



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JÚLIO VIANA MACHADO

**ANÁLISE DO MERCADO E TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO
DE ÁCIDO GLUCÔNICO E ÁCIDO GLUCÁRICO VIA CATALISE
HETEROGÊNEA**

Salvador

2023

JÚLIO VIANA MACHADO

**ANÁLISE DO MERCADO E TECNOLOGIAS PRODUÇÃO
DE ÁCIDO GLUCÔNICO E ÁCIDO GLUCÁRICO VIA
CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes

Coorientadora: Prof. Dra. Maria Luiza Andrade da Silva

Salvador

2023

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

VIANA MACHADO, JULIO
ANÁLISE DO MERCADO E TECNOLOGIAS PRODUÇÃO DE ÁCIDO
GLUCÔNICO E ÁCIDO GLUCÁRICO VIA CATALISE HETEROGÊNEA /
JULIO VIANA MACHADO. -- SALVADOR, 2023.
96 f.

Orientador: LUIZ ANTONIO MAGALHÃES PONTES.
Coorientador: MARIA LUIZA ANDRADE DA SILVA.
Tese (Doutorado - PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA) -- Universidade Federal da Bahia,
ESCOLA POLITÉCNICA, 2023.

1. ácido glucárico. 2. ácido glucônico . 3.
catálise heterogênea. 4. mercado do ácido glucárico.
5. produção de ácido glucárico. I. MAGALHÃES PONTES,
LUIZ ANTONIO. II. ANDRADE DA SILVA, MARIA LUIZA. III.
Título.



PARECER SOBRE TESE DE DOUTORADO

Apresentada por **JULIO VIANA MACHADO**

Em Sessão Pública de: 05 de setembro de 2023.

Banca Examinadora: Prof. Dr. LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES (Orientador-UFBA)
Profa. Dra. MARIA LUIZA ANDRADE DA SILVA (Coorientadora-UFBA)
Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ GONÇALVES DA CRUZ (UFSCAR)
Prof. Dr. JOSE GERALDO DE ANDRADE PACHECO FILHO (UFPE)
Prof. Dr. CAIO LUIS SANTOS SILVA (UFBA)
Profa. Dra. ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL (UFBA)

O aluno JULIO VIANA MACHADO apresentou a sua Tese “**ANÁLISE DO MERCADO E TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO GLUCÔNICO E ÁCIDO GLUCÁRICO VIA CATALISE HETEROGÊNEA**” mostrando conhecimento, segurança e domínio do assunto de seu trabalho, não só na apresentação, mas também na arguição pelos membros da Banca Examinadora. Considerando a qualidade técnica, científica e o conhecimento da candidata, a Banca Examinadora APROVA a Defesa da Tese.

Documento assinado digitalmente
gov.br LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES
Data: 05/09/2023 09:21:39-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES, UFBA

Presidente (Orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br MARIA LUIZA ANDRADE DA SILVA
Data: 06/09/2023 09:56:37-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Profa. Dra. MARIA LUIZA ANDRADE DA SILVA, UFBA

Examinadora Externa ao Programa (Coorientadora)

Documento assinado digitalmente
gov.br ANTONIO JOSE GONCALVES DA CRUZ
Data: 05/09/2023 10:00:52-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ GONÇALVES DA CRUZ, UFSCAR

Examinador Externo à Instituição



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Documento assinado digitalmente

gov.br JOSE GERALDO DE ANDRADE PACHECO FILHO
Data: 05/09/2023 10:36:07-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. JOSE GERALDO DE ANDRADE PACHECO FILHO, UFPE

Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente

gov.br CAIO LUIS SANTOS SILVA
Data: 05/09/2023 11:21:02-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. CAIO LUIS SANTOS SILVA, UFBA

Examinadora Externa ao Programa

Documento assinado digitalmente

gov.br ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL
Data: 05/09/2023 11:11:59-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Profa. Dra. ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL, UFBA

Examinadora Interna

A

Minha mãe, que sempre me incentivou e apoiou.
Meu filho, que é o motor de meu viver.
Toda comunidade acadêmica com esta contribuição única para
a sociedade.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Professor Dr. Luiz Pontes, por toda dedicação, apoio, auxílio, troca, paciência, confiança e motivação durante a execução da Tese.

À Professora Dra. Maria Luiza Andrade, por toda dedicação, apoio, auxílio, troca, paciência e motivação durante a execução da Tese.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, pela oportunidade de crescimento acadêmico e pessoal através do Doutorado em Engenharia Química.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), pelo incentivo e disponibilização da bolsa de pesquisa.

Aos doutores Alisson e Caio, por todas as horas de dedicação em reuniões e suportes em dúvidas durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Aos membros da banca Rosangela Regia Lima Vidal, José Geraldo Pacheco de Andrade Pacheco Filho, Antônio José Gonçalves da Cruz por terem aceitado o nosso convite e pelo tempo dispendido na leitura para contribuir com este trabalho.

Ao professor Dr. Rafael Luque, por ter acreditado no trabalho e nos auxiliado na publicação do artigo na revista

Aos professores Dr. Leonardo Teixeira e Dr. Ronaldo Santos por todos os conselhos e orientações durante todas as apresentações nos seminários.

À Engenheira Maria Carolina Granja Correia por todo suporte durante a execução do trabalho.

Obrigado a todos! A contribuição de cada um fez eu me tornar uma pessoa melhor, um profissional melhor e um professor melhor durante esta jornada.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que
ninguém viu, mas pensar o que
ninguém ainda pensou sobre aquilo
que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

“Descobrir consiste em olhar para o
que todo mundo está vendo e
pensar uma coisa diferente”.

(Roger Von Oech)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de uma biorrefinaria integrada.....	22
Figura 2: Glicose cíclica (a) e acíclica (b).....	24
Figura 3: Moléculas plataforma formadas a partir da glicose	25
Figura 4: Reação global de oxidação da glicose ao ácido glucárico	26
Figura 5: Produtos de oxidação da glicose	26
Figura 6: Produtos de craqueamento do processo de oxidação de glicose ao ácido glucárico.	28
Figura 7: Estrutura molecular do ácido glucônico.....	29
Figura 8: Estrutura molecular do ácido glucárico.	30
Figura 9: Oxidação da glicose formando ácidos C6.	31
Figura 10: Equilíbrio entre ácido glucárico e suas mono e dilactonas (D-glucaro-1,4-lactona à esquerda, D-glucaro-6,3-lactona à direita e D-glucaro-1,4; 6,3-dilactona abaixo).	32
Figura 11: Evolução anual das publicações sobre ácido glucárico na plataforma Scopus no período de 2004 a 2023.	37
Figura 12: Publicações sobre o ácido glucônico na plataforma Scopus no período de 2004 a 2023 estratificadas por países de origem da publicação....	38
Figura 13: Publicações sobre o ácido glucárico na plataforma Scopus no período de 2004 a 2023 estratificadas por países de origem da publicação....	39
Figura 14: Distribuição da receita global do ácido glucônico por aplicação	41
Figura 15: Distribuição da receita global do ácido glucárico por aplicação.	45
Figura 16: Quantidade e preços de importação dos ácidos policarboxílicos acíclicos (NCM: 2917.19.90)	48
Figura 17: Quantidade e preços de importação do ácido glucônico (NCM: 2918.16.90).	49
Figura 18: Quantidades (a) e preços (b) de exportações do ácido glucônico (SH6: 2918.16) dos principais exportadores no mundo.	50
Figura 19: Quantidades (a) e preços (b) de exportações de ácidos policarboxílicos acíclicos (SH6: 2917.19) dos principais exportadores no mundo.	51
Figura 20: Desenho esquemático de reação geral e mecanismo proposto para a oxidação da glicose ao ácido glucárico.	53
Figura 21: Caminhos para a oxidação da glicose ao ácido glucárico.	54
Figura 22: Influência da pressão parcial de oxigênio (PO_2) sobre o rendimento ao (a) ácido glucárico e (b) ácido glucônico.	67
Figura 23: Influência da temperatura no rendimento ao (a) ácido glucárico e (b) ácido glucônico.....	69
Figura 24: Influência do pH inicial do meio no rendimento ao ácido glucárico (a) e ácido glucônico (b).	73

Figura 25: Efeito do pH inicial do meio na seletividade ao ácido glucárico e na conversão da glicose..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Catalisadores e condições de processo para obtenção do ácido glucárico em reação <i>one-pot</i> a partir da glicose.....	57
Tabela 2 – Produção de ácido glucônico usando catalisadores contendo ouro a partir da glicose.	59
Tabela 3 – Obtenção do ácido glucônico a partir de glicose usando outros metais como fase ativa do catalisador	62

RESUMO

O mercado do ácido glucárico pode atingir o patamar de US\$ 1,41 bilhões em 2028 devido à versatilidade de suas aplicações nas indústrias de alimentos, cuidados pessoais e fármacos, entre outras. É obtido diretamente da glicose ou a partir do ácido glucônico, a partir de catalisadores heterogêneos. O ácido glucônico tem mercado com patamar estimado em US\$ 1,9 bilhões em 2028 e é utilizado como aditivo na indústria de alimentos, regulando a acidez e na indústria de produtos de limpeza. Neste trabalho, foi realizado um estudo do potencial do mercado dos ácidos glucônico e glucárico, uma avaliação crítica dos catalisadores heterogêneos, tecnologias e condições de operação de processo, tendo como matéria prima a glicose. Foi avaliada a oxidação da glicose em uma única etapa reacional (*one-pot*) ao ácido glucárico e a oxidação parcial em duas etapas, obtendo na primeira etapa o ácido glucônico. Verificou-se que o ácido glucônico pode ser facilmente obtido empregando catalisadores contendo ouro (Au) como fase ativa, suportados em materiais de carbono ou óxidos diversos atingindo rendimentos próximos a 100%, em meio fortemente básico ($\text{pH} \geq 9$), e em condições brandas de temperatura e pressão. A reação *one-pot* da glicose ao ácido glucárico ocorre sobre catalisadores contendo platina (Pt) sobre diversos suportes, em pH levemente básico ($\text{pH} = 7,2$), elevadas pressões parciais de oxigênio ($\text{PO}_2 \geq 10$ bar) e temperaturas entre 353 e 373K, com rendimentos de até 82%, com formação de outros ácidos de menor valor agregado. Sugere-se que o processo de produção do ácido glucárico possa ter maior rendimento e economicidade caso se utilize dois reatores em série, com a oxidação parcial da glicose ao ácido glucônico no primeiro reator e a reação de obtenção do ácido glucárico no segundo reator.

Palavras-chave: oxidação, oxidação de glicose, ácido glucárico, ácido glucônico catálise heterogênea, mercado do ácido glucárico, produção de ácido glucárico

ABSTRACT

The glucaric acid market is projected to reach \$1.41 billion by 2028, driven by its versatile applications in industries such as food, personal care, and pharmaceuticals. It is obtained directly from glucose or from gluconic acid using heterogeneous catalysts. The gluconic acid market is estimated to be at \$1.9 billion in 2028 and is used as an additive in the food industry to regulate acidity and in the cleaning product industry. This study explores the market potential of gluconic and glucaric acids, providing a critical assessment of heterogeneous catalysts, technologies, and process operating conditions using glucose as the raw material. The oxidation of glucose was evaluated in a one-pot reaction to produce glucaric acid and in a two-step partial oxidation, yielding gluconic acid in the first step. It was found that gluconic acid can be easily obtained using catalysts containing gold (Au) as the active phase, supported on carbon materials or various oxides, achieving yields close to 100% under strongly basic conditions ($\text{pH} \geq 9$) and mild temperature and pressure conditions. The one-pot reaction from glucose to glucaric acid occurs on catalysts containing platinum (Pt) on various supports, at a slightly basic pH ($\text{pH} = 7.2$), high oxygen partial pressures ($\text{PO}_2 \geq 10 \text{ bar}$), and temperatures between 353 and 373K, with yields of up to 82%, accompanied by the formation of other lower-value-added acids. It is suggested that the production process of glucaric acid may have higher efficiency and cost-effectiveness if two reactors in series are used. The first reactor would facilitate the partial oxidation of glucose to gluconic acid, and the second reactor would be involved in the production of glucaric acid.

Keywords: oxidation, glucose oxidation, glucaric acid, gluconic acid, heterogeneous catalysis, glucaric acid market, glucaric acid production.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Objetivo geral	19
1.2. Objetivos específicos.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. A biorrefinaria como complexo para aproveitamento da biomassa	20
2.2. A glicose como matéria prima para produtos de alto valor agregado	23
2.3. Oxidação da glicose	25
2.4. Ácido glucônico.....	28
2.5. Ácido glucárico	29
3. METODOLOGIA.....	33
3.1. Metodologia utilizada na análise da evolução das pesquisas sobre catalisadores para a reação de produção do ácido glucárico	33
3.2. Metodologia para análise de mercado e comércio dos ácidos glucônico e glucárico	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Análise da evolução das pesquisas sobre catalisadores para a reação de produção do ácido glucárico.....	36
4.2. Mercado do ácido glucônico e do ácido glucárico	40
4.2.1. Mercado do ácido glucônico	40
4.2.2. Mercado do ácido glucárico.....	43
4.3. Análise do comércio dos ácidos glucônico e glucárico no brasil e no mundo	46
4.3.1. Comércio brasileiro dos ácidos glucônico e glucárico.....	46
4.3.2. Comercializações para o mundo	50
4.4. Produção do ácido glucárico a partir da oxidação catalítica da glicose	52
4.5. Condições de processo para a produção dos ácidos glucônico e glucárico	55
4.6. Influência da pressão parcial de O₂ sobre o rendimento aos ácidos glucárico e glucônico	66
4.7. Influência da temperatura	68
4.8. Efeito do pH	72

5. CONCLUSÕES.....	77
6. DESAFIOS FUTUROS E PERSPECTIVAS	79
REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais, pesquisadores têm buscado formas mais sustentáveis de obtenção de combustíveis e produtos químicos. A biomassa e seus resíduos têm tido papel importante, por ser matéria prima renovável e abundante (FANG *et al.*, 2023). O conceito de biorrefinaria integra a produção de biomateriais, biocombustíveis e produção de energia. Um conjunto de moléculas plataformas (*building blocks*), obtidas a partir da biomassa, têm sido estudadas para obtenção de compostos substitutos aos da cadeia petroquímica, são elas ácidos 1,4 dicarboxílicos (succínico, fumárico e málico), ácido 2,5 dicarboxílico furânicos, ácido 3 hidroxi-propiônico, ácido aspártico, ácido glucárico, ácido glutâmico, ácido itacônico, ácido levulínico, 3-hidroxi-butirol-lacnota, glicerol, sorbitol e xilitol/arabinitol (BAI *et al.*, 2022; SCELFO *et al.*, 2022; WERPY e PETERSEN, 2004). Os processos integrados otimizam o ciclo de vida dos produtos e melhoram a economicidade da biorrefinaria (BANU *et al.*, 2021). Duas moléculas, o ácido glucárico e o glucônico, apresentam interesse devido a sua versatilidade como intermediários em diversas indústrias e elevado valor de mercado.

O ácido glucárico é um ácido dicarboxílico, obtido principalmente da oxidação da glicose, citado em um relatório do Departamento de Energia dos Estados Unidos da América como molécula com potencial para substituir aquelas oriundas de fontes fósseis (WERPY e PETERSEN, 2004). É matéria-prima promissora para obtenção de detergentes biodegradáveis, agente de complexação de metais e polímeros biodegradáveis, com aplicações na indústria alimentícia e construção civil. Seus derivados são estudados para fins farmacêuticos, na redução de taxas de colesterol e no tratamento químico de câncer (LIU *et al.*, 2020; MEGÍAS-SAYAGO *et al.*, 2020; AGGARWAL, YATOO & SARAVANAMURUGAN, 2020). É industrialmente comercializado como ácido D-glucárico e sais D-glucarato de cálcio, D-glucarato de potássio e ácido 1,4 lactona D-glucárico (KAPANJI, FARZAD e GÖRGENS, 2021).

O ácido glucônico é um ácido carboxílico de alto valor agregado, obtido principalmente da oxidação da glicose, é produto intermediário na obtenção do ácido glucárico. É uma matéria prima promissora para obtenção de aditivos para a indústria de construção civil, indústria alimentícia, para fabricação de medicamentos, entre outras aplicações (MA *et al.*, 2022).

Os ácidos glucônico e glucárico são obtidos pela reação de oxidação da glicose, que pode ser realizada através de processos eletroquímicos, fotoquímicos, bioquímicos, catalíticos homogêneos e catalíticos heterogêneos. Estudos mostram rendimentos ao ácido glucárico de 24% para o processo eletroquímico (MOGGIA *et al.*, 2021), 12% para processo fotoquímico (ZHANG *et al.*, 2021), 44% para processos bioquímicos (MARQUES *et al.*, 2020), 45% para processo catalítico homogêneo (SMITH *et al.*, 2012) e 82% para processo catalítico heterogêneo (DENG *et al.*, 2020). Contudo, além do rendimento, deve-se levar em conta o domínio tecnológico do processo, o impacto ambiental e viabilidade técnica e econômica de implantação de fábricas com tais configurações.

A reação catalítica envolve a oxidação parcial da glicose em ácido glucônico e, em sequência, uma nova oxidação leva o ácido glucônico ao ácido glucárico, em reação em um único reator (*one-pot*) (GLOBENEWSWIRE, 2021; KAPANJI, FARZAD e GÖRGENS, 2021). Ambas as reações ocorrem sobre metais nobres como a platina (Pt) e o ouro (Au), suportados principalmente em materiais de carbono ou óxidos metálicos (WAN e LEE, 2021; ABDOULI *et al.*, 2021). Os principais catalisadores para a oxidação da glicose ao ácido glucônico utilizam Au como fase ativa (YAN *et al.*, 2020), enquanto o ácido glucárico é obtido, principalmente, a partir de catalisadores de Pt suportados em óxido de titânio, zircônia e materiais carbonáceos, como carvão ativado e nanotubos de carbono. A influência das condições operacionais no rendimento ao produto desejado é importante para o desenvolvimento tecnológico de um novo processo. As condições de reação mais sensíveis são a temperatura (T), a pressão parcial de oxigênio (PO₂), a concentração inicial de glicose, o tempo de reação (reatores batelada) e o pH do meio reacional (SHI *et al.*, 2018).

Os produtos têm perspectiva de crescimento de mercado no cenário global, com Taxa de Crescimento Anual Composta (CAGR) de 5% para o ácido glucônico, entre 2021 e 2028 e 7,5% para o ácido glucárico, entre 2022 e 2027, com projeções de mercado de 1,9 bilhões de dólares em 2028 para o ácido glucônico e 1,47 bilhões de dólares em 2027 para o ácido glucárico (GLOBE NEWswire - GLUCONIC, 2021; NEWSTRAIL, 2022).

Nesse contexto, desenvolver um estudo para determinar quais catalisadores tem maior potencial para ser usado em um novo processo industrial, determinar as melhores condições de processo reacional (T, PO₂, pH), que sejam mais promissoras para a produção do ácido glucônico e do ácido glucárico é uma meta a ser atingida. Uma análise do mercado deve ser feita para analisar a viabilidade de produção industrial dos ácidos glucônico e ácido glucárico por rotas alternativas e um sistema reacional que otimize o rendimento e a economicidade é importante visando o novo processo industrial.

O projeto conceitual de um novo processo químico em uma biorrefinaria, que visa utilizar derivados de biomassa como matéria-prima e alcançar maior sustentabilidade ambiental, envolve múltiplas etapas de desenvolvimento. A viabilidade competitiva do investimento requer uma análise das oportunidades e ameaças relacionadas aos custos, disponibilidade de matérias-primas e produtos, além das perspectivas de crescimento do mercado do produto sintetizado. Embora essa etapa seja subexplorada na literatura científica, empresas de consultoria são frequentemente empregadas para avaliar o mercado e tecnologias disponíveis. A chave para o sucesso na síntese é a identificação de um catalisador ativo, seletivo e estável. Posteriormente, as operações de separação e unidades são otimizadas economicamente. Em resumo, a síntese de um processo químico demanda duas etapas preliminares: análise de mercado, valor das matérias-primas, potencial de mercado e valor do produto final; seguido pela avaliação do catalisador mais adequado e das melhores condições de processo para transformar a matéria-prima em produto de alto valor. O êxito e competitividade do projeto estão intrinsecamente ligados a essas duas análises.

