



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

CÂMPUS CENTRAL - SEDE: ANÁPOLIS - CET

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

**CONVERSÃO DE GLICOSE EM ÁCIDO LÁTICO EMPREGANDO HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

MÔNICA ALVES TOLEDO

Anápolis

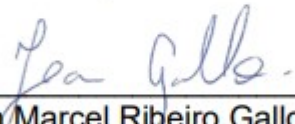
2021

CONVERSÃO DE GLICOSE EM ÁCIDO EMPREGANDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 07/04/2021

Membros da banca:

	_____ Renato Rosseto	Presidente
	_____ Bruno Ramos	Membro
	_____ Jean Marcel Ribeiro Gallo	Membro
	_____ José Daniel Ribeiro de Campos	Membro

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus que nunca me abandonou e sempre me motivou a ser uma pessoa melhor.

Aos meus pais que sempre me apoiaram em todas minhas decisões.

Ao meu professor Renato Rosseto me auxiliou no desenvolvimento deste trabalho, não somente com conhecimento, mas com atenção, paciência, dedicação, por ter me estendido a mão nos momentos mais difíceis e por me motivar constantemente em relação a pesquisa que realizamos juntos.

Ao professor Jean Marcel Ribeiro e seu aluno José Lucas Vieira por toda dedicação para realização das análises de CLAE que foram de suma importância para compreensão e fechamento dos resultados e discussões dessa dissertação de mestrado.

Ao meu namorado Reinaldo Moreira Del Fiaco que sempre esteve ao meu lado me aconselhando e me motivando.

Aos colegas de laboratório que sempre estavam disponíveis para compartilhar seus conhecimentos.

À Universidade Estadual de Goiás (UEG), pelo incentivo financeiro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo financeiro.

A todos os membros da banca pelo conhecimento compartilhado e disponibilidade de tempo para contribuir com este trabalho.

RESUMO

Devido a crescente necessidade da redução na utilização de combustíveis fósseis a conversão de sacarídeos, como glicose, apresenta-se como alternativa promissora para substituição desses recursos, pois pode ser convertida em uma ampla gama de insumos para indústria química, com frutose, ácido levulínico, gliceraldeído, aldeído pirúvico, HMF, ácido láctico, entre outros. Entre os potenciais produtos obtidos a partir dessa conversão o ácido láctico possui vasta aplicabilidade em diversos setores da indústria. Devido a essa gama de aplicação o ácido láctico movimenta em média no mercado econômico de aproximadamente 2,9 bilhões, sendo a estimativa esperada para 2025 de 10 bilhões. A obtenção atual do ácido láctico ocorre através de fermentação, mas essa técnica apresenta algumas dificuldades, como o alto custo, longos tempos reacionais, baixa seletividade e baixa tolerância a variações de pH no meio reacional. Sua conversão química emprega catalisadores homogêneos e heterogêneos, na catálise homogênea são utilizadas bases inorgânicas, na qual necessita-se de um excesso de base e dificuldade de remoção do meio reacional. O hidróxido duplo lamelar proporciona a combinação da presença de metais, acidez/basicidade facilmente ajustáveis e baixa lixiviação, portanto este torna-se um catalisador promissor para obtenção de ácido láctico a partir da glicose. Foram realizados diversos testes com diversas adições, nas quais foram adicionadas soluções (NaOH e H₂O₂ 2%), adições dos sólidos HDL (Zn/Al, Mg/Al, Cu/Al) e os seus óxidos obtidos por calcinação. A glicose pode ser efetivamente convertida em ácido láctico pela combinação da adição (NaOH/H₂O₂ 2%/Cu-Al 2:1) a 60°C em 2h para qual foi possível obter 14% de ácido láctico sob atmosfera de oxigênio (aeróbica). Também foi possível observar que a conversão da glicose na presença dos HDL e as demais adições se mostraram eficazes para obtenção de frutose, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico e di-hidroxiacetona, sendo todas essas substâncias de alto valor agregado para indústria química.

Palavras-chave: quimiosseletividade, peroxidação, catálise.

ABSTRACT

To the growing need to reduce the use of fossil fuels, the conversion of saccharides, such as glucose, presents itself as a promising alternative to replace these resources, as it can be converted into a wide range of inputs for the chemical industry, with fructose, levulinic acid, glyceraldehyde, pyruvic aldehyde, HMF, lactic acid, among others. Among the potential products obtained from this conversion, lactic acid has wide applicability in various sectors of the industry. To this range of application, lactic acid moves on average in the economic market of approximately 2.9 billion, with the expected estimate for 2025 of 10 billion. The current obtaining of lactic acid occurs through fermentation, but this technique presents some difficulties, such as high cost, long reaction times, low selectivity and low tolerance to pH variations in the reaction medium. Its chemical conversion employs homogeneous and heterogeneous catalysts, in homogeneous catalysis, inorganic bases are used, in which an excess of base is required, and it is difficult to remove the reaction medium. For heterogeneous catalysis, metallic solutions have been used, but these solutions have high cost, are difficult to recover and have high toxicity. The double lamellar hydroxide provides the combination of the presence of metals, easily adjustable acidity / basicity and low leaching; therefore it becomes a promising catalyst for obtaining lactic acid from glucose. Several tests were carried out with several additions, in which solutions were added (NaOH and H₂O₂ 2%), additions of HDL solids (Zn / Al, Mg / Al, Cu / Al) and their oxides obtained by calcination. Glucose can be effectively converted into lactic acid by combining the addition (NaOH / H₂O₂ 2% / Cu-Al 2: 1) at 60°C in 2h for which it was possible to obtain 14% of lactic acid under an oxygen atmosphere (aerobics). It was also possible to observe that the conversion of glucose in the presence of HDL and the other additions proved to be effective for obtaining fructose, glyceraldehyde, pyruvaldehyde, lactic acid and dihydroxyacetone, all of which are substances of high added value for the chemical industry.

Keywords: chemoselectivity, peroxidation, catalysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Substâncias obtidas a partir da glicose por conversão química.....	15
Figura 2 - Substâncias obtidas a partir glicose por bioconversão	16
Figura 3 Dois principais produtos obtidos a partir da conversão da glicose	17
Figura 4 Obtenção de ácido láctico e HMF a partir da glicose	18
Figura 5 Produtos químicos obtidos a partir da frutose	19
Figura 6 Isomerização de glicose em frutose por zeolita de Fe	21
Figura 7 Isomerização de glicose em frutose por catálise com hidrocalcita	22
Figura 8 Obtenção de ácido láctico por glicose por catálise básica	23
Figura 9 Quantidade de patentes depositadas entre 2015 e 2020 para obtenção de ácido láctico na presença de catalisadores sólidos.....	24
Figura 10 Obtenção de HMF a partir de glicose e frutose	25
Figura 11 Estrutura do hidróxido duplo lamelar	29
Figura 12 Efeito memória	30
Figura 13 - Espectros de infravermelho dos HDL Zn/Al, Mg/Al e Cu/Al - 2:1.	40
Figura 14 - Análise termogravimétrica e derivada do HDL Zn/Al 2:1.....	42
Figura 15 - Análise termogravimétrica e derivada do HDL Mg/Al 2:1	42
Figura 16 - Análise termogravimétrica e derivada do HDL Cu/Al 2:1	43
Figura 17 - Difratoograma do HDL Mg/Al 2:1	46
Figura 18 - Difratoograma do HDL Zn/Al 2:1	46
Figura 19 Difratoograma do HDL Cu/Al 2:1.....	47
Figura 20 Análise qualitativa de EDS para o HDL Zn/Al 2:1	48
Figura 21 Análise qualitativa de EDS para o HDL Mg/Al 2:1.....	48
Figura 22 Análise qualitativa de EDS para o HDL Cu/Al 2:1	49
Figura 23 - Curva de calibração da solução de ácido láctico analisado por UV-vis	50
Figura 24 Porcentagem de ácido láctico obtida, técnica UV/vis.....	54

Figura 25 Avaliação qualitativa para obtenção de ácido láctico, técnica CLAE	55
Figura 26 Porcentagem dos demais produtos obtidos, técnica CLAE.....	56
Figura 27 - Avaliação da influência do Ba(OH) ₂ na conversão de glicose em ácido láctico	57
Figura 28 Efeito da adição de peróxido de hidrogênio na presença de HDL	58
Figura 29 Mecanismo reacional proposta para conversão de glicose em ácido láctico na presença de HDL e H ₂ O ₂	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Conversões de glicose em ácido láctico reportadas pela literatura.....	33
Tabela 2 - Reagentes utilizados para execução dos experimentos	34
Tabela 3 - Substâncias adicionais para conversão da glicose	38
Tabela 4 - Principais bandas de vibração do HDL Cu/Al 2:1, Mg/Al 2: e Zn/Al 2:1 ...	41
Tabela 5 - Perdas de massa do HDL Cu/Al 2:1, Mg/Al 2: e Zn/Al 2:1	44
Tabela 6 Concentração dos padrões da curva de calibração referente a Figura 23 .	50
Tabela 7 - Adições utilizadas para conversão de glicose e conversão de ácido láctico obtida em porcentagem por análise UV-vis.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HDL	Hidróxido duplo lamelar
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
UV-vis	Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
DTGA	Derivada da análise termogravimétrica
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	CARBOIDRATOS	14
3.2	CONVERSÃO QUÍMICA DA GLICOSE.....	16
3.3	TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO	26
3.4	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)	27
4	METODOLOGIA.....	34
4.1	REAGENTES	34
4.2	SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES HDLS	35
4.3	CARACTERIZAÇÃO	36
4.4	CONSERVAÇÃO DE SACARÍDEOS	37
5	RESULTADOS	40
5.1	CARACTERIZAÇÕES.....	40
5.2	AValiação da obtenção de ácido lático a partir da glicose	49
6	CONCLUSÃO/PERPESCTIVAS	61
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis não renováveis possuem um elevado consumo para produção de substâncias que estão sendo utilizadas em nosso dia a dia, como gasolina, plásticos, óleos lubrificantes, reagentes, entre outros. O petróleo é o principal combustível fóssil consumido, sua obtenção necessita de condições específicas como temperatura, camada de matéria orgânica e longo tempo de formação, portanto é considerado uma fonte não renovável. Outra desvantagem da utilização de combustíveis fósseis é o aumento de níveis de CO₂ que impactam no aquecimento global. Assim sendo, a utilização de fontes renováveis para substituição de combustíveis fósseis é uma das soluções para uma sociedade mais sustentável (SUDARSANAM, et al. 2019).

A biomassa é uma fonte abundante de carbono não fóssil, se apresenta como potencial matéria-prima para produção de combustível e substâncias químicas de alto valor agregado, conhecidos como *building blocks*, são moléculas que podem ser utilizadas na forma de produto acabado ou produto intermediário de outras substâncias que são capazes de substituir os insumos derivados do petróleo (WOZNIAK, TIN, VRIES, 2019).

A obtenção dos *building blocks* a partir da biomassa ocorre por meio de biorrefinamento, que consiste na conversão de matérias-primas renováveis em fontes energéticas. Dentre as matérias-primas renováveis de maior abundância tem-se a glicose que devido à presença de diversos grupos hidroxilas em sua estrutura e sua grande abundância natural tem sido empregada para obtenção de insumos utilizados na indústria química (BRUN, HESEMANN, ESPOSITO, 2017).

O biorrefinamento visa a obtenção de produtos químicos que possam substituir os combustíveis fósseis, dentre esses produtos obtidos a partir dessa técnica o ácido láctico é considerado um dos produtos fundamentais, pois possui alta demanda que é ocasionada por sua ampla aplicabilidade. As características estruturais do ácido láctico lhe proporcionam aplicações na indústria farmacêutica, indústria química, indústria de alimentos e indústria de cosméticos (MARIANOU, et al. 2018).

A obtenção de ácido láctico a partir da glicose por via química apresenta em sua maioria a utilização de catalisadores de basicidade forte, como hidróxido de sódio

(NaOH), a desvantagem desses catalisadores alcalinos ocorre devido à possibilidade de corrosão dos reatores industriais e problemas ambientais. Em vista disso a utilização de catalisadores sólidos com características básicas são propostos para uma obtenção de ácido láctico de forma mais sustentável (GAO, et al. 2016).

Ao se tratar de catalisadores heterogêneos o HDL compartilha de características comuns com esses catalisadores clássicos, pois podem catalisar diversas reações e são facilmente removidos do meio reacional. Dentre os numerosos catalisadores sólidos existentes o HDL apresenta funcionalidades atraentes adicionais como, custo de produção, baixa toxicidade, baixa lixiviação dos metais em sua composição, acidez e basicidade ajustáveis (ARRABITO, et al., 2019). Portanto se torna um catalisador propício para obtenção de ácido láctico a partir da glicose.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliação da conversão de glicose em ácido láctico na presença de hidróxido duplo lamelar, solução de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação dos catalisadores HDL Zn/Al 2:1, Mg/Al 2:1, Cu/Al 2:1 e caracterização de sua obtenção por meio de difratometria de Raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise termogravimétrica;
- Testes de conversão de glicose na presença de solução de hidróxido de sódio, HDL e peróxido de hidrogênio 2%;
- Avaliar o efeito da adição de solução de peróxido de hidrogênio 2% na obtenção de ácido láctico a partir da glicose.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico será abordada uma breve revisão sobre as principais características estruturais da glicose que lhe confere a possibilidade de conversão por via química em matérias-primas renováveis essenciais para a indústria. Serão avaliadas as composições do meio reacional, assim como os catalisadores mais utilizados para obtenção desses insumos, com enfoque no ácido láctico. Também serão identificadas as propriedades do hidróxido duplo lamelar (HDL) que possam contribuir para catálise dessa conversão.

3.1 CARBOIDRATOS

Os carboidratos são macromoléculas abundantes na natureza, as estruturas mais comuns são compostas por carbono, hidrogênio e oxigênio, apresentam como fórmula química geral $(CH_2O)_n$, mas também é possível encontrar carboidratos que possuam fósforo e enxofre em sua composição. Devido a sua composição estrutural os carboidratos são genericamente denominados como açúcares, apresentam diversos grupos hidroxílicos (OH^-) que podem ser convertidos em funções orgânicas como aldeídos e cetonas a partir de reações como redução, oxidação, esterificação e isomerização (MATOS, et al., 2015).

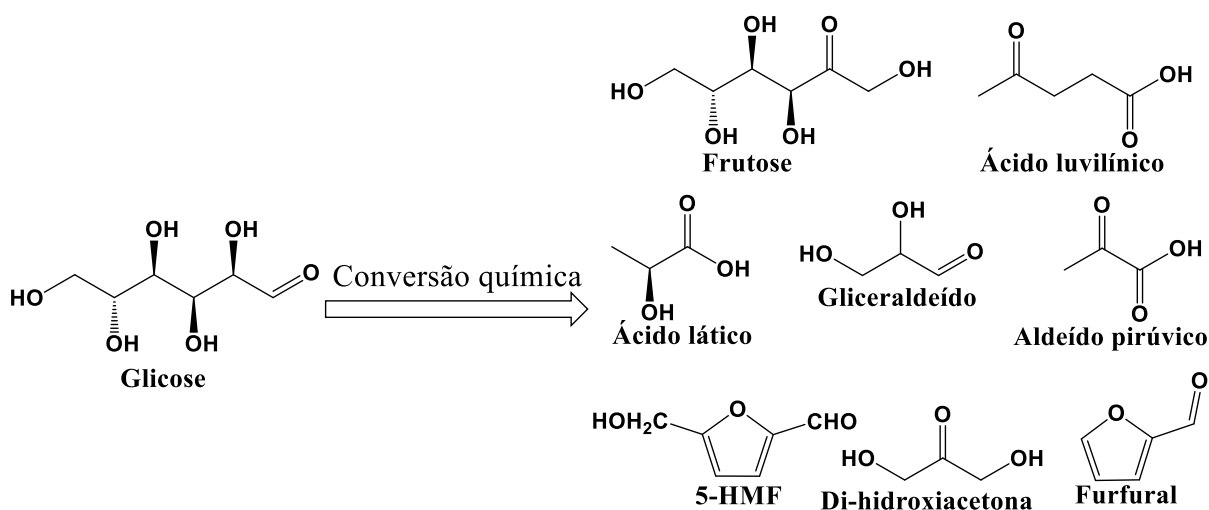
Devido a sua variedade estrutural, os carboidratos são divididos em três grupos, monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos, que são definidos por sua massa molecular. Os monossacarídeos são os de menor massa molecular, constituídos de somente 1 sacarídeo, sua nomenclatura é determinada pela quantidade de carbonos constituintes, por exemplo, se possuir 3 carbonos é denominado como triose. Os dissacarídeos os de maior massa molecular, são formados por 2 ou até 10 sacarídeos, como no caso da sacarose que é formada por uma molécula de glicose e uma de frutose. Os polissacarídeos contém acima de 10 sacarídeos, portanto são altamente condensados, pois, podem variar de 15 a 15.000 unidades de glicose e, consequentemente, apresentam estruturas rígidas como no caso da celulose (SILVA, et al., 2010).

O mais abundante dos monossacarídeos é a glicose que apresenta fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, podendo apresentar fórmula estrutural cíclica ou acíclica

(NELSON, et al., 2019). Quanto suas propriedades físico-químicas apresentam solubilidade de 470 g.L⁻¹ a 20° C, e seu massa molecular é 180 g mol⁻¹ e seu ponto de fusão é 146° C. Essas características tornam a glicose uma matéria-prima viável para reações quimicamente sustentáveis (SILVA, et al., 2018).

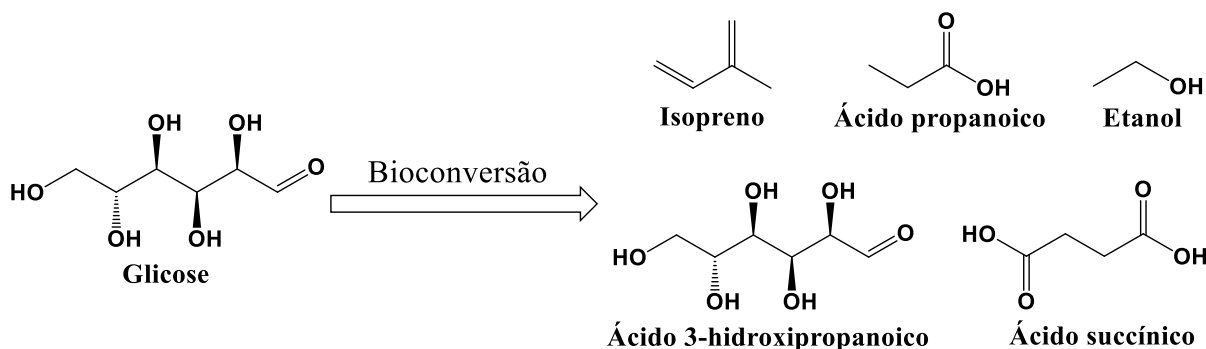
Uma numerosa quantidade de substâncias pode ser obtida a partir da glicose, estas podem ser usadas em sua forma final ou como intermediários reacionais. As duas vias centrais de conversão da glicose em demais produtos químicos se dão por bioconversão (fermentação), e por conversão química com a presença de catalisadores (FERREIRA, et al., 2009). As principais substâncias obtidas por essas duas vias de conversão estão expressas nas Figuras 1 e 2:

Figura 1 - Substâncias obtidas a partir da glicose por conversão química



Fonte: Adaptado MIKA, et al., 2018.

Figura 2 - Substâncias obtidas a partir glicose por bioconversão



Fonte: Adaptado MIKA, et al., 2018.

Conforme observado nas Figuras 1 e 2, a glicose pode se converter em uma ampla quantidade de moléculas de interesse para química, tanto por conversão química quanto por bioconversão,

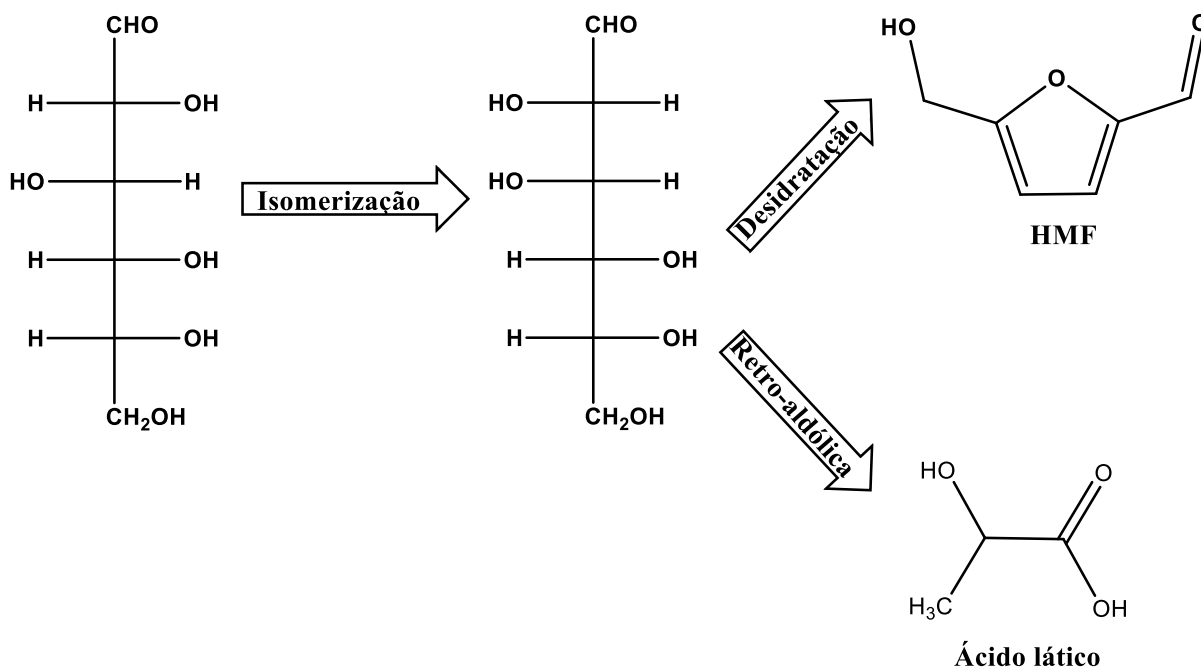
3.2 CONVERSÃO QUÍMICA DA GLICOSE

Dentre as duas vias evidenciadas para conversões da glicose na obtenção de fontes energéticas renováveis tanto a conversão química quanto a bioconversão apresentam algumas dificuldades, a bioconversão apresenta altos custos devido aos longos tempos necessários para fermentação, baixa escala de produção e alta sensibilidade dos microrganismos em relação ao meio reacional (WATTANAPAPHAWONG et al.; 2016).

A conversão química apresenta baixa quimiosseletividade dos produtos desejados e em sua maioria o emprego de catalisadores homogêneos básicos que podem diminuir a vida útil dos reatores industriais devido à oxidação, além de dificuldade na separação e reciclagem desses catalisadores. Mas dentre as dificuldades observadas a conversão química é capaz de ser mais facilmente ajustada de maneira a minimizar essas adversidades encontradas, por meio do desenvolvimento de novos catalisadores que se adéquem a essas especificações. (SUN et al., 2019).

A conversão da glicose por via química pode ser resumida na obtenção de dois principais produtos, pois estes têm potencial para serem utilizados tanto como produto acabado ou como intermediária reacional, conforme expresso na Figura 3:

Figura 3 Dois principais produtos obtidos a partir da conversão da glicose



Fonte: Adaptado MARIANOU, et al., 2018.

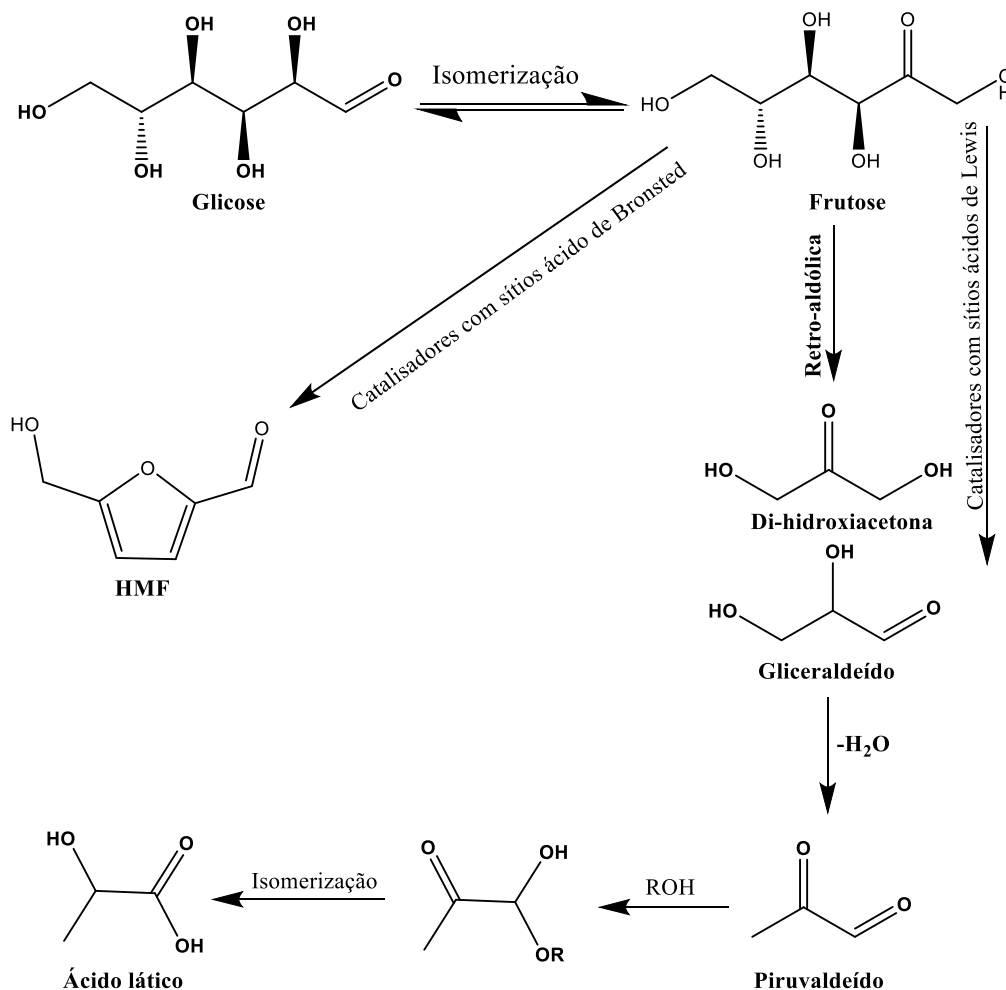
De acordo com Marianou e colaboradores 2018, os catalisadores acidez de Lewis são eficientes para isomerização de glicose em frutose e após a isomerização da frutose a reação divide-se em duas possibilidades reacionais: desidratação que direciona para formação de HMF e retro-aldólica que direciona a formação de ácido láctico (MARIANOU, et al., 2018).

A presença de sítios acidez de Lewis pronunciada ou com basicidade direcionam para reação retro-aldólica, favorecendo assim a obtenção de ácido láctico, enquanto a presença de sítios com acidez Brønsted orienta a reação para desidratação e consequentemente contribuiu para formação de HMF. Também foi observado que as reações em meio aquoso favorecem a formação de ácido láctico, possivelmente porque as moléculas de água podem inativar os sítios com acidez de Brønsted (MARIANOU, et al., 2018).

