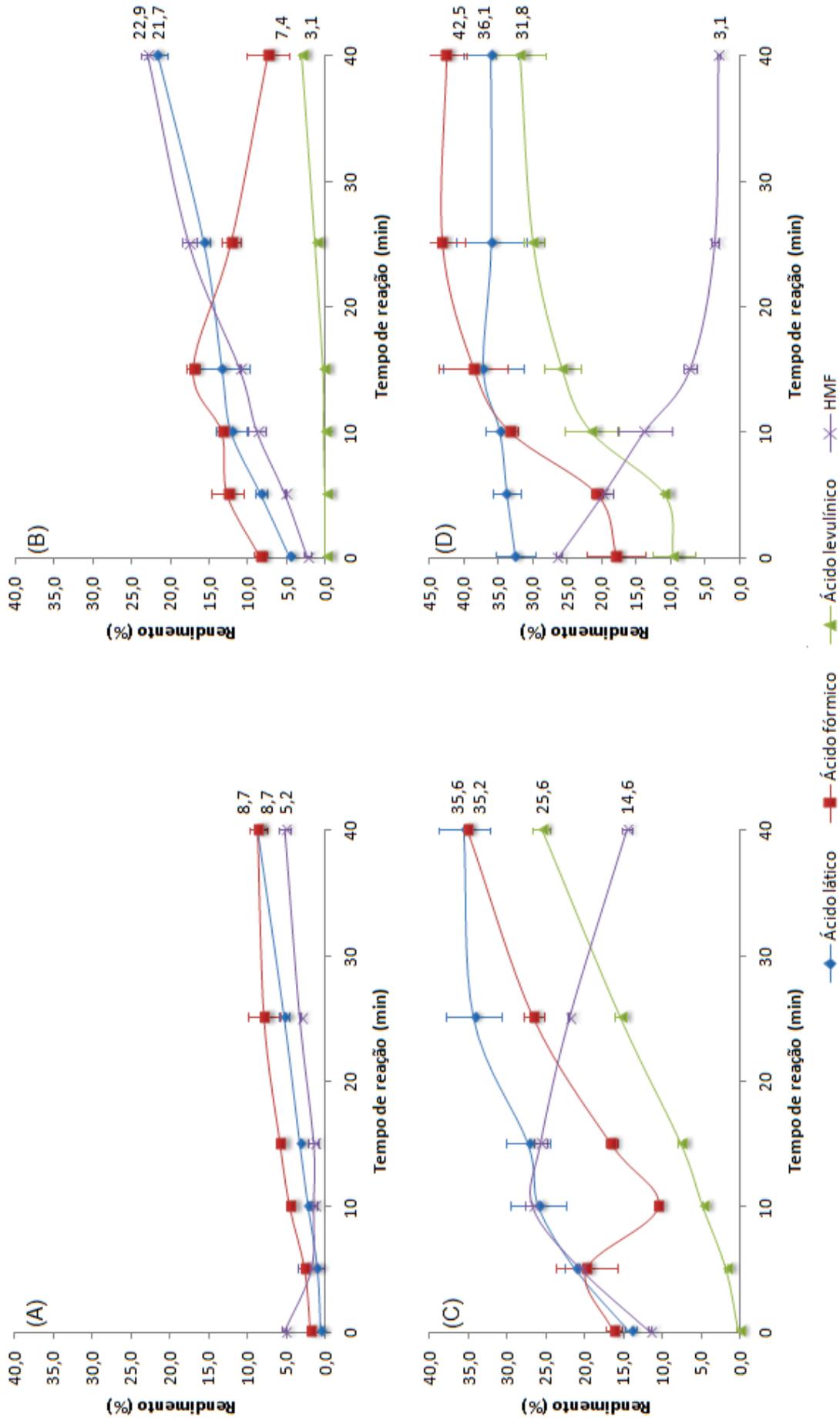


FIGURA 30. RENDIMENTOS OBTIDOS A PARTIR DA SACAROSE EM FUNÇÃO DO TEMPO, EMPREGANDO MEIO AQUOSO CONTENDO 7 mol% de $Al(NO_3)_3$ EM DIFERENTES TEMPERATURAS. (A) 140 °C; (B) 160 °C; (C) 180 °C E (D) 200 °C.