1.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar as perspectivas do mercado do ácido glucônico e do ácido glucárico analisando a economicidade de sua produção industrial e as principais aplicações para comercialização, bem como avaliar as tecnologias de produção destes ácidos a partir da glicose, fazendo uma análise crítica dos catalisadores mais promissores e das melhores condições de temperatura, pressão parcial de oxigênio e pH do meio (T , PO_2 , pH) do processo reacional. Além de propor um sistema reacional que otimize o rendimento, visando a síntese de um novo processo industrial.

1.2. Objetivos específicos

- Levantar e avaliar o mercado e as aplicações atuais e futuras dos ácidos glucônico e glucárico, bem como as perspectivas de aumento de produção e de preço dos produtos;
- Fazer uma detalhada prospecção tecnológica dos catalisadores heterogêneos e condições de processos com potencial para a transformação de glicose em ácidos glucônico e glucárico;
- Realizar uma análise crítica dos principais catalisadores e das condições de processo para obtenção dos ácidos glucônico e glucárico a partir da glicose;
- Propor uma rota que otimize o rendimento e economicidade de produção industrial do ácido glucárico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 2004, o Departamento de Energia (*DOE*) dos Estados Unidos publicou um estudo citando doze moléculas que seriam interessantes para produção em larga escala, objetivando a diversidade de produtos gerados. As *building blocks*, conhecidas como moléculas plataformas, foram escolhidas dentre mais de trezentas moléculas estudadas e podem se transformar em quase todos os produtos da cadeia petroquímica. As moléculas plataformas são 1,4-diácidos (succínico, fumárico e málico), 2,5-ácido-dicarboxílico-furano, ácido-3-hidroxi-propiônico, ácido aspártico, ácido glucárico, ácido glutâmico, ácido itacônico, ácido levulínico, 3-hidroxibutirolactona, glicerol, sorbitol e xilitol / arabinitol (WERPY e PETERSEN, 2004; CHATTERJEE, PONG e SEN, 2015).

Apesar do apelo sustentável e ambiental, as alternativas de base biológica em substituição aos processos petroquímicos convencionais por novas tecnologias, devem também ser competitivas economicamente. Portanto, têm sido abordadas as biorrefinarias integradas, que combinam a produção de combustíveis e produção de químicos, gerando incentivo econômico para a implementação desta nova “economia de base biológica”. Do ponto de vista econômico, resíduos agrícolas são matérias-primas ideais para a produção de produtos químicos básicos, pois possuem uma quantidade significativa de material lignocelulósico em sua estrutura, ideal para a conversão em açúcares, além do baixo custo (QUEIROZ-STEIN e SIEGEL, 2023; CHATTERJEE, PONG e SEN, 2015; BASTOS, 2012).

2.1. A biorrefinaria como complexo para aproveitamento da biomassa

Uma biorrefinaria é uma instalação, ou uma rede de instalações, que integra processos e equipamentos de conversão de biomassa para produzir biocombustíveis, energia e produtos químicos (PANDEY *et al.*, 2011). Ela possui dois objetivos estratégicos: a substituição do petróleo por matérias-primas eco-

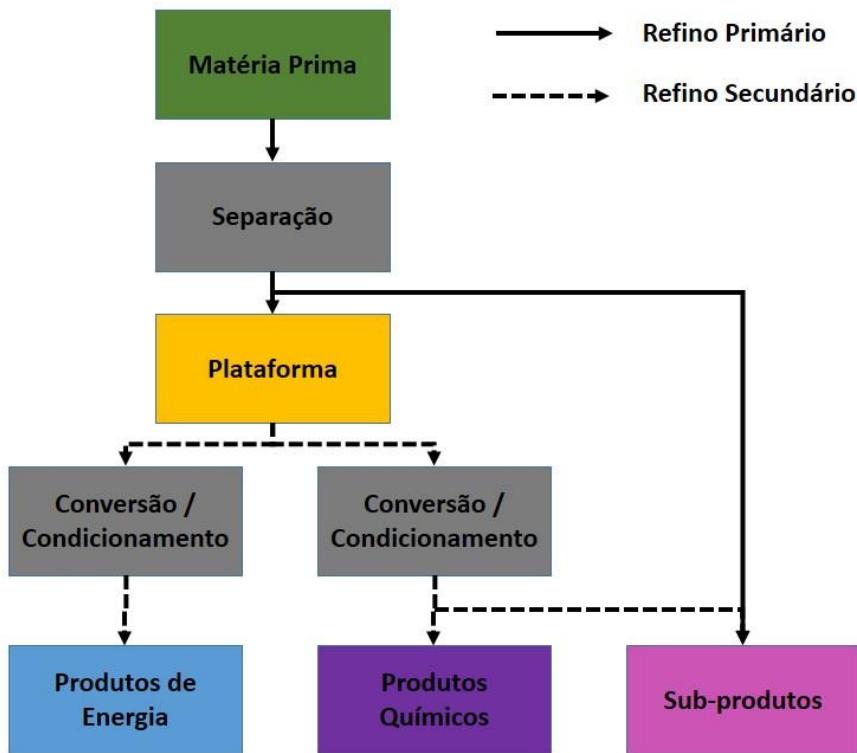
amigáveis e sustentáveis (objetivo energético), além do estabelecimento de uma indústria de base biológica robusta (objetivo econômico) (SCHIEB *et al.*, 2014).

O objetivo energético de uma biorrefinaria é abordado pelo esforço atual da produção em etanol, biodiesel e produção avançada de biocombustíveis (butanol, biodiesel de algas, etc.) para deslocar uma parcela da quantidade de gasolina de transporte (~ 39 bilhões de litros) e diesel (~ 62 bilhões de litros) usados anualmente no Brasil (ANP, 2023). Mas, apesar do alto volume, o combustível é um produto de baixo valor agregado. Como resultado, o retorno do investimento em operações somente para biocombustíveis representa uma barreira econômica para a implantação de biorrefinarias. A adoção industrial de carbono renovável requer um incentivo financeiro para justificar o uso de moléculas plataformas desconhecidas, o desenvolvimento de processos para converter essas moléculas plataformas em produtos finais e o investimento de capital necessário para levar a tecnologia à escala comercial (BOZELL e PETERSEN, 2010; WERPY e PETERSEN, 2004; BUDZIANOWSKI, 2017).

Segundo Schieb e colaboradores (2014) as biorrefinarias integradas vão além de um único estágio de conversão, maximizando seus lucros e minimizando suas perdas através de uma otimização sustentável. As biorrefinarias focadas na geração de produtos energéticos produzem biocombustíveis, eletricidade e calor. Enquanto as biorrefinarias focadas na geração de produtos químicos, produzem químicos de alto valor agregado como moléculas plataformas.

A Figura 1 é um diagrama de blocos que representa uma biorrefinaria integrada, abordada por Schieb e colaboradores (2014), em que é possível perceber que o processo de refino primário segue a produção de moléculas plataformas e alguns subprodutos, porém o resíduo do processo é direcionado para refino secundário para conversão e condicionamento de novos produtos energéticos e químicos (SCHIEB *et al.*, 2014; BUDZIANOWSKI, 2017).

Figura 1 – Fluxograma de uma biorrefinaria integrada



Fonte: Adaptado SCHIEB *et al.*, 2014.

Quanto aos aspectos econômico e ambiental da implantação de biorrefinarias, as políticas públicas ainda estão aquém do que deveriam, uma vez que a bioeconomia industrial pode satisfazer as necessidades em termos de transição energética, desenvolvimento sustentável e economia circular, assim como outras tecnologias limpas (células fotovoltaicas ou turbinas eólicas, por exemplo) (SCHIEB *et al.*, 2014; PHILP, 2015; ESPOSITO e ANTONIETTI, 2015). Neste caso, segundo Philip (2015) a política pública tem dois papéis:

- Criar um espaço de diálogo entre a indústria, os cidadãos e os governos para debater os respectivos méritos dessas tecnologias e o impacto nos respectivos setores.
- Assegurar que as tecnologias sejam tratadas de forma equitativa e, particularmente que as novas tecnologias se beneficiem de condições equivalentes às que desfrutam as tecnologias existentes.

Deste modo, o Brasil tem papel importante no aspecto sustentável para implantação de biorrefinarias, pois possui recursos agrícolas e florestais abundantes e diversificados, além de terras agrícolas não utilizadas e climas favoráveis, restando apenas o envolvimento político para alavancar a implantação de biorrefinarias.

Apesar das barreiras políticas, o uso de recursos de base biológica, já tinha sido sinalizado por Henry Ford no final do século XIX, como forma promissora de matéria-prima para produção de energia e materiais, podendo se proteger economicamente contra a dependência de energia e materiais fósseis (ISIKGOR e BECER, 2015). Em 2004, no relatório do DOE, as doze moléculas plataformas foram sugeridas devido à capacidade de obtenção destas a partir de açúcares como matéria-prima, através de conversão química ou bioquímica.

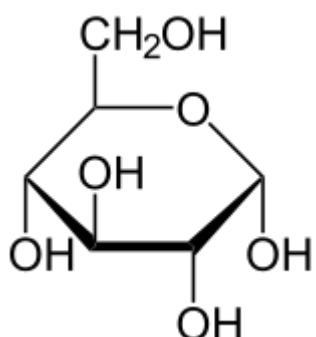
Resíduos lignocelulósicos são uma boa fonte de açúcares, pois não competem com alimentos, além do baixo custo. A biomassa lignocelulósica é composta por celulose, hemicelulose e lignina, as celulose e hemicelulose podem ser convertidas para açúcares, inclusive a glicose, através de processos químicos e bioquímicos (RODRIGUES, 2011; WYMAN, 2013).

2.2. A glicose como matéria prima para produtos de alto valor agregado

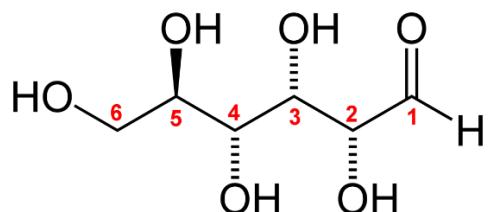
A glicose ($C_6H_{12}O_6$) é um carboidrato de massa molecular (180,156 g. mol^{-1}), economicamente atrativa e produzida em larga escala, propensa a modificações estruturais para a produção de novos compostos importantes do ponto de vista industrial (WERPY e PETERSEN, 2004).

Possui temperatura de fusão entre 146 °C e 150 °C à pressão atmosférica, solubilidade em água de 1.200 mg mL⁻¹. Devido a presença de seis átomos de carbono na sua estrutura, a glicose é classificada como uma hexose, o isômero mais comum é a D-glicose. Pode ser encontrada tanto na forma acíclica quanto na forma cíclica em equilíbrio, em que a cadeia cíclica é formada por um anel de seis átomos, sendo um oxigênio (do grupo aldeído) com o carbono do grupo hidroxil C-5, conforme Figura 2,a e b (PUBCHEM, 2023a).

Figura 2 – Glicose cíclica (a) e acíclica (b)



(a) β -Glicose



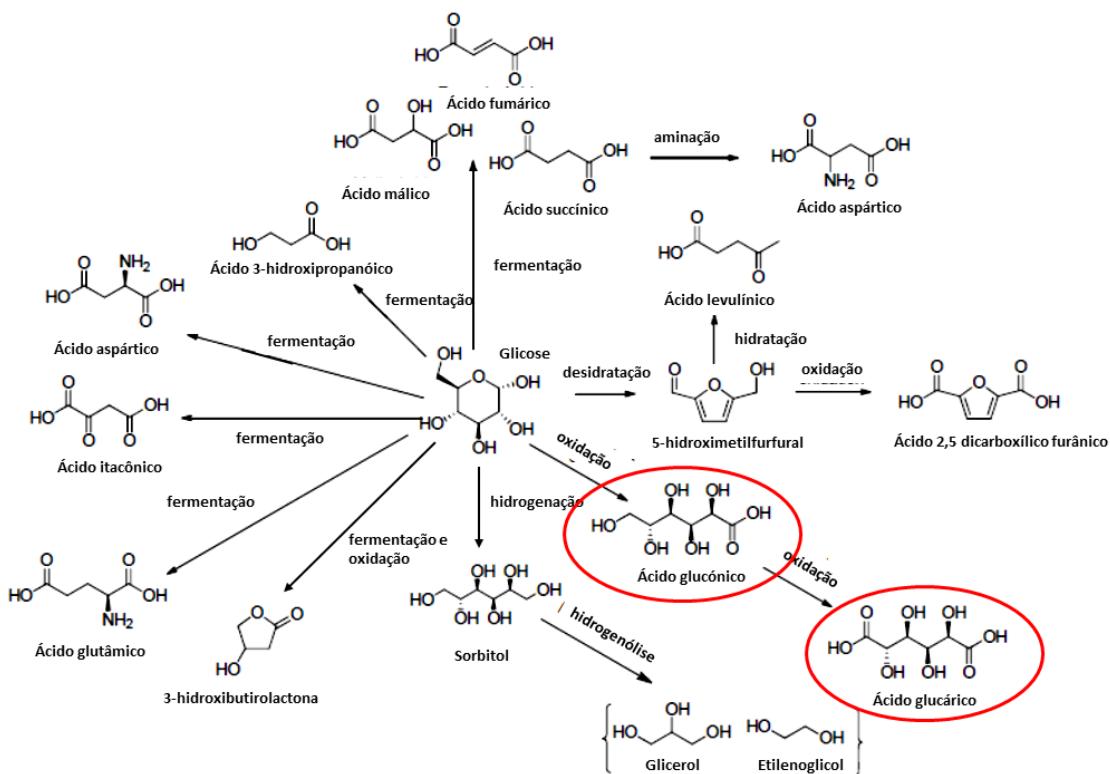
(b) D-Glucose

Fonte: PUBCHEM, 2023a.

Na indústria, diversos produtos podem ser obtidos através das transformações químicas da glicose como, por exemplo, sorbitol, manose, sorbose, frutose, dextrinas, dentre outros obtidos em escala industrial por processos químicos ou fermentativos (aeróbicos e anaeróbicos) que são úteis para obtenção de álcoois, poli álcoois, aminoácidos, ácidos carboxílicos (como ácido cítrico, lático, acético, glucônico e glucárico) e até mesmo o ácido ascórbico. A importância da glicose advém da sua versatilidade em ser transformada em substâncias acíclicas, furanosídicas ou piranosídicas, além de derivados facilmente obtidos utilizando-se reações simples tais como oxidação, redução, aminação, cianidação, eterificação, glicosidação, esterificação, isomerização, epimerização e formação de acetonídeos (FERREIRA e SILVA, 2013).

Além disso, devido a glicose ser um dos produtos da fotossíntese, ela é considerada uma matéria prima renovável, reforçando o seu potencial para geração de produtos químicos através de fontes renováveis, principalmente as moléculas plataformas, conforme está mostrada na Figura 3 (CHATTERJEE, PONG e SEN, 2015; ISIKGOR e BECER, 2015; DELIDOVICH; LEONHARD e PALKOVITS, 2014; BUDZIANOWSKI, 2017).

Figura 3 – Moléculas plataformas formadas a partir da glicose



Fonte: Adaptado WANG, 2016.

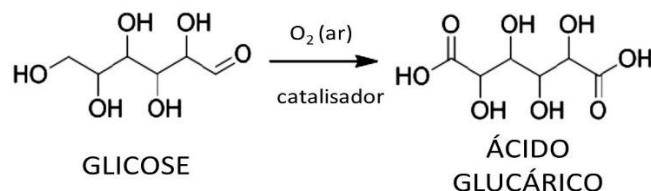
Todas as moléculas plataformas citadas no estudo do DOE e suas rotas de obtenção estão apresentadas na Figura 3. Porém, ainda há barreira tecnológica para produção destas moléculas em escala comercial. Dentre os produtos de oxidação temos apenas a 3-hidroxi-butil-lactona, o ácido glucônico, o ácido glucárico, além do ácido 2,5 dicarboxílico-furânicoo como produto da oxidação do 5-hidroxi-metil-furfural. As poucas rotas de produção de moléculas plataformas através da oxidação abrem espaço para o desenvolvimento tecnológico destas rotas utilizando a glicose como matéria prima.

2.3. Oxidação da glicose

A glicose possui diversos grupos hidroxilos que podem ser oxidados. Porém para a formação do ácido glucárico, é importante a oxidação seletiva apenas da função aldeído e álcool primário, mantendo as demais hidroxilos de álcoois secundários, conforme ilustrado na Figura 4. Além disso, as reações de

oxidação nos álcoois secundários levariam a formação de cetonas, que poderiam levar às reações de condensação, formando ésteres ao invés de ácidos carboxílicos (WOJCIESZAK *et al.*, 2016).

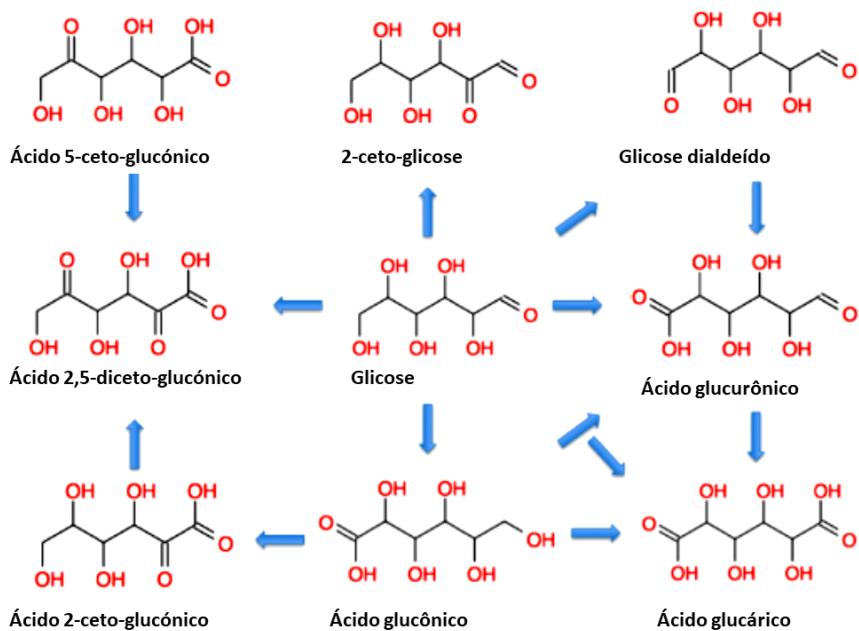
Figura 4 – Reação global de oxidação da glicose ao ácido glucárico



Fonte: Autoria própria

O processo de oxidação da glicose pode levar a diversos produtos, conforme ilustra a Figura 5, dentre eles os ácidos glucônico, glucurônico e glucárico, além de diversas cetonas. O mecanismo da reação e a ordem da oxidação, aldeído ou álcool primário, depende de diversos fatores tais como pH, temperatura, pressão de oxigênio, presença de oxidantes fortes, além do catalisador (MALLAT e BAIKER, 1994; PRÜSE *et al.*, 2011; DAVIS, ZOPE e DAVIS, 2012; MA *et al.*, 2013; ZHANG e TOSHIMA, 2013; RAUTIAINEN *et al.*, 2015; ZORZANELLI e MURI, 2015, WOJCIESZAK *et al.*, 2016).