Zhou e colaboradores 2014 também investigaram as características reacionais ideais para obtenção de ácido láctico e HMF a partir da glicose, sendo: o pH do meio

reacional, pH mais baixos (ácido) favorecem a formação de HMF e pH mais alto (básico) favorece a formação de ácido láctico, também foi investigado as propriedades dos catalisador, catalisadores com sítios de ácido de Brønsted favorecem a formação de HMF e catalisadores com a presença de sítios ácido de Lewis favorecem a formação de ácido láctico (ZHOU et al., 2014).

Figura 4 Obtenção de ácido láctico e HMF a partir da glicose



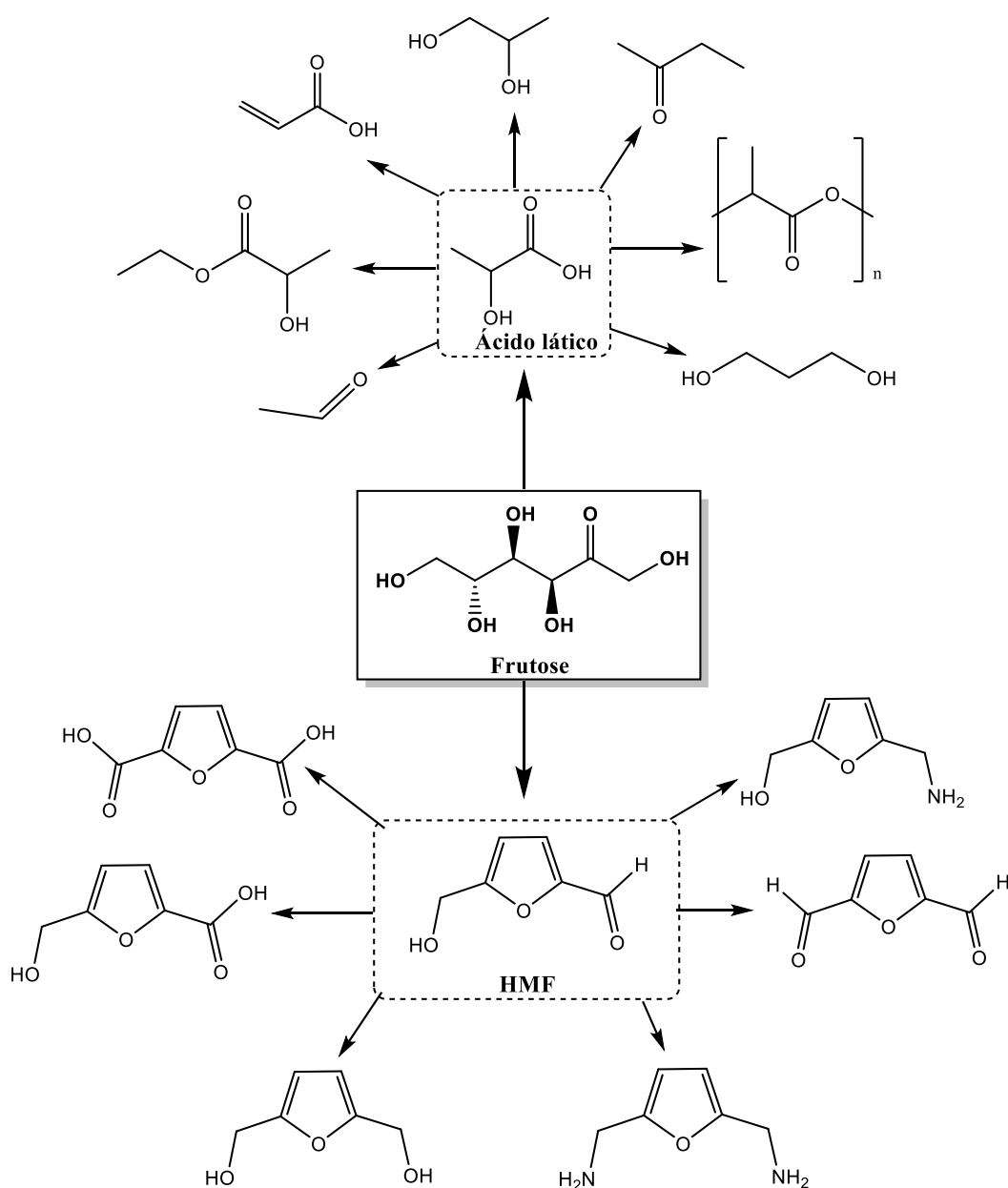
Fonte: Adaptado ZHOU, et al.; 2014.

De acordo com as características que direcionam a conversão de glicose em ácido láctico e HMF, o meio reacional proposto respeita as condições para formação de ácido láctico a fim de obter uma formação seletiva.

FRUTOSE

A frutose é utilizada como intermediário para reações de obtenção de HMF, ácido láctico e seus derivados, ilustrados na Figura 5, estes são considerados insumos de alto valor agregado para indústria química, mas devido a sua baixa abundância natural ao se comparar com a glicose torna-se mais viável a obtenção de frutose a partir da isomerização da glicose, sendo essa uma reação potencial para obtenção de frutose em escala industrial (XU, et al., 2017).

Figura 5 Produtos químicos obtidos a partir da frutose



Fonte: Adaptado FERREIRA, et al., 2013.

A frutose foi descoberta pelo químico Willian Miller em 1857, apresenta nomenclatura denominada pela IUPAC como (2R,3S,4R,5R)-2,5-Bis(hidroximetil)oxolane-2,3,4-triol. É um sólido cristalino incolor e sem odor, naturalmente encontrada em frutas e vegetais. Possui a mesma fórmula empírica da glicose, sendo ($C_6H_{12}O_6$), porém a glicose apresenta grupo funcional aldeído e a frutose apresenta grupo funcional cetona, a função cetona possui maior reatividade e, consequentemente, a frutose possui maior reatividade do que a glicose (AHMED, HAMEED, 2018).

A frutose é utilizada como material de partida para obtenção de produtos químicos de valor agregado como 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico e ácido fórmico (THAPA, et al., 2017). Conforme relatado por Moliner e colaboradores 2010, a isomerização da glicose em frutose é levemente endotérmica ($\Delta H = 3 \text{ kJ / mol}$) e reversível ($K_{eq} \sim 1$ a 298 K), portanto taxa de conversão de glicose em frutose é determinada pelo equilíbrio termodinâmico entre os dois açúcares (MOLINER, LESHKOV, DAVIS, 2010).

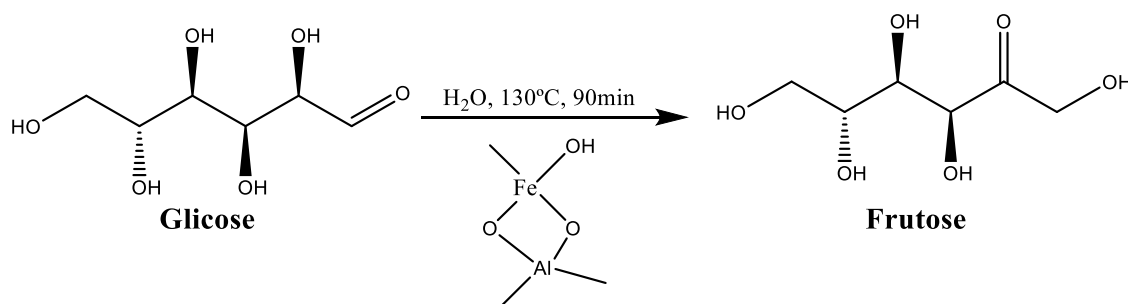
A isomerização de glicose em frutose é atualmente obtida por catálise básica e processo enzimático. Os monossacarídeos são instáveis em meio básico, ocasionando assim em grande quantidade de subprodutos provenientes dessa conversão. O processo enzimático apresenta maior seletividade e maior rendimento, mas apresenta obstáculos como vida curta das enzimas, sensibilidade a alterações do pH e temperatura e logo tempo reacional, dessa forma se torna viável o desenvolvimento de técnicas para obtenção de frutose por via química com a utilização de catalisadores que proporcionem maior seletividade (XU et al., 2017).

Xu e colaboradores 2017 investigaram a conversão catalítica de glicose em frutose a partir da utilização de catálise heterogênea por meio do catalisador zeólita Fe/ β . Os estudos demonstraram que a reação de isomerização de glicose para frutose possui característica endotérmica, mas à medida que a temperatura reacional aumenta observa-se a formação de novos subprodutos reacionais obtidos a partir da desidratação da glicose. Também foi verificado que à medida que se aumenta o tempo reacional aumenta-se a conversão da glicose em frutose, mas assim como a temperatura o aumento do tempo reacional favoreceu a formação de subprodutos,

possivelmente devido à degradação catalítica ou desidratação da frutose por meio de sítios com caráter ácido de Brønsted (XU et al., 2017).

Foi determinado que o tempo reacional e a temperatura para maior rendimento e seletividade da glicose em frutose são de 130 °C em 90 min, o catalisador utilizado Fe/β 0,06 em 0,10 g. O estudo demonstrou que o Fe é um ácido de Lewis capaz de catalisar a isomerização da glicose em frutose (XU et al., 2017).

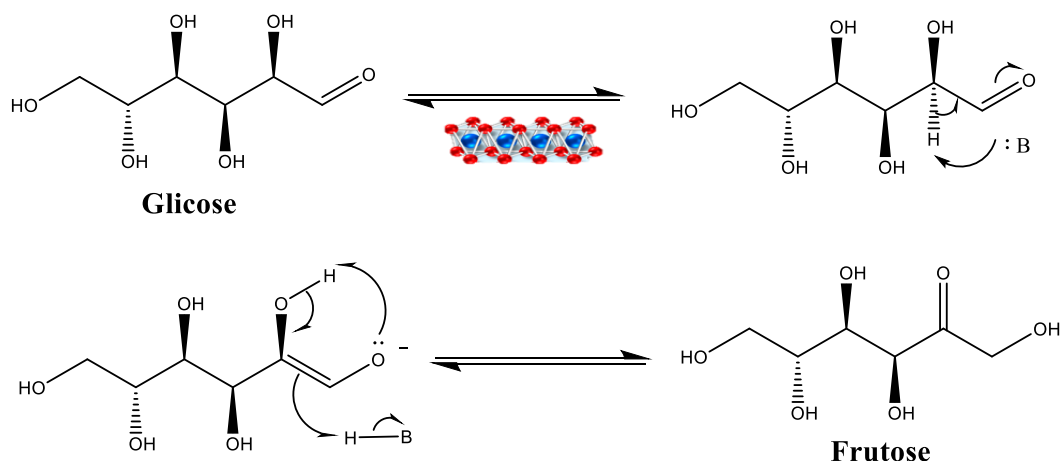
Figura 6 Isomerização de glicose em frutose por zeolita de Fe



Fonte: Adaptado XU, et al.; 2017.

Yabushita e colaboradores 2019 averiguaram a isomerização de glicose em frutose através de reação catalisada por hidrocalcitas em etanol. A hidrocalcita utilizada foi Mg/Al 3:1. No estudo realizado por eles foi possível verificar que os locais básicos presentes na hidrocalcitas funcionam como locais ativos que aceleram a isomerização da glicose em frutose, sendo esse desempenho catalítico devido à alta densidade de sítios com caráter ácido/base. A utilização do etanol permitiu uma maior taxa de isomerização e foi observado que a remoção do solvente etanol é mais fácil do que o solvente água porque seu ponto de ebulição é menor.

Figura 7 Isomerização de glicose em frutose por catálise com hidrocalcita



Fonte: Adaptado YABUSHITA et al.; 2019.

A utilização de catalisadores metálicos tem-se demonstrado promissora para isomerização de glicose em frutose devido à presença de sítios com caráter ácido/base de Brønsted e de Lewis. A obtenção de frutose com maior seletividade pode contribuir diretamente na obtenção de ácido láctico, pois a frutose é o produto intermediário para obtenção de ácido láctico a partir da glicose.

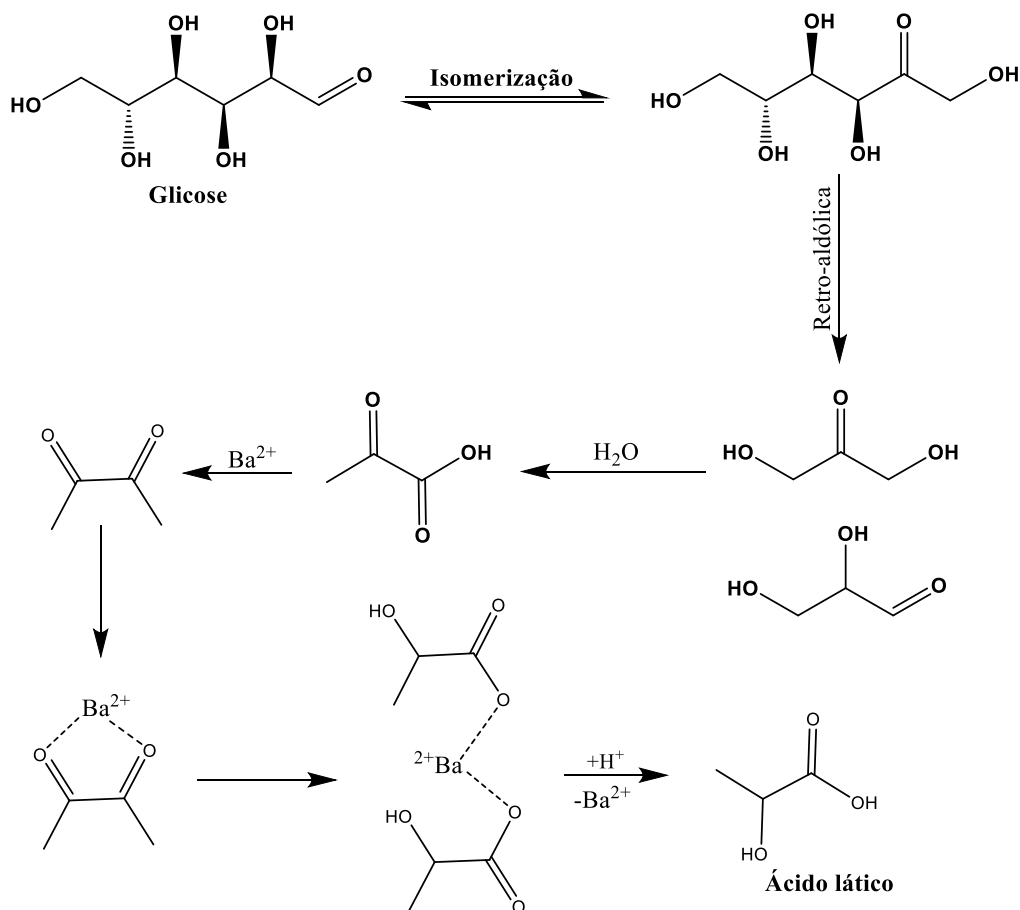
ÁCIDO LÁCTICO

O ácido láctico apresenta nomenclatura pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como ácido 2-hidroxipropanóico, possui em sua estrutura um centro quiral, que confere ao ácido láctico as isomerias R e/ou S devido à capacidade de rotação da molécula, possui dois grupos funcionais, álcool e ácido carboxílico conferindo assim ao ácido láctico biodegradabilidade. Essas características tornam o ácido láctico uma molécula potencial para diversas sínteses orgânicas. Quanto as suas propriedades físico-químicas, sua acidez que é considerada leve devido ao $pK_a = 3,85$, alta solubilidade em água, estabilidade química e térmica (DATTA et al., 1995).

Li e colaboradores 2017 investigaram a conversão de ácido láctico a partir da glicose por catálise básica, as maiores conversões ocorrem em atmosfera anaeróbica. Nas etapas de conversão primeiramente ocorre a isomerização da glicose em frutose, na qual necessita-se de sítios com caráter ácido ou base de Lewis. Após obtenção da frutose a presença dos sítios básicos favorecem a reação retro-aldólica que direciona

a obtenção de gliceraldeído e di-hidroxiketona, posteriormente ocorre a reação de desidratação e a formação de piruvaldeído. Com a obtenção do piruvaldeído ocorre sua isomerização com um rearranjo 1,2-hidreto que é favorecido pela presença de sítios básicos e então obtém-se a formação de ácido láctico (LI, et al.; 2017). As etapas reacionais propostas por Li e colaboradores, 2017 estão ilustradas na Figura 8:

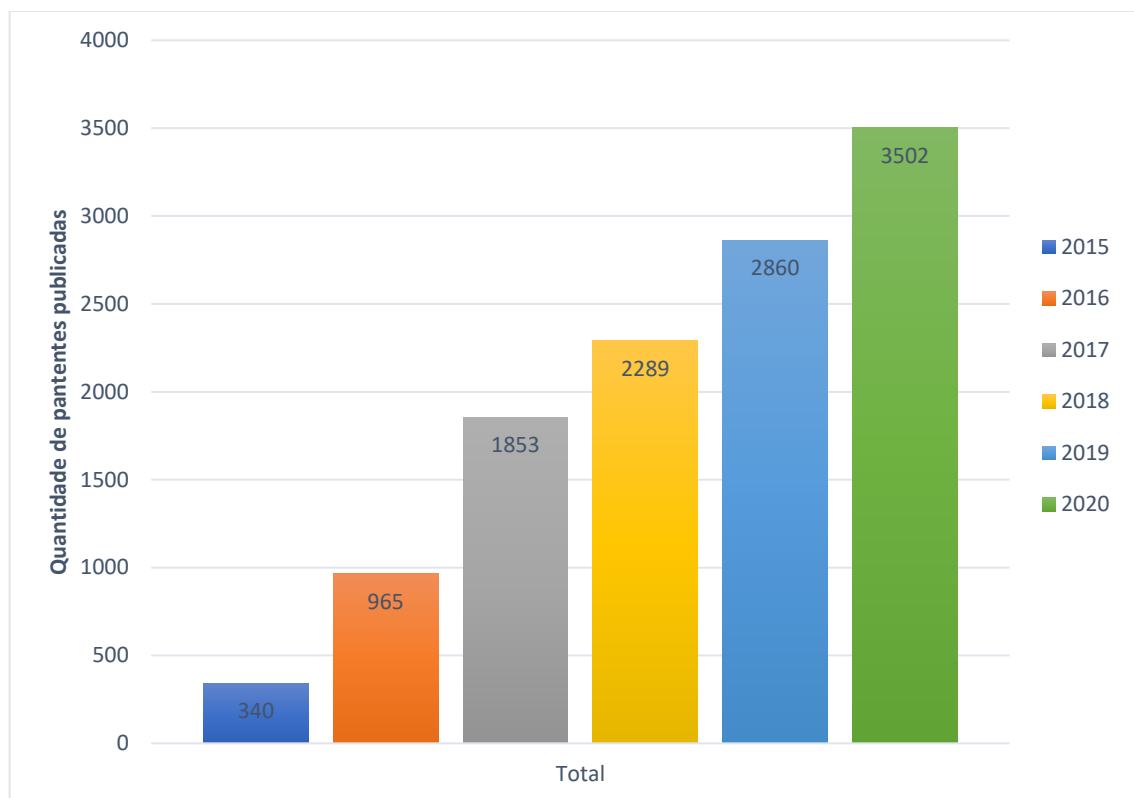
Figura 8 Obtenção de ácido láctico por glicose por catálise básica



Fonte: Adaptado Li, et al., 2017.

Foi realizado um levantamento para avaliar o impacto da publicação de patentes para o ácido láctico com a utilização de catalisadores sólidos, a consulta foi realizada no Google Patentes e a busca foi efetuada pelas palavras chaves “conversion, glucose, lactic acid, catalysed solid” no período de 2015 a 2020, no total foram aceitos para publicação 11.809 patentes que envolvem a obtenção de ácido láctico na presença de catalisadores sólidos no período avaliado. A Figura 9 mostra a evolução das patentes encontradas, sendo com pedido de litígio e prioridade dos registros.

Figura 9 Quantidade de patentes depositadas entre 2015 e 2020 para obtenção de ácido láctico na presença de catalisadores sólidos



Fonte: Google Patentes

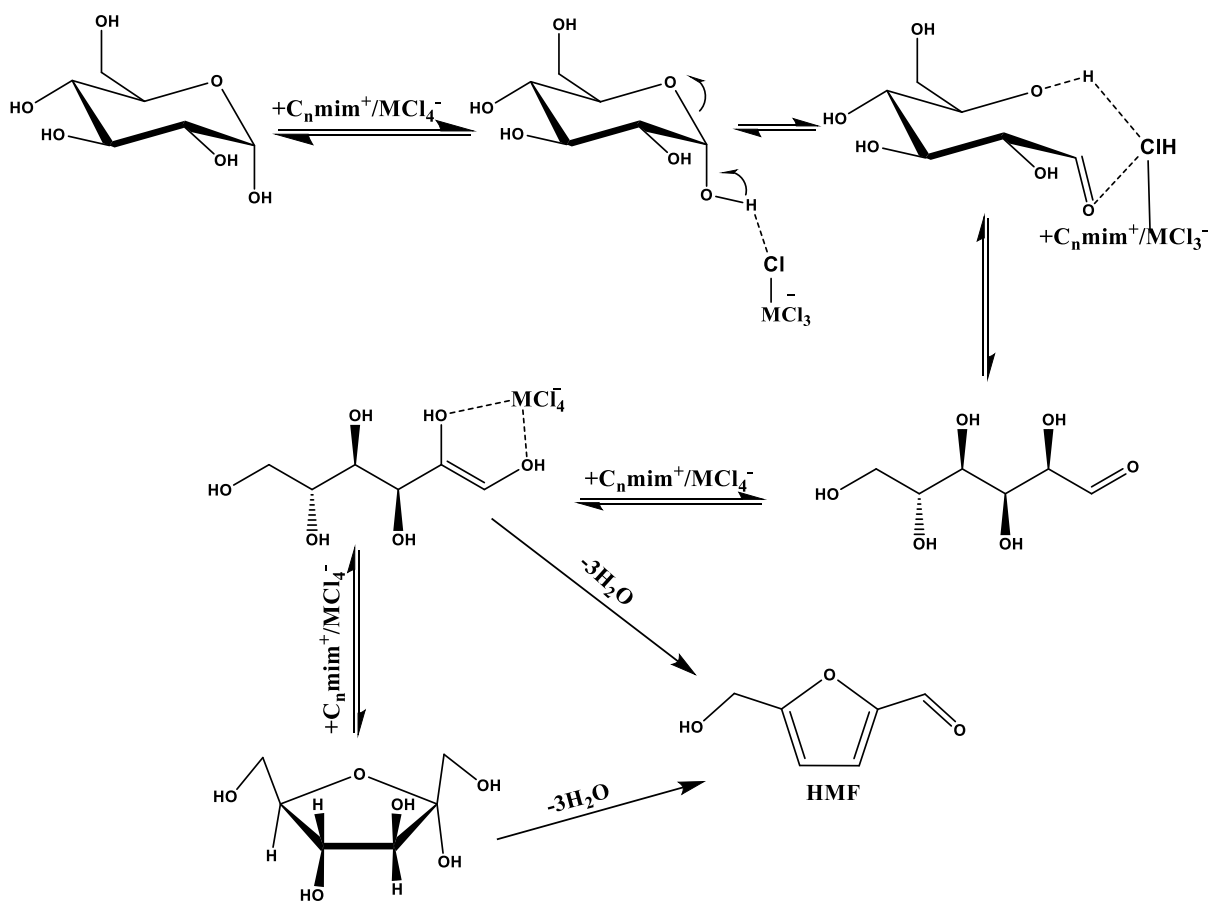
Nota-se um avanço no depósito de patentes relacionadas a síntese de ácido láctico com a utilização de catalisadores sólidos que em sua maioria são zeólitas, possivelmente porque as zeólitas apresentam propriedades como alta área superficial, capacidade de adsorção, flexibilidade para criação de sítios ácidos ativos e sua formação estrutural permite canais e cavidades que são compatíveis com uma ampla gama de moléculas utilizadas na indústria química (LUNA, SCHUCHARDT, 2001).

HIDROXIMETILFURFURAL (HMF)

O HMF é obtido a partir da reação de desidratação de açúcares constituídos de 6 carbonos na presença de catalisador ácido. Os maiores rendimentos obtidos são a partir do substrato frutose, pois termodinamicamente o grupo COH (carbono 2) presente na frutose é facilmente protonado, resultando assim em maior estabilização do anel furânico permitindo uma desidratação facilitada para formação do 5-HMF (ZHOU, et al., 2017).

A obtenção do HMF a partir da conversão da glicose é uma conversão termodinamicamente menos favorável, ao se comparar com sua obtenção a partir da frutose, pois a obtenção a partir da glicose necessita de diversas etapas reacionais, e quando obtido a partir da frutose ocorre em uma única etapa, conforme observado na Figura 10 abaixo, em contrapartida a glicose apresenta uma maior abundância e um menor custo, tornando assim a conversão de HMF a partir da glicose promissora (ZHOU, et al., 2017).

Figura 10 Obtenção de HMF a partir de glicose e frutose



Fonte: Adaptado ZHOU, et al., 2017.

Conforme observado na Figura 10 a obtenção a partir da frutose possui menor quantidade de etapas reacionais ao se comparar com sua obtenção a partir da glicose.

Para obtenção de HMF a partir da glicose primeiramente ocorre a isomerização de glicose em frutose que necessita de presença de sítios de ácido de Lewis, e posteriormente ocorre a desidratação da frutose obtida na etapa anterior em HMF, para desidratação de frutose em HMF necessita-se de presença de sítios de ácido de Brønsted (CANDU, et al.; 2018).

Outra dificuldade observada em estudos sobre a conversão de glicose em HMF em meio aquoso é a formação de huminas, estas são resultado da condensação do aldol do HMF, elas são produzidas em grande quantidade e não é possível fazer sua detecção por técnicas como CLAE e CG, somente por determinação da quantidade de carbono. A produção de huminas diminui a seletividade para formação de HMF e demais produtos reacionais obtidos da conversão da glicose, pois elas bloqueiam os sítios ativos dos catalisadores (CANDU, et al.; 2018).

3.3 TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO

O principal método de detecção de ácido láctico ocorre por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), mas essa técnica apresenta limitações como complexa preparação da amostra, alto custo de componentes do equipamento e utilização de solventes com alto grau de pureza (BORSHCHEVSKAYA, 2016).

Outro método que também é empregado ocorre através na conversão de ácido láctico em ácido pirúvico por ação enzimática com a presença de NAD⁺ que é reduzido para NADH, porém esse método necessita da utilização de L- e D-lactato desidrogenase com purificada e alto rigor nas medições efetuadas (BORSHCHEVSKAYA, 2016).

Os demais métodos utilizados para determinação de ácido láctico são: colorimétrico, colorimétrico enzimático, enzimático por espectrofotometria, ressonância magnética (PUNDIR, et al., 2016). O método colorimétrico consiste na conversão do ácido láctico em acetaldeído que posteriormente reage com p-hidroxifenil na presença de íons cúpricos, resultando em coloração azul que é absorvida em 560 nm (BARKER et al., 1941).