5 CONCLUSÃO

A produção de ácidos orgânicos, principalmente o ácido láctico, foi possível a partir da conversão de diferentes carboidratos, como glucose, frutose e sacarose, e também pelo emprego de melaço de cana-de-açúcar, um coproduto derivado do processo de cristalização da sacarose na indústria sucroalcooleira.

A desidratação em sistema aquoso foi adequada tanto para a produção dos ácidos fórmico e levulínico, quanto para a produção de HMF. No entanto, a novidade foi o predomínio da produção de ácido láctico, que sempre foi observada em segundo plano em outros trabalhos que envolvem a conversão de carboidratos em meio aquoso empregando catalisadores ácidos. Os rendimentos obtidos na formação do ácido láctico ao se utilizar um reator de Teflon[®] com camisa de aço inox foram bastante expressivos quando comparados aos resultados obtidos por outros autores, chegando a quase 60 mol% em menores tempos de reação, evitando assim a competição com a rota de formação do HMF cujo predomínio ocorre em condições mais drásticas de temperatura e tempo de reação.

Um dos fatores limitantes quanto à produção de ácido láctico foi a sua aparente degradação a ácido fórmico, algo bastante evidente nas reações realizadas em reator Parr. Portanto, ações futuras deverão ser orientadas à inibição dessa reação para propiciar aumentos ainda maiores de rendimento. Além disso, os estudos realizados no reator Parr foram importantes para visualizar as características de seletividade em diferentes condições de temperatura. Assim, reações mais seletivas à formação dos ácidos láctico e fórmico foram observadas em condições brandas (140 °C) enquanto que a formação de ácido láctico e HMF foram preferenciais na temperatura de 160 °C. Essas tendências deverão ser investigadas em projetos futuros para que os rendimentos sejam otimizados e facilitem assim a separação dos compostos produzidos.

As reações utilizando sacarose como material de partida serviram para embasar estudos de conversão do melaço da cana-de-açúcar, cujo comportamento foi diferente em função de um provável efeito de matriz. Assim, o tempo necessário para se obter os mesmos resultados da sacarose foram muito maiores, apesar da concentração da sacarose ter sido previamente ajustada. Porém, os resultados foram promissores no sentido de que a seletividade para o ácido láctico foi maior, em comparação ao uso de carboidratos mais simples como a glucose e a frutose. A aplicabilidade desse sistema de conversão em maiores escalas de produção exigirá uma investigação mais detalhada sobre os fatores que levaram à necessidade do aumento no tempo de reação e na obtenção de seletividades maiores em relação à formação de ácido láctico.

6 REFERÊNCIAS

- APARICIO, S.; ALCALDE, R. The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical characterization. **Green Chem.**, v. 11, n. 1, p. 65–78, 2009.
- ATKINS, P. W. **Inorganic Chemistry**. 5th. ed. New York: W. H. Freeman, 2010.
- BICKER, M.; ENDRES, S.; OTT, L.; VOGEL, H. Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 239, n. 1–2, p. 151–157, 2005.
- BOZELL, J. J. Feedstocks for the future - Biorefinery production of chemicals from renewable carbon. **Clean**, v. 36, n. 8, p. 641–647, 2008.
- 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. 4, p. 539, 2010.
- BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION. **Selection of stainless steels for handling nitric acid (HNO₃)**. Disponível em: <<http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=31>>.
- BROUWER, T.; BLAHUSIAK, M.; BABIC, K.; SCHUUR, B. Reactive extraction and recovery of levulinic acid, formic acid and furfural from aqueous solutions containing sulphuric acid. **Separation and Purification Technology**, v. 185, p. 186–195, 2017.
- CALLISTER, W. D. **Ciencia e Engenharia dos materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC S/A., 2002.
- CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, Ó. J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2415–2457, 2007.
- CAROCHO, M.; MORALES, P.; FERREIRA, I. C. F. R. Sweeteners as food additives in the XXI century: A review of what is known, and what is to come. **Food and Chemical Toxicology**, v. 107, p. 302–317, 2017.
- CHAN, S.; KANCHANATAWEE, S.; JANTAMA, K. Production of succinic acid from sucrose and sugarcane molasses by metabolically engineered *Escherichia coli*. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 329–336, 2012.
- CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.
- CONAB. **Acompanhamento da Safra Brasileira: Cana-de-açúcar**. . [S.l.: s.n.]. , 2017
- COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E. DE; PAULA, G. F. DE; *et al.* Eletrofiacção de Polímeros