Figura 5 – Produtos de oxidação da glicose



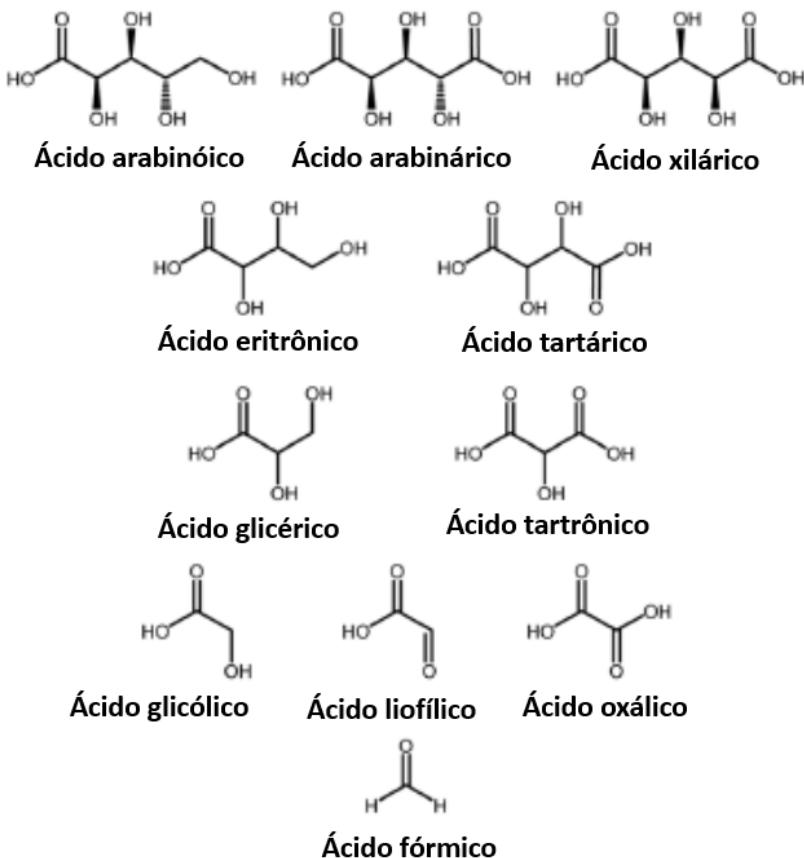
Fonte: Adaptado WOJCIESZAK *et al.*, 2016.

Porém, a oxidação ocorre preferencialmente no grupo aldeído da glicose. Esta preferência se deve ao fato de que o grupo aldeído, quando dissolvido em água em meio básico sofre uma adição nucleofílica do íon hidroxila ao grupo carbonila, formando um diol intermediário e, por consequência, formando o ácido glucônico. Em seguida, há a oxidação do grupo álcool primário transformando-o em um aldeído, devido à desprotonação do grupo hidroxila causada pelo meio, formando um grupo intermediário alcóxi. Desta maneira acredita-se que os íons hidroxila presentes na superfície do catalisador da reação de oxidação ativam a ligação C-H do álcool primário, para a formação de um grupo aldeído e, então, ocorre a oxidação do aldeído ao ácido carboxílico, finalizando a oxidação para o ácido glucárico (MALLAT e BAIKER, 1994.; BIELLA, PRATTI e ROSSI, 2003; DELIDOVICH *et al.*, 2013; RAUTIAINEN *et al.*, 2015).

Contudo, a depender da severidade das condições, a reação pode levar à oxidação primeiramente do álcool primário em condições muito ácidas em que não há adição nucleofílica ao íon hidroxila, devido este não estar abundante no meio, levando a produção de ácido glucurônico, para posterior oxidação ao ácido glucárico. Esta condição é incomum, mas é possível de ocorrer. Apesar disso, após as oxidações dos grupos aldeído presentes no ácido glucurônico, ainda é produzido o ácido glucárico (RAUTIAINEN *et al.*, 2015; WOJCIESZAK *et al.*, 2016).

Além disso, durante a reação pode ocorrer a quebra da molécula de glicose ou algum derivado, formando produtos de craqueamento, conforme Figura 6.

Figura 6 – Produtos de craqueamento do processo de oxidação de glicose ao ácido glucárico.



Fonte: Adaptado DERRIEN *et al.*, 2017.

A formação destes compostos de cadeia carboxílica menor é propensa devido aos sítios ácidos presentes no suporte dos catalisadores, ao meio ácido formado no decorrer da reação e a formação dos ácidos glucônico e glucárico (DERRIEN *et al.*, 2017).

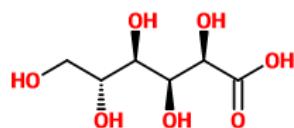
2.4. Ácido glucônico

O ácido glucônico não foi citado como uma molécula plataformas no relatório do Departamento de Energia dos EUA, contudo, é o intermediário ao ácido glucárico. Embora tenha menor valor econômico estimado que o ácido glucárico (US\$ 1.135/ton. e US\$ 4.344/ton. para os ácidos glucônico e glucárico, respectivamente), ele apresenta uma gama de aplicações nas indústrias da

construção civil, suplementos alimentares e na indústria farmacêutica (WISNIEWSKA, SOBCZAK E ZIOLEK, 2021).

O ácido glucônico (Figura 7) é um ácido carboxílico com fórmula molecular C₆H₁₂O₇ e, em condições normais de pressão e temperatura encontra-se na fase sólida. É solúvel em água e possui peso molecular de 196,16 g mol⁻¹, temperatura de fusão de 118 °C e é comumente encontrado na forma isométrica ácido D-glucônico (PUBCHEM, 2023b)

Figura 7 – Estrutura molecular do ácido glucônico.



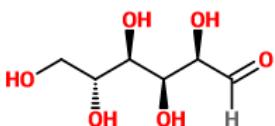
Fonte: Autoria própria

2.5. Ácido glucárico

Dentre as moléculas plataformas, o ácido glucárico possui grande potencial para desenvolvimento devido as suas aplicações como matéria-prima para uma série de produtos como polímeros, aditivos para concreto e cimento, cuidados pessoais, tratamento de água (WERPY e PETERSEN, 2004; BOUSSIE *et al.*, 2016).

O ácido glucárico (Figura 8), ou ácido sacárico (C₆H₁₀O₈), é um ácido dicarboxílico proveniente da oxidação de açúcares, em especial a glicose. Possui massa molecular de 210,14 g mol⁻¹, temperatura de fusão em 125 °C, é naturalmente encontrado em muitas frutas e vegetais, especialmente laranjas, maçãs, toranja e vegetais cruciferantes (PUBCHEM, 2023c; DIAMOND, MURPHY e BOUSSIE, 2014; BROWN, 2007).

Figura 8 – Estrutura molecular do ácido glucárico.

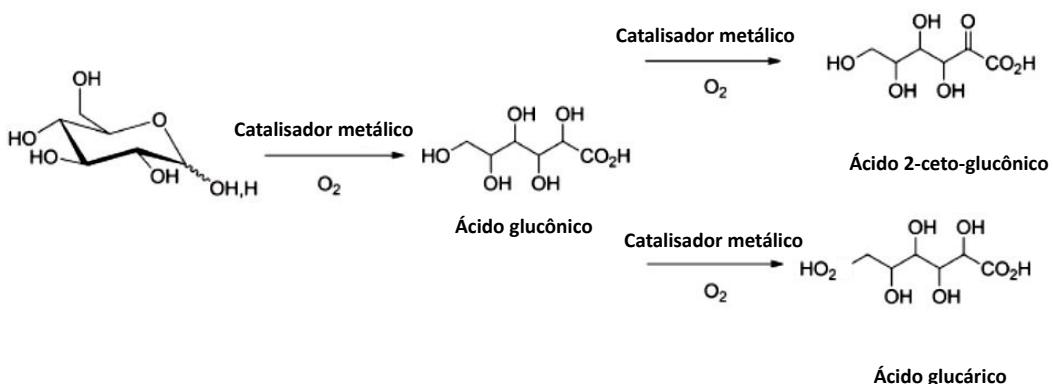


Fonte: Autoria própria

A produção do ácido glucárico foi reportada em 1948, a partir da oxidação do hidrato de dextrose em atmosfera de oxigênio na presença de catalisador contendo 10% em massa (m) de platina sobre carvão ativo. A reação ocorreu em reator tipo batelada com agitação vigorosa e adição de bicarbonato de potássio, obtendo-se o produto na forma de sal de potássio (glucarato de potássio). A faixa de pH utilizada variou entre 5,0 e 9,6, a temperatura de reação foi mantida em torno de 323 K e o tempo de reação foi de 12,5 horas (MEHLTRETTER, RIST e ALEXANDER, 1949). No entanto, o processo descrito era muito caro e demorado. Mais tarde, em 1981, foi reportada a oxidação do ácido glucônico a ácido glucárico na presença do catalisador contendo 5% (m/m) Pt/C (platina sobre carvão ativado) à 328 K, pH 10 e pressão atmosférica. No entanto, o processo levava a formação de óxido de platina, com uma rápida perda de atividade, implicando na constante regeneração do catalisador com nitrogênio gasoso (DIRKX e BAAN, 1981).

A Figura 9 apresenta um desenho esquemático da oxidação da glicose ao ácido 2 aceto-glucônico e ao ácido glucárico. Variações das condições de processo e do tipo de catalisador podem direcionar a reação para produzir mais ácido 2 aceto-glucônico em detrimento do ácido glucárico.

Figura 9 – Oxidação da glicose formando ácidos C6.

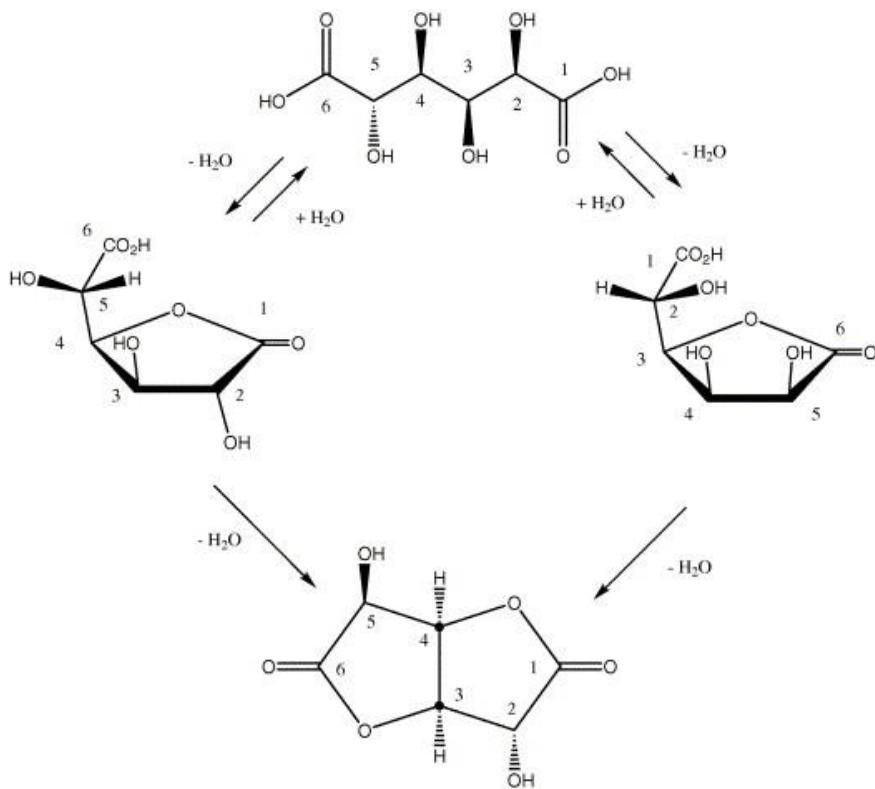


Fonte: Adaptado CHATTERJEE, PONG E SEN, 2015.

Além da rota da produção do ácido glucárico, outro ponto importante a saber sobre este ácido é que ele possui um equilíbrio termodinâmico em relação às suas lactonas quando na fase aquosa, que é a forma do meio reacional. As lactonas são ésteres cíclicos orgânicos resultantes da condensação de um grupo funcional álcool com um ácido carboxílico presentes na mesma molécula (SMITH e MARCH, 2007). O ácido glucárico possui equilíbrio entre D-glucaro-1,4-lactona e D-glucaro-6,3-lactona e D-glucaro-1,4; 6,3-dilactona (BROWN, 2007; DIAMOND, MURPHY e BOUSSIE, 2014).

Brown (2007) verificou que o equilíbrio está diretamente ligado ao pH da solução, sendo que quando o pH é ácido o ácido glucárico prevalece no equilíbrio e que a D-glucaro-1,4-lactona possui concentração ligeiramente superior à D-glucaro-6,3-lactona. Porém, em pH neutro há estabilidade na forma da D-glucaro-1,4-lactona, além de baixa concentração de D-glucaro-1,4; 6,3-dilactona. Portanto, o pH da solução final deve ser preferencialmente ácido, visando evitar a formação de mono e dilactonas em equilíbrio com o ácido glucárico. O equilíbrio do ácido com suas respectivas lactonas pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 – Equilíbrio entre ácido glucárico e suas mono e dilactonas (D-glucaro-1,4-lactona à esquerda, D-glucaro-6,3-lactona à direita e D-glucaro-1,4; 6,3-dilactona abaixo).



Fonte: BROWN, 2007.

O estudo do equilíbrio do ácido glucárico e suas lactonas em meio aquoso tem importância devido aos fatores para a separação do produto do meio. Além disso, em muitos usos como na produção de polímeros como nylon, as lactonas tem impacto negativo, dificultando as reações de polimerização (CHEN e KIELY, 1994).

Portanto, o pH do meio é uma variável importante na produção do ácido glucárico, visando maior controle no processo industrial e maior rendimento da conversão da glicose ao ácido glucárico.

3. METODOLOGIA

3.1. Metodologia utilizada na análise da evolução das pesquisas sobre catalisadores para a reação de produção do ácido glucárico

Uma análise documental sistêmica foi feita a partir da identificação dos principais trabalhos sobre o ácido glucônico e o ácido glucárico, no período de 2004 até julho de 2023, período pós lançamento do relatório do Departamento de Energia dos Estados Unidos sobre as moléculas plataformas.

Foram utilizadas as plataformas Science Direct, Scopus, Google Patents e o próprio buscador Google. O Science Direct é uma plataforma que combina uma série de artigos de revista, livros e *news* sobre ciência, tecnologia e saúde. O Scopus é uma base que indexa resumos e citações, mas não os textos completos. Ela busca dados em periódicos científicos, revistas profissionais, livros, trabalhos de eventos e até mesmo patentes. O Google Patents é uma extensa base de dados de patentes e possui acesso gratuito. O Google é um site de busca amplo e gratuito, capaz de buscar várias fontes de informação. As informações obtidas na base de dados foram categorizadas, organizados e exportados para o Microsoft Excel. A pesquisa foi realizada no período de janeiro de 2020 até julho de 2023, contendo palavras-chave relevantes para o tema.

A pesquisa teve foco na produção dos ácido glucônico e ácido glucárico e nos catalisadores heterogêneos utilizados na reação. As palavras-chave “glucose oxidation”, “dicarboxylic acids”, “glucaric acid”, “gluconic acid”, “catalysts”, “heterogeneous catalysis”, “market” foram cruzadas individualmente e com combinações utilizando o conector AND. Nas plataformas, essas combinações foram buscadas tanto no campo “título” quanto nos campos “resumo” e “palavra-chave” para aumentar o escopo dessa busca.

Todos os resumos dos trabalhos apresentados na busca foram lidos. As informações de mercado, oxidação da glicose, condições de processo como catalisadores, pressão, temperatura e pH do meio reacional foram analisados e discutidos em seções separadas.

3.2. Metodologia para análise de mercado e comércio dos ácidos glucônico e glucárico

Os parâmetros de mercado, tais como quantidades e valores de exportação e importação, e preço do ácido glucônico e do ácido glucárico, foram obtidos no portal do International Trade Centre (ITC), através do Trade Map. Os cenários de mercado também foram encontrados em *sites* de empresas de consultorias tais como Globe Newswire, Mordor Intelligence, Transparency Market Research, Grand View Research, entre outros.

O ITC é uma agência conjunta da Organização Mundial do Comércio e das Nações Unidas que tem como objetivo aumentar a competitividade de empresas de mercados emergentes a terem destaque no cenário mundial. O ITC dispõe de ferramentas de análise de mercado (ITC, 2020).

O Trade Map fornece aos usuários, indicadores sobre o desempenho do país ou do produto, demanda, mercados alternativos e o papel dos concorrentes, sendo considerada uma das ferramentas mais importantes do ITC. Através do portal é possível ter acesso a tabelas, gráficos e mapas, indicadores de desempenho das importações e exportações, demanda internacional, mercados alternativos e mercados competitivos, além de um diretório de empresas importadoras e exportadoras (ITC, 2023). O Trade Map contém informações de 220 países e territórios e 5.300 produtos, sendo que cada país possui uma ferramenta de consulta de livre acesso em que estão quantificadas as importações e exportações nacionais, tais como: Estados Unidos (DATA WEB, 2023), Canadá (STAT CAN, 2023), Brasil (COMEX STAT, 2023) e China (ETCN, 2023).

No Trade Map, as substâncias são catalogadas de acordo com o Sistema Harmonizado de Designação e Codificação de Mercadorias, conhecido como SH. Desenvolvido e mantido pela Organização Mundial das Alfândegas, o Sistema Harmonizado (SH) é uma padronização internacional para a categorização de produtos químicos. O propósito fundamental do SH é permitir que as nações participantes classifiquem mercadorias de forma uniforme em

contextos aduaneiros globais. Isso é realizado por meio de códigos numéricos de 2 a 6 dígitos, conhecidos como SH2 a SH6. Conforme a sequência de dígitos se estende de 2 para 6, a especificidade da classificação do produto no SH aumenta significativamente.

Cada país, bem como blocos econômicos como o Mercosul (Mercado Comum do Sul) e o NAFTA (North American Free Trade Agreement), estabeleceu subclasses de classificação mais detalhadas, inclusive com códigos que podem se estender até 8 ou 10 dígitos. No Mercosul o código é denominado de NCM (Nomenclatura Comum do Mercosul). Esses códigos podem representar substâncias individuais ou coleções de substâncias compartilhando características químicas semelhantes. Geralmente, *commodities* e produtos de alta comercialização são listados separadamente, enquanto moléculas de menor escala e substâncias de química fina são agrupadas conjuntamente.

Analisar moléculas que são agrupadas sob um único código SH pode ser mais desafiador, no entanto, essa abordagem pode proporcionar *insights* valiosos sobre as tendências do mercado para essas substâncias, auxiliando na previsão dos parâmetros relevantes para a substância de interesse.

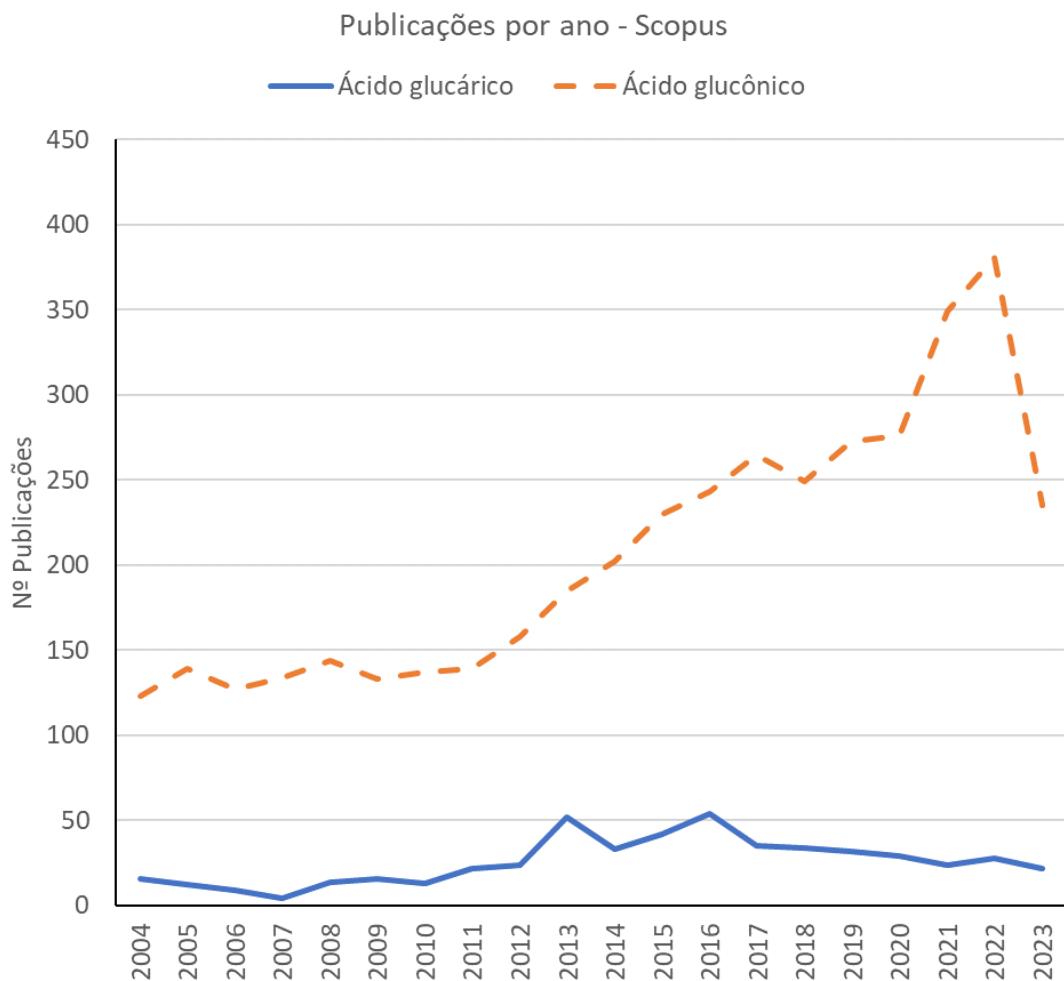
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise da evolução das pesquisas sobre catalisadores para a reação de produção do ácido glucárico

Apesar das diversas aplicações dos ácidos glucárico e glucônico, além do mercado promissor, estas moléculas são pouco estudadas, visto que após a divulgação do relatório do Departamento de Energia dos Estados Unidos em 2004, existem pouco mais de 100 publicações sobre o ácido glucárico e pouco mais de 750 publicações sobre o ácido glucônico, em diversas áreas do conhecimento, conforme a plataforma Science Direct, com busca das palavras-chave *glucaric acid* e *gluconic acid* separadas.