No método enzimático por espectrofotometria o lactato é oxidado pelo lactato desidrogenase (LDH) com NAD⁺, sendo posteriormente reduzido em NADH + H⁺ e

este possui absorção em 340 nm (MARTI et. al., 1967). O método enzimático por espectrofotometria é baseado na medição de H_2O_2 obtidos pela oxidação aeróbica do lactato pela lactato oxidase na presença de 4-aminofenazona, fenol e peroxidase resultando em coloração rosa que apresenta absorção em 520 nm (SUMAN, et al., 2005). Na ressonância magnética obtêm-se imagens em metabolitos como o lactato (HURD, et al., 1989).

A Espectroscopia UV/visível é utilizada em diversos laboratórios por ser uma técnica de baixo custo, resultados de simples interpretação e fácil operação do equipamento. É uma análise consideravelmente simples, mas a técnica apresenta algumas limitações, sendo uma delas a necessidade da presença de cromóforo, que em baixa concentração precisa ser realizada com a utilização de cubetas com longo caminho óptico sendo essa uma limitação quando se tem baixa disponibilidade do material a ser analisado, a solução seria a utilização de porta amostra capilar o que aumentaria a probabilidade de espalhamento de luz pela amostra deixando assim de ser uma medida quantitativa (GALO, COLOMBO, 2009).

Borshchevskaya 2009 avaliou a detecção de ácido láctico por espectroscopia UV/visível, na qual foi efetuada adição de solução de cloreto de ferro (III) em solução aquosa de ácido láctico, formando assim lactato de ferro (III) onde foi possível observar sua absorção em 390 nm. A precisão do método foi avaliada por estudos estatísticos comparando os resultados obtidos por UV/vis com os resultados das análises realizadas por CLAE, no qual o erro a detecção das análises obtidas por UV/vis e CLAE para soluções aquosas de ácido láctico foi de 1,0%, portanto o método proposto apresenta boa performance para detecção de ácido láctico com baixo custo, simples e sensível (BORSHCHEVSKAYA, 2016).

3.4 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)

Dentre as propriedades apresentadas tanto nos catalisadores utilizados nos estudos de aprimoramento da obtenção de ácido láctico a partir da glicose quanto os que são utilizados para depósito de patentes as características que estes apresentam em comum são a sua flexibilidade na criação de sítios de caráter ácido/base ativos, estabilidade em diferentes condições reacionais e capacidade de adsorção de moléculas, todas essas características podem ser encontradas nos hidróxidos duplos

lamelares (HDL), portanto o HDL torna-se um catalisador heterogêneo promissor para conversão de glicose em ácido láctico.

O hidróxido duplo lamelar (HDL) é um material que pertence ao grupo de compostos do tipo hidrocalcita ou argila aniônica, sendo derivado da brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Possui em sua estrutura a presença de metais di e trivalentes, que se coordenam com as moléculas de hidroxila formando assim uma estrutura octaédrica.

Na estrutura da brucita, os íons metálicos divalente se coordenam octaetricamente a seis grupos hidroxilas formando assim camadas. Para a formação do HDL parte dos íons metálicos divalentes são substituídos por íons metálicos trivalentes, essa substituição ocasiona a formação de camadas carregadas positivamente, na qual essa carga é neutralizada com presença de ânions trocáveis, como carbonatos, hidróxidos nitratos e moléculas de água presente entre as camadas (ARRABITO et. al., 2019).

A fórmula geral do HDL é $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x-} [\text{A}^{n-}_{x/n}]^{x-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, sendo:

- M^{2+} metais divalentes,
- M^{3+} metais trivalentes,
- A^{n-} ânions.

Alguns exemplos de metais e ânions comumente utilizados para síntese do HDL são:

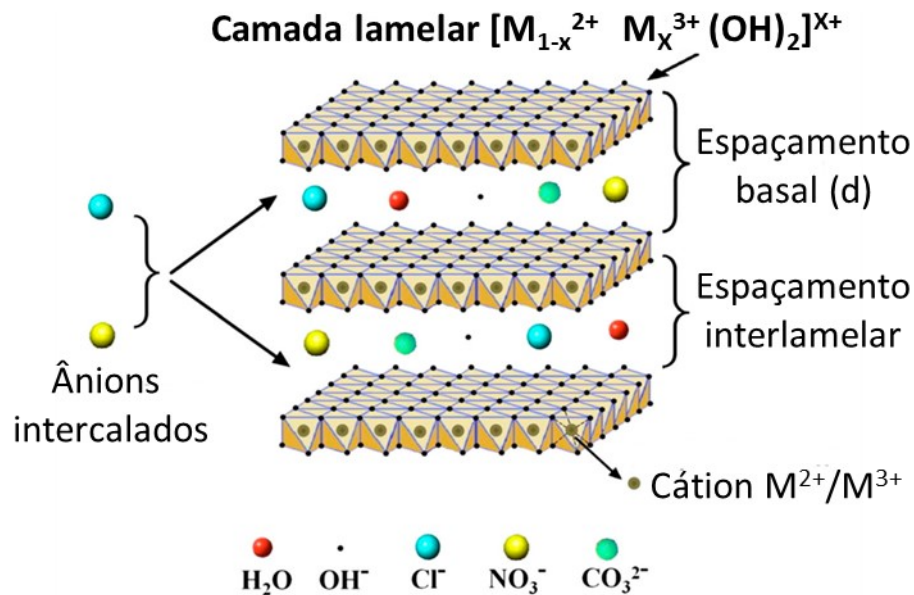
Metais M^{2+} : Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} ;

Metais M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} ;

Ânions A^{n-} : CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^-

O arranjo octaédrico dos metais coordenados aos ânions presentes no HDL resulta em uma estrutura em forma de “folhas”, estas folhas empilhadas são separadas por ânions e moléculas de água, como ilustrado na Figura 11:

Figura 11 Estrutura do hidróxido duplo lamelar



Fonte: Adaptado ARRABITO et. al., 2019.

A síntese convencionalmente empregada para obtenção do HDL ocorre pela metodologia de co-precipitação, na qual uma solução básica é adicionada sobre uma solução contendo metais M^{2+} e M^{3+} , ocorrendo assim a precipitação de hidróxidos metálicos, os precipitados são lavados e secos. O método de co-precipitação é convencionalmente utilizado, pois permite a obtenção do HDL com maior grau de pureza e cristalinidade (BUKHTIYAROVA, 2018).

A decomposição térmica do HDL leva a formação de óxido mistos, e estes apresentam maior área superficial, alta dispersão de sítios metálicos e maior caráter básico, uma propriedade interessante dos óxidos mistos é chamada de “efeito memória” na qual as camadas do HDL são reconstruídas quando os óxidos mistos são colocados em contato com soluções aquosas, conforme Figura 12 (TAKEHIRA, 2016).

Figura 12 Efeito memoria



Fonte: Adaptado ARRABITO et. al., 2019.

O HDL possui propriedades básicas de Brønsted e de Lewis, também pode fornecer propriedade ácidas, as propriedades ácido/base do HDL podem ser modificadas e selecionadas através de sua composição, com a modificação dos metais e ânions utilizados em sua obtenção, essa flexibilidade torna o HDL um catalisador versátil que pode ser moldado em função da basicidade ou acidez necessárias para reações empregadas. (JONG et al., 2001).

O HDL pode intercalar diversos tipos de ânions, quando intercala grupos hidroxilas (OH^-) torna-se um potencial catalisador para reações como condensação, hidroxilação, epoxidação, entre outras. Quando os grupos hidroxilas estão intercalados mais próximos a extremidade externa da lamela estes favorecem a maior disponibilidade do grupo hidroxila, tornando a catálise mais efetiva para essas reações (JONG et al., 2001; KANEDA et al., 2000; TICHIT, et al., 2003).

Se utilizado em sua forma calcinada, em meio aquoso, a água presente na reação pode intercalar-se na estrutura do óxido misto criando assim sítios de caráter básico de Brønsted através da reconstrução desse óxido na estrutura do HDL (TICHIT, et al., 2003).

Merte e colaboradores 2013 investigaram a adesão de água em superfícies de óxidos de ferro, no qual foi possível verificar que as moléculas de água se aderem facilmente aos cátions metálicos e aos ânions dos óxidos, a partir desse pressuposto, Yu e colaboradores 2019 propuseram que o HDL em meio reacional aquoso para conversão de glicose favorece a catálise na superfície externa do HDL, pois a água

tende a se intercalar na estrutura interna do HDL (entre lamelas), dificultando assim a intercalação da glicose. Esse fator indica que as interações em meio aquoso ocorrem com maior facilidade na extremidade externa da camada do HDL (YU et al., 2019; MERTE et. al., 2014).

O HDL apresenta diversas características importantes para sua aplicação em catálise, mas dentre essas podem ser consideradas as três principais para conversões de biomassa:

1-camadas catiônicas e aniônicas ajustáveis, permitindo versatilidade na composição;

2-basicidade ajustável, apresenta locais básicos de Brønsted e Lewis possibilitando a obtenção sítios básicos fracos e fortes;

3-dispersão uniforme de cátions M^{2+} e M^{3+} , tornando-o um suporte metálico estável. Todas essas propriedades podem existir em um único catalisador, sendo essa multifuncionalidade uma característica dessa família de materiais (HERNANDEZ, et al., 2017).

Outra propriedade interessante do HDL é que seus óxidos mistos se comportam como catalisadores heterogêneo de caráter básico, portanto tem sido considerado um dos mais versáteis no grupo de catalisadores básicos e são utilizados em diversas reações catalisadas por bases, como condensação aldólica, transesterificação, alquilação, entre outras (TAKEHIRA, et al., 2017).

A origem das propriedades básicas está ligada à sua estrutura, composição química e condições de ativação térmica. O HDL possui grupos OH^- em sua estrutura que podem ser considerados como sítios básicos de Brønsted, a concentração e acessibilidade dos grupos OH^- podem ser melhoradas com a reconstrução do óxido metálico em meio básico por favorecer uma quantidade de grupos OH^- intercalados entre suas camadas. (YAN, et al., 2017).

Os sítios de caráter ácido/base de Lewis estão relacionados com os metais utilizados na síntese, onde a basicidade de Lewis é derivada dos cátions M^{2+} e a acidez de Lewis é derivada dos cátions M^{3+} . As forças de acidez e basicidade podem ser adaptadas através de alguns fatores, sendo eles:

- 1- natureza dos cátions presentes na estrutura;
- 2- razão molar entre M^{2+} e M^{3+} ;
- 3- natureza dos ânions entre as lamelas;
- 4- ativação térmica, temperaturas de calcinação favorecem a formação de sítios básicos de Lewis (HERNANDEZ, et al., 2017).

Conforme avaliado por Valente e colaboradores 2000, a propriedade de basicidade é influenciada pela diferença de eletronegatividade entre os cátions que interagem com as cargas parciais das espécies de O^{2-} de superfície. Estudos mostram que a presença de cátions menos básicos diminui a força básica tanto do HDL como do óxido metálico obtido a partir de sua calcinação. Portanto, a propriedade ácido/base pode ser modificada por substituição parcial do M^{2+} ou pela proporção entre M^{2+}/M^{3+} . No caso de HDL constituído por Mg/Al o aumento na proporção de Al^{3+} pode diminuir o número de sítios básicos (VALENTE, et al., 2000).

Atualmente a necessidade de obtenção de processos tecnológicos que sejam ecológicos tem impulsionado o desenvolvimento de catalisadores com propriedades multifuncionais, visando a obtenção do produto desejado em reação em um único recipiente (NIKOLLA, et al., 2011).

A combinação de sítios com caráter ácido/base bem como a presença de metais em sua composição tornam o HDL uma estrutura altamente adaptável, sendo essa versatilidade importante para reações como a condensação aldólica, onde enquanto os sítios básicos (Brønsted e Lewis) podem estar relacionados a desprotonação do carbono alpha, os sítios ácidos (Lewis) podem interagir com o grupo $C=O$ da outra molécula favorecendo a sua polarização e aumentando sua carga positiva no carbono dessa carbonila (HERNANDEZ, et al., 2017).

Na Tabela 1 estão expressos os catalisadores e os resultados obtidos na literatura da conversão química da glicose em *building blocks* de interesse para indústria.

Tabela 1 Conversões de glicose em *building blocks* reportadas pela literatura

Catalisador	Produto (%)	Referência
Mg/Al 2:1	Frutose (25)	(YU, et al. 2019)
γ -Al ₂ O ₃	Frutose (60)	(YABUSHITA, et al. 2019)
Mg/Al 2:1 cal	Frutose (30)	(LI, et al. 2020)
MgO	Frutose (29,1)	(LI, et al. 2020)
Al ₂ O ₃	Frutose (6,1)	(LI, et al. 2020)
H-Beta 12	HMF(3,2)	(CANDU, et al. 2018)
Nb(0.02)-Beta 12	HMF(5,6)	(CANDU, et al. 2018)
Nb(0.05)-Beta 12	HMF(16,2)	(CANDU, et al. 2018)
Ba(OH) ₂	Ácido láctico (92,4)	(LI, et al. 2017)
NaOH	Lactato de metila (47)	(ZHOU, et al. 2014)
Ba(OH) ₂	Lactato de metila (48)	(ZHOU, et al. 2014)
Pb – Sn-beta	Ácido láctico (52)	(XIA, et al. 2018)
Pb-beta	Ácido láctico (52)	(XIA, et al. 2018)
Sn-beta	Ácido láctico (52)	(XIA, et al. 2018)
ZrO ₂	Ácido láctico (21,2)	(WATTANAPAPHAWONG, et al. 2017)

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

Os sais inorgânicos utilizados para síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDL), reagentes utilizados para conversão da glicose e reagentes utilizados para análise do meio reacional foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. A relação de todos os reagentes e pureza estão expressos na Tabela 2.

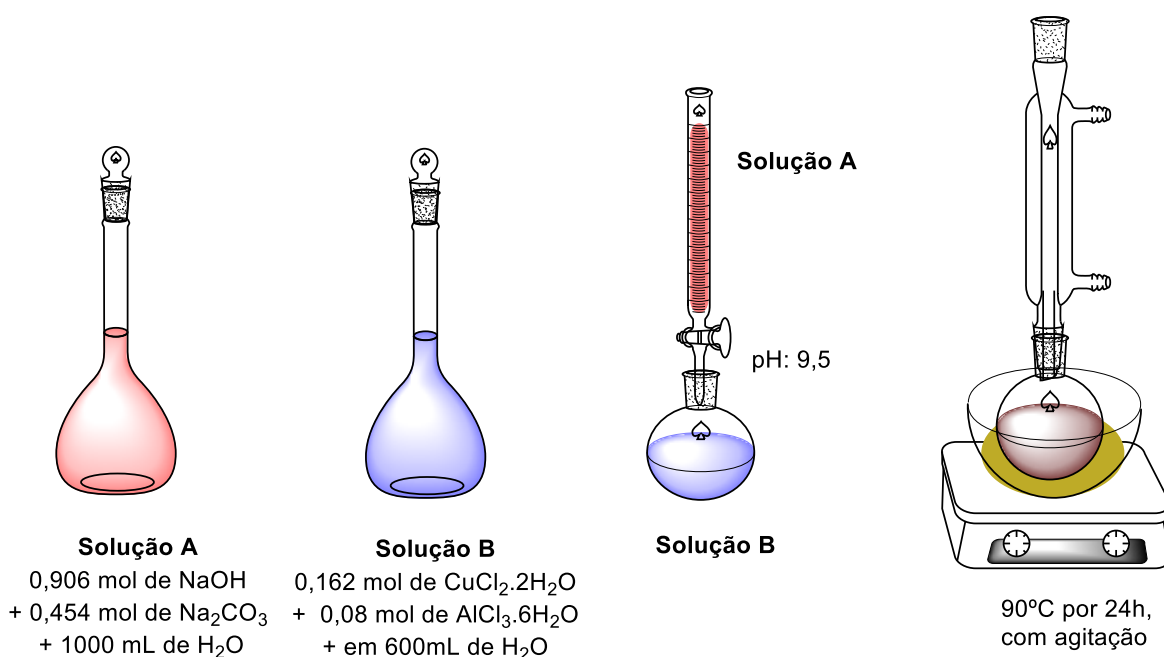
Tabela 2 - Reagentes utilizados para execução dos experimentos

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Ácido clorídrico	HCl	36,5%-38,0%	Neon
Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	84,5%-85,5%	Neon
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	99%	Dinâmica
Carboximetilcelulose sódica	variável	-	Spectrum
Cloreto de alumínio	AlCl ₃ .6H ₂ O	>95%	Neon
Cloreto de cobre (II)	CuCl ₂ .2H ₂ O	99%	Dinâmica
Cloreto de ferro (III)	FeCl ₃ .6H ₂ O	97-102%	Dinâmica
Cloreto de magnésio	MgCl ₂ .6H ₂ O	99%	Dinâmica
Cloreto de zinco	ZnCl ₂	97%	Dinâmica
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	99,50%	Neon
Hidróxido de potássio	KOH	>88%	JT Baker
Hidróxido de sódio	NaOH	>97%	Neon
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	35%	Neon

4.2 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES HDLs

A metodologia por coprecipitação (KHAN, et al., 2016) foi utilizada para síntese dos HDL Zn/Al, Cu/Al, Mg/Al. Para o HDL Cu/Al foi utilizada a razão molar 2:1, na qual preparou-se uma solução aquosa contendo 0,906 mol de NaOH e 0,454 mol de Na_2CO_3 em 1000 mL de água (solução A), esta solução foi adicionada vagarosamente em uma solução contendo 0,162 mol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,08 mol de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 600 mL de água (solução B), a solução A foi adicionada à solução B até obtenção do pH 9,5, aproximadamente foram utilizados 250 mL da solução A, o meio reacional foi aquecido em banho de areia a 90 °C por 24 h, com agitação magnética constante, conforme ilustrado na Figura 13. Após o tempo reacional o produto obtido foi centrifugado e lavado com 500 mL de água destilada e seco a 60 °C por 6 h.

Figura 13 Síntese do hidróxido duplo lamelar Cu/Al 2:1



Fonte: Autoria própria

O mesmo procedimento foi utilizado para síntese dos demais HDL Zn/Al e Mg/Al, utilizando-se a razão molar 2:1 modificando-se apenas a solução contendo os metais sendo para a síntese do Mg/Al uma solução contendo 0,174 mol de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,08 mol de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e para síntese do Zn/Al uma solução contendo 0,157 mol de ZnCl_2 e 0,08 mol de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Uma fração de cada HDL obtido foi calcinada a 400 °C por 4 h.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

Os hidróxidos duplos lamelares derivados de Cu/Al 2:1, Mg/Al 2:1 e Zn/Al 2:1, foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios X (DRX).

- **ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas na Universidade Estadual de Goiás em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FT-IR) da marca Perkin Elmer com varredura na região de 4000 cm^{-1} a 700 cm^{-1} .

- **TERMOGRAVIMETRIA**

As análises termogravimétricas foram realizadas na Universidade Estadual de Goiás no equipamento Perkin Elmer modelo P1TGA, a variação de temperatura foi entre 30 °C a 930 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás nitrogênio 20 mL/min.

- **DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

A análise de difração de raios-X foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, usando um difratômetro Rigaku, modelo miniFlex, os raios X foram gerados por um ânodo de cobre, operando em 30 Kv e 15 m. Utilizou-se uma faixa de varredura de 5-90°, com um passo de varredura de 0.03 graus/segundo e a velocidade de varredura de 2°/ minuto.

- **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

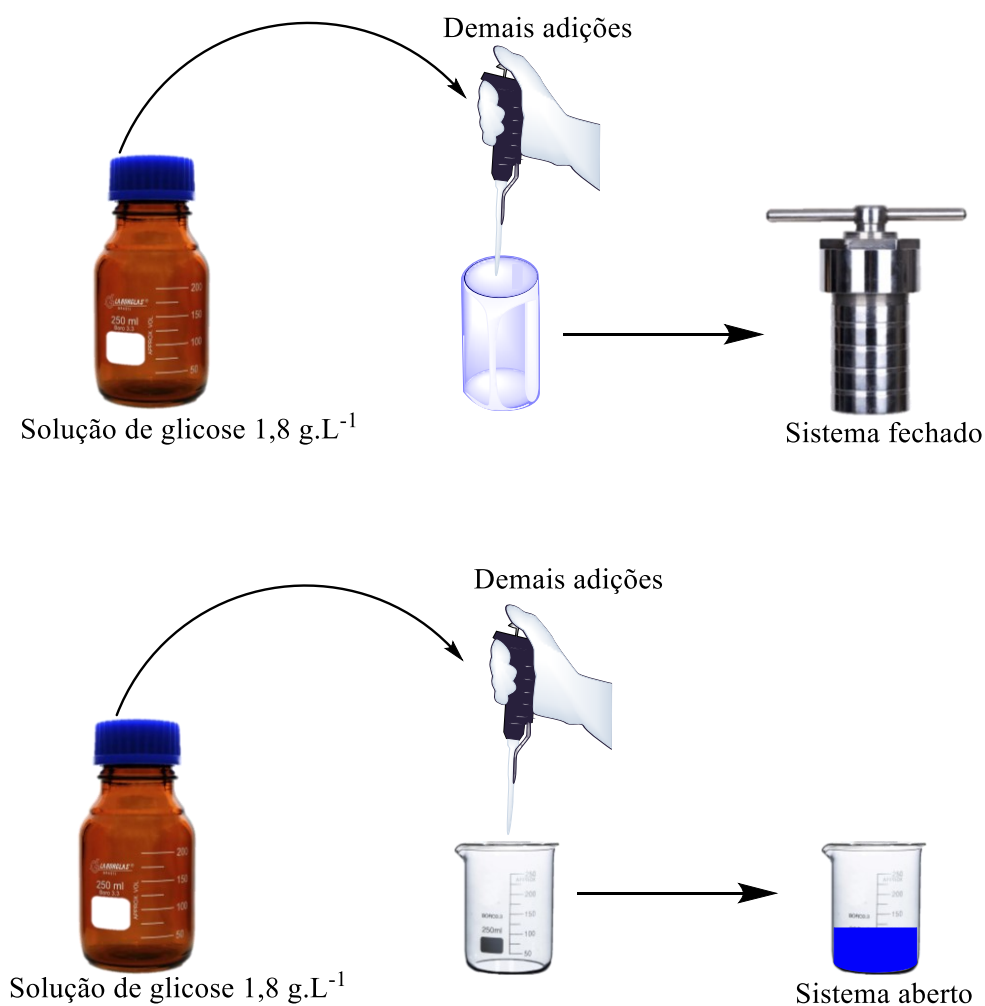
A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na Universidade Estadual de Goiás - Câmpus Central - Sede: Anápolis - CET, no microscópio eletrônico de varredura de bancada marca Hitachi modelo TM 3030 PLUX, com canhão de emissão de elétrons a 5kV, foi utilizada a análise de espectrometria dispersiva de raios X (EDS) acoplada ao MEV, essa análise foi efetuada visando uma avaliação qualitativa da composição química dos HDL sintetizados.

4.4 CONVERSÃO DE SACARÍDEOS

Para conversão de glicose foi preparada uma solução contendo $1,8 \text{ g.L}^{-1}$ que foi armazenada em um frasco âmbar, por no máximo 2 semanas, a escolha da concentração da solução de glicose foi efetuada pelo levantamento de Li e colaboradores 2017, que obtiveram resultados favoráveis para formação de ácido láctico com menores concentrações de glicose em meio aquoso.

As reações foram realizadas em dois sistemas, aberto no qual utilizou-se um béquer de vidro de 50 mL e sistema fechado composto por reator de aço com capacidade para 50mL, nos foram efetuadas adições, sendo solução de hidróxido de sódio e potássio, peróxido de hidrogênio e HDL (Zn/Al, Mg/Al, Cu/Al).

Figura 14 Ilustração da metodologia utilizada para o preparo do meio reacional



Fonte: Autoria própria

As substâncias adicionadas visando melhor eficiência catalítica de conversão da glicose propostas estão apresentadas na Tabela 3. O tempo reacional e a temperatura também foram avaliados, estando todas as adições efetuadas e demais condições reacionais sumariadas no ANEXO A.

Tabela 3 - Substâncias adicionais para conversão da glicose

Adição	Substância
I	NaOH (2 mol L^{-1})
IIa ou IIb	H ₂ O ₂ 2%
III	HDL (Cu/Al)
IV	HDL (Mg/Al)
V	HDL (Zn/Al)
VI	HDL (Cu/Al) calcinado
VII	HDL (Mg/Al) calcinado
VIII	HDL (Zn/Al) calcinado
IX	KOH (2 mol L^{-1})
IIa v=0,5 mL, IIb v=2,0 mL	

Após a etapa de conversão dentro de cada condição proposta o meio reacional foi armazenado em frasco tampados em baixa temperatura.

Visando a determinação da concentração de glicose após sua conversão foi realizada uma curva de calibração de ácido láctico (PA), sendo essa obtida a partir de uma solução estoque de ácido láctico a 1 g L^{-1} foi diluída de forma sequencial, obtendo as concentrações $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Padrão 1), $0,009 \text{ mol L}^{-1}$ (Padrão 2), $0,008 \text{ mol L}^{-1}$ (Padrão 3), $0,007 \text{ mol L}^{-1}$ (Padrão 4) e $0,006 \text{ mol L}^{-1}$ (Padrão 5).

As diluições de todos os padrões resultaram em um volume total de 2mL, em cada solução padrão foi adicionado 4 mL da solução de FeCl₃ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, resultando

em um volume total de 6 mL. As leituras dos padrões constituintes dessa curva de calibração e das amostras reacionais foram realizadas no espectrômetro UV-visível com faixa de leitura de 200 nm a 700 nm, a leitura do branco foi efetuada a solução de FeCl_3 a partir da concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com diluições para obtenção de 5 níveis.

ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A identificação e quantificação dos produtos foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), por meio da comparação das áreas obtidas. Para as análises, as amostras foram diluídas 10 vezes e injetadas no equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu HPLC LC-10AD coluna Bio-rad Aminex® HPX-87H de 300,0 mm x 7,8 mm, fase móvel $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com vazão de 0,6 mL/min e detectores de índice de refração (Shimadzu RID-20A) e arranjo de diodos (Shimadzu SPD-10A).

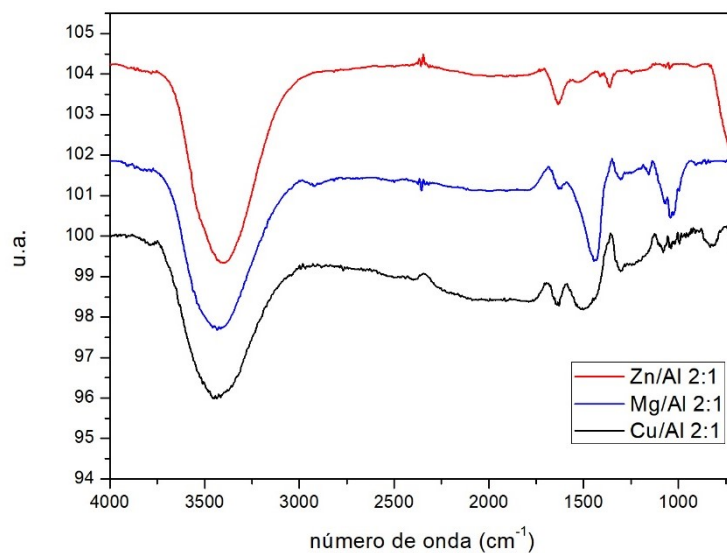
5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÕES

- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada para os HDL sintetizados, sendo Zn/Al 2:1, Mg/Al 2:1 e Cu/Al 2:1, suas análises estão expressas na Figura 15.