- em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170–177, 2012.
- 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, jul 2006.
- DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CAVALETT, O.; *et al.* Cogeneration in integrated first and second generation ethanol from sugarcane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 8, p. 1411–1417, 2013.
- 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.
- DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Conference Record of the 1993 IEEE Industry Applications Conference Twenty-Eighth IAS Annual Meeting**, v. 35, p. 151–160, 1995.
- FILICIOTTO, L.; BALU, A. M.; WAAL, J. C. VAN DER; LUQUE, R. Catalytic insights into the production of biomass-derived side products methyl levulinate, furfural and humins. **Catalysis Today**, v. 302, p. 2–15, 2018.
- GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. **Green Chemistry**, v. 8, n. 8, p. 701, 2006.
- GOMES, G. R. **Produção de 5-(hidroximetil)-furfural a partir de cana-de-açúcar**. [S.l.]: Federal University of Parana, 2016.
- 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.
- GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T. DO; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. DE M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500–1503, 2009.
- GUO, Y.; LI, K.; YU, X.; CLARK, J. H. Mesoporous H3PW12O40-silica composite: Efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of diphenolic acid from levulinic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, n. 3–4, p. 182–191, 2008.
- HALLIDAY, G. A.; YOUNG, R. J.; GRUSHIN, V. V. One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose †. **Green Chemistry**, v. 5, n. 11, p.

2003–2005, 2003.

- HOLLADAY, J. E.; WHITE, J. F.; BOZELL, J. J.; JOHNSON, D. Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. **Pacific Northwest National Laboratory**, v. II, n. October, p. 87, 2007.
- 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.
- HU, L.; LIN, L.; LIU, S. Chemoselective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the liquid biofuel 2,5-dimethylfuran. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 24, p. 9969–9978, 2014.
- HUANG, G.; CHEN, X.; WANG, C.; *et al.* Photoluminescent carbon dots derived from sugarcane molasses: synthesis, properties, and applications. **RSC Adv.**, v. 7, n. 75, p. 47840–47847, 2017.
- HUO, Z.; FANG, Y.; REN, D.; *et al.* Selective conversion of glucose into lactic acid with transition metal ions in diluted aqueous naoh solution. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 12, p. 2765–2771, 2014.
- ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, v. 6, p. 4497–4559, 2015.
- IYYAMPERUMAL, R.; ZHANG, L.; HENKELMAN, G.; CROOKS, R. M. Efficient electrocatalytic oxidation of formic acid using Au@Pt dendrimer-encapsulated nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 15, p. 5521–5524, 2013.
- KOUTINAS, A. A.; VLYSIDIS, A.; PLEISSNER, D.; *et al.* Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 8, p. 2587, 2014.
- LILGA, M. A.; PADMAPERUMA, A. B.; AUBERRY, D. L.; JOB, H. M.; SWITA, M. S. Ketonization of levulinic acid and Γ -valerolactone to hydrocarbon fuel precursors. **Catalysis Today**, v. 302, n. December 2016, p. 80–86, 2018.
- LIU, D.; CHEN, E. Y. X. Integrated catalytic process for biomass conversion and upgrading to C 12 furoin and alkane fuel. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 5, p. 1302–1310, 2014.
- LUTERBACHER, J. S.; RAND, J. M.; ALONSO, D. M.; *et al.* Nonenzymatic sugar production

from biomass using biomass-derived ??-valerolactone. **Science**, v. 343, n. 6168, p. 277–280, 2014.