A distribuição anual de publicações conforme a plataforma Scopus, para a palavra-chave *Glucaric Acid* e *Gluconic Acid*, com busca nos campos de título, resumo e palavras-chave é apresentada na Figura 11. É possível notar que não houve mais que 50 publicações por ano em todo o período para o ácido glucárico. Apesar disso houve um crescente número de publicações acerca do ácido glucônico, atingindo 381 publicações em 2022. De alguma maneira, ainda há uma resistência para a investigação do ácido glucárico em suas diversas áreas de aplicação. A possibilidade desta restrição pode ser devido à dificuldade de se produzir ácido glucárico, via catálise heterogênea comparado ácido glucônico, conforme será visto adiante nas discussões acerca da produção e das condições de processo para obtenção destes ácidos. O pouco interesse por estudos sobre catalisadores para a produção do ácido glucárico abre uma lacuna a ser preenchida e que deve ser incentivada desde que o interesse comercial por esse produto e seu valor de venda sejam atrativos.

Figura 11 – Evolução anual das publicações sobre ácido glucárico na plataforma Scopus no período de 2004 a 2023.



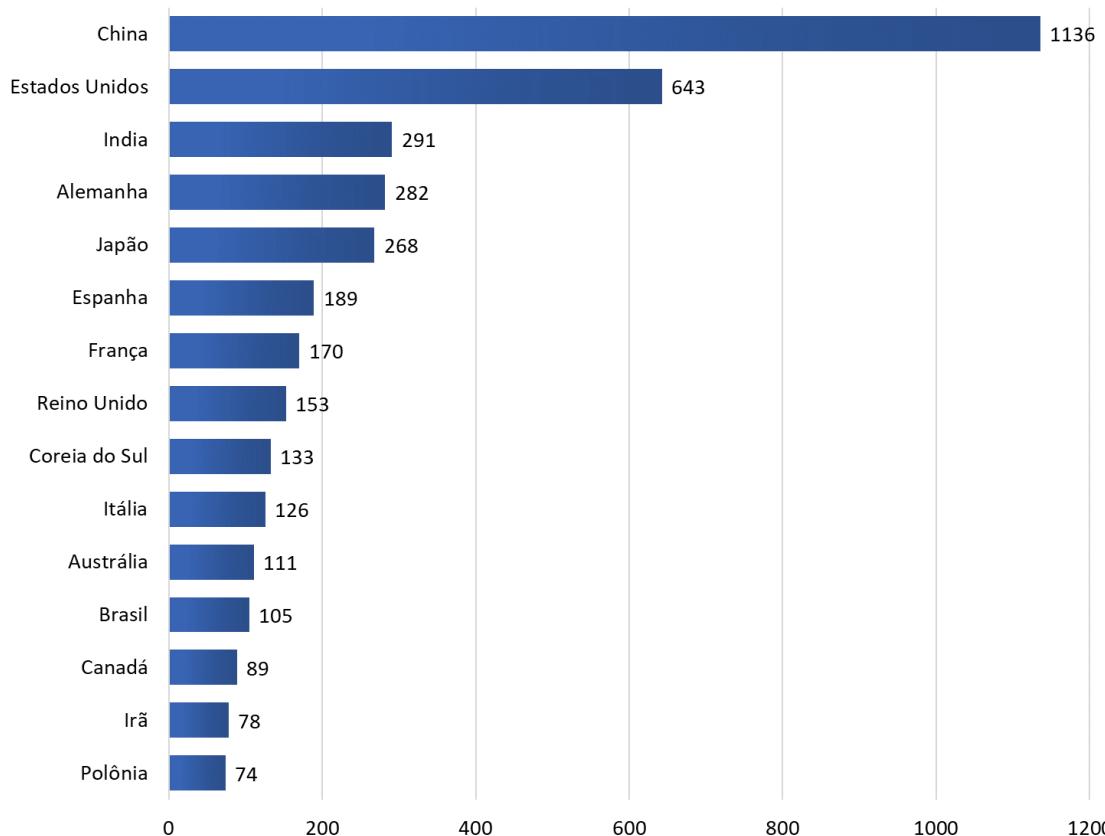
Fonte: Autoria própria

Apesar das quantidades de publicações ainda serem baixas para ambos os ácidos, percebe-se um acréscimo destas publicações após 2010, impulsionado pelas políticas americanas e europeias sobre a restrição de fosfatos em cimentos e detergentes, abrindo campo de estudo para o ácido glucárico como substituto aos fosfatos (ZHANG *et al.*, 2021).

O país que mais contribui na pesquisa científica sobre o ácido glucônico é a China com 1.136 publicações, seguido dos Estados Unidos, com 643 publicações nas diversas áreas do conhecimento para a palavra-chave *Gluconic*

Acid, no período de 2004 a 2023. O Brasil está em 12º em termos de publicações sobre o ácido glucônico, com 105 publicações no período. A análise com os 15 países que mais contribuem para a ciência do ácido glucônico pode ser observada na Figura 12.

Figura 12 – Publicações sobre o ácido glucônico na plataforma Scopus no período de 2004 a 2023 estratificadas por países de origem da publicação.

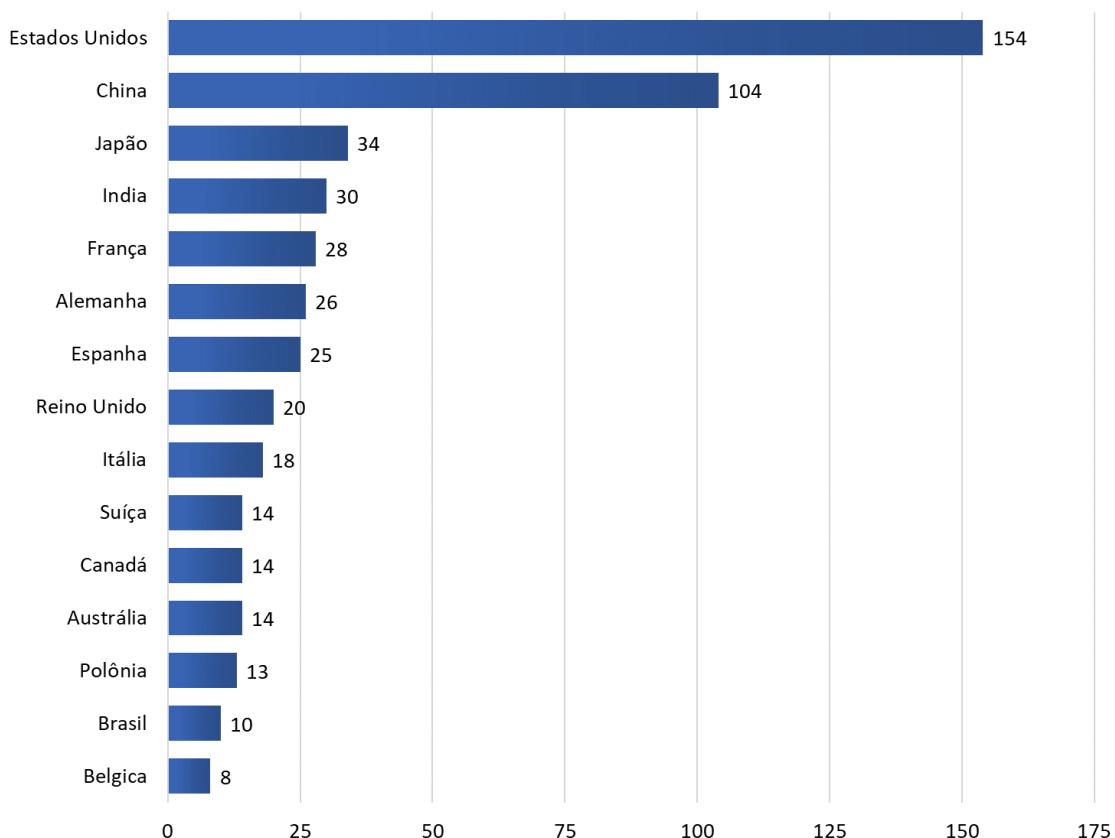


Fonte: Autoria própria

O crescimento do número de publicações envolvendo o ácido glucônico pode ser explicado pelo interesse comercial em diminuir seu custo de produção, pelo emprego de catalisadores mais ativos e seletivos e de baixo custo. Essa justificativa é corroborada pela quantidade comercializada pela China, apresentada nos capítulos posteriores, que se destaca como grande produtor e consumidor do ácido glucônico. Os países que mais pesquisam seguem em consonância com os que mais exportam, China, Estados Unidos e Índia.

A análise dos 15 países que mais contribuem para a ciência do ácido glucárico pode ser observada na Figura 13. Com quantidades pouco expressivas, o país com maior número de publicações quanto a ciência do ácido glucárico são os Estados Unidos, com 154 publicações nas diversas áreas do conhecimento para a palavra-chave *Glucaric Acid*, no período de 2004 a 2023, seguido da China com 104 publicações no período. O Brasil está em 14º em termos de publicações sobre o ácido glucárico, com 10 publicações no período.

Figura 13 – Publicações sobre o ácido glucárico na plataforma Scopus no período de 2004 a 2023 estratificadas por países de origem da publicação.



Fonte: Autoria própria

O desafio tecnológico para se produzir ácido glucárico por meio da catálise heterogênea de forma econômica é incentivado pelo seu alto valor econômico e pelas possibilidades de novas aplicações. Neste contexto, os EUA estão na vanguarda das pesquisas científicas no assunto. A China e os Estados Unidos dividem a liderança das pesquisas, bem como as exportações.

4.2. Mercado do ácido glucônico e do ácido glucárico

4.2.1. Mercado do ácido glucônico

O ácido glucônico pode ser produzido através de cinco rotas: a química, a bioquímica, a eletroquímica, a bioeletroquímica e a fermentativa. Entre essas rotas, a fermentativa é a utilizada para produzir o ácido glucônico em larga escala a partir de fungos e bactérias, como *Aspergillus niger* e *Gluconobacter oxydans*, respectivamente (YAN *et al.*, 2022). Os processos industriais atuais baseiam-se principalmente na fermentação com *Aspergillus niger*, patenteado por Blom *et al.* em 1952 e posteriormente modificado por Ziffer *et al.* em 1971. É um processo “fed-batch”, em que a fermentação ocorre em semi batelada com alimentações de glicose a 34 °C. A glicose é convertida em ácido glucônico com altos rendimentos (100%), o que torna o processo com alta produtividade (RAMACHANDRAN *et al.*, 2017). Entretanto, o processo fermentativo apresenta dificuldades nas etapas de separação e purificação do produto, o que impacta no consumo de energia e custos associados a produção (PAL, KUMAR & BANERJEE, 2019).

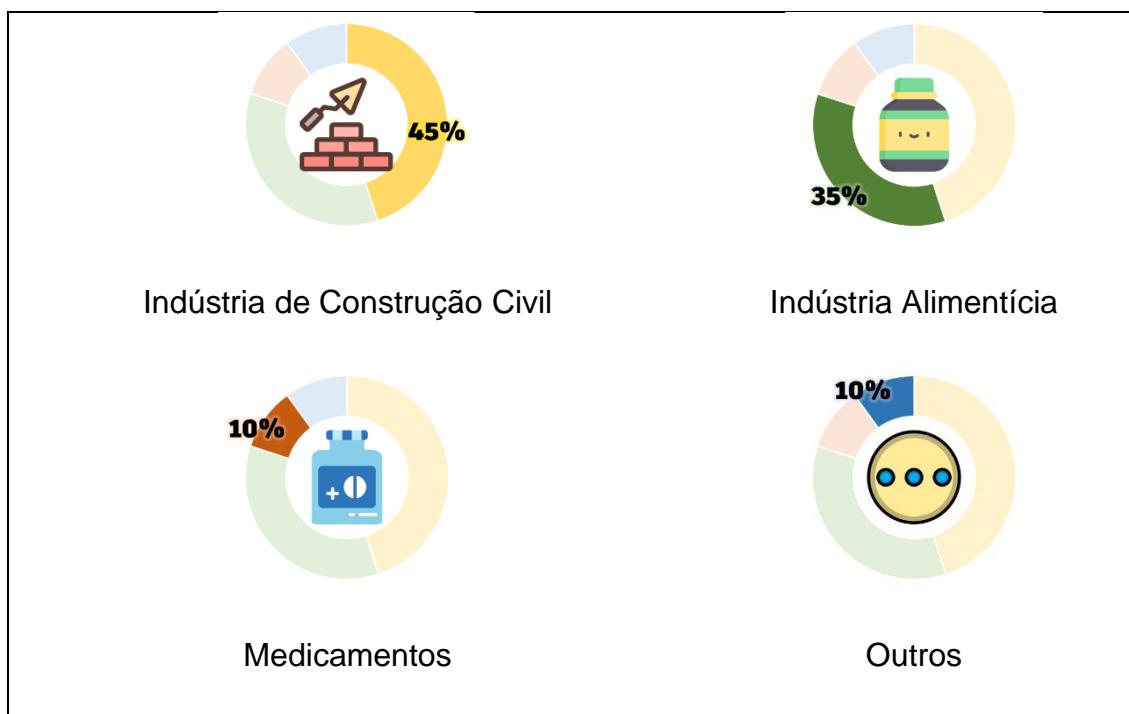
A rota catalítica é uma alternativa em relação à tecnologia convencional de produção do ácido glucônico e consiste na oxidação da glicose em meio alcalino com oxigênio molecular utilizando, principalmente, catalisadores de Au, Pd (paládio) e Pt suportados em alumina ou carvão ativado. Esse processo apresenta alta conversão, no entanto, os catalisadores possuem baixa estabilidade, devido à desativação por lixiviação do metal e ao envenenamento da superfície por intermediários ou produtos da reação. Isso representa um entrave tecnológico a ser ultrapassado nesta rota (QI *et al.*, 2022).

O mercado global do ácido glucônico foi avaliado em 1 bilhão de dólares em 2020 e está previsto um CAGR (*Compound Annual Growth Rate*) de 5% de 2021 a 2028, atingindo a marca esperada de 1,9 bilhão de dólares em 2028 (GLOBE NEWSWIRE - GLUCONIC, 2021). A CAGR pode ser analisado como uma taxa de retorno, necessária para um investimento crescer de seu saldo inicial para o seu saldo final, sendo uma métrica importante para verificar se um determinado investimento é viável ou não. Dessa forma, o CAGR é considerado um dos principais indicadores para analisar a viabilidade de um investimento.

Seu mercado do ácido glucônico está distribuído nas regiões da América do Norte, Europa, Ásia-Pacífico, América do Sul, Oriente Médio e África, em que os principais *players* como Roquette Frères, Jungbunzlauer Suisse AG, PMP Fermentation Products, Shandong Fuyang Biotechnology, competem por uma maior participação de mercado (MARKET WATCH, 2022). A Ásia-Pacífico é a região de maior potencial de crescimento para os próximos anos, devido à demanda do ácido glucônico como aditivo em produtos alimentícios. O Japão e a China se destacam como os principais mercados da região, apresentando altas produções e exportações de ácido glucônico, enquanto a Índia é o maior importador (MORDOR INTELLIGENCE, 2022). A Europa também apresenta previsão de crescimento significativo no mercado, devido à expansão das indústrias de alimentos e bebidas na região (RESEARCH NEST, 2022).

O ácido glucônico é utilizado na forma de seus derivados, principalmente o gluconato de cálcio, o gluconato de sódio e glucono- δ -lactona (GDL). O interesse pela produção do ácido glucônico é função de suas inúmeras aplicações nas indústrias de construção civil (45%), indústrias alimentícias (35%), medicamentos (10%), entre outras (10%) (MA *et al.*, 2022), conforme Figura 14.

Figura 14 – Distribuição da receita global do ácido glucônico por aplicação



Fonte: Autoria própria

Nas indústrias de construção civil, o gluconato de sódio é utilizado como um aditivo de cimento. Nas indústrias alimentícias, o ácido glucônico e derivados são adicionados a laticínios e refrigerantes para preservar e melhorar suas propriedades sensoriais, além de prevenir a turvação em sucos de frutas ao ligar alguns metais possivelmente presentes em níveis traço (MU *et al.*, 2019). A glucono- δ -lactona apresenta aplicação nas indústrias de panificação, atuando como acidificante e agente de fermentação, além de reduzir a absorção de gorduras em alimentos. Este derivado também é utilizado como conservante de embutidos à base de carnes curadas. Algumas instalações industriais de processamento de alimentos utilizam o ácido glucônico e o gluconato de sódio também como agentes de limpeza de componentes metálicos e vidrarias, respectivamente. Nas indústrias farmacêuticas, alguns sais metálicos do ácido glucônico (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) são utilizados na síntese de medicamentos importantes no tratamento de deficiências elementares, como anemia e osteoporose (CANETE-RODRIGUEZ *et al.*, 2016). Diante disso, a produção do ácido glucônico e seus derivados têm sido impulsionada, apresentando uma quantidade estimada de 100.000 toneladas por ano com custos de produção de US\$ 1,20 por kg para o ácido glucônico e até US\$ 8,50 por kg para o gluconato de cálcio e glucono- δ -lactona (KORNECKI *et al.*, 2020).

O mercado do ácido glucônico e seus derivados está em crescente expansão, devido às amplas possibilidades de aplicação nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, de construção civil, entre outras. Nesse contexto, existe um interesse em aprimorar as rotas de produção existentes do ácido glucônico. Embora o processo fermentativo seja o mais utilizado para a produção em larga escala, ainda apresenta entraves que impedem que o custo de produção seja mais baixo. Dessa forma, a rota catalítica pode ser uma alternativa promissora, desde que sejam desenvolvidos catalisadores mais seletivos e estáveis na etapa da oxidação da glicose em ácido glucônico.

4.2.2. Mercado do ácido glucárico

O ácido glucárico é produzido comercialmente em planta piloto a partir da oxidação da glicose através de um processo que utiliza o ácido nítrico como catalisador homogêneo, em temperaturas entre 25 e 40 °C e pressão de oxigênio de 1 a 2 bar (THAORE *et al.*, 2020). Essa tecnologia é simples, porém, possui problemas ambientais provocados por vapores de óxido nitroso liberados no processo (NOx), baixo rendimento e seletividade, que elevam os custos operacionais devido aos reciclos e à separação do produto (KAPANJI, FARZAD e GÖRGENS, 2021).