Figura 15 - Espectros de infravermelho dos HDL Zn/Al, Mg/Al e Cu/Al - 2:1.



Fonte: Autoria própria

As principais bandas com suas respectivas atribuições para cada HDL sintetizado estão expressas na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais bandas de vibração do HDL Cu/Al 2:1, Mg/Al 2:1 e Zn/Al 2:1

Atribuições	Banda (cm ⁻¹)		
	HDL Cu/Al 2:1	HDL Mg/Al 2:1	HDL Zn/Al 2:1
vOH	3446	3429	3403
δOH	1643	1437	1643
vCO ₃	1300	1310	1361

Fonte: Autoria própria

O espectro de infravermelho apresenta informações sobre os principais grupos presentes nos compostos analisados, no espectro de infravermelho obtido dos HDL sintetizados, pode-se observar bandas características dos compostos hidróxidos duplos lamelares, ambos os espectros contêm bandas na região de 3403 cm⁻¹ que são características do estiramento assimétrico das hidroxilas provenientes das moléculas de água presentes na estrutura interlamelar.

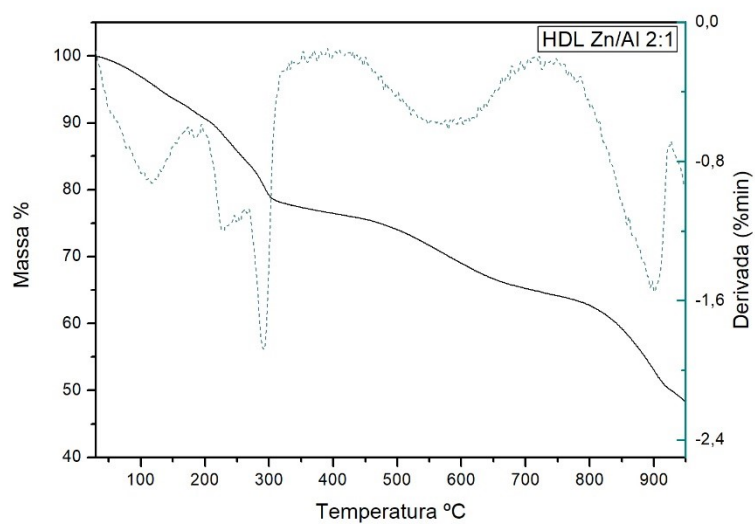
A banda próxima a 1643 cm⁻¹ também está associada a deformação de moléculas de água. Chagas e colaboradores (2012) indicaram que a banda próxima de 1360 cm⁻¹ é característica ao estiramento assimétrico do carbonato. As bandas próximas de 700 cm⁻¹ são características da deformação fora do plano dos íons carbonato, mas devido à baixa resolução estas bandas não foram expressas na Tabela 4. Portanto as bandas mais evidentes da característica estrutural dos hidróxidos duplos lamelares foram identificadas nos três compostos sintetizados, pois foi possível observar o indicativo da presença de moléculas de água e de carbonato.

O gráfico obtido do Cu/Al 2:1 apresenta bandas mais alargadas que podem ser justificadas pela água presente no ambiente que pode ter sido absorvida pelo HDL. Para o HDL Mg/Al 2:1 foi identificada uma banda próxima de 1000 cm⁻¹, essa banda pode indicar perda de simetria do composto que possivelmente foi ocasionada pela menor cristalinidade do composto.

• ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

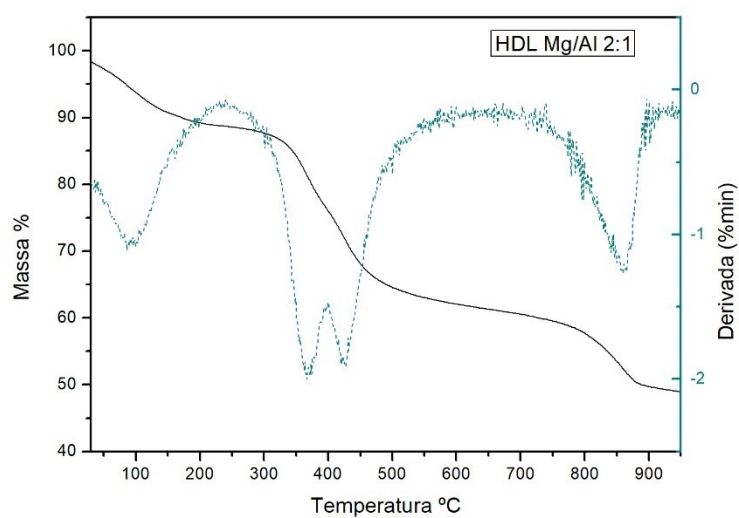
As análises termogravimétricas realizadas para os HDL sintetizados, sendo Zn/Al 2:1, Mg/Al 2:1, Cu/Al 2:1 estão expressas nas Figuras 16, 17 e 18.

Figura 16 - Análise termogravimétrica e derivada do HDL Zn/Al 2:1



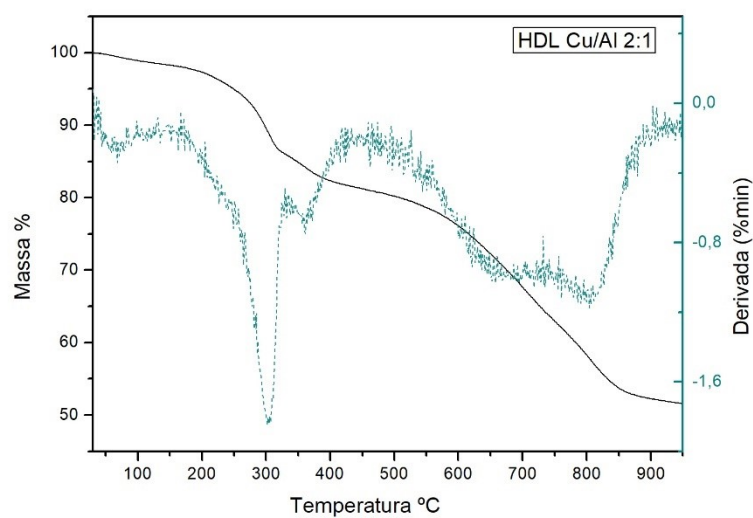
Fonte: Autoria própria

Figura 17 - Análise termogravimétrica e derivada do HDL Mg/Al 2:1



Fonte: Autoria própria

Figura 18 - Análise termogravimétrica e derivada do HDL Cu/Al 2:1



Fonte: Autoria própria

As principais perdas de massa em suas respectivas temperaturas para os HDLs sintetizados estão expressas na Tabela 5.

Foi possível verificar que os HDL apresentaram perdas de massa em faixas próximas de temperatura que são convencionalmente características desses compostos.

Tabela 5 - Perdas de massa do HDL Cu/Al 2:1, Mg/Al 2: e Zn/Al 2:1

HDL	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Zn/Al 2:1	116	4,4
	227	7,6
	290	7,5
	573	10,2
	894	19,4
Total perda de massa (%)		49,1
Mg/Al 2:1	90	5,2
	367	14,1
	422	8,1
	863	20,0
Total perda de massa (%)		47,4
Cu/Al 2:1	72	0,81
	303	10,7
	361	4,5
	661	13,0
	803	13,0
Total perda de massa (%)		42,0

Fonte: Autoria própria

Ambos apresentaram perdas próximas de 100 °C, essa perda é característica da presença de H₂O adsorvida na superfície e/ou intercalada no HDL. Também foi possível identificar que o HDL Zn/Al 2:1 apresentou a perda de H₂O em maior temperatura ao se comparar com Cu e Mg, essa característica foi investigada por Seftel e colaboradores 2007, e está relacionada com a força de ligação entre o metal (M) com o grupo hidroxila (OH), portanto pelas faixas de temperatura obtidas tem-se que a ligação M-OH estão mais fortemente ligados no HDL Zn-Al (SEFTEL et al., 2007).

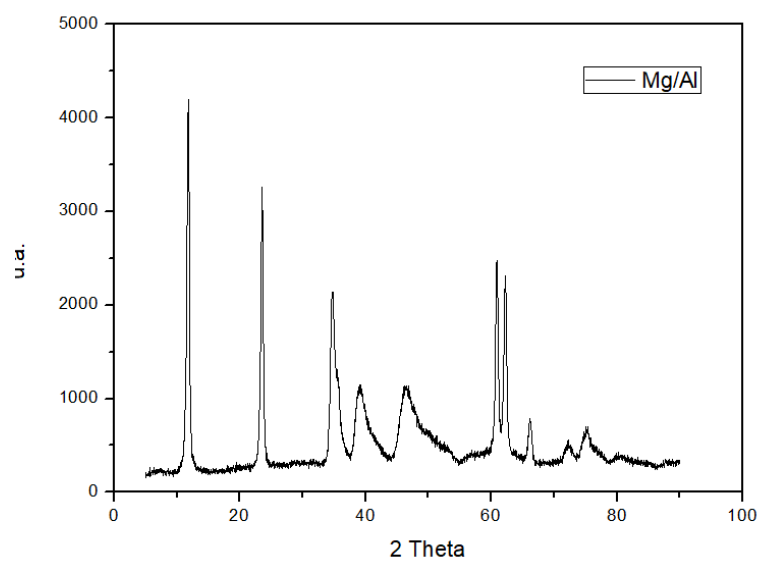
Outra perda característica está próxima de 300 °C, que representa a desidroxilação e perda do carbonato intercalado, as demais perdas ocorrem devido ao colapso da estrutura lamelar e a formação de óxido misto dos metais utilizados na síntese do HDL (SILVA, et al., 2014).

Ao avaliar a somatória da perda de massa total do HDL até o colapso total da estrutura, observar-se que o HDL constituído de Zn apresentou a maior perda de massa, totalizando em uma perda de 49,1%, essa característica foi investigada por Mahboobeh e colaboradores 2014, e está associada ao raio iônico do metal constituinte, a maior perda de massa reflete na capacidade do metal de acomodar ânions em suas camadas lamelares, aumentando assim o espaçamento basal das camadas, essa capacidade de acomodar mais ânions está relacionada com o raio iônico dos metais, dentre os três metais o Zn apresenta maior raio iônico (0,74 Å), os raios iônicos do Cu e Mg (0,72 Å) o menor raio atômico possui uma densidade de carga maior que dificulta a separação das camadas lamelares e consequentemente a intercalação de ânions (MAHBOOBEH, et al., 2014).

- **DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

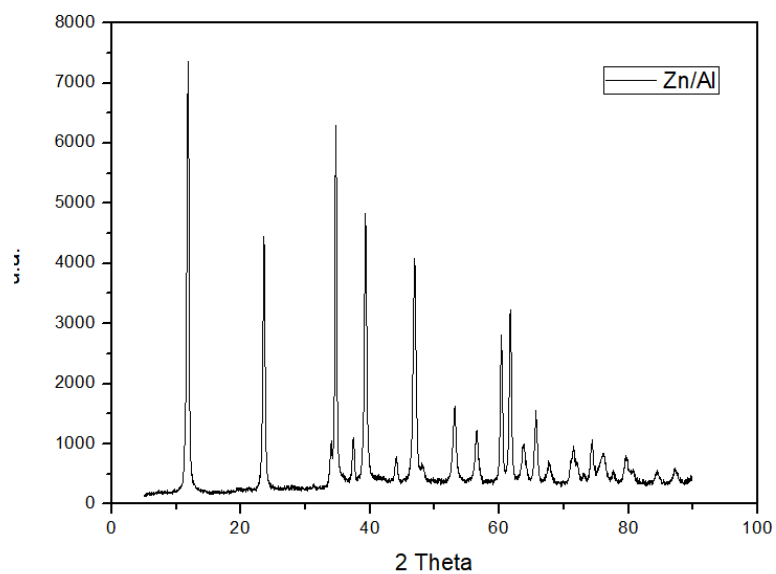
Os difratogramas de raios X para os HDL derivados de Zn/Al 2:1 e Mg/Al 2:1 estão apresentados na Figura 19 e 20, já foram previamente caracterizados pelo grupo de pesquisa do prof. Renato Rosseto, por LEMES, 2018. Na Figura 21 está expresso o difratograma de raios X para o HDL Cu/Al 2:1. Pode-se observar que em ambos os picos apresentam-se finos e intensos, essas características indicam boa cristalinidade dos compostos (VALIM, 1998) (SANTOS, et al., 2011).

Figura 19 - Difratoograma do HDL Mg/Al 2:1



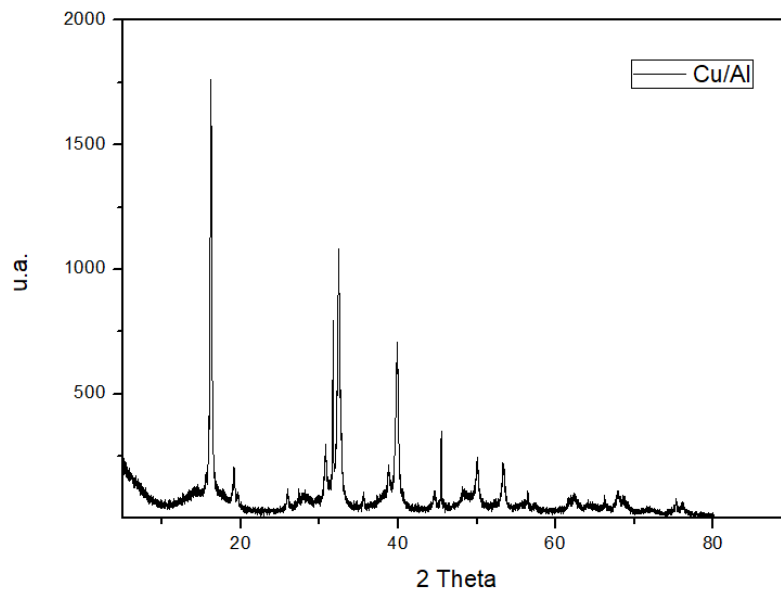
Fonte: Créditos a Lorrany Lemes

Figura 20 - Difratoograma do HDL Zn/Al 2:1



Fonte: Créditos a Lorrany Lemes

Figura 21 Difratoograma do HDL Cu/Al 2:1



Fonte: Autoria própria

Os planos basais em 003 e 006, associados aos picos entre 11° e 26° em 2θ observados nos espectros indicam espaçamentos basais bem definidos, essa característica é observada em materiais com estruturas lamelares. O plano basal em 003 indica a distância interlamelar $d_{003} = 7,58 \text{ \AA}$ para o HDL Zn/Al –CO₃. Para o HDL Mg/Al–CO₃ distância interlamelar observada é $d_{003} = 7,52 \text{ \AA}$.

Os valores de espaçamento lamelar calculados estão próximos aos reportados na literatura, com $d_{003} = 7,57 \text{ \AA} - 7,78 \text{ \AA}$ para o HDL Zn/Al-CO₃ e $7,43 \text{ \AA} - 7,60 \text{ \AA}$ para o HDL Mg/Al-CO₃ (SANTOS, CORREA, 2011; MORIMOTO, et al., 2011). Para o HDL de Cu/Al foi verificado que houve um deslocamento dos picos, onde os picos estão entre 16° e 32° em 2θ , conforme relatado por Bukhtiyarova 2018, o deslocamento destes picos pode estar relacionado a obtenção de uma combinação da estrutura HDL juntamente com a presença de hidróxido de cobre hidratado (BUKHTIYAROVA, 2018).

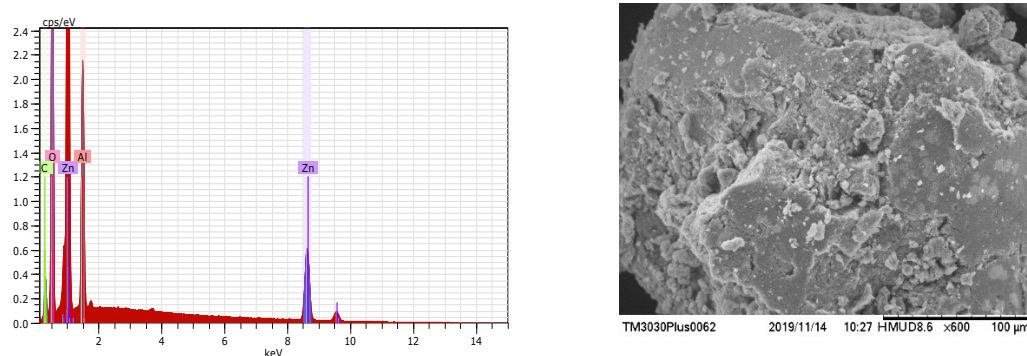
- **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MEV/EDS**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para análise das características microestruturais, como morfologia de materiais sólidos, acoplado

ao (EDS) apresenta uma análise semiquantitativa (% at.) dos componentes do material (MACHADO, 2007), portanto a análise (EDS) permitiu identificar a presença dos metais utilizados na síntese. As micrografias obtidas para os HDL evidenciam que as estruturas estão com aspecto de estarem constituídas de placas finas, sendo essa uma característica da morfologia de compostos hidrocalcitas (SANTOS, CORREA, 2011).

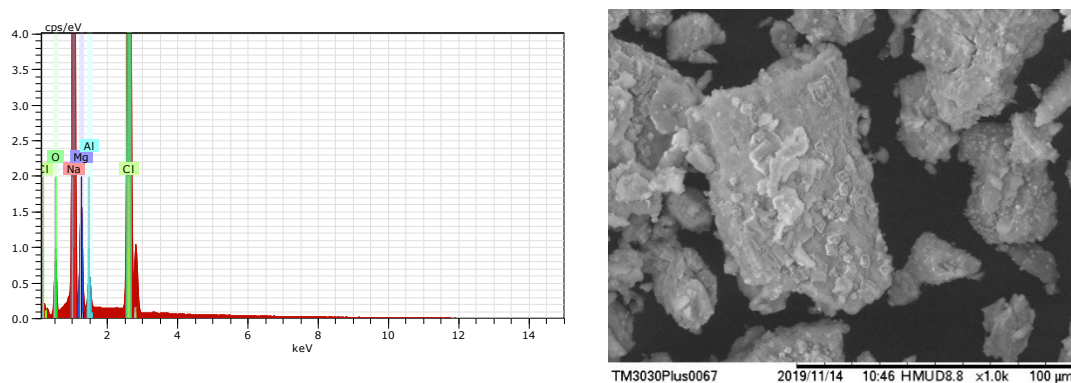
A partir dos mapas obtidos por análise de EDS pode-se verificar de forma qualitativa a presença dos metais utilizados na síntese dos HDL, que estão expressos nas Figuras 22, 23 e 24:

Figura 22 Análise qualitativa de EDS para o HDL Zn/Al 2:1



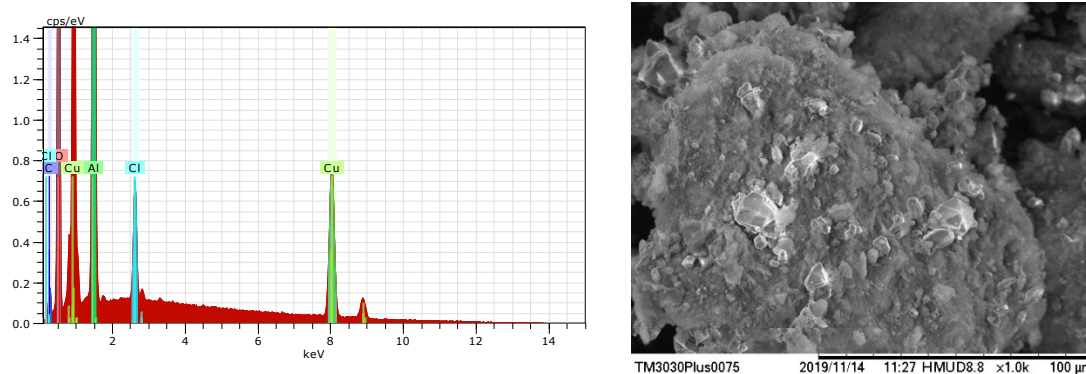
Fonte: Autoria própria

Figura 23 Análise qualitativa de EDS para o HDL Mg/Al 2:1



Fonte: Autoria própria

Figura 24 Análise qualitativa de EDS para o HDL Cu/Al 2:1



Fonte: Autoria própria

De acordo com as proporções qualitativas de EDS (Energy Dispersive Ray X, em inglês) e suas microscopias elétricas de varredura os compostos avaliados apresentam estruturas com camadas irregulares e compactadas, corroborando assim com os resultados obtidos nas técnicas de espectroscopia vibracional no infravermelho e DRX, logo acredita-se que foram obtidos hidróxidos duplos lamelares para Zn/Al, Mg/Al e Cu/Al.

5.2 AVALIAÇÃO DA OBTENÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO A PARTIR DA GLICOSE

Foram efetuadas adições das soluções (NaOH e H₂O₂ 2%), adições dos sólidos HDL (Zn/Al, Mg/Al, Cu/Al) e os seus óxidos obtidos por calcinação em diferentes temperaturas e tempos reacionais, conforme ANEXO A. A maior taxa de conversão da glicose convertida em ácido lático ocorreu por meio da combinação da adição (NaOH/ H₂O₂ 2%/ Cu/Al) a 60°C em 2h, para qual foi possível obter 14% de ácido lático sob atmosfera de oxigênio (aeróbica).

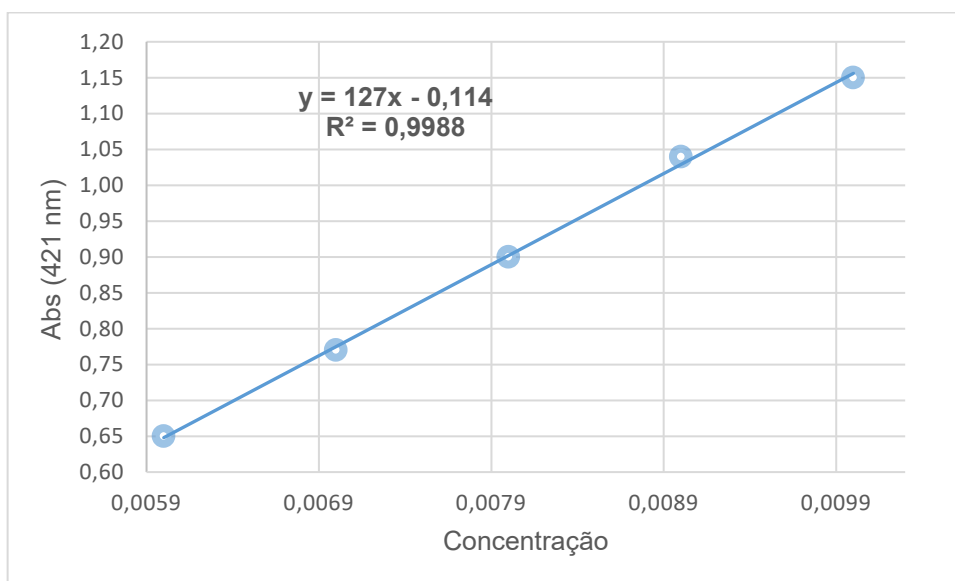
A avaliação da obtenção do ácido lático foi realizada por análise de espectroscopia UV-visível, onde o cálculo da concentração foi elaborado através da realização de uma curva de calibração com padrões de ácido lático em diferentes concentrações.

Como o ácido lático não apresenta grupos cromóforos foi necessário efetuar sua complexação com solução de cloreto de ferro (III) para que ele tivesse resposta

significativa para análise por UV/vis. Foi analisada uma curva de calibração obtida a partir de uma solução de ácido láctico 0,01 mol L⁻¹, a curva de calibração foi obtida a partir de diferentes diluições da solução de ácido láctico, conforme expresso na metodologia, a curva está expressa na Figura 25.

A curva de calibração foi utilizada para avaliação da relação entre concentração x absorvância, a fim de mensurar a quantidade de ácido láctico obtida pelas condições reacionais propostas, através de uma técnica robusta e simples.

Figura 25 - Curva de calibração da solução de ácido láctico analisado por UV-vis



Fonte: Autoria própria

As concentrações dos padrões utilizados na curva de calibração estão expressas na Tabela 6:

Tabela 6 Concentração dos padrões da curva de calibração referente a Figura 23

Padrão	Concentração(mol/L)
1	0,0100
2	0,0090
3	0,0080
4	0,0070
5	0,0060

Fonte: Autoria própria

Conforme Figura 25 pode-se observar que a absorvância se mostrou diretamente proporcional a concentração de ácido láctico, portanto a avaliação da

conversão de glicose em ácido láctico foi efetuada a partir da absorbância obtida da amostra reacional.

Na Tabela 7 estão expressos os sistemas de conversão da glicose que apresentaram maiores valores de absorbância, sendo estes com diferentes adições, temperaturas e tempos reacionais. Os gráficos de absorbância das amostras apresentadas na Tabela 7 estão apresentados no ANEXO B.

Tabela 7 - Adições utilizadas para conversão de glicose e conversão de ácido láctico obtida em porcentagem por análise UV-vis

Amostra	Adições	Ácido láctico (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
S02	I	9,5	60	2
S32	IX	2,4	60	2
S65	I, IIa	7,7	60	2
S67	I, IIb	9,7	60	2
S70	I, III	2,4	60	2
S73	I, IV	0,5	60	2
S75	I, V	0,1	60	2
S76	I, VI	0,8	60	2
S78	I, VII	3,9	60	2
S80	I, VIII	4,3	60	2
S98	IIa, III	0,3	100	24
S104	I, IIa, III	13,5	60	2
S107	I, IIa, IV	14	60	2
S108	I, IIa, V	12,8	60	2
S110	I, IIa, VI	12	60	2
S113	I, IIa, VII	12,8	60	2
S114	I, IIa, VIII	8,7	60	2

I - solução de NaOH 2mol L⁻¹

III - HDL Cu/Al 2:1;

V - HDL Zn/Al 2:1;

VII - HDL Mg/Al 2:1 cal;

IX - solução de KOH 2 mol L⁻¹

II - solução de H₂O₂ 2% a v=0,50mL/ b v=2,0mL;

IV - HDL Mg/Al 2:1;

VI -HDL Cu/Al 2:1cal ;

VIII - HDL Zn/Al 2:1 cal;

Os resultados obtidos em porcentagem de ácido láctico pela técnica UV/vis foram quantificados a partir da equação da reta obtida na curva de calibração de ácido láctico expressa na Figura 25.

As adições efetuadas podem ser resumidas em solução de **NaOH**, **H₂O₂ 2%** e HDL (**Zn/Al**, **Mg/Al**, **Cu/Al**), primeiramente foi avaliada a conversão de glicose em ácido láctico com essas substâncias adicionadas individualmente e posteriormente foram avaliadas suas combinações. Para adições efetuadas individualmente a solução de H₂O₂ 2% e para o HDL não foi possível obter resultados significativos, por esse motivo as amostras com essas adições individuais não estão expressas na Tabela 7, mas todas as adições sejam individuais ou combinadas estão expressas no ANEXO A.