MAITY, S. K. Opportunities , recent trends and challenges of integrated biore fi nery : Part I. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, n. December 2014, p. 1427–1445, 2015.

MÄKI-ARVELA, P.; SALMINEN, E.; RIITTONEN, T.; *et al.* The challenge of efficient synthesis of biofuels from lignocellulose for future renewable transportation fuels. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, 2012.

MÄKI-ARVELA, P.; SIMAKOVA, I. L.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 3, p. 1909–1971, 2014.

MANZER, L. E. Biomass derivatives: A sustainable source of chemicals. **ACS Symposium Series**, v. 921, p. 40–51, 2006.

MARIANOU, A. A.; MICHAILOF, 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.

MATOS, Í. T. S. R.; CARMO, E. J. DO; ASSUNÇÃO, E. N. DE; *et al.* Xylitol production and furfural consumption by a wild type *Geotrichum* sp. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 24, p. 21–25, 2016.

MELLMANN, D.; SPONHOLZ, P.; JUNGE, H.; BELLER, M. Formic acid as a hydrogen storage material – development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 14, p. 3954–3988, 2016.

MIJA, A.; WAAL, J. C. VAN DER; PIN, J. M.; GUIGO, N.; JONG, E. DE. Humins as promising material for producing sustainable carbohydrate-derived building materials. **Construction and Building Materials**, v. 139, p. 594–601, 2017.

MORAIS, A. P. DA S.; BROETTO, F. Pré-Hidrólise Ácida De Bagaço De Cana-De-Açúcar E Sua Caracterização Físico-Química. **Revista Energia na Agricultura**, v. 27, p. 1–12, 2012.

MURILLO, B.; SÁNCHEZ, A.; SEBASTIÁN, V.; *et al.* Conversion of glucose to lactic acid derivatives with mesoporous Sn-MCM-41 and microporous titanosilicates. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 9, p. 1344–1350, 2013.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry**. 5th. ed. New York: W. H. Freeman, 2008.

- OLBRICH, H. **The molasses**. Berlin, Germany: [s.n.], 1963.
- PAGÁN-TORRES, Y. J.; WANG, T.; GALLO, J. M. R.; SHANKS, B. H.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of lewis and br??nsted acid catalysts in water in a biphasic reactor with an alkylphenol solvent. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 930–934, 2012.
- 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.
- RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. Fe / HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. **Applied Catalysis B : Environmental**, v. 163, p. 487–498, 2015.
- RASMUSSEN, H.; SØRENSEN, H. R.; MEYER, A. S. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms. **Carbohydrate Research**, v. 385, p. 45–57, 2014.
- 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.
- SAUER, M.; PORRO, D.; MATTANOVICH, D.; BRANDUARDI, P. Microbial production of organic acids: expanding the markets. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 2, p. 100–108, 2008.
- SERRANO-RUIZ, J. C.; WEST, R. M.; DUMESIC, J. A. Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 1, n. 1, p. 79–100, 2010.
- SIANKEVICH, S.; SAVOGLIDIS, G.; FEI, Z.; *et al.* A novel platinum nanocatalyst for the oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic acid under mild conditions. **Journal of Catalysis**, v. 315, p. 67–74, 2014.
- SODERBERG, T. **Organic Chemistry with a Biological Emphasis Volume II**. Morris, MN: Chemistry Faculty, 2016.
- SONG, H.; ZHANG, N.; ZHONG, C.; *et al.* Hydrogenation of CO₂ into formic acid using a palladium catalyst on chitin. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 17, p. 9170–9177, 2017.
- SUBBIAH, S.; SIMEONOV, S. P.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; REBELO, L. P. N.; AFONSO,