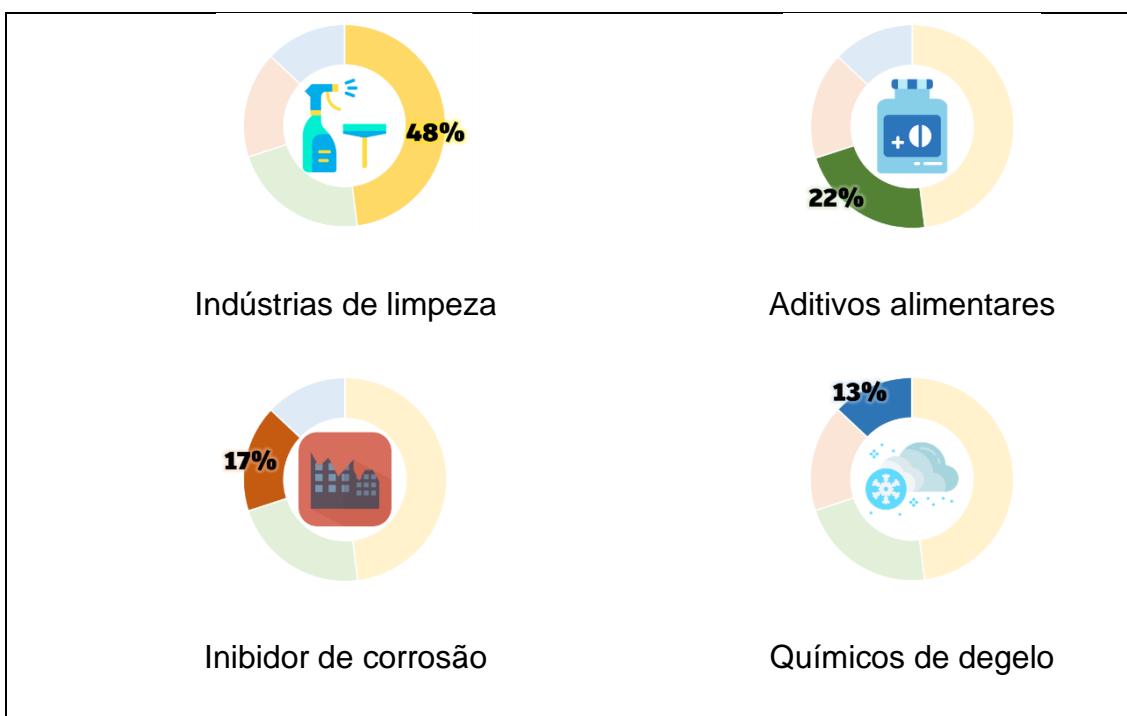
Duas alternativas em relação à tecnologia de produção do ácido glucárico são as desenvolvidas pela Rivertop Renewables e Rennovia Inc., que são as principais produtoras de ácido glucárico localizadas nos Estados Unidos (DANIELSON *et al.*, 2020). A Rivertop Renewables desenvolveu uma tecnologia de oxidação *one-pot*, na qual a glicose é processada em um meio rico em oxigênio, com produção de ácido glucárico de 50 mil ton./ano (KAPANJI, FARZAD e GÖRGENS, 2021). A Rennovia também anunciou uma *start-up* pontual da primeira fase de uma mini-planta integrada para a produção de ácido glucárico a partir da glicose, usando um catalisador à base de platina, em substituição ao ácido nítrico (BIOTECHNOLOGY INNOVATION ORGANIZATION, 2016). A empresa está operando no Centro de P&D em parceria com a Johnson Matthey Process Technologies em Stockton (Inglaterra) desde 2015 (AGGARWAL; YATOO; SARAVANAMURUGAN, 2020). Além de comercializar o ácido glucárico, a Rennovia Inc. tem produzido também o ácido adípico (precursor do nylon, também aplicado em revestimentos e detergentes) de base biológica, produzido a partir do ácido glucárico, que é reduzido em uma atmosfera de hidrogênio utilizando o ácido bromídrico como promotor para produzir ácido adípico com rendimento superior a 95% (RIOS *et al.*, 2021).

As empresas Kalion Inc., Chemos e Shanghai Meicheng Chemical Co. Ltd. também são produtoras no mercado mundial e têm investido na melhoria do processo de produção do ácido glucárico. Suas sedes ficam nos Estados Unidos, Alemanha e China, respectivamente (GLOBENEWSWIRE, 2021).

O processo fermentativo da glicose é uma alternativa para a obtenção do ácido glucárico. A empresa Kalion Inc., em parceria com o Instituto de Tecnologia de Massachusetts e apoiado financeiramente pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (MEGHAN SAPP, 2020), tem comercializado o primeiro processo de fermentação microbiana a partir da glicose. Essa nova biotecnologia pode resultar em rendimentos próximos a 100% (ALCHE, 2019). Entretanto, o processo biotecnológico apresenta várias desvantagens em relação à rota química, tais como a velocidade de reação lenta, o baixo espaço-tempo e a dificuldade na separação da enzima do produto (BIN *et al.*, 2014).

O mercado global de ácido glucárico foi avaliado em 800 milhões de dólares em 2020 e está previsto um CAGR de 7,5% de 2022 a 2027, atingindo 1,47 bilhões de dólares em 2027 (NEWSTRAIL, 2022). A diversificação da produção do ácido glucárico por diferentes rotas fomenta a ampliação do seu mercado, tornando-o mais competitivo e com potencial de diversificação de suas aplicações. Seu mercado está concentrado nas indústrias de detergentes e limpeza (48%) usado na forma de sais de glucarato de potássio e de sódio (Figura 15). O uso do ácido glucárico neste segmento se deve à sua natureza renovável em comparação ao fosfato, que teve seu uso proibido devido a sua toxicidade (GLOBE NEWSWIRE - GLUCARIC, 2021). O segundo uso do ácido glucárico é no segmento de aditivos para alimentos (24%), seguido dos inibidores de corrosão (17%), e em produtos químicos de para degelo (13%) (GRAND VIEW RESEARCH, 2020). Em outras aplicações, os sais glucarato também são usados como agente de limpeza para capturar os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} em tratamento de água dura e evitar a formação de sabão (MORDOR INTELLIGENCE, 2021). O ácido glucárico também é usado em pequenas aplicações de química fina na fabricação de farmacêuticos como a lactona (ácido 1,4-lactona-D-glucárico) no tratamento do câncer. Em menor parcela, o ácido glucárico também é utilizado como molécula-plataforma para produção do ácido adipíco, produzido a partir da rota de hidrogenação catalítica (DIAMOND, MURPHY, BOUSSIE, 2014).

Figura 15 – Distribuição da receita global do ácido glucárico por aplicação.



Fonte: Autoria própria

Segundo a Mordor Intelligence (2021), a América do Norte possui maior destaque no mercado do ácido glucárico, tendo os EUA como maior produtor/consumidor e pioneiro na produção. Os EUA são também os maiores produtores de glicose, matéria-prima para a fabricação do ácido glucárico, esse fator colabora para que o país tenha maiores incentivos para novos estudos e potencial de sucesso na obtenção de um processo competitivo (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2021). Além disso, o mercado do ácido adípico, polímeros e derivados também fomenta o crescimento do ácido glucárico nesta região.

A Europa é o segundo maior mercado, pois grandes *players* atendem a região no segmento de detergentes em substituição ao fosfato e a aplicação em degelo em estradas e ferrovias durante o inverno (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

A Ásia-Pacífico é o terceiro maior mercado e se destaca como a região de maior potencial de crescimento para os próximos anos. Esse crescimento se deve à disponibilidade de matérias-primas e mão de obra barata, em

comparação com a América do Norte e a Europa (MORDOR INTELLIGENCE, 2021), bem como à alta demanda do ácido glucárico e seus derivados (GLOBE NEWSWIRE - GLUCARIC, 2021). Os principais segmentos que têm destaque nessa região são: indústrias de alimentos e bebidas, limpeza, e do mercado medicinal; com destaque para a Índia e China (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

Além dessas aplicações, a obtenção de polímeros e de outras moléculas de alto valor agregado como o ácido adípico podem impulsionar o mercado do ácido glucárico para os próximos anos. Para isso, as empresas produtoras têm investido em ultrapassar os entraves tecnológicos ainda existentes, especialmente na conversão de glicose em ácido glucárico e na sua posterior separação, fatores que elevam os custos de produção do ácido glucárico (THAORE *et al.*, 2020). Os autores verificaram que é menos custoso produzir o ácido glucárico pela rota catalítica heterogênea (US\$ 2,53/kg) do que pela rota homogênea (US\$ 2,91/kg). Estes valores de custo de produção podem ser considerados boas estimativas visto a média de preços de exportação (cerca de US\$ 3,00/kg) dos países no mundo, apresentados na próxima seção. Além disso, Thaore e colaboradores (2020) avalia que os processos heterogêneos apresentam redução de até 22% em impactos ambientais, o que reduz consideravelmente a produção de coprodutos e gases de efeito estufa (GEE).

4.3. Análise do comércio dos ácidos glucônico e glucárico no Brasil e no mundo

4.3.1. Comércio brasileiro dos ácidos glucônico e glucárico

O mercado brasileiro para os ácidos glucárico e glucônico é muito pequeno. O Brasil é importador desses ácidos e não há expressividade nas exportações. O comércio do ácido glucônico é mais significante que do ácido glucárico.

O ácido glucárico está enquadrado no grupo dos ácidos policarboxílicos acíclicos, cujo NCM é 2917.19.90. Neste código estão incluídos o ácido

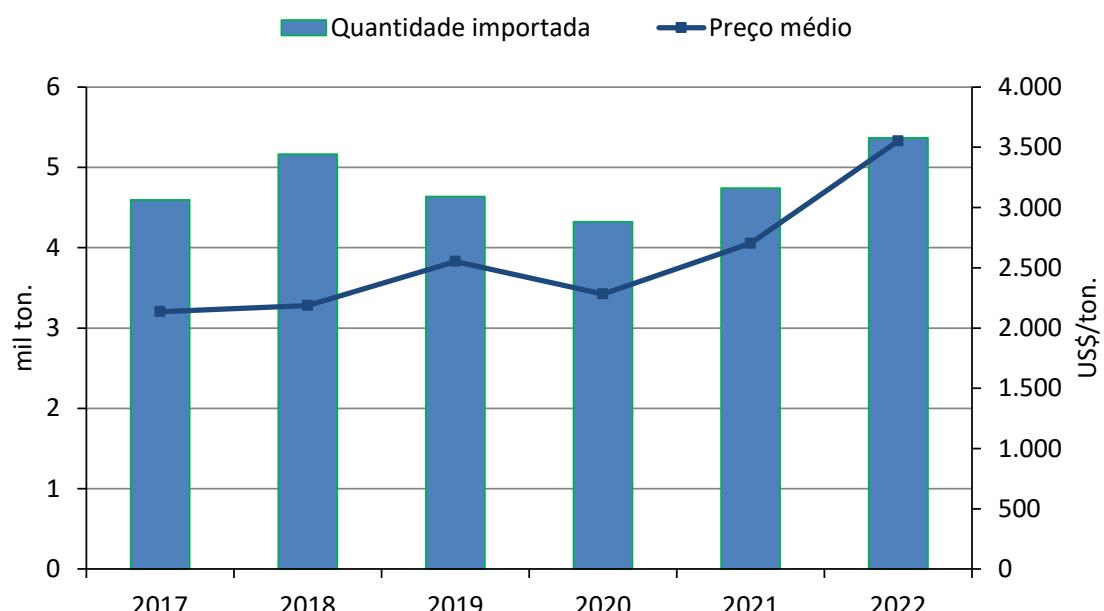
succínico, o ácido itacônico, o malônico, o málico, o glucárico e outros ácidos dicarboxílicos acíclicos. Esse enquadramento foi definido pelo Comex Stat (2023) devido à semelhança na estrutura molecular, pois são todos ácidos dicarboxílicos. Dessa forma, a análise do ácido glucárico foi realizada considerando todos os ácidos policarboxílicos acíclicos.

Além disso, as aplicações de ácidos diferentes do ácido glucárico acabam por se assemelhar com as aplicações do ácido glucárico em si. O ácido succínico é usado para a produção de polímeros, fibras de roupa, plastificantes, solventes, tintas, aditivos para alimentos e rações, produtos farmacêuticos, perfumes e uma variedade de produtos industriais e de consumo (GOLDBERG E ROKEM, 2009), algumas destas aplicações como a de polímeros, solventes, aditivos alimentares e aplicações farmacêuticas são aplicações semelhantes às do ácido glucárico. O ácido itacônico é um exemplo de ácido insaturado dicarboxílico, possui aplicações como resinas, tintas, plásticos e fibras sintéticas (plástico acrílico, superabsorventes e agentes anti-incrustantes) (KUMAR E DUBEY, 2019), semelhante nas aplicações de plásticos, absorventes e anti-incrustantes ao ácido glucárico. Por sua vez, o ácido málico é amplamente utilizado na indústria de alimentos como adoçante de sucos de frutas, refrigerantes, geleias, vinhos e doces. Também é usado em cosméticos, limpeza de metais, acabamento têxtil, tratamento de água, tingimento de tecidos (LEE, AHN E LEE, 2019). O ácido málico também possui aplicações semelhantes ao ácido glucárico, como na indústria de cosmético/farmacêutica, têxtil e tratamento de água. Devido à semelhança das aplicações, será considerado que a análise de ácidos policarboxílicos acíclicos tem variação e preço médio igual ao do ácido glucárico.

Desta forma, a análise de importações dos ácidos policarboxílicos acíclicos ajuda a representar a movimentação do mercado de ácido glucárico com base nas quantidades importadas pelo Brasil e seus preços médios de importação, o que permite ter uma noção de suas comercializações. A Figura 16 mostra a tendência ao longo dos anos das importações de ácidos policarboxílicos acíclicos de 2017 a 2022.

Ao analisar a Figura 16, percebe-se um aumento das importações de ácidos dicarboxílicos acíclicos nos últimos três anos, saindo de 4,3 mil toneladas em 2020 para 5,4 mil toneladas em 2022, um aumento de 24% nas importações deste grupo de ácidos, e com preço médio da tonelada variando de US\$ 2.282/ton. para US\$ 3.553/ton., um aumento de 56% no preço. Este movimento de alta da demanda interna brasileira gera a oportunidade de estudar possibilidades da implantação de uma fábrica no território nacional, que seja capaz de suprir a demanda interna e exportar.

Figura 16 – Quantidade e preços de importação dos ácidos policarboxílicos acíclicos (NCM: 2917.19.90)



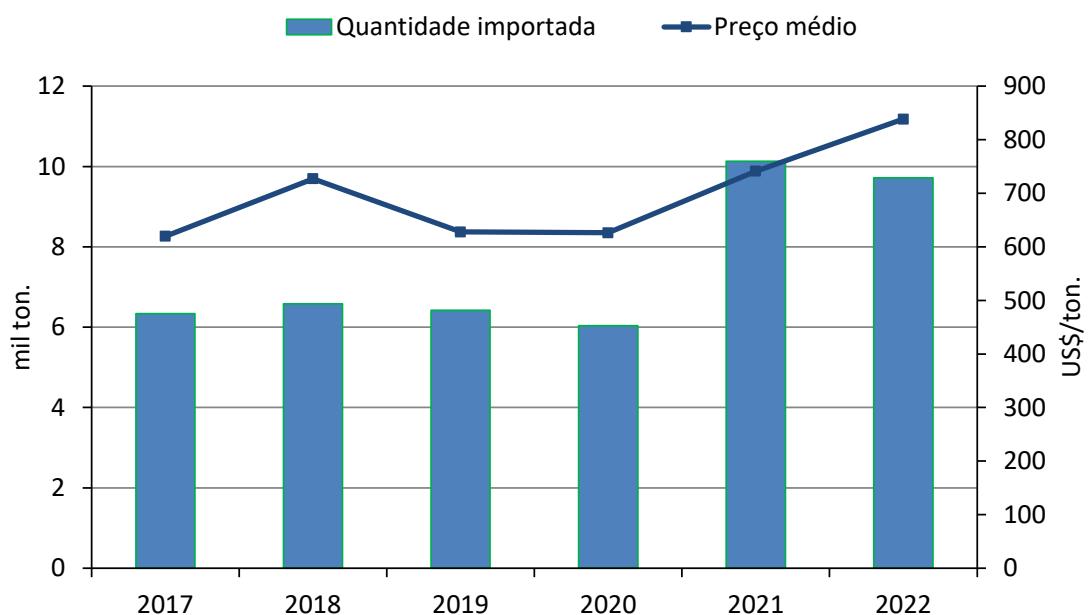
Fonte: Autoria própria

O ácido glucônico, incluindo seus sais e ésteres, está isolado no NCM: 2918.16.90 e permite uma análise do comércio no Brasil de forma mais precisa, mostrada na Figura 17.

Diferente do comportamento das comercializações dos ácidos dicarboxílicos acíclicos, as importações globais do ácido glucônico no Brasil (Figura 17) possuem volumes superiores, porém com preços médios inferiores. As importações tiveram um aumento saindo de 6,0 mil toneladas em 2020 para

10,1 mil toneladas em 2021, um aumento de 68%, porém em 2022 houve uma pequena retração de 4% nestas importações, totalizando 9,7 mil toneladas em 2022. O preço médio tem tido um aumento nestes últimos anos, partindo de US\$ 622/ton. em 2020 para US\$ 741/ton. em 2021, representando um aumento de 18%, chegando ao patamar de US\$ 838/ton. em 2022, representando um aumento de 13% em relação a 2021.

Figura 17 – Quantidade e preços de importação do ácido glucônico (NCM: 2918.16.90).



Fonte: Autoria própria

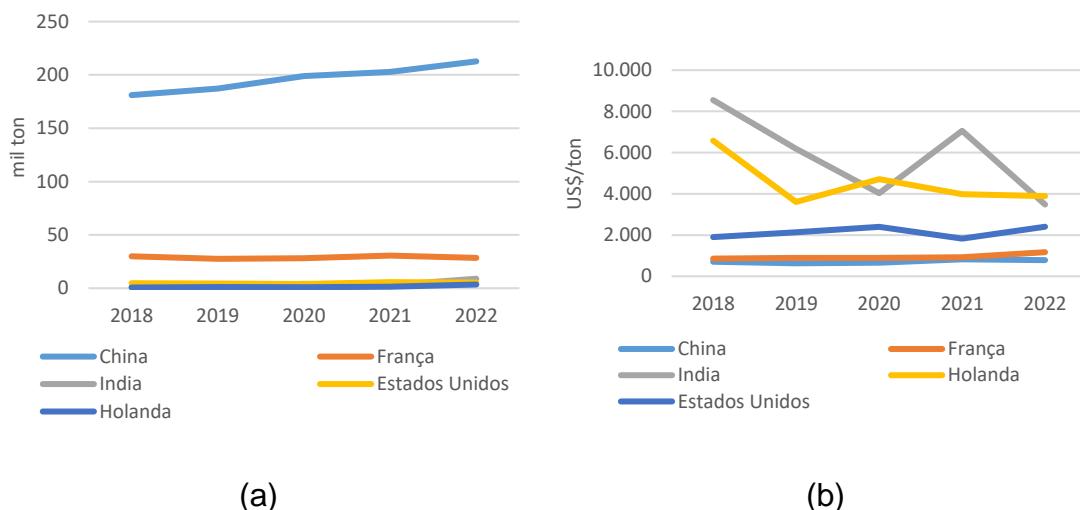
Apesar das importações dos ácidos policarboxílicos (incluindo o ácido glucárico) serem inferiores que a do ácido glucônico, o preço médio é consideravelmente maior para o ácido glucárico (US\$ 838/ton. e US\$ 3.883/ton., respectivamente). Do ponto de vista estratégico da implantação de uma indústria, isso deve ser levado em conta, pois a versatilidade de uma indústria que produza tanto ácido glucônico quanto ácido glucárico pode maximizar a receita a depender da produção destes produtos, visto que o ácido glucárico tem o ácido glucônico como intermediário.