Conforme observado na Tabela 7, primeiramente foi avaliada a conversão de ácido láctico somente com adição de solução de hidróxido de sódio, pois ao ser avaliado por Li e colaboradores 2017 a solução de hidróxido de sódio apresentou rendimento de 40% em ácido láctico, mas sob uma atmosfera de nitrogênio (anaeróbico). Portanto mesmo obtendo um rendimento inferior ao se comparar com obtido por Li e colaboradores 2017 a conversão na presença de solução de hidróxido de sódio neste trabalho também apresenta potencialidade, uma vez que foi possível obter rendimento de 9,5% (S02), em atmosfera aeróbica.

Posteriormente foi avaliada a solução de hidróxido de potássio, mas como a conversão foi inferior 2,4% (S32) ao se comparar com o obtido pelo sistema (S02) com solução de hidróxido de sódio, os demais testes foram efetuados somente com solução de hidróxido de sódio.

Após avaliou-se a combinação de solução de hidróxido de sódio (NaOH) juntamente com solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 2%, onde foi possível observar que a solução de H₂O₂ 2% contribuiu para conversão de ácido láctico, pois quando adicionado em volume de 2 mL foi obtido 9,7% (S67), e quando adicionado em volume de 0,5 mL foi obtido 7,7% (S65), assim a relação entre as quantidades de volumes utilizadas de H₂O₂ 2% observa-se que o aumento da obtenção de ácido láctico não foi superior a 2%, estando possivelmente dentro da porcentagem de erro, portanto para as demais avaliações optou-se pelo menor volume.

Em seguida foram analisadas as combinações de NaOH/HDL, dentre as diferentes composições do HDL observou-se que o metal Cu obteve maior conversão do que Zn e Mg, conversão de 2,4% (S70) para o metal Cu, enquanto para o Zn e Mg as conversões foram abaixo de 1%. Ao avaliar as conversões na presença dos óxidos obtidos pela calcinação do HDL, o óxido com presença de metal Zn, obteve maior conversão, pois foi obtido 4,3% (S80), e para os óxidos com os metais Cu e Mg foram obtidos 0,8% (S76) e 3,9% (S78) respectivamente.

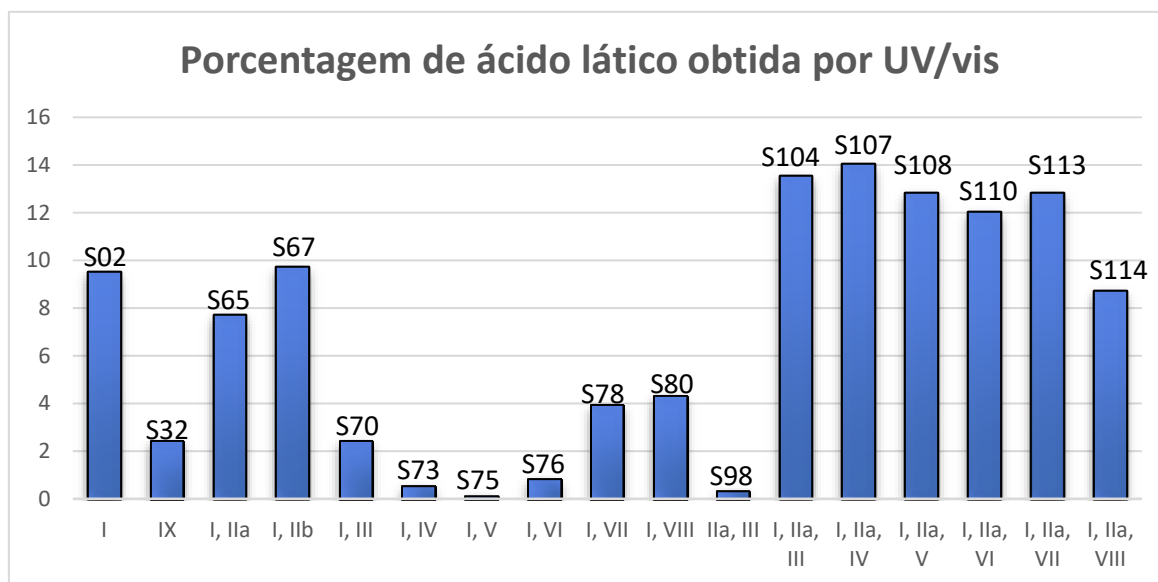
Para combinação de NaOH/H₂O₂/HDL, foi verificado que o metal Mg apresentou a melhor conversão em ácido láctico, sendo de 14% (S107). Portanto as análises efetuadas por UV/vis identificaram que a combinação de NaOH/H₂O₂/HDL Mg/Al 2:1, se mostrou a mais eficaz dentre os sistemas propostos para obtenção e ácido láctico a partir da glicose.

Vale ressaltar que apesar do metal Mg apresentar melhor performance nas condições propostas os demais metais presentes dos outros HDL assim como os seus óxidos mistos também obtiveram resultados promissores, uma vez que as conversões destes foram superiores a 9% conforme expresso na Tabela 7.

Os resultados obtidos e expressos na Tabela 7 evidenciam que a combinação NaOH/H₂O₂/HDL foi promissora para obtenção de ácido láctico a partir da glicose em atmosfera aeróbica, tornando-se uma combinação satisfatória para obtenção de ácido láctico em condições mais econômicas, visto que, foi relatado por Li e colaboradores que a presença de O₂ na atmosfera pode afetar significativamente o rendimento de ácido láctico.

Os resultados expressos na Tabela 7 foram ilustrados na forma de gráfico de barras, Figura 26, para melhor compressão e visualização da obtenção de ácido láctico.

Figura 26 Porcentagem de ácido láctico obtida, técnica UV/vis



I - Solução de NaOH 2mol L⁻¹

II - Solução de H₂O₂ 2% **a** v=0,50mL/ **b** v=2,0mL;

III - HDL Cu/Al 2:1;

IV - HDL Mg/Al 2:1;

V - HDL Zn/Al 2:1;

VI -HDL Cu/Al 2:1 cal;

VII - HDL Mg/Al 2:1 cal;

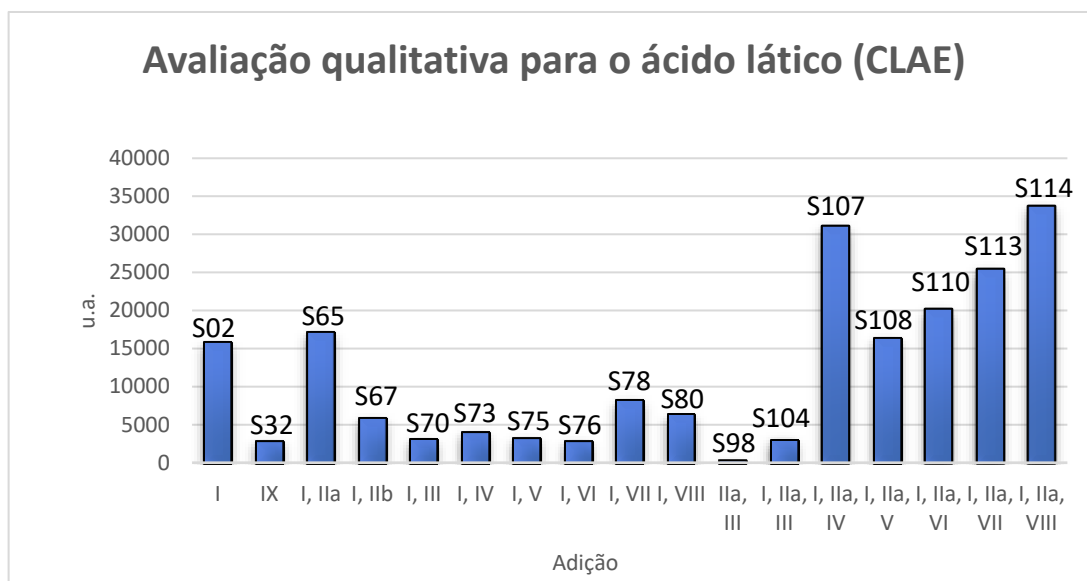
VIII - HDL Zn/Al 2:1 cal;

IX - Solução de KOH 2 mol L⁻¹

Para melhor compreensão da obtenção de ácido láctico a partir da glicose e avaliação da performance da metodologia por UV/vis proposta, foi realizada uma análise qualitativa por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados qualitativos foram ilustrados na forma de gráfico de barras por meio da relação entre as áreas referente ao ácido láctico obtidas no cromatograma de cada sistema proposto, Figura 27. Todos os cromatogramas estão expostos no ANEXO C.

As análises por técnica CLAE são qualitativas, pois não foram efetuadas curvas de calibração. É possível perceber no ANEXO C que as bandas estão próximas e os coeficientes de resposta também podem ser próximos, mas não é possível obter o valor exato do coeficiente de resposta, portanto as relações são qualitativas.

Figura 27 Avaliação qualitativa para obtenção de ácido láctico, técnica CLAE



I - Solução de NaOH 2mol L⁻¹

II - Solução de H₂O₂ 2% **a** v=0,50mL/ **b** v=2,0mL;

III - HDL Cu/Al 2:1;

IV - HDL Mg/Al 2:1;

V - HDL Zn/Al 2:1;

VI -HDL Cu/Al 2:1 cal;

VII - HDL Mg/Al 2:1 cal;

VIII - HDL Zn/Al 2:1 cal;

IX - Solução de KOH 2 mol L⁻¹

Uma vez que a partir da análise CLAE foi efetuada uma avaliação qualitativa foram comparadas as tendências de obtenção de ácido láctico a partir da glicose em relação aos sistemas de adições propostos. Como observado na Figura 27 as obtenções de ácido láctico convergiram com os resultados obtidos pela técnica de UV/vis, Figura 26, é possível observar que os sistemas em ambas as técnicas apresentaram obtenções semelhantes, nas quais as maiores áreas obtidas foram para os sistemas com a combinação NaOH/H₂O₂/HDL.

Ao avaliar a tendência observada no cromatograma para conversão obtida entre as soluções de NaOH e KOH observou-se a mesma relação detectada por UV/vis sendo a solução de NaOH mais eficaz ao se comparar com a solução de KOH. Posteriormente observou-se que a combinação de NaOH/H₂O₂ (S65) propiciou em maior área de ácido láctico ao se comparar com solução NaOH (S02).

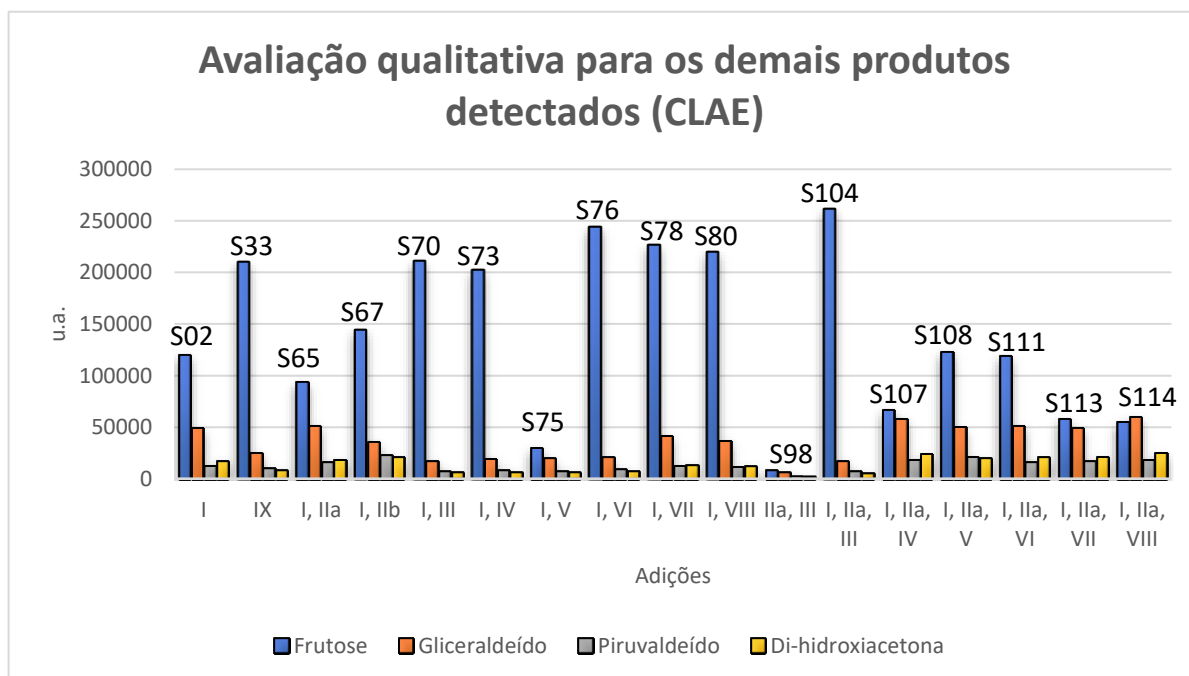
Na avaliação da obtenção do ácido láctico com a presença de NaOH/HDL as áreas obtidas foram inferiores, portanto, dentre os sistemas que possuem

combinações de adições esse se mostrou o menos eficaz para obtenção de ácido láctico.

Portanto a análise qualitativa por técnica CLAE demonstrou que a tendência na obtenção de ácido láctico foi a mesma avaliada pela técnica UV/vis, corroborando assim para eficácia na detecção do ácido láctico por UV/vis.

A análise por CLAE também permitiu identificar de forma exploratória os demais produtos obtidos nos sistemas propostos, estes estão expressos na Figura 28:

Figura 28 Porcentagem dos demais produtos obtidos, técnica CLAE



I - Solução de NaOH 2mol L⁻¹

II - Solução de H₂O₂ 2% **a** v=0,50mL/ **b** v=2,0mL;

III - HDL Cu/Al 2:1;

IV - HDL Mg/Al 2:1;

V - HDL Zn/Al 2:1;

VI -HDL Cu/Al 2:1 cal;

VII - HDL Mg/Al 2:1 cal;

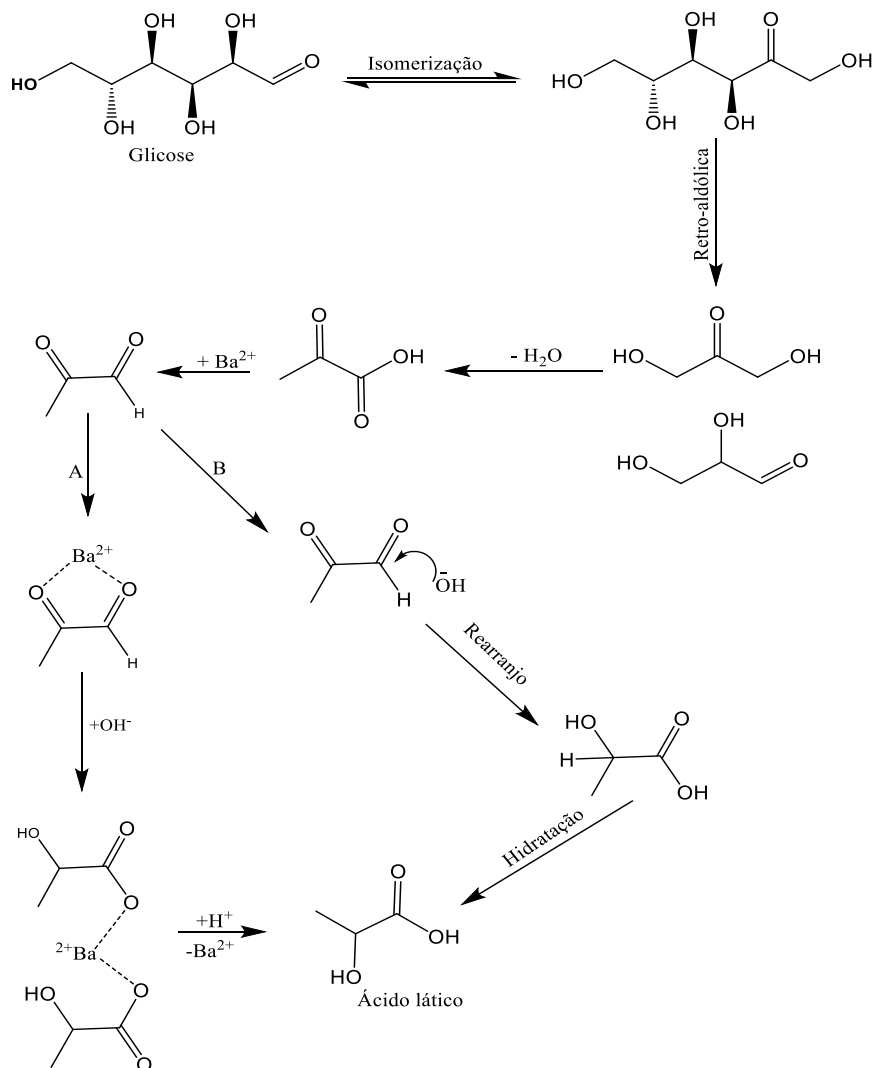
VIII - HDL Zn/Al 2:1 cal;

IX - Solução de KOH 2 mol L⁻¹

A conversão da glicose na presença dos HDL e as demais adições também se mostraram eficazes para obtenção de frutose, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico e di-hidroxiacetona, sendo todos essas substâncias de alto valor agregado para indústria química.

Para melhor avaliação da influência dos sítios ativos do HDL na conversão de glicose em ácido láctico foi verificada as etapas reacionais proposta por Li e colaboradores 2017 que está representado na Figura 29:

Figura 29 - Avaliação da influência do $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na conversão de glicose em ácido láctico



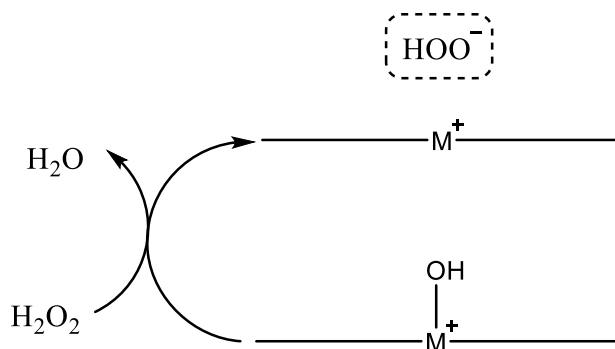
Fonte: Adaptado esquema 1 (LI, et al. 2017).

A etapas de reação proposta na Figura 29 foram propostas por Li e colaboradores 2017, para obtenção do ácido láctico a partir da catálise homogênea com adição de solução de hidróxido de bário $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$, na qual o hidróxido de bário atua como catalisador e como reagente para formação do lactato de bário, sendo a atividade catalítica do bário atribuída a capacidade de se complexar ao piruvaleído

imediatamente após a desidratação da di-hidroxiacetona favorecendo assim uma maior seletividade na obtenção de ácido láctico.

A adição de peróxido de hidrogênio juntamente com HDL ao meio reacional conforme investigado por Kaneda et al., 2000, favorece a obtenção do ânion peridroxila, pois o peróxido de hidrogênio na presença de HDL reage com a hidroxila básica presente na superfície do HDL formando assim o ânion peridroxila, conforme ilustrado na Figura 30, esse ânion apresenta alta nucleofilicidade, portanto possivelmente a formação desse ânion peridroxila favoreceu o ataque nucleofílico da carbonila do aldeído pirúvico, e conseqüente, propicia em maior obtenção do ácido láctico (KANEDA et al., 2000);

Figura 30 Efeito da adição de peróxido de hidrogênio na presença de HDL



Fonte: Adaptado KANEDA et al., 2000.

A partir dos estudos de Li e colaboradores 2017 e Kaneda e colaboradores 2000, foi possível propor o mecanismo reacional com a avaliação da influência da combinação das adições de HDL/NaOH/ H_2O_2 , conforme expresso na Figura 31.

The diagram illustrates the chemical reaction scheme for the formation of 2-keto-3-deoxyglucose (KDG) from glucose, involving isomerization, retro-aldol, and various enzymatic steps.

Glucose Isomerization: Glucose isomerizes to Fructose, catalyzed by OH^- (isomerization).

Fructose Retro-aldol: Fructose undergoes Retro-aldol cleavage, catalyzed by OH^- , to form Glyceraldehyde.

Glyceraldehyde Pathways: Glyceraldehyde can follow two pathways:

- Path A (Pink dashed box):** Glyceraldehyde is converted to Pyruvaldehyde (catalyzed by OH^-), which then undergoes Rerrangement to form KDG (catalyzed by OH^-).
- Path B (Green dashed box):** Glyceraldehyde is converted to Pyruvaldehyde (catalyzed by OH^-), which then undergoes 1,2-hydride shift (catalyzed by HDL, NaOH , H_2O_2) to form KDG.

Enzymatic Mechanism (HDL): The HDL enzyme is shown as a complex of $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ions and OH^- . The HDL + H_2O_2 complex is shown as a cycle involving H_2O , H_2O_2 , and M^+ ions.

A parte A do mecanismo apresenta a rota geral utilizada para demonstrar a conversão da glicose em ácido láctico, na qual os pares de elétrons hidroxila atacam o carbono carbonílico, causando a conversão do piruvato em ácido láctico. Na parte B, proposta neste trabalho, é possível observar que a interação entre HDL e H_2O_2 em meio aquoso favorece a formação do íon perhidroxila.

59

Conforme proposto por Kaneda e colaboradores 2000, a solução de peróxido de hidrogênio na presença de HDL propicia a formação do íon peridróxila que apresenta alta nucleofilicidade e, portanto, favorece o ataque nucleofílico na carbonila e consequentemente a formação do lactato de metila. Assim sendo o HDL se complexa ao piruvaldeído enquanto o íon peridróxila efetua o ataque na carbonila, deste modo a combinação de HDL/H₂O₂/NaOH atuam como catalisadores da reação favorecendo assim uma maior conversão de glicose em ácido láctico.

Nos dados obtidos é possível observar que não ocorreu formação de ácido láctico somente com adição do HDL em água, esse fato pode ser explicado através das etapas de reação, pois o grupo hidroxila atua como nucleofílico em algumas etapas reacionais, o HDL apresenta grupos hidroxilas intercalados entre suas lamelas, mas com menor disponibilidade ao se comparar com adição de solução de hidróxido de sódio, essa menor disponibilidade de hidroxilas pode afetar a obtenção de ácido láctico, pois a hidroxila atua como nucleofílico da reação após a formação do piruvaldeído.

Conforme observado pelos resultados obtidos por técnica UV/vis para obtenção de ácido láctico, as maiores conversões ocorreram nos sistemas com adição de NaOH/H₂O₂/HDL, sendo o mesmo observado de maneira qualitativa pela técnica CLAE, portanto este sistema se mostra promissor para obtenção de ácido láctico a partir da glicose.

6 CONCLUSÃO/PERPESCTIVAS

Os resultados obtidos por técnicas de caracterização evidenciam a obtenção dos hidróxidos duplos lamelares para o Cu/Al, Mg/Al e Zn/Al 2:1 com propriedades físicas e químicas esperadas por compostos dessa classe.

Conforme avaliado o HDL contribuiu para conversão de glicose em ácido láctico, pois a conversão de glicose em ácido láctico alcançou melhor rendimento na presença de HDL, para as três composições (Zn, Mg, Cu), dos quais o resultado mais promissor obtido por técnica UV/vis foi a composição Mg/Al 2:1.

Também foi possível observar que na combinação de solução de NaOH (2 mol L⁻¹), solução de H₂O₂ 2% e HDL, se apresentou como melhor condição reacional como catalise homogênea em temperaturas moderadas de 60 °C a 100 °C para obtenção de ácido láctico a partir da glicose. Dentre as condições reacionais propostas a de temperatura 60 °C, o tempo reacional foi de 2 h, a quantidade de solução NaOH (2 mol L⁻¹) foi de 0,5 mL e adição de solução de peróxido de hidrogênio e HDL Mg/Al 2:1 se apresentou como a melhor condição reacional, sendo possível obter a conversão de 14% em ácido láctico. As condições reacionais também se fazem válidas para isomerização de glicose em frutose e demais intermediários, conforme observado nos resultados obtidos pela técnica CLAE.

Vale ressaltar que os intermediários obtidos também apresentam interesse comercial para indústria química tornando assim o método proposto promissor para obtenção de outras substâncias de valor agregado.

Foram efetuadas avaliações quanto a conversão de celulose com as mesmas condições propostas para conversão de glicose, mas não foi possível obter a conversão em ácido láctico, possivelmente devido a rigidez da estrutura da celulose que necessita de pré-tratamento. Como o HDL apresentou resultados significativos na obtenção de ácido láctico a partir da glicose possivelmente ao incluir uma etapa de pré-tratamento térmico será possível obter ácido láctico a partir da celulose.

Conforme os resultados obtidos a perspectiva deste trabalho consiste na quantificação do ácido láctico assim como os demais produto intermediários que foram avaliados em caráter exploratório por técnica CLAE, para investigar a quimiosseletividade em relação as adições propostas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, M. J.; HAMEED, H. B. Hydrogenation of glucose and fructose into hexitols over heterogeneous catalysts: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.96, p.341-352, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.028>.
- ARRABITO, G.; BONASERA, A.; PRESTOPINO, G.; ORSINI, A.; MATTOCCIA A.; MATINELLI, E.; PIGNATARO, B.; MEDAGLIA, G. P.; Layered Double Hydroxides: A Toolbox for Chemistry and Biology. **Crystals**. v.9, p.361-402; 2019 DOI:10.3390/cryst9070361.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. Princípios de química questionando a vida moderno e o meio ambiente: 7. ed. Porto alegre: **Bookman**, 2018.
- BARKER, S. B.; SUMMERSON, H. W.; The colorimetric determination of lactic acid in biological material. **Journal of biological chemistry**, v.138, p.535-554, 1941. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)51379-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)51379-X).
- BENEVENUTI, C. S. J.; PEREIRA, N. J. Prospeção tecnológica da produção de ácido láctico no contexto de biorrefinaria: tendências e oportunidades. **Espacios**, v.37, n. 23, p10, 2016.
- BOTTARI, G.; BARTA, K. Lactic acid and hydrogen from glycerol via acceptorless dehydrogenation using homogeneous catalysts. **Recyclable catalysis**, v.2, n.1, p.70-77, 2015. DOI:10.1515/recat-2015-0008.
- BRUN, N.; HESEMAN, P.; ESPOSITO, D. Expanding the biomass derived chemical space. **Chemical Science**, v.8, p.4724-4738, 2017. DOI: 10.1039/C7SC00936D.
- BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v.269, p.494-506, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>.
- CANDU, N.; FERGANI, E. M.; VERZIU, M.; COJOCARU, B.; JURCA, B.; APOSTOL, N.; TEODORESCU, C.; PARVULESCU, I. V.; COMAN, M. S.; Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA. **Catalysts**. v. 325, p. 109-116, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.004>.
- CHAILLOT, D.; BENNICI, S.; BRENDLÉ, J. Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. **Environmental Science and Pollution**. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08498-6>.
- CHIBWE, K.; JONES, W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v.14, p.926-927, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1039/C39890000926>.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v.33, n.1 p.159-171, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000100029>.
- DATTA, R.; TSAI, S. P.; BONSIGNORE, P.; MOON S. H.; FRANK, J. R. Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. **FEMS**

Microbiology Reviews, v.16, p.221-231, 1995. DOI:[https://doi.org/10.1016/0168-6445\(94\)00055-4](https://doi.org/10.1016/0168-6445(94)00055-4).