- C. A. M. Direct transformation of 5-hydroxymethylfurfural to the building blocks 2,5-dihydroxymethylfurfural (DHMF) and 5-hydroxymethyl furanoic acid (HMFA) via Cannizzaro reaction. **Green Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 2849, 2013.
- TAJIMA, S.; NAGAI, Y.; SEKIGUCHI, O.; FUJISHIGE, M.; UCHIDA, N. Fragmentation of the metastable molecular ion of methyl lactate: The formation of oxygen-protonated methanol [CH₃OH₂]⁺ involving double hydrogen atom transfers. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 6, n. 3, p. 202–206, 1995.
- TANNO, T.; TAKEUCHI, M.; OHTSUKA, S.; KAITO, T. Corrosion behavior of ODS steels with several chromium contents in hot nitric acid solutions. **Journal of Nuclear Materials**, v. 494, p. 219–226, 2017.
- TEONG, S. P.; YI, G.; ZHANG, Y. Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future. **Green Chem.**, v. 16, n. 4, p. 2015, 2014.
- 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.
- TREVORAH, R. M.; HUYNH, T.; VANCOV, T.; OTHMAN, M. Z. Bioethanol potential of *Eucalyptus obliqua* sawdust using gamma-valerolactone fractionation. **Bioresource Technology**, v. 250, n. October 2017, p. 673–682, 2018.
- VARADARAJAN, S.; MILLER, D. J. Catalytic upgrading of fermentation-derived organic acids. **Biotechnology Progress**, v. 15, n. 5, p. 845–854, 1999.
- VODNAR, D. C.; VENUS, J.; SCHNEIDER, R.; SOCACIU, C. Lactic acid production by *Lactobacillus paracasei* 168 in discontinuous fermentation using lucerne green juice as nutrient substitute. **Chemical Engineering and Technology**, v. 33, n. 3, p. 468–474, 2010.
- WANG, X. C.; SONG, Y. L.; HUANG, C. P.; LIANG, F. B.; CHEN, B. H. Lactic acid production from glucose over polymer catalysts in aqueous alkaline solution under mild conditions. **Green Chemistry**, v. 16, n. 9, p. 4234–4240, 2014.
- WANG, Y.; PEDERSEN, C. M.; DENG, T.; QIAO, Y.; HOU, X. Direct conversion of chitin biomass to 5-hydroxymethylfurfural in concentrated ZnCl₂ aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 384–390, 2013.
- WANG, Z.; LIN, W.; SONG, W. Theoretical study of the conversion from 5-hydroxymethylfuran-2-carbaldehyde to 2-hydroxy-5-methylene-2,5-dihydro-furan-2-carbaldehyde in the levulinic acid formation process. **BioResources**, v. 6, n. 1985, p.

4045–4054, 2011.

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.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas** **Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates**. . [S.l.: s.n.], 2004

YANG, F.; MURUGAN, R.; WANG, S.; RAMAKRISHNA, S. Electrospinning of nano/micro scale poly(l-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering. **Biomaterials**, v. 26, n. 15, p. 2603–2610, 2005.

YANG, Y.; HU, C.; ABU-OMAR, M. M. Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ catalyst in a biphasic solvent system. **Green Chem.**, v. 14, n. 2, p. 509–513, 2012.

ZANDVOORT, I. VAN. **Towards the valorization of humin by-products: Characterization, solubilization and catalysis**. [S.l.]: Utrecht University, 2015.

ZANDVOORT, I. VAN; WANG, Y.; RASRENDRA, C. B.; *et al.* Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: Influence of feedstock and processing conditions. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1745–1758, 2013.

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.; ZHANG, J.; SU, D. 5-Hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 548–551, 2015.