4.3.2. Comercializações para o mundo

O volume de exportação no mundo é apresentado na Figura 18a. As quantidades exportadas seguem constantes entre o segundo e quinto país com maior exportação no mundo, com exceção da China que possui crescente exportação, aumentando cerca de 31 mil toneladas nos últimos cinco anos, partindo de 181 mil ton. em 2020 para 212 mil ton. em 2022, isto representa um aumento de aproximadamente 17% nas exportações da China. Quanto à comercialização do ácido glucônico segue, de maneira geral, a mesma tendência que no Brasil, com preço médio entre China e França em torno dos US\$ 900/ton., como pode ser visualizado na Figura 18b. Porém há variações expressivas no mercado norte americano, holandês e principalmente no mercado indiano, chegando a US\$ 2.402/ton., US\$ 3.883/ton. e US\$ 3.481/ton., respectivamente, no ano de 2022.

O alto preço nas exportações, comparado com o preço de importação do ácido glucônico no Brasil, pode gerar uma oportunidade de implementação de uma fábrica deste ácido com foco no suprimento do mercado interno e externo.

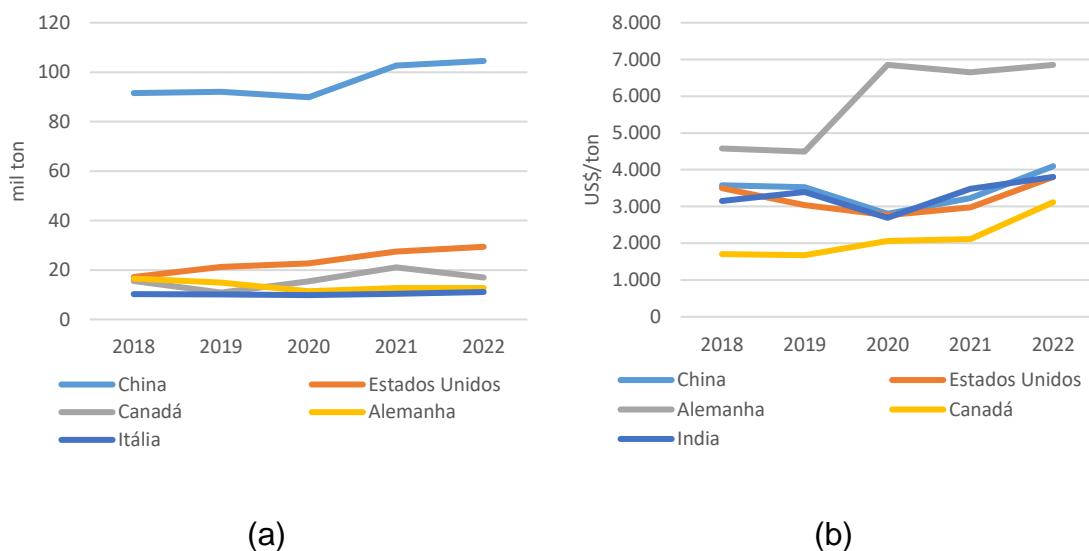
Figura 18 – Quantidades (a) e preços (b) de exportações do ácido glucônico (SH6: 2918.16) dos principais exportadores no mundo.



Fonte: Autoria própria

Já o preço dos ácidos policarboxílicos segue, no mundo, a mesma tendência que no Brasil, girando em torno de US\$ 3.500/ton., isto gera uma margem de aproximadamente US\$ 1.000/ton. entre o custo de produção estimado por Thaore e colaboradores (2020), equivalente a um lucro bruto de aproximadamente 38%. O preço de exportação tem variação apenas em relação ao Canadá, que possui preço de exportação inferior à média dos demais países com valor de US\$ 3.115/ton. em 2020 e da Alemanha, que possui preço superior à média dos demais países, atingindo valores de US\$ 6.852/ton., as tendências do ácido glucárico não condizem com esta alta de preço. Estas variações podem estar relacionadas a alguma substância específica do grupo de ácidos policarboxílicos, porém, não há como determinar visto que não temos conhecimento dos valores estratificados por substância.

Figura 19 – Quantidades (a) e preços (b) de exportações de ácidos policarboxílicos acíclicos (SH6: 2917.19) dos principais exportadores no mundo.



Fonte: Autoria própria

Do ponto de vista dos volumes de exportação, Figura 19a, a comercialização dos ácidos policarboxílicos tem apresentado um leve

crescimento, principalmente na China de aproximadamente 25%, semelhante ao crescimento do ácido glucônico no país.

Os altos preços de exportação, combinado com os volumes de importação no Brasil e os volumes de exportação dos cinco maiores exportadores do mundo, abrem uma oportunidade a ser analisada para a implantação de uma indústria que produza os ácidos glucônico e glucárico. Além disso, há a perspectiva de cenário crescente apresentada por empresas de destaque como as citadas na seção 4.2, somada à versatilidade de instalação de dois reatores para poder diversificar e maximizar a receita variando a produção de ácido glucônico e ácido glucárico.

4.4. Produção do ácido glucárico a partir da oxidação catalítica da glicose

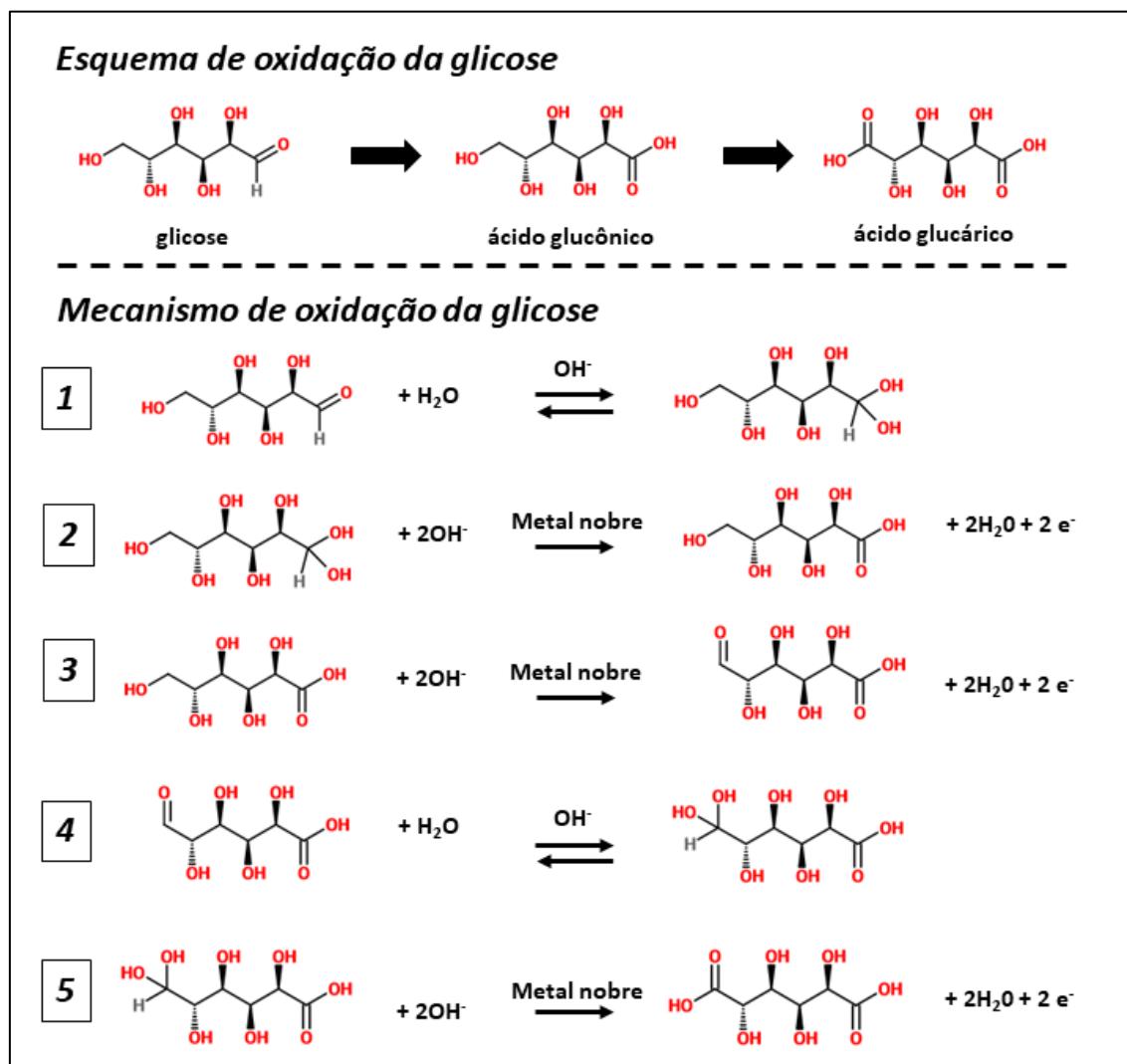
A oxidação em fase líquida de álcoois e aldeídos é a reação mais utilizada para a produção de ácidos carboxílicos sob condições brandas (QI *et al.*, 2022). Metais nobres como paládio, platina e ouro, altamente dispersos em carbono ou óxidos metálicos têm sido comumente utilizados como catalisadores para essa reação (WANG, 2016). A escolha do catalisador é um dos principais desafios na produção de ácido glucárico a partir da glicose, uma vez que a glicose possui muitas hidroxilas susceptíveis à oxidação, formando vários produtos indesejados (DERRIEN *et al.*, 2017). O uso de catalisadores heterogêneos nesse processo é vantajoso, do ponto de vista ambiental e econômico, pois permite a oxidação seletiva da glicose ao ácido glucárico, melhor separação dos produtos e catalisadores, além facilidade de regeneração do catalisador. Ademais, é um processo mais limpo em relação ao processo homogêneo, que geram subprodutos tóxicos e que contribuem para geração de gases de efeito estufa (GEE), liberando cerca de 48% a mais de CO₂ que o processo heterogêneo (PHILIP, 2015; ZHANG *et al.*, 2021).

Os cinco grupos hidroxilas e o grupo aldeído da glicose podem ser oxidados a cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Para a formação do ácido glucárico deve ocorrer a oxidação seletiva da função aldeído e do álcool primário,

mantendo as demais hidroxilas de álcoois secundários. A oxidação de álcoois secundários leva a formação de cetonas e de reações de condensação formando ésteres indesejáveis ao processo (WOJCIESZAK *et al.*, 2016).

A ordem da oxidação do aldeído ou do álcool primário presente na glicose depende de diversos fatores tais como pH do meio, temperatura, pressão de oxigênio, presença de oxidantes fortes e, certamente, do catalisador (PRÜßE *et al.*, 2011; DAVIS, ZOPE e DAVIS, 2012; MA *et al.*, 2013; ZHANG e TOSHIMA, 2013; ZORZANELLI e MURI, 2015). O desenho esquemático de oxidação da glicose ao ácido glucárico é ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Desenho esquemático de reação geral e mecanismo proposto para a oxidação da glicose ao ácido glucárico.

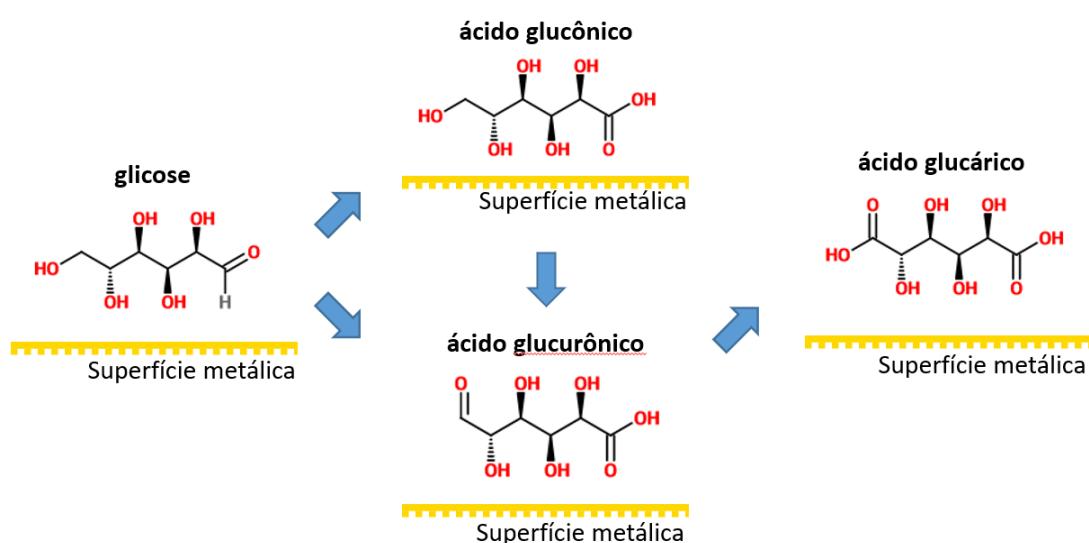


Fonte: Autoria própria

A oxidação ocorre inicialmente no grupo aldeído do reagente, em meio básico, formando o ácido glucônico, e tem ΔH de - 167,8 kJ/mol. Posteriormente, há a oxidação do grupo álcool primário à aldeído, formando um intermediário alcóxi (ácido glucurônico), que, em seguida, é oxidado formando o ácido glucárico. Esta oxidação é levemente exotérmica $\Delta H = - 408,5$ kJ/mol (MALLAT e BAIKER, 1994.; BIELLA, PRATTI e ROSSI, 2003; DELIDOVICH *et al.*, 2013; RAUTAINEN *et al.*, 2015; WOJCIESZAK *et al.*, 2016; ISHIMOTO *et al.*, 2015). O rendimento do ácido glucárico é menor que o do ácido glucônico, pois a oxidação do grupo $-CH_2OH$, presente no ácido glucônico, é termodinamicamente menos favorável do que a oxidação do grupo aldeído da glicose (AGGARWAL, YATOO e SARAVANAMURUGAN, 2020; ZHANG *et al.*, 2021).

Está bem estabelecido que o grupo aldeído da glicose é altamente suscetível à oxidação, independentemente do pH do meio reacional. Em contraste, a funcionalidade do álcool no carbono primário requer um ambiente básico para que a reação de oxidação ocorra de forma eficaz. Wojcieszak e colaboradores (2016) verificaram que um mecanismo alternativo pode ser explicado com formação de ácido glucurônico através da oxidação parcial do grupo hidroxila primário do ácido glucônico ou, menos provável, diretamente da oxidação da glicose, este caminho alternativo é apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Caminhos para a oxidação da glicose ao ácido glucárico.



Fonte: Autoria própria

Em altas conversões de glicose, a concentração de glucurônico no produto é baixa ou inexistente, indicando que, sobre os catalisadores estudados, a oxidação completa do ácido glucônico a ácido glucárico é rápida. Segundo Deng e colaboradores (2020), o mecanismo mais comum passa pela formação do ácido glucurônico que é facilmente convertido a ácido glucárico.

Além disso, os sítios ácidos dos catalisadores e o meio ácido gerado com o avanço da reação pode gerar um meio propício para a quebra das moléculas de C6 em moléculas menores, podendo formar produtos indesejáveis tais como ácido arabinóico, ácido arabinárico, ácido xilárico, ácido eritrônico, ácido tartárico, ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glioxílico, ácido oxálico e ácido fórmico. A formação desses produtos causa perda de rendimento ao ácido glucárico (DERRIEN *et al.*, 2017; DIAMOND, MURPHY E BOUSSIE, 2014; BOUSSIE *et al.*, 2016).

4.5. Condições de processo para a produção dos ácidos glucônico e glucárico

As condições de processo para a produção dos ácidos glucônico e glucárico vem sendo amplamente discutido na literatura. Destacam-se as condições de pressão, temperatura e pH do meio, além dos tipos de catalisadores envolvidos nas discussões científicas.

As empresas Rennovia e Rivertop Renewable depositaram patentes para produção de ácido glucárico, ou da oxidação da glicose, visando a produção de ácidos mono e dicarboxílicos. O processo da Rivertop Renewable utiliza ácido nítrico como catalisador, temperaturas na faixa de 298 a 313 K, pressão total entre 1,25 e 1,5 bar, com rendimento em torno de 35 a 40%. No entanto, o processo gera gases de efeito estufa, como NOx. Por outro lado, a Rennovia utiliza Pt/C como catalisador, temperaturas na faixa de 353 a 363 K, pressão total entre 35 e 40 bar com rendimentos em torno de 50 a 60% e pouca geração de gases de efeito estufa, destacando-se como um processo mais limpo (SMITH *et al.*, 2012; DONEN *et al.*, 2015; BOUSSIE *et al.*, 2016;). Apesar da desativação dos catalisadores ser uma preocupação, estudos têm demonstrado que a adição

de bismuto, estanho e telúrio levam a maior estabilidade do catalisador (JIN *et al.* 2015; THAORE, *et al.*, 2020).

Além do ouro, platina e paládio, Wang (2016) utilizou o ródio (Rh) na síntese de ácidos carboxílicos a partir da glicose, suportados em óxidos metálicos, devido as suas características oxidantes, provenientes das vacâncias de oxigênio nos suportes catalíticos. Estes metais têm apresentado bom desempenho quando suportados principalmente em materiais de carbono e óxidos metálicos, como TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 (WANG, 2016; WOJCIESZAK *et al.*, 2016; CORMA e GARCIA, 2008; BOND, LOUIS e THOMPSON, 2006).

A oxidação da glicose ao ácido glucônico é a reação mais estudada na literatura e apresenta alto rendimento, próximo a 100%. A reação *one-pot* de conversão direta da glicose ao ácido glucárico é um desafio tecnológico atual, devido a formação de muitos produtos indesejáveis que diminuem o rendimento ao ácido glucárico.

Visando avaliar as condições de processos e melhores catalisadores para a conversão da glicose e algumas biomassas ao ácido glucônico e ao ácido glucárico, foram confeccionadas três tabelas contendo os catalisadores utilizados na reação e as condições de processos, levando em consideração a produção do ácido glucárico, em reação *one-pot* (Tabela 1), e do ácido glucônico (Tabelas 2 e 3). As informações apresentadas estão nas unidades de kelvin para temperatura, bar absoluto para pressão, mol L⁻¹ para concentração da matéria prima e hora para o tempo de reação. Conversão, seletividade e rendimento são apresentados em porcentagem molar.

A Tabela 1 apresenta a avaliação dos artigos mais relevantes, visando a produção direta do ácido glucárico a partir da glicose, com catalisadores contendo platina e/ou ouro como fase ativa metálica, suportada em carvão ativado, alumina, titânia e zircônia.

Tabela 1 – Catalisadores e condições de processo para obtenção do ácido glucárico em reação *one-pot* a partir da glicose

Catalisador	P O ₂ (bar)	Temp. (K)	Gli/H ₂ O (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	pH	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	Autor
2%Pt2%Cu/TiO ₂	1	318	0,56	6	7	100	9,3	9,3	JIN <i>et al.</i> , 2015.
2%Pt _{1,2} %Cu ₃ TiO ₂	1	318	0,56	24	7	100	25,4	25,4	
0,91%Pt 0,95%Pd/TiO ₂	1	318	0,28	6	11,5	100	25,3	25,3	JIN <i>et al.</i> , 2016.
0,91%Pt 0,95%Pd/TiO ₂	1	318	0,28	10	11,5	100	37	37	
4%Pt/C	5,15	353	0,552	5	-	-	-	53	BOUSSI E <i>et al.</i> , 2016.
5%Pt/C	13,8	353	0,61	10	7,2	99	74	73	LEE, SAHA e VLACHOS, 2016.
5%Pt/C	13,8	353	0,61	3	7,2	99	58	57	
1%Au/AC	10	333	0,328	3	-	100	25	25	SOLMI <i>et al.</i> , 2017.
3,5%Au -3,45%Pt/ZrO ₂	40	373	0,25	2	7->2,1	100	50	50	DERRIEN <i>et al.</i> , 2017.
4,13%Pt -1,70%Cu/TiO ₂	15	363	0,278	12	7	92	60	55,2	SHI <i>et al.</i> , 2018.
5%Pt/CNT	10	333	0,025	4	12,7	100	82	82	DENG <i>et al.</i> , 2020.

Fonte: Autoria própria

A conversão direta da glicose a ácido glucárico apresenta bons resultados sobre catalisadores contendo platina como fase ativa e materiais de carbono como suporte, atingindo 100% de conversão, com tempo de contato superior de 2 horas, e seletividade ao ácido glucárico acima de 50% (LEE, SAHA e VLACHOS, 2016.; SHI *et al.*, 2018.; DENG *et al.*, 2020). Os melhores

resultados foram encontrados utilizando o catalisador de 5% Pt/CNT, com pressão parcial de oxigênio de 10 bar, a 333K, em pH básico (12,7), por 4 h. A seletividade do ácido glucárico é prejudicada pela formação de ácidos carboxílicos de cadeia menores e oxidação total da glicose (e seus derivados) a CO₂.