DONG, W.; SHEN, Z.; PENG, B.; GU, M.; ZHOU, X.; XIANG, B.; ZHANG, Y.; Selective chemical conversion of sugars in aqueous solutions without alkali to lactic acid over a Zn-Sn-Beta Lewis acid-base catalyst. **Scientific Reports**, v.1, p.1-8, 2016. DOI:10.1038/srep26713.

DUSSELIER, M.; WOUWE, P. V.; DEWAELE, A.; MAKSHINA, E.; SELS, F. B. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v.6, p.1415-1442, 2013. DOI:<https://doi.org/10.1039/C3EE00069A>.

ESPOSITO, D.; ANTONIETTI M. Chemical conversion of sugars to lactic acid by alkaline hydrothermal processes. **ChemSusChem**, v.6, Issue.6, p.989-992, 2013. DOI:<https://doi.org/10.1002/cssc.201300092>.

EVANS, D. G.; SLADE, C. R. Structural aspects of layered double hydroxides. **Springer Verlag**, v.119, p. 1-87, 2005. DOI:10.1007/430_005.

FAN, G.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v.43, p.7040-7066, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v.32, n.3, p.623-638, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300007>.

FERREIRA, Vitor Francisco; ROCHA, David Rodrigues da; SILVA, Fernando de Carvalho da. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n.3, p.623-638, 2009. DOI:<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300007>.

FERREIRA, Vitor Francisco; SILVA, Fernando de Carvalho da; FERREIRA, Patricia Garcia. Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Quím. Nova**, v.36, n.10, p.1514-1519, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000006>.

GALO, A. L.; COLOMBO, M. F. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Quím. Nova**, v. 32, n.2, p.488-492, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000200036>.

GAUDERETO, S. H.; CABRAL, G. L.; RODRIGUES, A. F.; Produção de ácido levulínico a partir do bagaço de cana: estudo cinético, simulação e viabilidade econômica. **Engevista**, v. 19, n.1, p.236-255, 2017.

Google Patentes, 2020. Ferramenta de busca de patente. search URL: <https://patents.google.com/?q=ACID+LACTIC&before=priority:20191231&after=priority:20140101&status=APPLICATION&type=PATENT&litigation=YES>. Acesso em: 01/07/2020.

GOVERNO FEDERAL. Comex Stat, 2020. Portal para acesso gratuito às estatísticas de comércio exterior do Brasil. <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>. Acesso em: 20/04/2020.

HERNANDEZ, W.; LAUWAERT, J.; VOORT, D. V. P.; VERBECKMOES, A. Recent advances on the utilization of layered double hydroxides (LDHs) and related heterogeneous catalysts in a lignocellulosic-feedstock biorefinery scheme. **Green Chemistry**, v.19, p.5269-5302, 2017. DOI:<https://doi.org/10.1039/C7GC02795H>.

HOLM, M. S.; SARAVANAMURUGAN, S.; TAARNING, E. Conversion of sugars to lactic acid derivative using heterogeneous zeotype. **Catalysts**, v.328, p.602-605, 2010. DOI:10.1126/science.1183990.

HUO, Z.; FANG, Y.; REN, D.; ZHANG, S.; YAO, G.; ZENG, X.; JIN, F. Selective conversion of glucose into lactic acid with transition metal ions in diluted aqueous NaOH solution. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v.2, n.12, p.2765-2771, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1021/sc500507b>.

HURD, R. E.; FREEMAN D. M.; Metabolite specific proton magnetic resonance imaging. **Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America**, v.86, p.4402-1106, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.86.12.4402>.

JONG P, K; ROELOFS, A, A, J, C; LENSVELD, D, J; DILLE, A, J. On the Structure of Activated Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Liquid-Phase Aldol Condensation. **Journal of Catalysis**, v.203, p.184-191, 2001. DOI: [doi:10.1006/jcat.2001.3295](https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3295).

KAKIUCHI, N.; MAEDA, Y.; NISHIMURA, T.; UEMURA, S.; Pd(II)-Hydrotalcite-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones using atmospheric pressure at room temperature. **Journal of Organic Chemistry**, v.66, n.20, p.6620-6625, 2001. DOI:<https://doi.org/10.1021/jo010338r>.

KANEDA, K; YAMAGUCHI, K; MORI, K; MIZUGAKI, T; EBITANI K. Catalyst design of hydrotalcite compounds for efficient oxidations. **Catalysis Surveys from Japan**, v. 4, p. 31-38, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1019048407764>.

KAZUYA, K.; KOHSUKE, M.; TOMOO, M.; KOHKI, E.; KIYOTOMI, K. E. Epoxidation of α,β -Unsaturated Ketones Using Hydrogen Peroxide in the Presence of Basic Hydrotalcite Catalysts. **Journal of Organic Chemistry**, v.65, p.6897-6903, 2000. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo000247e>.

KHAN, S. B.; KHAN, S. A.; ASIRI, A. M. A fascinating combination of Co, Ni nanomaterial for oxygen evolution reaction. **Applied Surface Science**, v. 370, p.445-451, 2016. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.02.062.

KIM, M.; KATO, H.; FUKUOKA, A.; NAKAJIMA, K. Acid-basic property of YNbO₄ for lactic acid formation from glucose in water. **ChemCatChem**, p.1-2, 2017. DOI:https://doi.org/10.11523/sekiryu.2016f.0_139.

KONER, P.; JUNG, D.; KRUSE, A. The effect of different Brønsted acids on the hydrothermal conversion of fructose to HMF. **Green Chemistry**, v.20, p.2231-2241, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8GC00435H>.

KUMAR, A.; THAKUR, A.; PANESAR, P. S. Lactic acid and its separation and purification techniques: A review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 18, 2018. DOI: 10.1007/s11157-019-09517-w.

LEMES, L. O. Estudo da remoção de azocorantes por hidróxidos duplos lamelares. Anápolis. 2018.

LI, C.; WANG, Y.; ZHANG Y.; WANG, M.; SUN, X.; CUI, H.; XIE Y. Isomerization

Kinetics of Glucose to Fructose in Aqueous Solution with Magnesium-Aluminum Hydrotalcites. **ChemistrySelect**, v.5, n.1, p.270-279, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.201903959>.

LI, L.; SHEN, F.; SMITH, R. L.; QI, X. Quantitative chemocatalytic production of lactic acid from glucose under anaerobic conditions at room temperature. **Green Chemistry**, v. 19, p. 76-81, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6GC02443B>.

LI, S.; DENG, W.; WANG, S.; WANG, P.; NA, D.; LI, Y.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Catalytic Transformation of Cellulose and Its Derivatives into Functionalized Organic Acids. **Chemistry & Sustainability**, v.11, n.13, p.1995–2028, 2018. DOI:<https://doi.org/10.1002/cssc.201800440>.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v.24, n.6, p.885-892, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1590/S010040422001000600027>.

MACHADO, G.; GOMES, I. C.; DEDAVID, A. B. Microscopia eletrônica de varredura, aplicações e preparação de amostras. 1 ed. Porto Alegre, **EDIPUCRS**, 2017.

MAHBOOBEH, E.; SHAMELI, K.; IBRAHIM, A. N.; AHMAD, M. B.; YUNUS, W. M. Z. W. The effect of the divalent metal on the intercalation capacity of stearate anions into layered double hydroxide nanolayers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 63-69, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.025>.

MARIANO, A. A.; MICHAÏLOF, C. M.; PINEDA, A.; LLIPOPOULOU E. F.; TRIANTAFYLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A. 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, p.75-87, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.029>.

MARTI, R.; VARELA, E.; SEGURA, M. R.; ALEGRE, J.; SURINACH, M. J.; PASCUAL, C. Determination of D-lactate by enzymatic methods in biological fluids: study of interferences. **Clinical chemistry**, v. 43, p.1010-1015, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1093/clinchem/43.6.1010>.

MATOS, P. S.; MACEDO, G. D. P. Bioquímica dos alimentos: composição, reações e práticas de conservação. 1 ed. **Iátria**. São Paulo. 2015.

MERTE, R. L.; BECHSTEIN, R.; PENG, G.; RIEBOLDT, F.; FARBEROW, A. C.; ZEUTHEN, H.; KNUDSEN, J.; LAEGSGAARD, E.; WENDT, S.; MAVRIKAKI, M.; BESENBACHER, F. Water clustering on nanostructured iron oxide films. **Nature Communications**, v.5, p.4193-4202, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms5193>.

MIKA, T. L.; CSEFALVAY, E.; NEMETH, A. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals. **Chemistry and Sustainability**. Chemical Reviews, v. 118, p.505-613, 2018. DOI: [10.1021/acs.chemrev.7b00395](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395).

MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, E. M. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. **Proceedings of the National Academy of Sciences** v.107 p.6164-6168, 2010; DOI: [10.1073/pnas.1002358107](https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107).

MORIMOTO, K.; TAMURA, K.; LYI, N.; YE, J. YAMADA, H. Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides. **Journal of**

Physics na Chemistry of Solids, v.72, p.1037-1045, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.05.018>.

NELSON, L. D.; COX, M. M. Princípios de bioquímica de Lehninger. 7 ed. Porto Alegre, **Artmed**. 2019. p.370-381, 2000. DOI:10.1006/jcat.1999.2706.

NIKOLLA, E.; ROMAN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; DAVIS, E. M.; "One-Pot" Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Carbohydrates using Tin-Beta Zeolite. **ACS Catalysis**, v.1, p.408-410, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/cs2000544>.

PARK, S.; KWON, D.; KANG, J. Y.; JUNG, J. C. Influence of the preparation method on the catalytic activity of Mg-Al hydrotalcites as solid bases catalysts. **Green Energy & Environment**, v. 4 p. 287- 292, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.11.003>.

PUNDIR, S. C.; NARWAL, V.; BATRA, B. Determination of lactic acid with special emphasis on biosensing methods: A review. **Biosensors and Bioelectronics**,

RAMLI, N. A. S.; AMIN, S. A. N.; Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst. **Chemical Engineering Journal**. v. 283, p.150-159, 2015. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.044>.

SALIGER, R.; DECKER, N.; PRUBE, U. D-glucose oxidation with H₂O₂ on a Au/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 584-589, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.042>.

SANTOS, S. S.; CORREA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 274-280, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132011000300004>.

SEFTEL, E. M.; POPOVICI, E.; PODE, V.; BANDUR, G. Synthesis, characterization and thermal behavior of hydrotalcite-type Mg_xZn_yAl. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 52, p. 1033-1037, 2006.

SHIWEI, W.; QIBAO, W. Selective conversion of glucose into lactic acid with immobilized ytterbium triflate. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v.125, p.923-936, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1448-3>.

SILVA, N. S.; Silva, R. R. C. Bioquímica: técnico em bioquímica 1 ed. Recife: **EDUFRPE**. 2010.

SILVA, R. O.; FREITAS, J. R.; FREITAS, J. C. R. D-glucose, a fascinating biomolecule: History, properties, production and application. **Revista Virtual de Química**, v. 10, p. 875–89, 2018. DOI:<https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180064>.

SILVA, V.; KAMOGAWA, M. Y.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. **Revista Brasileira de Ciencia Do Solo**, v.38, p.272–277, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1590/S0100-06832014000100027>.

STARUKH, G. Photocatalytically Enhanced Cationic Dye Removal with Zn-Al Layered Double Hydroxides. **Nanoscale Res Lett** v.12, p.391, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2173-y>.

SUDARSANAM, P.; PEETERS, E.; MAKSHINA, V. E.; PARVULESCU, I. V.; SELS, F.

B. Advances in porous and nanoscale catalysts for viable biomass conversion. **Chem. Soc. Re.**, v.48, p.2366-2421, 2019. DOI: 10.1039/C8CS00452H.

SUMAN, S.; SINGHAL, R.; SHARMA, L. A.; MALTHOTRA B. D.; PUNDIR, C. S.; Development of a lactate biosensor based on conducting copolymer bound lactate oxidase. **Sensors and actuators B: Chemical**, v.107, p.768-772, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.016>.

SUN, Y.; SHI, L.; WANG, H.; MIAO, G.; KONG, L.; LI, S.; SUN Y. Efficient production of lactic acid from sugars over Sn-Beta zeolite in water: catalytic performance and mechanistic insights. **Sustainable Energy & Fuels**, v.5, p. 1163-1171, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9SE00020H>.

TANG, Z.; DENG, W.; WANG, Y.; ZHU, E.; WAN, X.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Transformation of cellulose and its derived carbohydrates into formic and lactic acids catalyzed by vanadyl cations. **ChemSusChem**, v.7, p.1557–1567, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1002/cssc.20140015>.

TICHIT, D.; GERARDIN, C.; DURAND, R.; COQ, B. Layered double hydroxides: precursors for multifunctional catalysts. **Topics in Catalysis**, v.39, p.89–96, 2006. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11244-006-0041-6>.

TOUKACH, F. V.; ANANIKOV, V. P. Recent advances in computational predictions of NMR parameters for the structure elucidation of carbohydrates: methods and limitations. **Chemical Society Reviews**, v.42, p.8376–8415, 2013. DOI:<https://doi.org/10.1039/c3cs60073d>.

UPARE, P. P.; CHAMAS, A.; LEE, H. J.; KIM, C. J.; KWAK, K. S.; HWANG, K. J.; HWANG W. D; Highly Efficient Hydrotalcite/1-Butanol Catalytic System for the Production of the High-Yield Fructose Crystal from Glucose. **ACS Catalysis**. v.10, p.1388–1396, 2020. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.9b01650>.

v. 86, p.777-790, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.076>.

VALENTE, S. J.; FIGUERAS, F.; GRAVELLE, M.; KUMBHAR, M.; LOPEZ, J.; BESSE, P. J. Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. **Journal of Catalysis**, v.789.

WATTANAPAPHAWONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; YAMAGUCHI, A. Conversion of cellulose into lactic acid using zirconium oxide catalysts. **The Royal Society of Chemistry**, v.7, p.18561-18568, 2017. DOI: 10.1039/C6RA28568F.

WOZNIAK, B.; TIN, S.; VRIES, G. J. Bio-based building blocks from 5-hydroxymethylfurfural via 1-hydroxyhexane-2,5-dione as intermediate. **Chem. Sci**, v.10, P.6024-6034. DOI: 10.1039/C9SC01309A.

XIA, M.; DONG, W.; GU, M.; CHANG, C.; SHEN, Z.; ZHANG Y. Synergetic effects of bimetals in modified beta zeolite for lactic acid synthesis from biomass-derived carbohydrates. **The Royal Society of Chemistry**, v.8, p.8965-8975, 2018. DOI: 10.1039/c7ra12533j.

XU, S.; ZHANG, L.; XIAO, K.; XIA, H. Isomerization of glucose into fructose by environmentally friendly Fe/B zeolite catalysts. **Carbohydrate Research**, v.48-51, p.446-447, 2017. DOI: 10.1016 / j.carres.2017.05.006.

YABUSHITA, M.; SHIBAYAMA, N.; NAKAJIMA, K.; FUKUOKA, A. Selective glucose-

to-fructose isomerization in ethanol catalyzed by hydrotalcites. **ACS Catalysis**, v.9 p.2101-2109, 2019. DOI: 10.1021/acscatal.8b05145.

YAN, A. J.; CHEN, Y.; GAO, W.; CHEN Y.; QIAN, L.; HAN, L.; CHEN, M. Catalysis of hydrogen peroxide with Cu layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene. **Chemosphere**, v.225, p.157-165, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.180>.

YAN, K.; LIU, Y.; LU, Y.; CHAI, J.; SUN, L. Catalytic application of layered double hydroxide-derived catalysts for the conversion of biomass-derived molecules. **Catalysis Science and Technology**, v.7, n.8, p.1622–1645, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7cy00274b>.

YU, K. M. I.; HANIF, A.; TSANG, C. W. D.; SHANG, J.; SU, Z.; SONG, H.; SIK, O. Y.; POON, S. C. Tuneable functionalities in layered double hydroxide catalysts for thermochemical conversion of biomass-derived glucose to fructose. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, p. 1-10, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122914>.

ZHAO, H.; HOLLADAY, J. E.; BROWN, H.; ZHANG, Z. C. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. **Science**, v. 316, n. 5831, p.1597–1600, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1141199>.

ZHOU, C.; ZHAO, J.; ELGASIN, A.; YAGOUB, A.; MA, H.; YU, X.; HU, J.; BAO, X.; LIU, S. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in different solvents and catalysts: Reaction kinetics and mechanism. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.26, p. 477-487, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.07.005>.

ZHOU, L.; WU, L.; LI, H.; YANG, X.; SU, Y.; LU, T.; XU, J. A facile and efficient method to improve the selectivity of methyl lactate in the chemocatalytic conversion of glucose catalyzed by homogeneous Lewis acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.388-389, p. 74-80, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.01.017>.

ANEXO A - Condições utilizadas para da conversão de glicose e carboximetilcelulose sódica em ácido láctico e resultados obtidos pela metodologia de UV-vis

Amostra	Substrato	Adição	pH	T (°C)	t (h)	Abs
S104	Glicose	I,IIa,III	12,85	60	2	2,28
S105	Glicose	I,IIa,III	12,87	60	2	2,21
S106	Glicose	I,IIa,IV	12,93	60	2	2,26
S107	Glicose	I,IIa,IV	12,93	60	2	2,37
S108	Glicose	I,IIa,V	12,77	60	2	2,16
S109	Glicose	I,IIa,V	12,75	60	2	2,11
S110	Glicose	I,IIa,VI	12,87	60	2	1,70
S111	Glicose	I,IIa,VI	12,8	60	2	1,87
S112	Glicose	I,IIa,VII	12,85	60	2	2,00
S113	Glicose	I,IIa,VII	12,7	60	2	1,78
S114	Glicose	I,IIa,VIII	13,04	60	2	1,35
S115	Glicose	I,IIa,VIII	13,1	60	2	1,21
S70	Glicose	I,III	12,63	60	2	0,5
S71	Glicose	I,IV	12,4	60	2	0,35
S72	Glicose	I,IV	12,92	60	2	0,15
S73	Glicose	I,V	12,59	60	2	0,24
S74	Glicose	I,V	12,4	60	2	0,17
S75	Glicose	I,VI	12,14	60	2	0,18
S76	Glicose	I,VI	12,08	60	2	0,3
S77	Glicose	I,VII	12,13	60	2	0,28
S78	Glicose	I,VII	12,34	60	2	0,86
S79	Glicose	I,VIII	12,01	60	2	0,71
S80	Glicose	I,VIII	12,47	60	2	0,93
S81	Glicose	III	12,3	60	2	0,42
S42	Glicose	III	5,83	60	2	-0,21

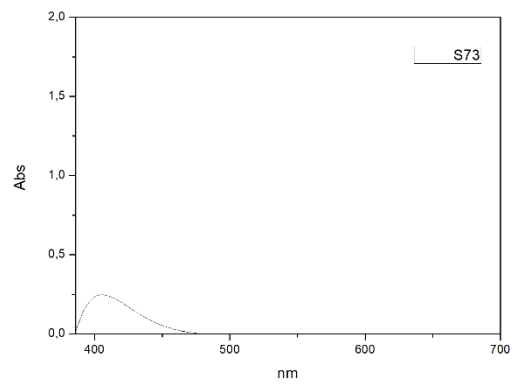
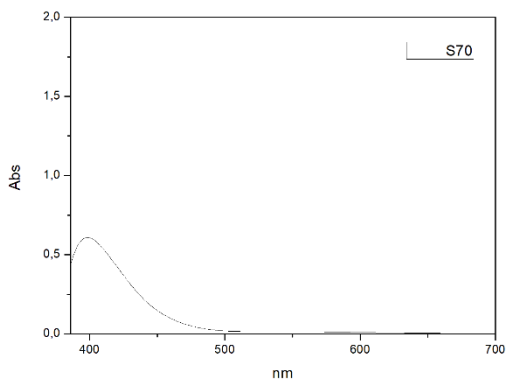
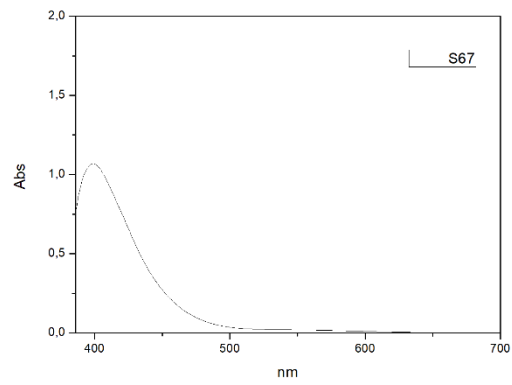
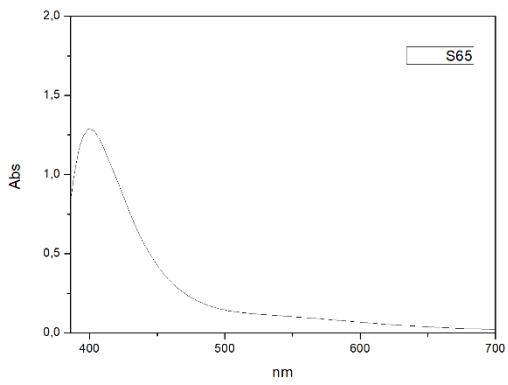
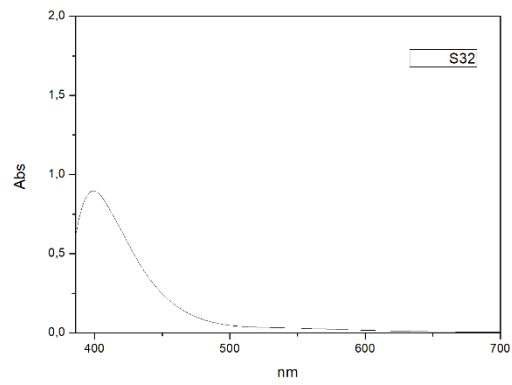
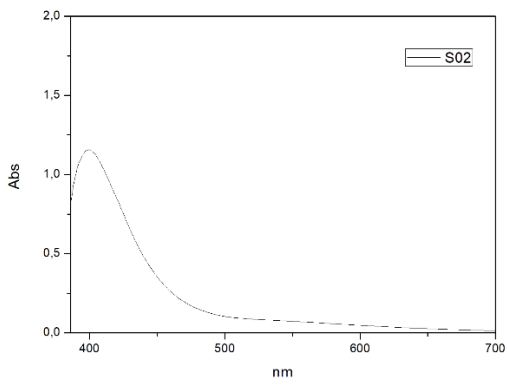
Amostra	Substrato	Adição	pH	T (°C)	t (h)	Abs
S43	Glicose	IV	5,13	60	2	-0,2
S44	Glicose	IV	5,13	60	2	-0,18
S45	Glicose	V	4,79	60	2	-0,19
S46	Glicose	V	4,08	60	2	-0,19
S47	Glicose	VI	4,13	60	2	-0,2
S48	Glicose	VI	4,29	60	2	-0,2
S49	Glicose	VII	4,16	60	2	-0,16
S50	Glicose	VII	4,13	60	2	-0,13
S51	Glicose	VIII	4,08	60	2	-0,16
S52	Glicose	VIII	4,63	60	2	-0,16
S53	Glicose	Ila	4,34	60	2	-0,15
S36	Glicose	Ila	4,05	60	2	-0,14
S37	Glicose	Ilb	4,05	60	2	-0,13
S38	Glicose	Ilb	3,89	60	2	-0,11
S39	Glicose	I,Ila	3,89	60	2	-0,13
S64	Glicose	I,Ila	12,84	60	2	0,97
S65	Glicose	I,Ilb	12,96	60	2	1,28
S66	Glicose	I,Ilb	12,6	60	2	0,85
S67	Glicose	I	12,57	60	2	1,06
S01	Glicose	I	12,64	60	2	0,88
S02	Glicose	I	12,79	60	2	1,15
S82	Glicose	I	12,87	60	2	1,09
S83	Glicose	I	12,56	60	2	1,02
S54	Glicose	I	3,97	60	2	-0,01
S55	Glicose	I	3,49	60	2	-0,03
S03	Glicose	I	8,62	60	2	0
S04	Glicose	I	8,28	60	2	-0,01

Amostra	Substrato	Adição	pH	T (°C)	t (h)	Abs
S04	Glicose	I	10,31	60	2	0
S05	Glicose	I	10,02	60	2	0
S06	Glicose	I	12,69	60	1	0,92
S07	Glicose	I	12,78	60	1	0,84
S08	Glicose	I	12,65	60	0,5	0,89
S09	Glicose	I	12,64	60	0,5	0,78
S10	Glicose	I	12,72	40	0,5	0,82
S11	Glicose	I	12,75	40	0,5	0,7
S12	Glicose	I	12,65	40	1	0,92
S13	Glicose	I	12,65	40	1	0,94
S14	Glicose	I	12,56	100	0,5	1,16
S15	Glicose	I	12,55	100	0,5	0,65
S16	Glicose	I	12,93	100	1	0,89
S17	Glicose	I	12,94	100	1	0,55
S18	Celulose	I	12,55	60	2	0,22
S19	Celulose	I,III	12,59	60	2	0,27
S20	Celulose	I,III	12,66	60	1	0,44
S21	Celulose	I,IV	12,54	60	1	0,44
S22	Celulose	I,IV	12,68	60	0,5	0,44
S23	Celulose	IX	12,58	60	0,5	0,8
S24	Celulose	IX	13,02	60	2	0,25
S84	Celulose	IX	12,06	60	2	0,36
S85	Celulose	IX	13,28	60	2	-0,1
S86	Celulose	IX	12,76	60	2	0,53
S87	Glicose	IX	12,25	60	0,5	-1
S28	Glicose	I,V	12,55	60	0,5	0,17
S29	Glicose	I,V	12,3	60	1	0,07

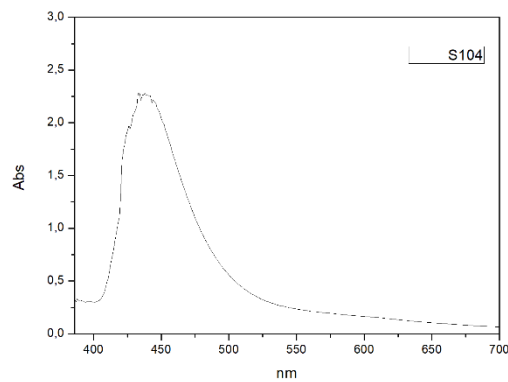
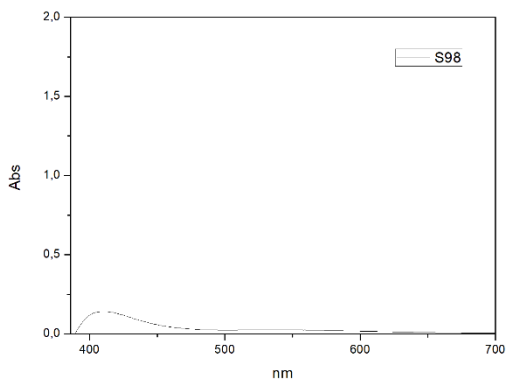
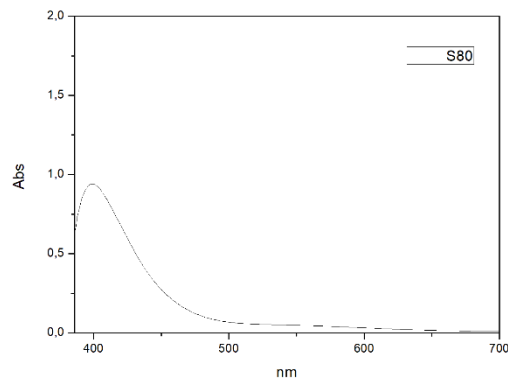
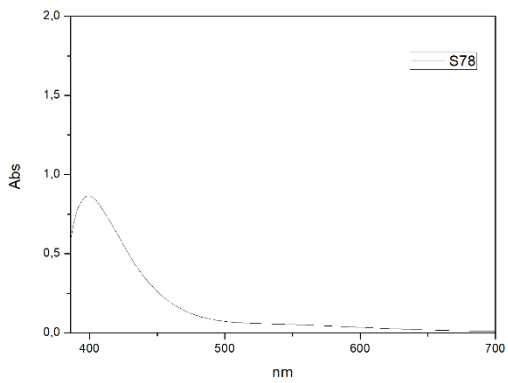
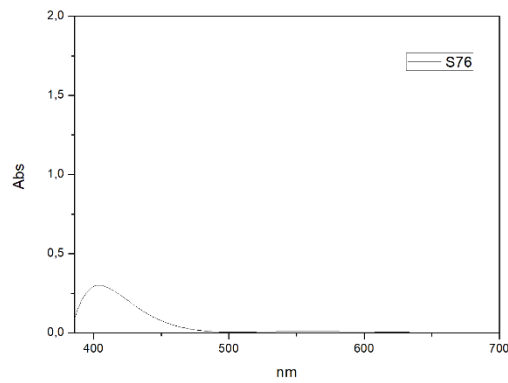
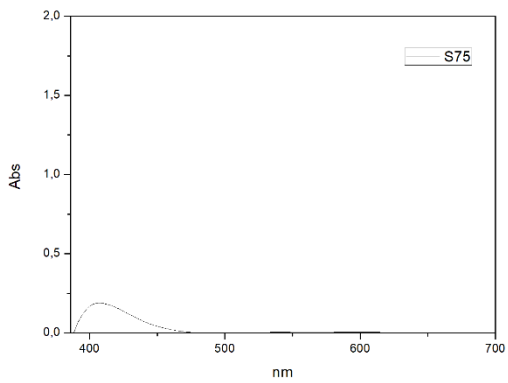
Amostra	Substrato	Adição	pH	T (°C)	t (h)	Abs
S30	Glicose	I,VI	11,97	60	1	-0,05
S31	Glicose	I,VI	12,25	60	2	0,32
S32	Glicose	I,VII	12,18	60	2	0,15
S33	Celulose	I,VII	13,2	60	2	0,35
S88	Celulose	I,VIII	12,7	60	2	0,43
S89	Celulose	I,VIII	13,36	60	2	0,18
S90	Celulose	I	12,77	60	2	0,35
S91	Celulose	I	12,59	60	2	0,28
S92	Celulose	IX	12,47	60	2	0,28
S93	Celulose	IX	13,13	60	2	0,21
S94	Celulose	I,IIb	12,51	60	2	0,18
S95	Celulose	I,IIb	13,44	100	0,5	0
S25	Celulose	I	12,77	100	0,5	0,05
S26	Glicose	IIa	13,3	100	0,5	0,22
S34	Glicose	IIa	12,35	100	0,5	0,13
S35	Celulose	III	13,3	60	0,5	-0,07
S68	Celulose	III	12,66	60	0,5	-0,07
S69	Celulose	IIa, III	12,77	100	24	0,93
S27	Glicose	IIa, III	4,16	100	24	0,8
S56	Celulose	IV	8,48	100	24	-0,04
S57	Glicose	IV	4,07	100	24	-0,13
S96	Celulose	IIa, IV	8,72	100	24	0,05
S97	Glicose	IIa, IV	3,52	100	24	0,07
S40	Celulose	V	7,27	100	24	0,18
S41	Glicose	V	4,31	100	24	0,39
S58	Celulose	IIa, V	7,87	100	24	0,04
S59	Glicose	IIa, V	5,13	100	24	-0,07

Amostra	Substrato	Adição	pH	T (°C)	t (h)	Abs
S98	Celulose	Ila, III	7,75	100	24	0,14
S99	Glicose	Ila, III	3,71	100	24	0,12
S60	Celulose	IV	6,67	100	24	-0,06
S61	Glicose	IV	3,98	100	24	0,02
S100	Celulose	Ila, IV	7,25	100	24	0,06
S101	Glicose	Ila, IV	3,85	100	24	0,02
S62	Celulose	V	7,66	100	24	-0,11
S63	Glicose	V	6,04	100	24	-0,02

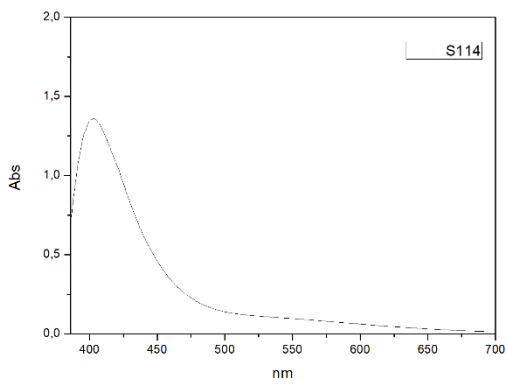
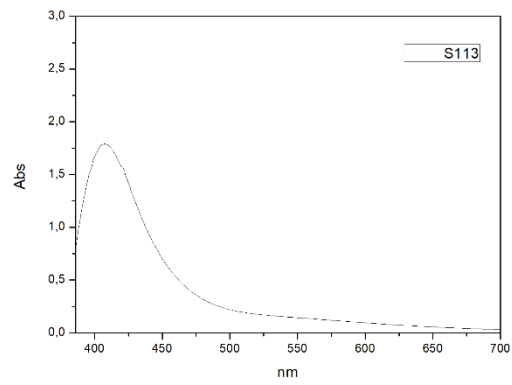
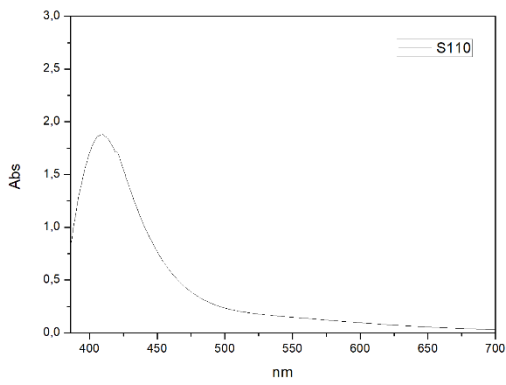
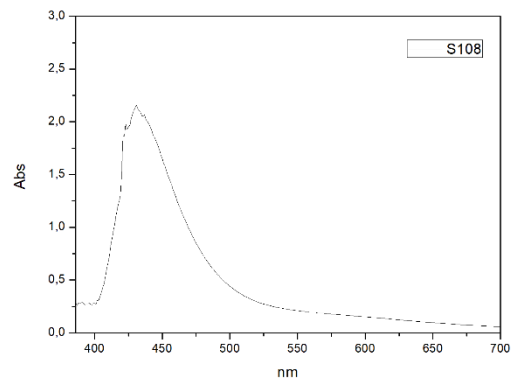
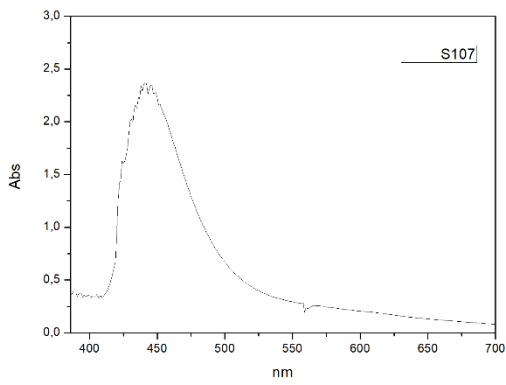
ANEXO B



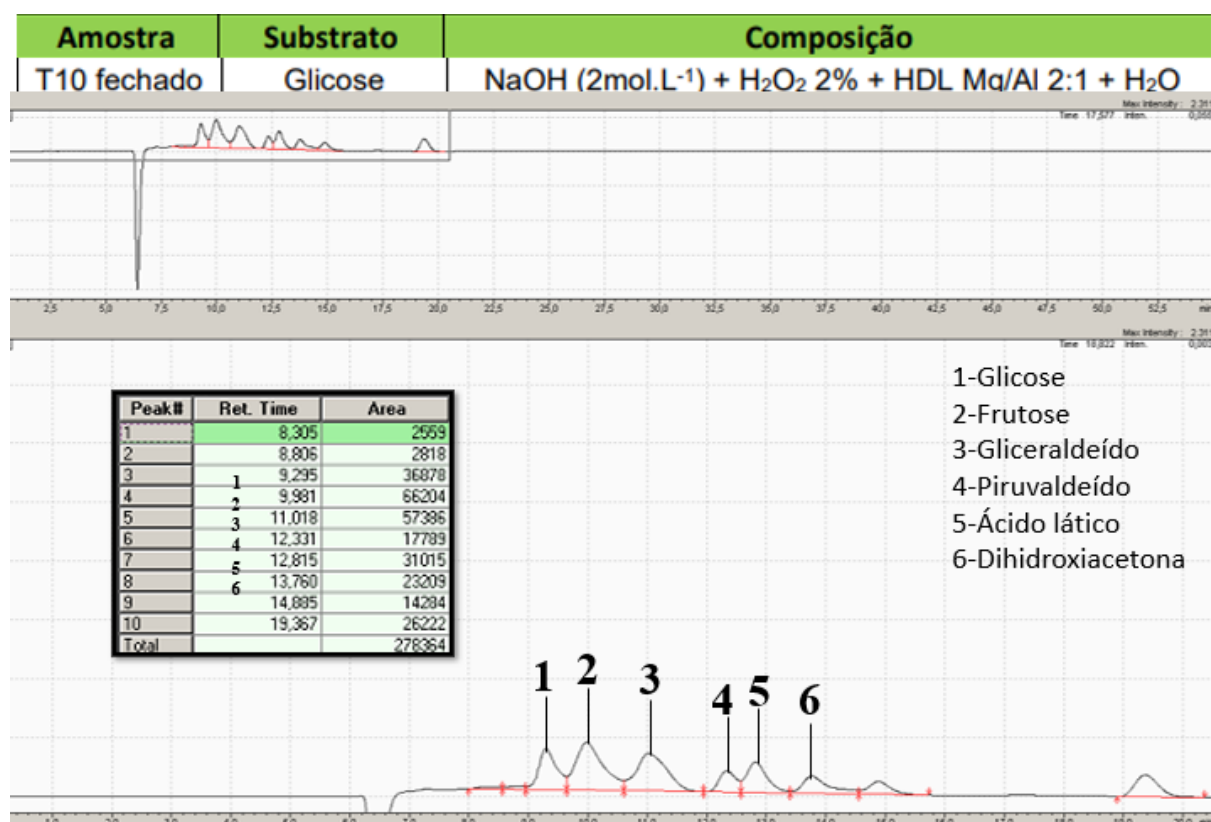
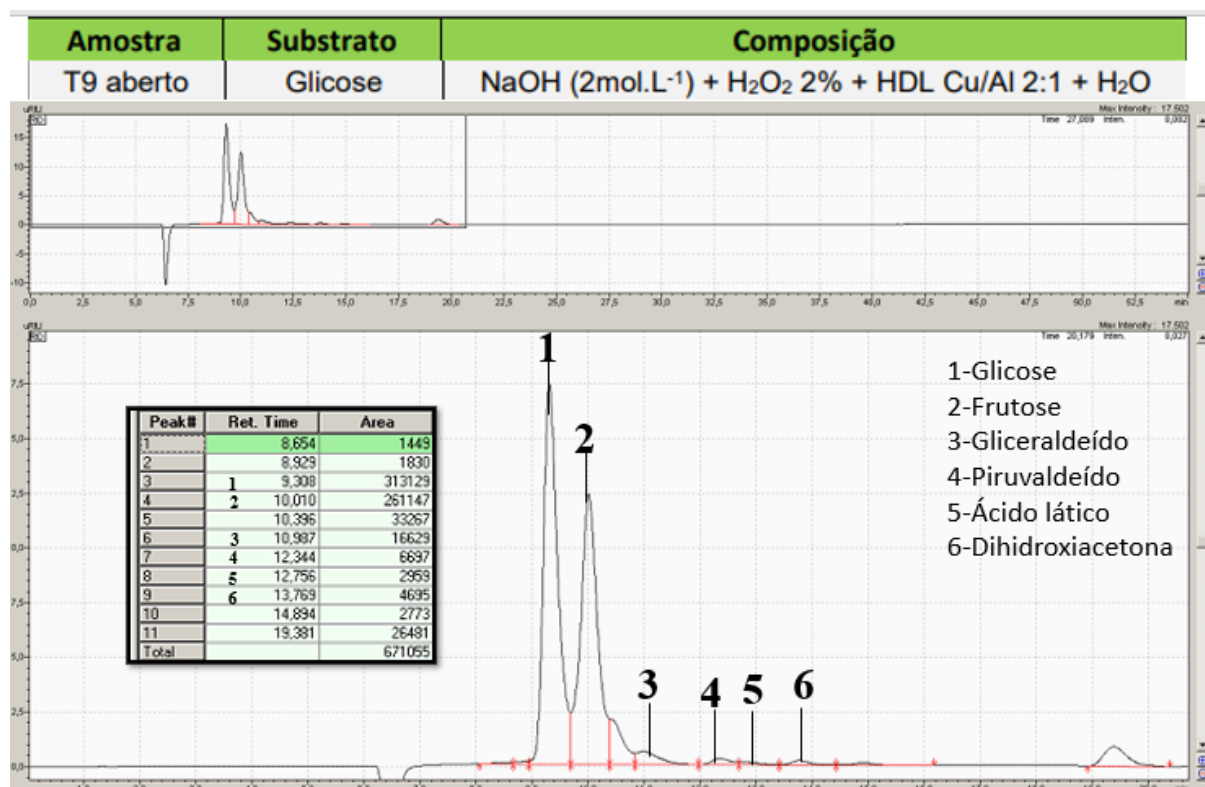
ANEXO B

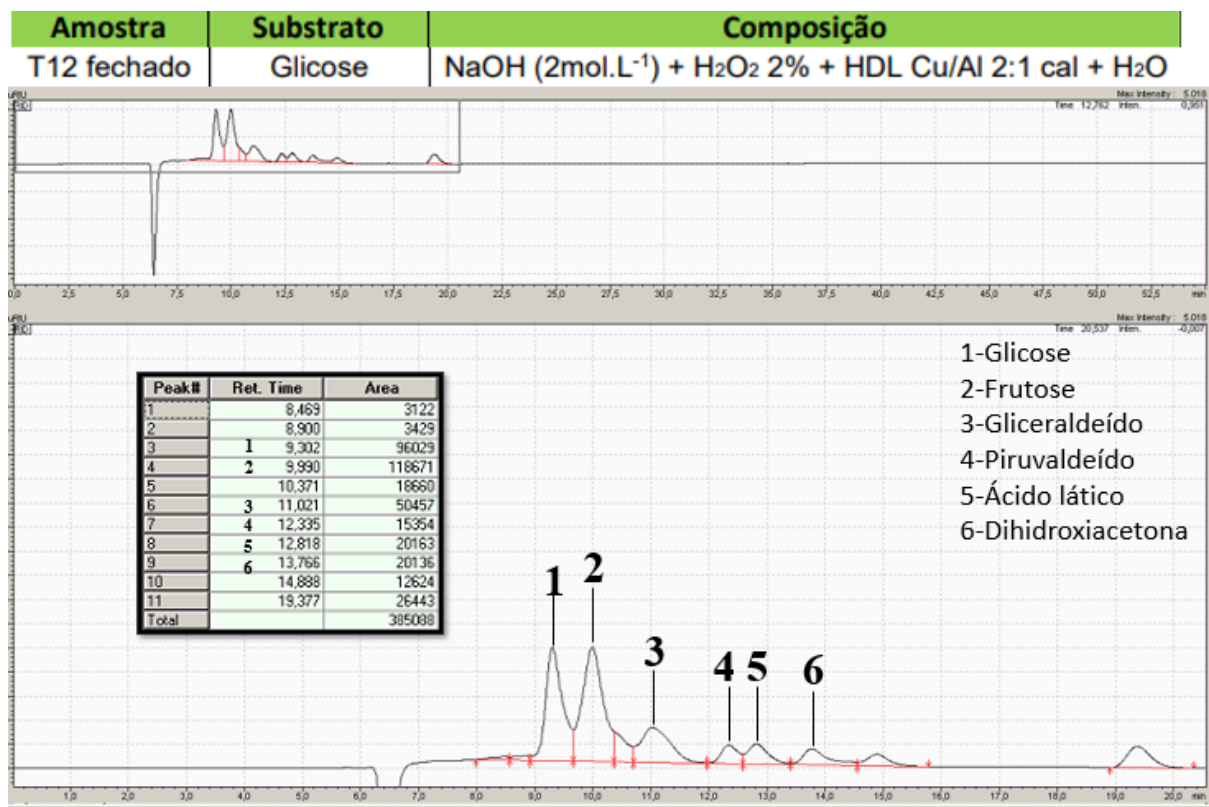
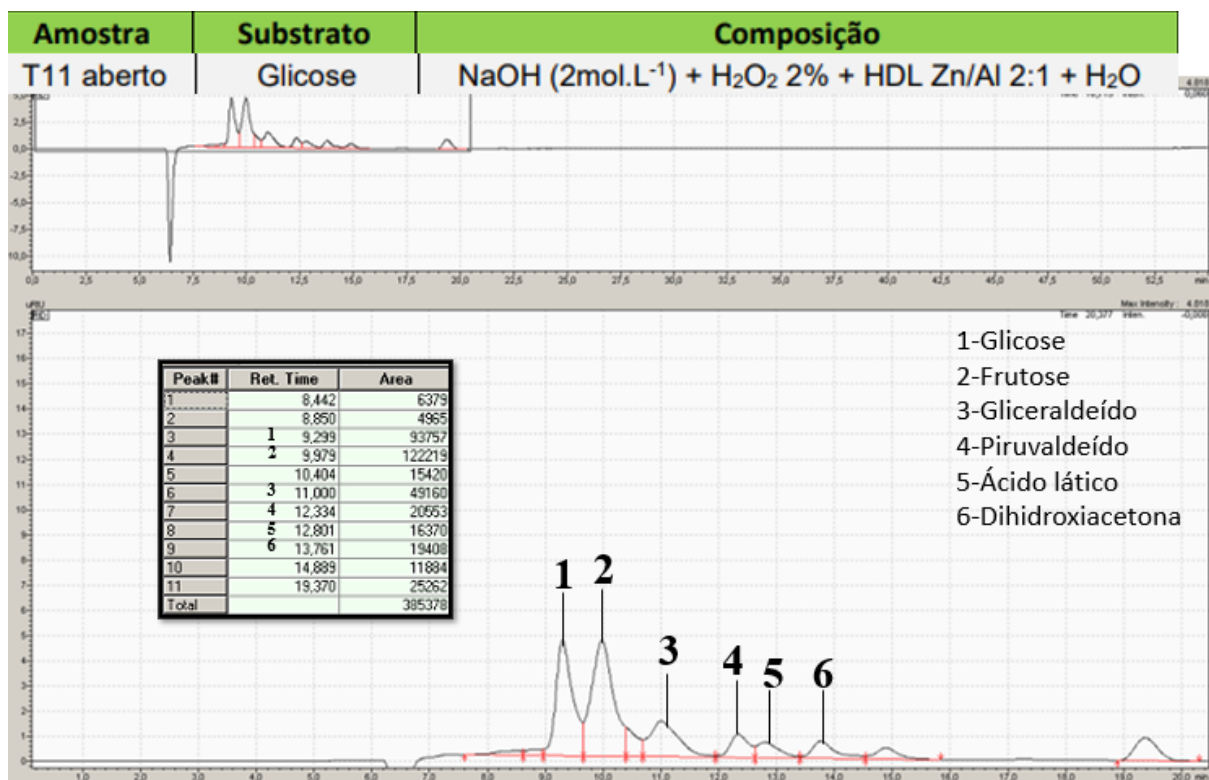


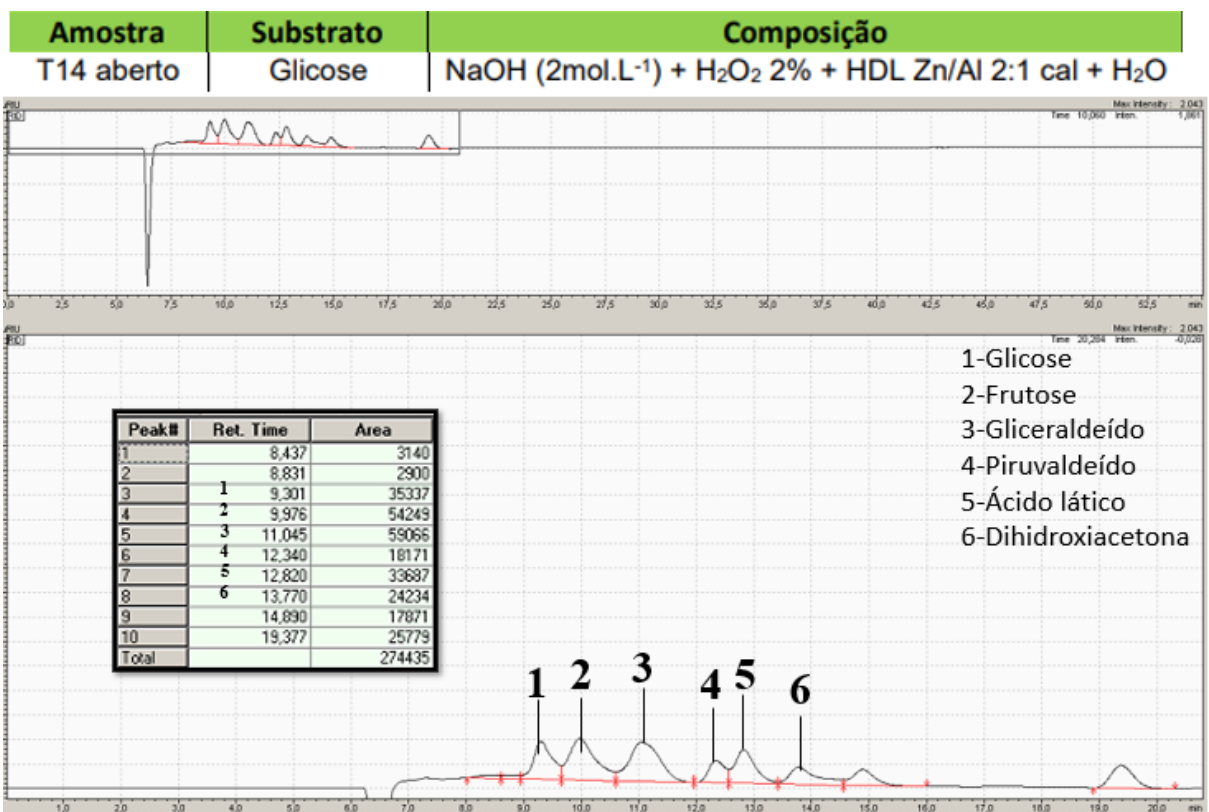
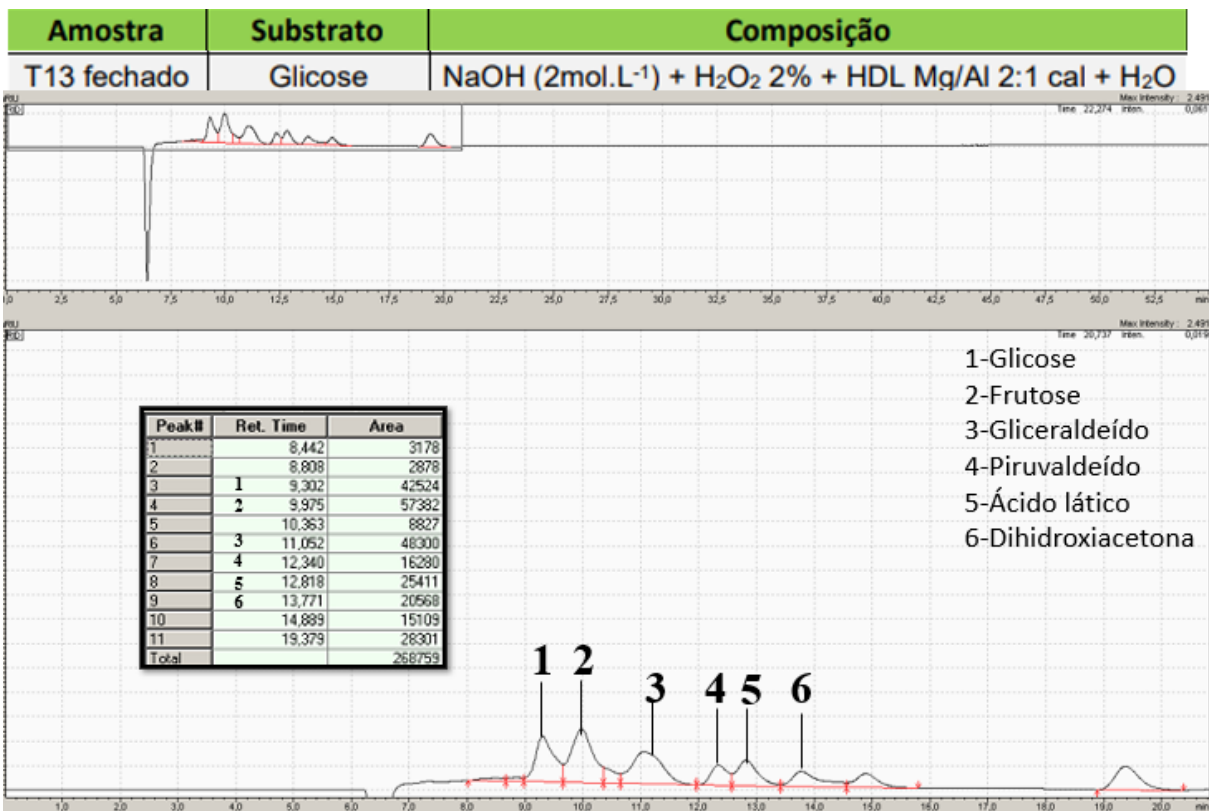
ANEXO B