Ressalta-se que a conversão do ácido glucônico a ácido glucárico não tem sido estudada nos últimos anos. Esse é um ponto importante que abre perspectivas de estudos experimentais visando a oxidação da glicose ao ácido glucárico em duas etapas, passando pelo intermediário (ácido glucônico). Dirkx e Baan (1981) desenvolveram experimento de oxidação do ácido glucônico visando obter o ácido glucárico em reator tipo batelada, com catalisador de 5% m platina suportado em carvão ativo, pressão de oxigênio de 1 bar, temperatura de 328 K, pH 10 e 2 horas de tempo reacional, atingindo 55% de conversão, 70% de seletividade, resultando num rendimento de 39%.

Além do ácido glucônico, o ácido glucurônico também é um intermediário da reação de oxidação da glicose ao ácido glucárico. A produção do ácido glucurônico é pouco estudada. Wojcieszak e colaboradores (2016) estudaram a oxidação da glicose ao ácido glucurônico a 15 bar de O₂, 383 K, 240 min, e concentração de glicose de 0,55 M. O catalisador utilizado foi o Au/CeO₂ e obteve rendimento ao ácido glucurônico de no máximo 53%. Além disso, foi detectado que a adição de base ao sistema levou a formação de outros produtos, como o ácido glucônico, o que não ocorre quando a reação é livre da adição de um meio básico. A reação livre de um meio básico leva a seletividades ao ácido glucurônico superiores a 81% chegando até a 100%, porém com conversões menos expressivas, inferiores a 12%.

A Tabela 2 mostra os principais estudos visando a produção do ácido glucônico, usando apenas o ouro como fase metálica ativa, associado a diferentes suportes, como alumina, carvão ativado, óxido de cério e SBA15.

Tabela 2 – Produção de ácido glucônico usando catalisadores contendo ouro a partir da glicose.

Catalisador	P O ₂ (bar)	Temp. (K)	Gli/H ₂ O (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	pH	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	Autor
1%Au/C	3	373	0,23	6	9,5	100	99	99	BIELLA, PRATI e ROSSI, 2002.
0,48%Au/C	1	323	0,23	1,11	9,5	93	99	92	ÖNAL, SCHIMPF E CLAUS, 2004.
Hyderas e*	1	303	1	1	6	100	98	98	COMOTTI et al., 2006.
0,5%Au/C	1	323	3	1	9,5	100	80	80	
0,5%Au/Al ₂ O ₃	1	313	0,1	3	9	100	100	100	BAATZ, THIELECKE E PRÜSE, 2007.
0,3%Au/Al ₂ O ₃	1	313	-	-	9	100	100	100	BAATZ E PRÜSE, 2007a.
0,3%Au/Al ₂ O ₃	1	313	0,1	-	9	100	99	99	BAATZ E PRÜSE, 2007b.
0,25%Au/Al ₂ O ₃	1	313	0,5	8	9	96	100	96	THIELECKE, AYTEMIR E PRÜSE, 2007.
0,3%Au/Al ₂ O ₃	1	313	0,5	8	9	90	99	89	THIELECKE, VORLOP E PRÜSE, 2007.
1%Au/ZrO ₂	1	323	0,328	-	9,5	100	98	98	ISHIDA et al., 2008.
0,3%Au/Al ₂ O ₃	9	313	1,39	-	9	100	99	99	PRÜSE et al., 2011.
2%Au/Al ₂ O ₃	1	333	0,6	7	9	97	96	93	DELIDOVICH et al., 2013.
0,54%Au/C	1	313	0,61	6	9	30	97	29	MA et al., 2013.
1,4%Au/nCeO ₂	2,3	338	0,167	2	4	75	99	74	
1,4%Au/nCeO ₂	2,3	338	0,167	2	1,6	75	96	72	
1,6%Au/ZrO ₂	2,3	338	0,167	2	4	89	99	88	WANG, 2016.
1,3%Au/nTiO ₂	2,3	338	0,167	2	4	91	99	90	

Tabela 2 – Produção de ácido glucônico usando catalisadores contendo ouro a partir da glicose.

Catalisador	P O ₂ (bar)	Temp. (K)	Gli/H ₂ O (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	pH	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	Autor
2,46%Au-0,1%Cs/CeO ₂	15	343	0,55	4	-	55	-	44	WOJCIESZAK <i>et al.</i> , 2016.
1%Au-1%Pt/TiO ₂	3	433	0,056	1	-	100	88,9	88,9	CAO <i>et al.</i> , 2017.
1,38%Au/C	1	333	0,328	0,33	9,5	80	100	80	LIU <i>et al.</i> , 2017.
2%Au/2,5%CeO ₂ /75%ZrO ₃	1	393	0,2	18	-	78	86	67	MEGÍAS-SAYAGO <i>et al.</i> , 2017.
2%Au/C	1	313	0,2	18	-	75	100	75	MEGÍAS-SAYAGO <i>et al.</i> , 2018a.
2%Au/C	1	313	0,2	18	-	80	100	80	MEGÍAS-SAYAGO <i>et al.</i> , 2018b.
1,87%Au/13,84%CeO ₂ -0,4%ZnO/83,89%Al ₂ O ₃	1	333	0,2	18	-	74	100	74	MEGÍAS-SAYAGO <i>et al.</i> , 2019.
0,2%Au/HAP-LDH	5	383	0,167	2	-	98,9	99,7	98,6	ZHUGE <i>et al.</i> , 2019.
0,5%Au/TH-150	10	383	0,1	2	-	92	95	87,4	GUO <i>et al.</i> , 2019.
0,5%Au/TH-200	10	383	0,1	2	-	87	97	84,4	
1,61%Au/Ti-NT	6	353	0,25	6	9,5	73	75,6	55,19	
0,46%Au ₁₅ 1,37%Pd ₈₅ /Ti-NT	6	353	0,25	6	9,5	64	98,1	62,78	KHAWAJI <i>et al.</i> , 2019.
1,5%Au-MT/Ce	1	373	0,2	18	-	75	-	72	CHENOUF <i>et al.</i> , 2019.
0,96%Au/Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	5	418	0,0771	3	-	100	82,6	82,6	WAN <i>et al.</i> , 2019.

Tabela 2 – Produção de ácido glucônico usando catalisadores contendo ouro a partir da glicose.

Catalisador	P O ₂ (bar)	Temp. (K)	Gli/H ₂ O (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	pH	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	Autor
0,97%Au/NC-3	2	373	0,037	2	-	98,76	98,8	97,62	MENG <i>et al.</i> , 2020.
1,0%Au/MCM-41	-	310	0,15	0,75	7,4	85	100	85	ORTEGA-LIEBANA <i>et al.</i> , 2020.
1,47%Au ₆₁ 0,5%Pd ₃₉ /Ce-NR	6	353	0,25	6	9,5	100	97,7	97,7	KHAWAJI <i>et al.</i> , 2021.
2,1%Au/SBA-15	5	383	0,2	2	-	96,4	98,8	95,2	
2%Au/7,1%Ca/SBA-15	5	383	0,2	2	-	78,8	98,5	77,6	
2,1%Au/0,7%Nb SBA-15	5	383	0,2	2	-	34,8	100	34,8	WISNIEWSKA, SOBCZAK E ZIOLEK, 2021.
2,2%Au/7,1%Ca/0,7%Nb SBA-15	5	383	0,2	2	-	32,2	99,4	32	
1,4%Au-Hbeta (AP)	5	383	0,2	2	-	91	99	90,09	
1,6%Au-5%Ce/Hbeta (DR)	5	383	0,2	2	-	26	98	25,48	WOLSKA <i>et al.</i> , 2021.
4,5%Au/R-CeO ₂	-	353	0,15	12	-	79,6	100	79,6	QI <i>et al.</i> , 2022

Fonte: Autoria própria

Verifica-se que a conversão da glicose ao ácido glucônico sob catalisadores de ouro suportado em diversos materiais é um processo já consolidado, atingindo rendimentos de até 100% em ácido glucônico. É importante analisar as melhores condições de operação (concentração da glicose em água, pressão de oxigênio, temperatura e pH) visando maior economicidade e utilização de sistemas contínuos, bem como avaliar a estabilidade do catalisador no meio aquoso, em condições industriais. Outros materiais como zeólitas, óxidos nanoestruturados e argilas vêm sendo

estudados como alternativas de suporte de carbono, mas o desafio é obter catalisadores com alto rendimento e baixo custo, com substituição parcial do Au por outros metais. Observa-se também que a reação da glicose a ácido glucônico ocorre em tempo relativamente curto em relação a reação de produção do ácido glucárico (entre 1-5 horas, em reator batelada) à pressão atmosférica, temperaturas entre 303 e 363 K e meio básico (pH ~9) (QI *et al.*, 2022; KHAWAJI *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2017). A oxidação é levemente exotérmica e temperaturas mais baixas favorecem a seletividade ao ácido glucárico, enquanto temperaturas mais altas levam a reações indesejadas.

A Tabela 3 apresenta estudos que consideram outros metais ativos paládio, bismuto, platina e níquel (Pd, Bi, Pt, Ni) associados a diferentes suportes. As tentativas de substituição do ouro por outros metais têm levado a rendimentos equivalentes, em alguns casos. O paládio parece ser um metal promissor para substituir o ouro. Liu e colaboradores (2018), Ablasser, Hilger e Hinrichsen (2014), Witońska, Frajtak e Karski (2011) obtiveram rendimentos próximo a 100% com o paládio suportado em diferentes óxidos, pH 9, temperatura variando entre 298 K e 333 K e pressão atmosférica. Destaca-se, também, o uso do níquel como fase ativa metálica, suportado em nanotubos de carbono, como uma alternativa economicamente mais viável devido ao menor custo do níquel em relação ao paládio ou ouro (LI *et al.*, 2021).

Tabela 3 – Obtenção do ácido glucônico a partir de glicose usando outros metais como fase ativa do catalisador

Catalisador	P O ₂ (bar)	Temp. (K)	Gli/H ₂ O (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	pH	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	Autor
5%Pd-5%Bi/C	1	323	1	4	9,25	-	-	100	WENKIN <i>et al.</i> , 1996.
5%Pd-5%Bi/C	1	323	1	2	9,25	-	-	96,4	
Ti/Y	1	343	1	3	-	23,2	27,9	6	VELARDE <i>et al.</i> , 2000.
4,5%Ru 4,5%Pd 4,5%Bi/C	1	323	1	4	9,5	44,1	81,9	36,2	HERMANS E DEVILLERS, 2002.

Tabela 3 – Obtenção do ácido glucônico a partir de glicose usando outros metais como fase ativa do catalisador

Catalisador	P O ₂ (bar)	Temp. (K)	Gli/H ₂ O (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	pH	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	Autor
5% Pt/C	1	333	0,6	7	9	85	77	65	DELIDOVICH <i>et al.</i> , 2010.
3,5%Pd/C	1	323	0,4	3	9	100	76,4	76,4	CHEN, PAN e LIU, 2010.
5% Pd/SiO ₂	1	333	1	2	9	59,4	73,5	43,7	WITOŃSKA, FRAJTAK E KARSKI, 2011.
5%Pd1%Te/SiO ₂	1	333	1	2	9	100	100	100	WITOŃSKA, FRAJTAK E KARSKI, 2011.
5%Pd/C om*	1	333	0,4	3	9	99	100	99	ABLASSER, HILGER E HINRICHSEN, 2014.
2,29%Pd/CB	1	323	0,01	4	9	0 - 50	> 90	0 - 50	HAYNES, DUBOIS E HERMANS, 2017.
4%Pd/C	1	298	0,1	2	< 9	100	-	99	LIU <i>et al.</i> , 2018.
Pd/cellulose	-	298	0,1	3	<9	100	91,2	91,2	ZHANG <i>et al.</i> , 2019.
0,92Pd/CB@SiO ₂	-	323	0,01	4	9	-	-	48	HAYNES <i>et al.</i> , 2019.
5%Pd5%Bi/C	-	323	1	4	9,2	-	100	-	DIVERCHY <i>et al.</i> , 2020.
0,9%Pd1,7%Bi/Al ₂ O ₃	1	333	0,6	1,83	9	83,7	99,9	83,6	SANDU <i>et al.</i> , 2020.
16,86%Ni-NCNT-700	20	353	0,04	6	8,4	99,1	-	90,8	LI <i>et al.</i> , 2021.
5%Co/Al ₂ O ₃	1	313	-	5,5	9	63,3	100	63,3	RAHIM <i>et al.</i> , 2021.
5%Co/TS-1	1	313	-	5,5	9	53,8	100	53,7	

Fonte: Autoria própria

O carvão ativo apresenta excelente estabilidade em meios aquosos ácidos e básicos, tornando-o adequado para uma ampla gama de aplicações de pH (MEGÍAS-SAYAGO *et al.*, 2018). Delidovich e colaboradores (2013) verificaram que metais como Au e Pd suportados em carbono ativo exibem taxas de reação mais rápidas do que suportes de óxidos como a alumina, o que pode ser atribuído a potenciais problemas de transferência de massa de oxigênio.

Catalisadores de ouro e possivelmente de níquel, sobre diversos suportes são eficientes para a reação. A síntese *one-pot* do ácido glucárico a partir da glicose é mais facilmente alcançada em temperaturas entre 298 K e 433 K, altas pressões parciais de oxigênio (até 20 bar), pH inicial do meio desde 1,6 até 9,5. As duas reações ocorrem em fase aquosa, com concentrações de reagentes entre 0,04 mol/L e 1,0 mol/L. A grande maioria dos trabalhos apresentam reatores que operam em modo semi batelada com tempo de contato entre 30 min e 12 horas (SHI *et al.*, 2018; RAUTIAINEN *et al.*, 2015; DIRKX e BAAN, 1981; DENG *et al.*, 2020; JIN *et al.*, 2015; MERBOUH *et al.*, 2001; DERRIEN *et al.*, 2017). Resultados da oxidação parcial da glicose a ácido glucônico em reatores contínuos demonstram perda de rendimento ao produto desejado.

Koklin e colaboradores (2015) estudaram a conversão da glicose em reatores tipo contínuo, o experimento foi desenvolvido numa faixa de temperatura entre 413 e 473 K, 50 bar de pressão total e catalisador de Pt/C, atingindo conversão de 63% e seletividade ao ácido glucônico de 73% a 413 K, em reator de leito fixo de 5 cm³, vazão de gás de 30 cm³/min de ar e solução de glicose de 1 mL/min. Os demais produtos da reação mapeados foram frutose, manitol, sorbitol, 5-HMF (hidroxi metil furfural) e CO₂. Além do trabalho de Koklin e colaboradores (2015), Thielecke e colaboradores (2007) desenvolveram experimentos de oxidação contínua da glicose em fluxo foi realizados a 313 K, pH 9 e pressão parcial de oxigênio de 1 bar, mantida por 70 dias. Foram utilizados longos tempos de residência, de 2 a 8 horas, com conversão de glicose entre 50 e 95% mols. O catalisador demonstrou boa estabilidade a longo prazo (70 dias), não exibindo perda de atividade ou seletividade ao longo da operação contínua.

A desativação impacta diretamente no projeto do catalisador e, consequentemente, no projeto do reator. O estudo de Wang e colaboradores (2014) lança luz sobre a desativação do catalisador causada pela lixiviação, sinterização hidrotermal de nanopartículas de ouro e adsorção de espécies reativas durante a oxidação da glicose à reação de ácido glucônico. A desativação reversível do catalisador é atribuída à adsorção de espécies reativas, que podem ser eliminadas através da calcinação do catalisador a temperatura de 598 K. A investigação da estabilidade fornece informações sobre o mecanismo de desativação irreversível, principalmente resultante da lixiviação de nanopartículas de ouro e sinterização hidrotermal. O trabalho de Khawaji e colaboradores (2021) concentra-se no catalisador de oxidação de glicose, especificamente AuPd/Ce-NR, que exibe desempenho catalítico consistente sem aparente desativação ou perda de ouro ou paládio durante quatro ciclos de reciclagem. A reciclagem do catalisador demonstra desativação desprezível ou perda de metais devido à lixiviação, mantendo alta seletividade ao ácido glucônico ($\geq 97,7\%$). Na pesquisa de Haynes e colaboradores (2019), Pt/C encapsulado em uma fina camada de sílica mesoporosa é empregado para a desidrogenação oxidativa de glicose em ácido glucônico. A camada de sílica garante estabilidade a altas temperaturas, evitando a aglomeração de nanopartículas de paládio durante condições de sinterização.

No trabalho de Megías-Sayago e colaboradores (2018), o artigo enfoca a reação de oxidação da glicose e enfatiza a reciclagem, a vida operacional e as vias potenciais de desativação/reativação dos catalisadores em condições de batelada. O comportamento catalítico observado é atribuído às mudanças no estado do metal ouro (como aglomeração ou lixiviação do tamanho das partículas), as modificações no suporte e o bloqueio do sítio ativo dos intermediários. Os experimentos de reciclagem indicam que a desativação ocorre após o primeiro ciclo, independentemente do tamanho inicial das partículas de ouro. No entanto, os autores não forneceram informações sobre a duração da desativação ou os estudos de regeneração do catalisador.

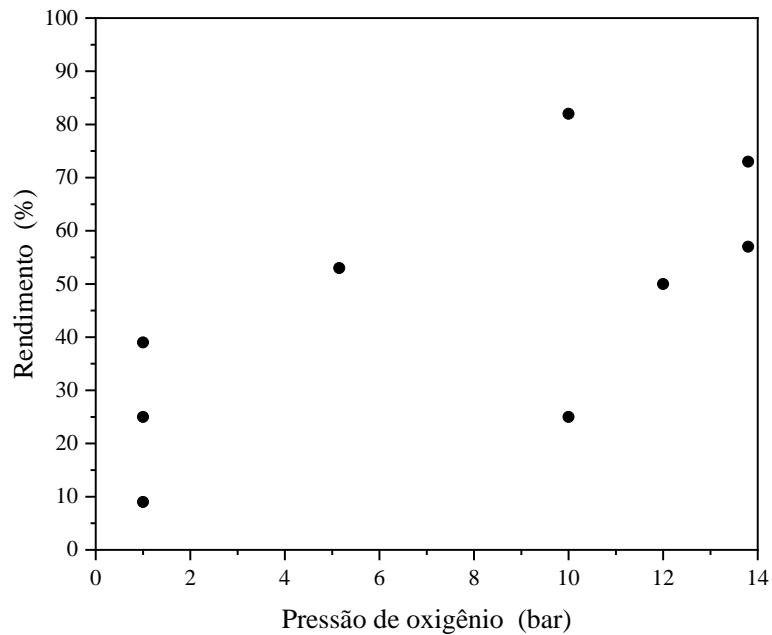
4.6. Influência da pressão parcial de O₂ sobre o rendimento aos ácidos glucárico e glucônico

A Figura 22 apresenta a influência da pressão parcial de oxigênio sobre o rendimento aos ácidos glucárico (Fig. 22a) e glucônico (Fig. 22b), a partir da reação de oxidação da glicose, sobre diversos catalisadores analisados neste trabalho.