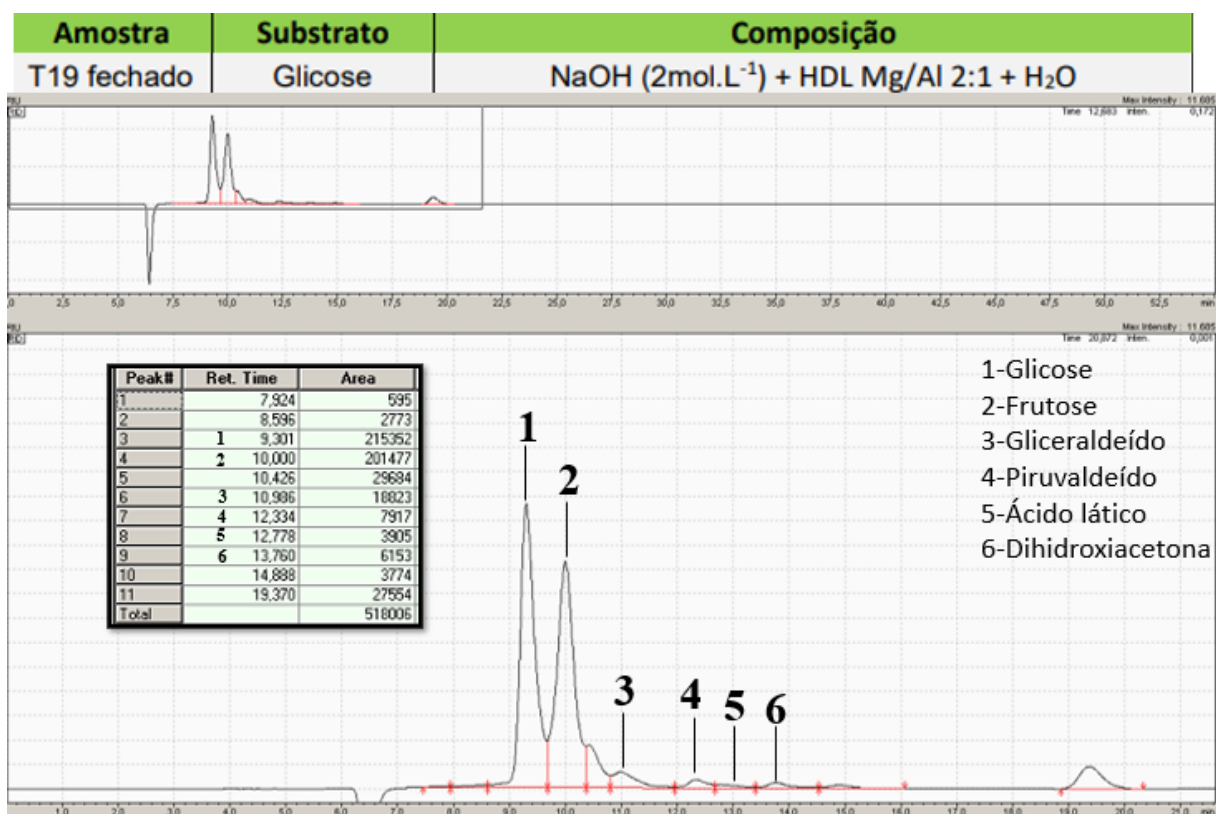
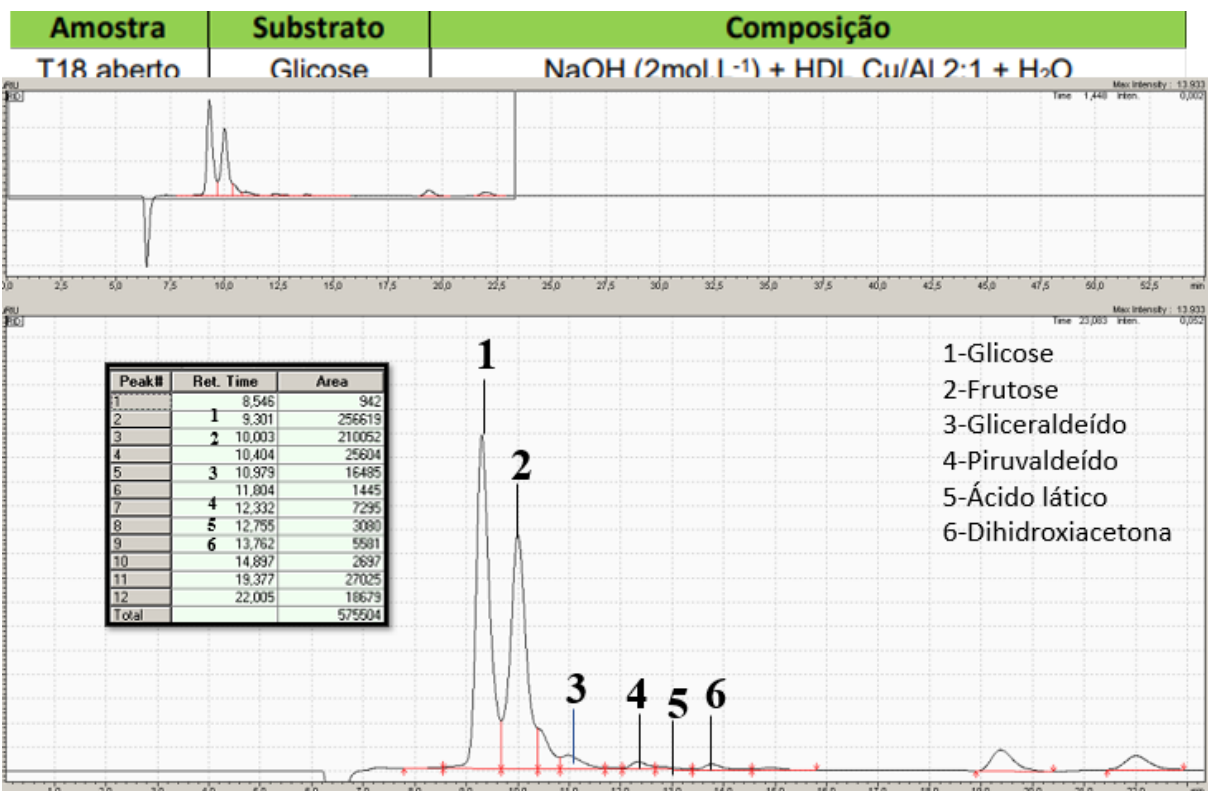


ANEXO C

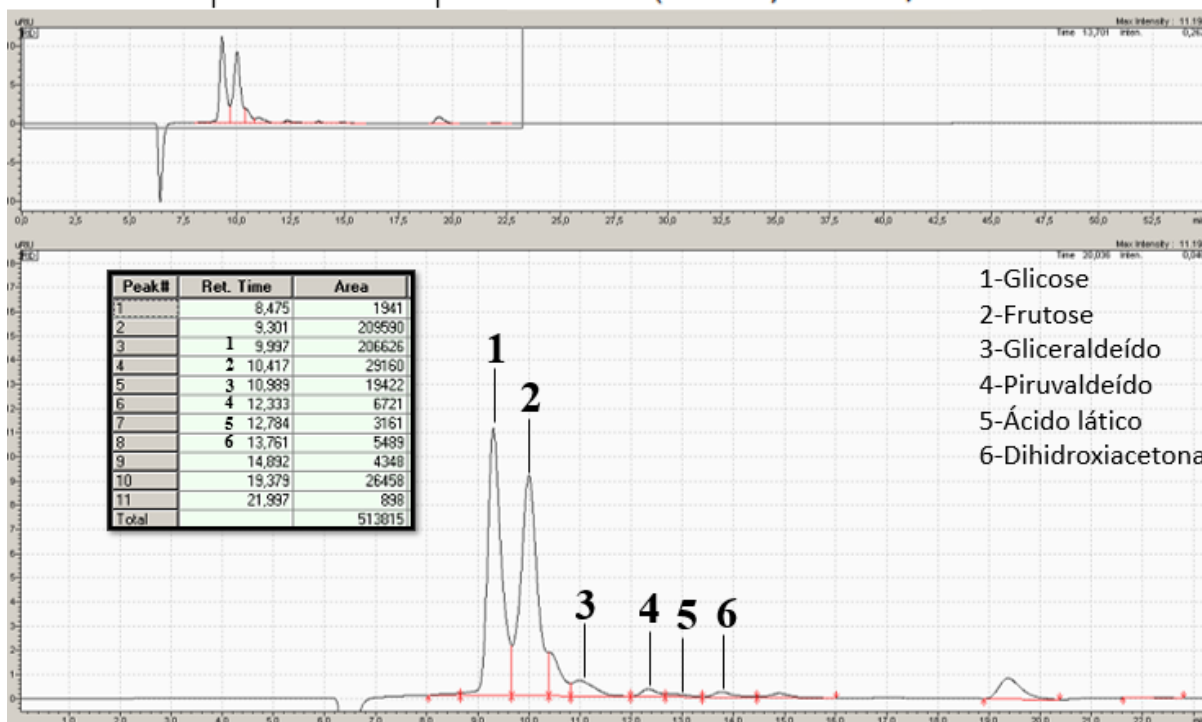




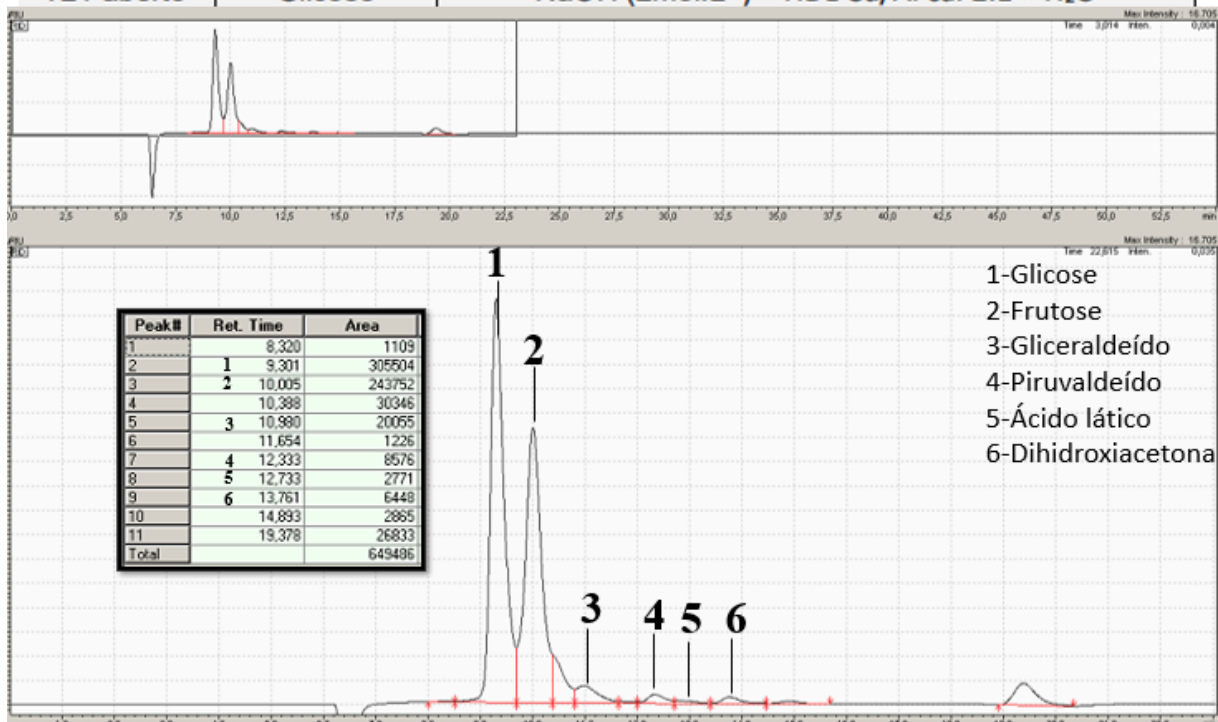


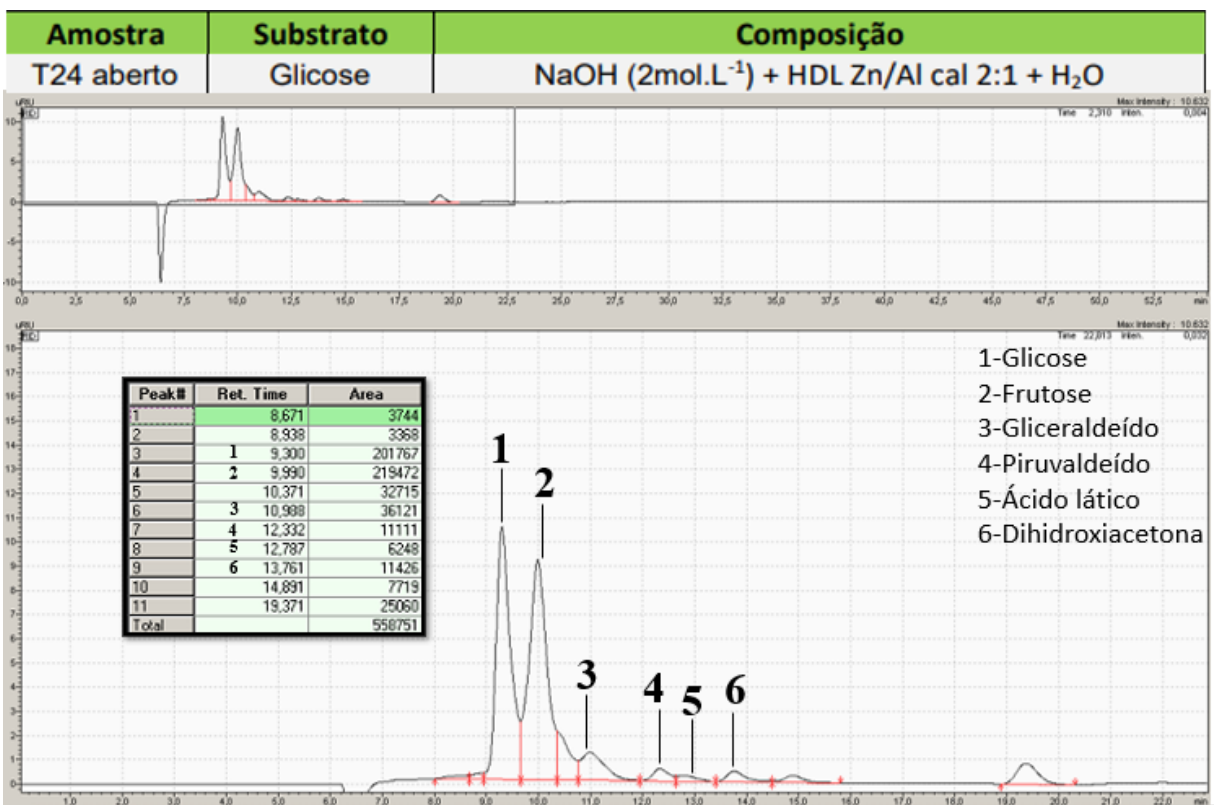
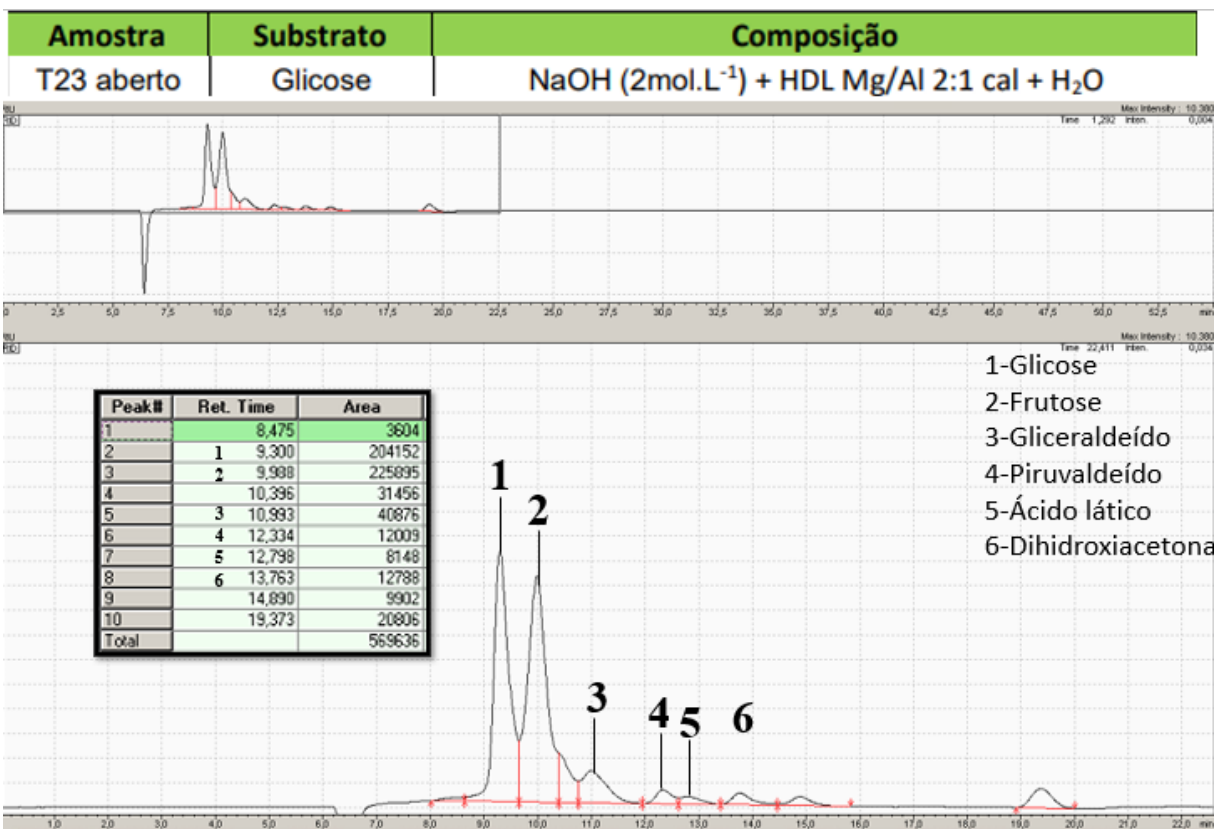


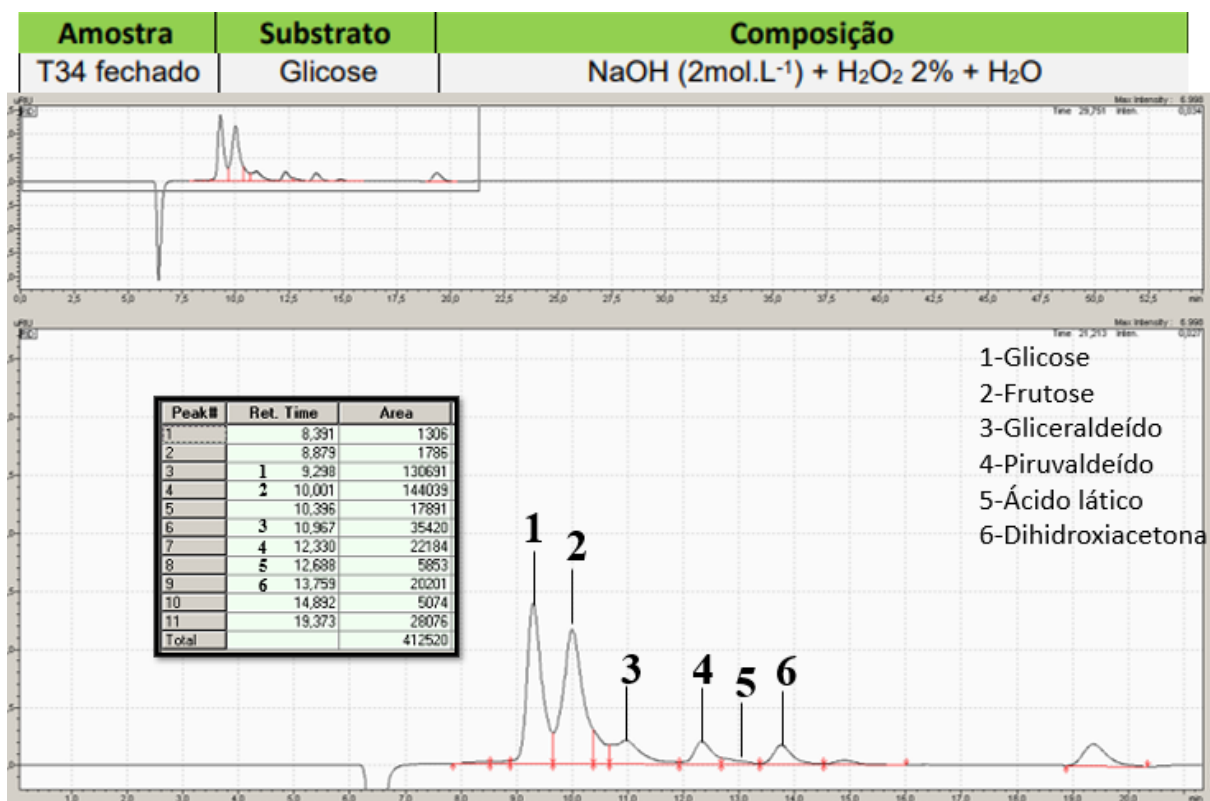
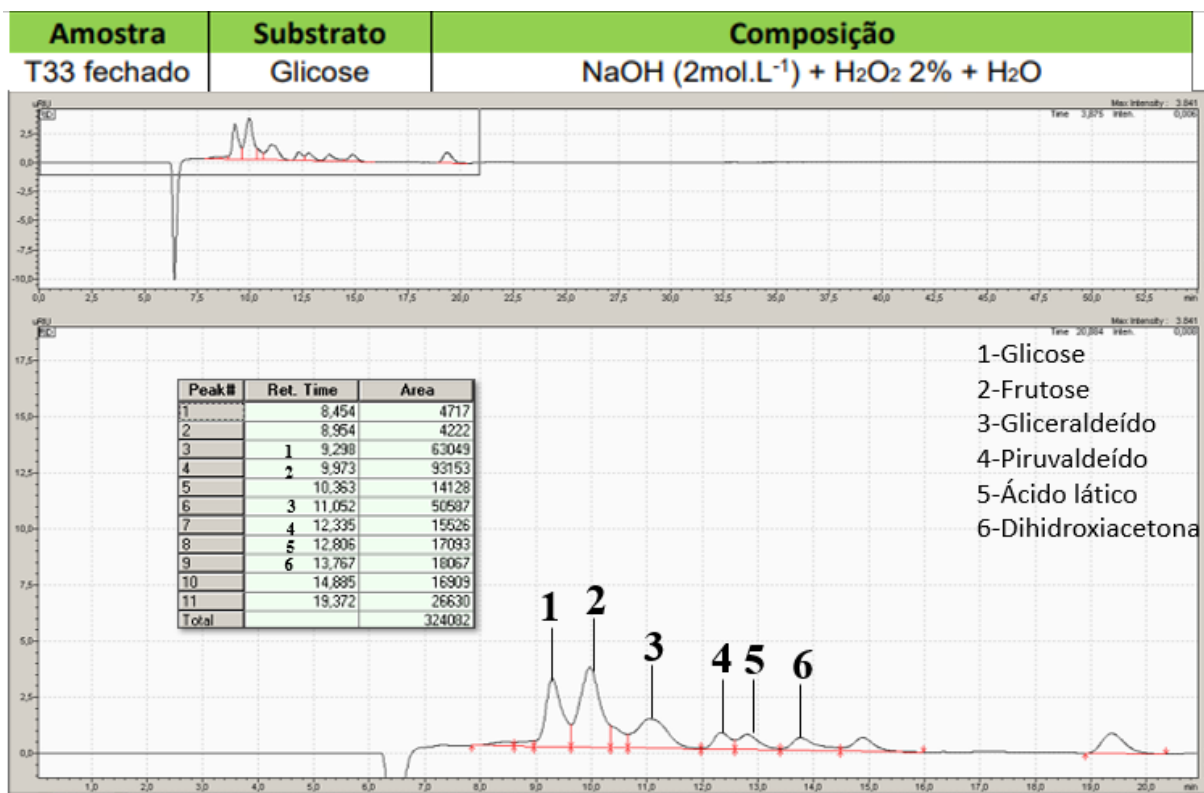
Amostra	Substrato	Composição
T20 fechado	Glicose	NaOH (2mol.L ⁻¹) + HDL Zn/Al 2:1 + H ₂ O



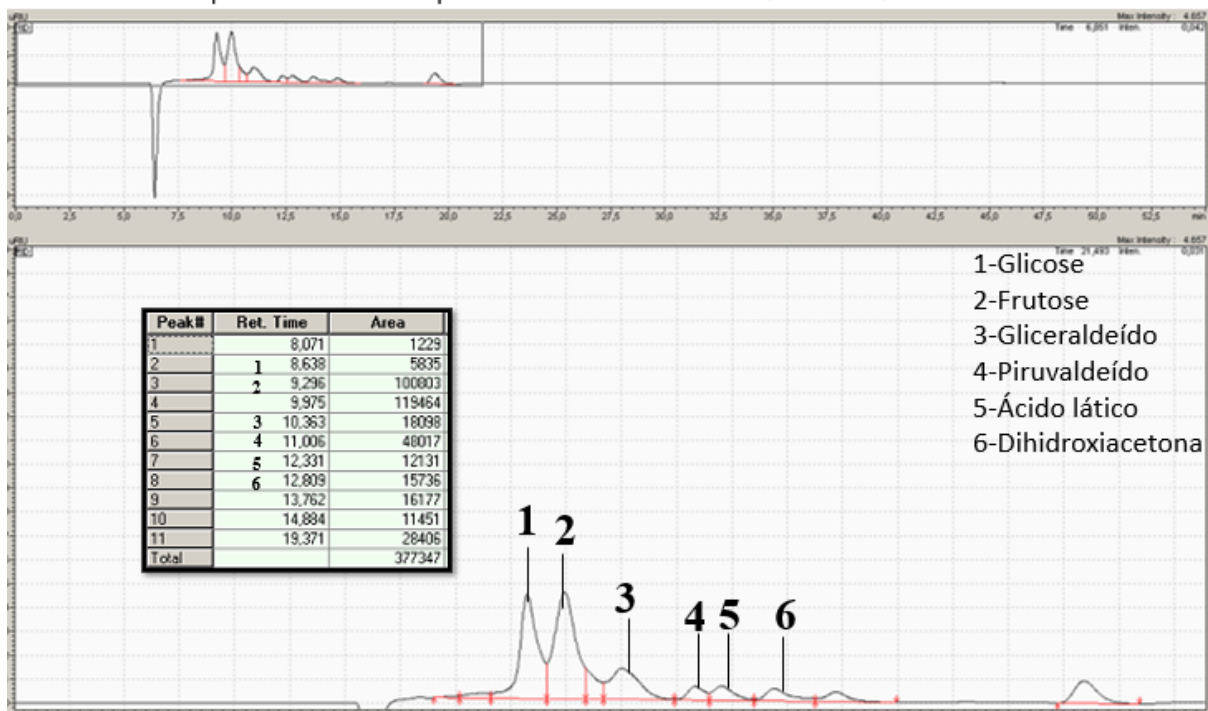
Amostra	Substrato	Composição
T21 aberto	Glicose	NaOH (2mol.L ⁻¹) + HDL Cu/Al cal 2:1 + H ₂ O







Amostra	Substrato	Composição
T35 fechada	Glicose	NaOH (2mol.L ⁻¹) + H ₂ O



Amostra	Substrato	Composição
T53 aberto	Glicose	KOH (2mol.L ⁻¹) + H ₂ O