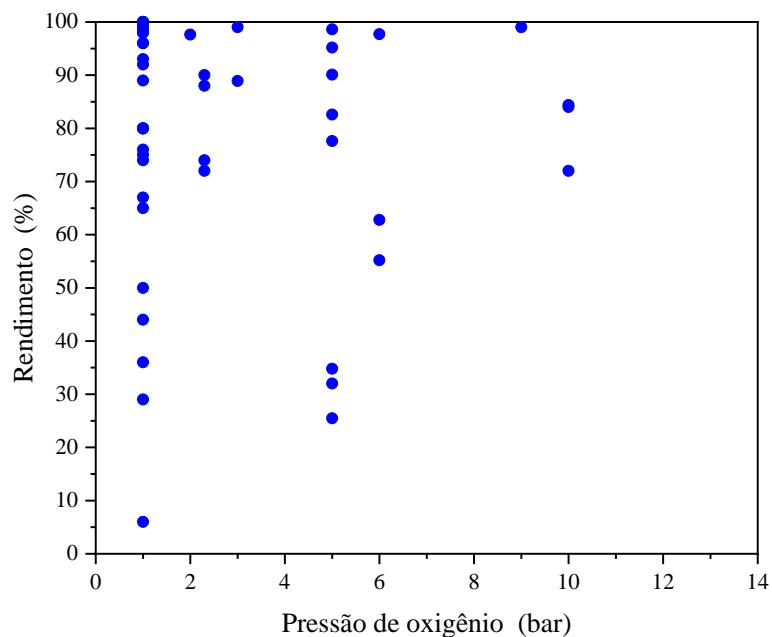
Lee, Saha e Vlachos (2016) perceberam que alterando a pressão de oxigênio de 3,1 bar para 13,8 bar houve um aumento da conversão da glicose (de 83% para 99% molar). Além disso, a seletividade ao ácido glucárico passou de 28% para 58%, possivelmente, devido a uma oxidação mais rápida do intermediário (ácido glucônico), em detrimento de reações indesejáveis.

De maneira análoga, Derrien e colaboradores (2017) avaliaram o efeito da variação da pressão parcial de oxigênio, de 8 bar para 1 bar, à temperatura de 373 K, na seletividade e rendimento do ácido glucônico e ácido glucárico, em um reator operando em semi batelada. Percebeu-se que a conversão do intermediário, ácido glucônico, acontece na condição de 8 bar, mas é limitada na pressão de 1 bar, atribuída a falta de oxigênio no sistema após 4 horas de reação. Além disso, foi verificado que o rendimento ao ácido glucárico, em ambas as condições de pressão, atinge 43% num tempo de reação de 3 horas.

Figura 22 – Influência da pressão parcial de oxigênio (PO_2) sobre o rendimento ao (a) ácido glucárico e (b) ácido glucônico.



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria

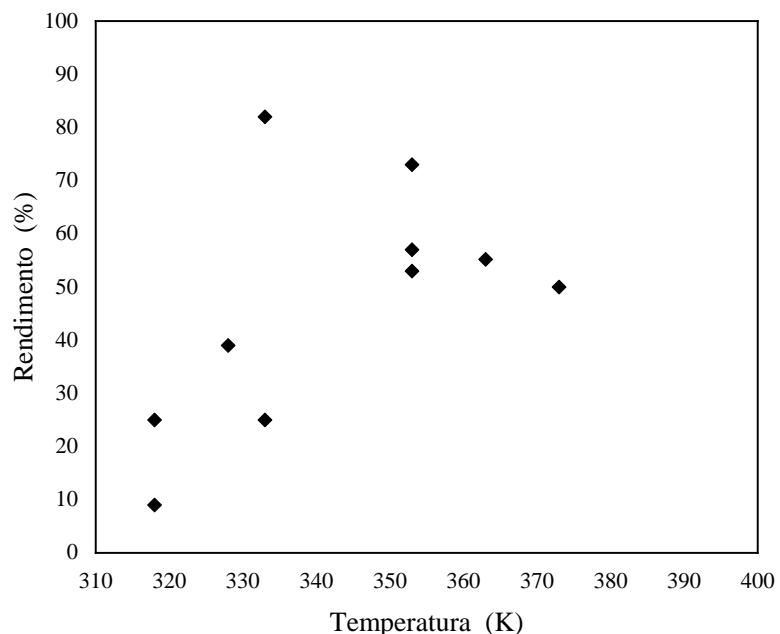
Por outro lado, Solmi e colaboradores (2017) verificaram um aumento do rendimento do ácido glucárico ao usar uma pressão entre 1 e 10 bar, mas não evidenciaram variação do rendimento quando aumentaram a pressão na faixa entre 10 e 20 bar. Provavelmente, o aumento da PO_2 entre 1 e 10 bar elevou a taxa de reação de oxidação do ácido glucônico a ácido glucárico, devido à maior concentração de O_2 dissolvido na fase líquida. Pressões acima de 10 bar não interferem substancialmente na seletividade a ácido glucárico devido à possível saturação da concentração de O_2 na fase líquida. Prüße e colaboradores (2011) avaliou a concentração de oxigênio na fase líquida e atividade do catalisador para pressões parciais de oxigênio variando entre 1,5 e 9 bar, temperatura de 313 K e concentração de glicose variando entre 1 e 57,5 (%m), apresentando resultados crescentes de oxigênio dissolvido com o aumento da pressão, mas redução dessa concentração com o aumento da concentração de glicose. Atingindo concentração de $8,72 \text{ mmol L}^{-1}$ a pressão de 9 bar de oxigênio e 1% de glicose e concentração de $0,64 \text{ mmol L}^{-1}$ quando em pressão de 1,5 bar de oxigênio e 57,5% de glicose. O aumento da concentração de O_2 na fase líquida implicou num aumento da atividade do catalisador atingindo cerca de $5200 \text{ mmol min}^{-1} \text{ gAu}^{-1}$.

Pode-se observar um aumento do rendimento ao ácido glucárico com o aumento da pressão parcial de oxigênio na faixa de 1 bar até 13,8 bar, enquanto a produção de ácido glucônico não é influenciada por este parâmetro. Indicando que o ponto ótimo da PO_2 , para as reações *one-pot*, deveria atender ao maior rendimento ao ácido glucárico, enquanto em reatores sequenciais a primeira etapa da reação poderia ser realizada a pressões mais baixas aumentando a economicidade do processo.

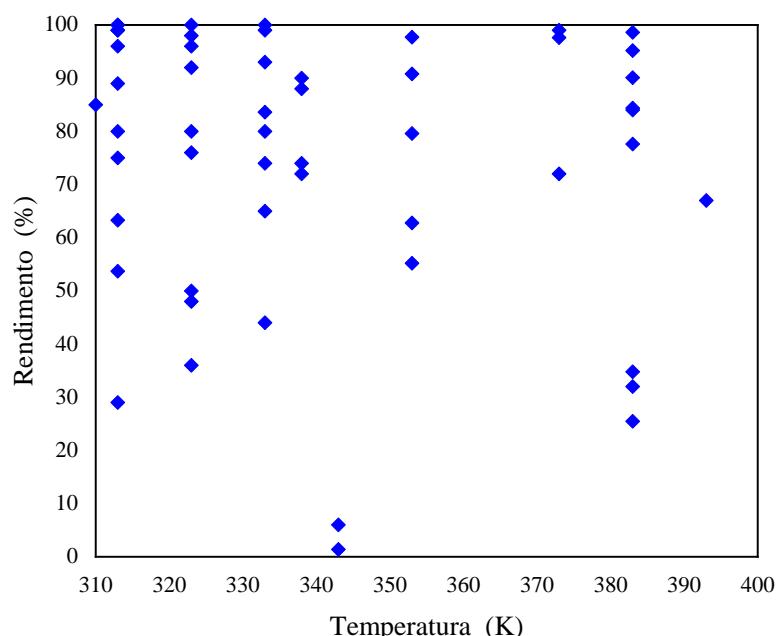
4.7. Influência da temperatura

A análise da influência da temperatura no rendimento ao ácido glucárico e ácido glucônico está ilustrada nas Figuras 23a e 23b, respectivamente.

Figura 23 – Influência da temperatura no rendimento ao (a) ácido glucárico e (b) ácido glucônico.



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria

A maioria dos trabalhos reportam temperaturas de reação entre 333 e 353 K. O maior rendimento do ácido glucárico (82%) ocorreu quando a reação se processou na temperatura de 333 K (DENG *et al.*, 2020). Para Solmi e colaboradores (2017), temperaturas em torno de 353 K e PO₂ acima 10 bar proporcionam significativa atividade catalítica e rendimento do ácido glucárico. Possivelmente, este limite de 10 bar é suficiente para atingir a saturação de oxigênio na fase líquida. O aumento da temperatura para 363 K levou a uma queda na seletividade, provocada pela formação de subprodutos não detectados no HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) (BOUSSIE *et al.*, 2016). Derrien e colaboradores (2017) verificaram que o rendimento do ácido glucárico aumentou até a temperatura de 353 K e, em seguida, decaiu até 373 K, devido à clivagem de ligações C-C, característica de reações de craqueamento, gerando subprodutos de menor cadeia carbônica. De acordo com Cao e colaboradores (2017) o uso de temperaturas acima de 373 K proporciona uma queda brusca do rendimento, possivelmente devido à deposição de coque nos sítios ativos do catalisador. Por outro lado, Jin e colaboradores (2016) perceberam que o uso de temperaturas mais brandas, como 318 K, levou a uma diminuição da velocidade de reação da oxidação do ácido glucônico a ácido glucárico, com formação de ácido ceto-glucônico, ácido oxálico e ácido tartrônico, diminuindo a seletividade ao produto principal. Em temperaturas abaixo de 333 K a cinética da reação de formação de ácido glucárico é prejudicada e a PO₂ precisa ser alta para aumentar a disponibilidade do oxigênio na superfície do catalisador (LEE, SAHA, VLACHOS, 2016).

Por outro lado, o rendimento do ácido glucônico (Figura 23b) atingiu valores próximos a 100% numa ampla faixa de temperaturas estudadas. Megías-Sayago e colaboradores (2017) avaliaram a oxidação da glicose a ácido glucônico em função da variação de temperatura (de 273K a 393 K), na PO₂ de 1 bar e catalisador de Au/Al₂O₃, em um reator batelada. Os autores observaram a redução da solubilidade do oxigênio na fase aquosa com o aumento da temperatura até 333 K, reduzindo a disponibilidade de oxigênio na fase líquida e por consequência reduzindo a seletividade. Além disso, foi encontrada uma maior seletividade ao ácido láctico em baixas temperaturas (de 273 K até 333 K),

enquanto o rendimento ao ácido glucônico permaneceu em torno de 50% nas temperaturas mais elevadas (de 333 K a 393K).

Guo e colaboradores (2019) também verificaram o comportamento do rendimento e seletividade do ácido glucônico, entre 323 K e 383 K, utilizando catalisadores de ouro suportado em óxido de titânio, reduzidos com hidrogênio a diferentes temperaturas, 423 K e 473 K (Au/TH-150 e Au/TH-200, respectivamente). Foi verificado a seletividade ao ácido glucônico muito próximas para ambos os catalisadores, 95% e 97%, respectivamente. A conversão aumentou com a elevação da temperatura em ambos os catalisadores testados, porém foi um pouco menor no catalisador Au/TH-200, (conversão da glicose de 87%), enquanto o catalisador Au/TH-150 atingiu 92% de conversão. Os rendimentos do glucônico atingiram os máximos de 87,4% e 84,4% utilizando os catalisadores Au/TH-150 e Au/TH-200, respectivamente. Zhuge e colaboradores (2019) verificaram o comportamento do rendimento do ácido glucônico na faixa de temperatura entre 343 K e 433 K, sob uma pressão parcial de oxigênio de 5 bar e catalisador de Au/HAP-LDH. Os autores observaram também um aumento da conversão da glicose, com a elevação da temperatura de 343 a 383 K, enquanto a seletividade ao ácido glucônico se manteve praticamente constante e acima de 95%. A seletividade do ácido glucônico reduziu para 50% ao atingir a temperatura de 433 K. Dentro da faixa de temperatura estudada, o maior rendimento do glucônico (98,6%) foi observado em 383 K.

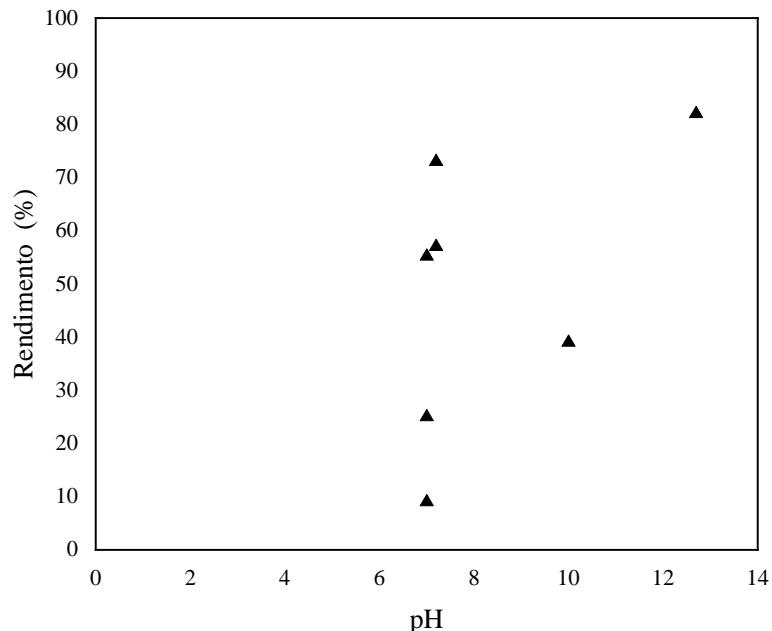
Em resumo, há pouca influência da temperatura sobre a oxidação da glicose ao ácido glucônico, nas faixas estudadas. Por outro lado, a conversão e a seletividade da reação da glicose ao ácido glucárico, *one-pot*, passam por um máximo a temperaturas moderadas, entre 333 e 353 K. Processos projetados com dois reatores podem ser otimizados utilizando temperaturas brandas, abaixo de 333 K, na primeira etapa (oxidação da glicose ao ácido glucônico) e temperaturas mais altas na etapa de produção do ácido glucárico.

4.8. Efeito do pH

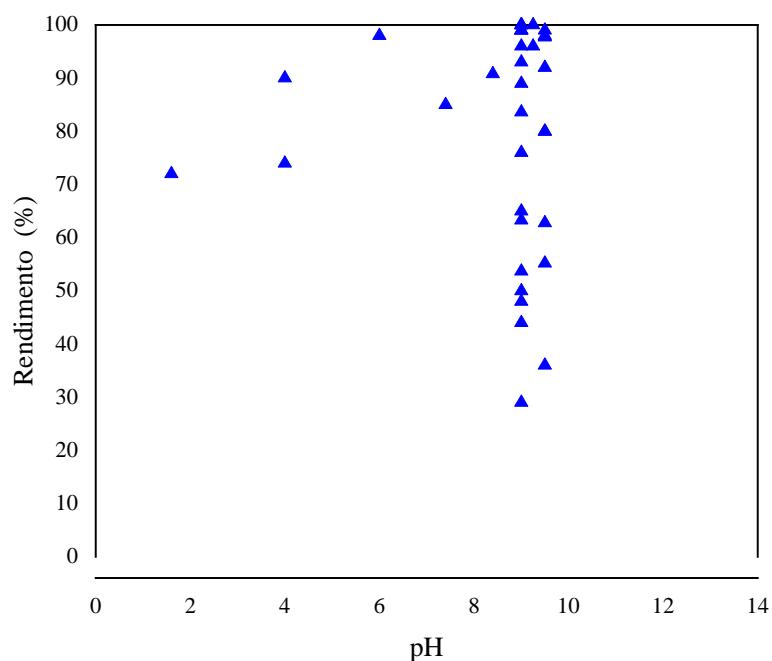
O potencial hidrogeniônico (pH) do meio reacional é um importante parâmetro de controle da reação de oxidação da glicose ao ácido glucárico. O pH pode ser continuamente ajustado durante a reação com a adição de hidróxidos de sódio ou cálcio, ou ácido sulfúrico (WANG, 2016). No entanto, este ajuste pode levar a mais dificuldades de operação e na formação de produtos indesejáveis.

As Figuras 24a e 24b apresentam a relação do pH inicial do meio reacional com o rendimento do ácido glucárico e do ácido glucônico, respectivamente, a partir dos dados dos trabalhos supracitados nas Tabelas 1, 2 e 3. Ao analisar a Figura 24a, observa-se que as condições de pH levemente básico conduzem a rendimentos maiores de ácido glucárico, em torno de 73%, e apenas um experimento teve rendimento maior, quando realizado com pH 12,7. Por outro lado, ao analisar o rendimento do ácido glucônico em função do pH inicial do meio (Figura 24b), percebe-se que não há correlação direta entre o pH inicial e o rendimento. Independente da faixa de pH, os rendimentos são elevados (acima de 70%), sendo observados rendimentos de 93% em meio ácido ($\text{pH} = 4$) e 100% em meio básico ($\text{pH} = 10$).

Figura 24 – Influência do pH inicial do meio no rendimento ao ácido glucárico (a) e ácido glucônico (b).



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria

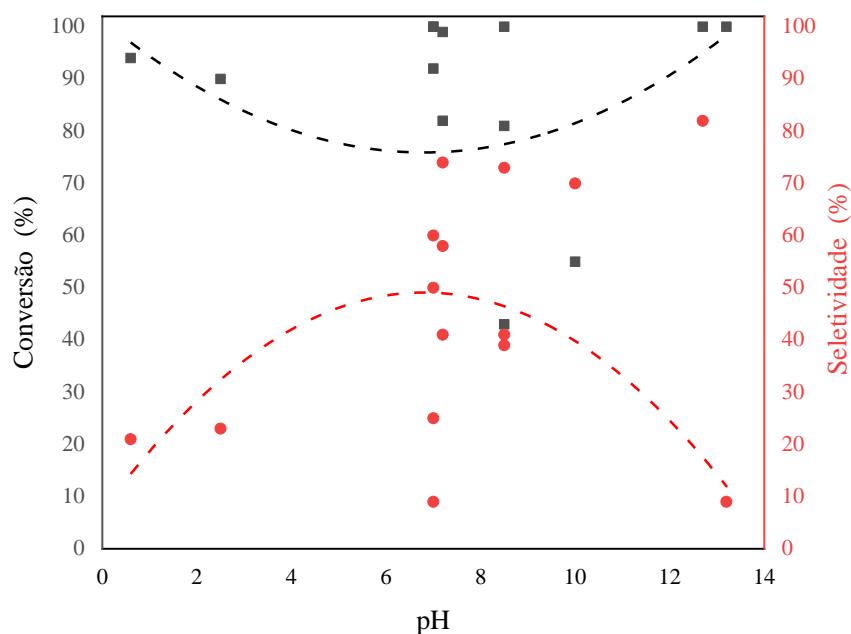
Muitos trabalhos não apresentam dados relativos à variação do pH no decorrer da reação, informando apenas os valores de pH inicial do meio reacional (DENG *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2018; DERRIEN *et al.*, 2017; LEE, SAHA e VLACHOS, 2016; JIN *et al.*, 2016; JIN *et al.*, 2015) ou não informado dado algum (BOUSSIE *et al.*, 2016; SOLMI *et al.*, 2017).

Lee, Saha e Vlachos (2016) realizaram um estudo investigando o efeito do pH na oxidação da glicose sobre catalisadores de Pt/C, visando a produção dos ácidos glucárico e glucônico. Os autores perceberam que em pH levemente básico, a conversão da glicose era menor que em meios mais ácidos ou mais básicos. Por outro lado, a seletividade ao ácido glucárico foi superior em meios levemente básicos (pH 7,2) atingindo rendimento de 73%, após 10 horas de reação. Deng e colaboradores (2020) avaliaram a conversão da glicose em ácido glucárico, sobre catalisadores de Pt/CNT, sem controle do pH durante a reação e partindo de soluções com pH inicial entre 7 e 13,3. Eles verificaram que o maior rendimento do ácido glucárico (82%) ocorreu no pH mais elevado. Outros trabalhos (JIN *et al.*, 2016; DIRKX e BAAN, 1981) utilizaram pH entre 10 e 12 e catalisadores de Pt-Pd/TiO₂ e Pt/C, respectivamente, mas não obtiveram êxito na produção de ácido glucárico (rendimentos menores que 40%).

A formação de ácido glucônico ocorre em meio fortemente básico ($\text{pH} \geq 9$), na maioria dos catalisadores estudados (BAATZ, THIELECKE e PRÜSE, 2007; ISHIDA *et al.*, 2008; MENG *et al.*, 2020; WOLSKA *et al.*, 2021; QI *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2021), embora em pH levemente ácido também tenha sido encontrado rendimento alto (COMOTTI *et al.*, 2006; WANG, 2016). Por outro lado, a reação de oxidação direta da glicose a ácido glucárico apresenta elevados rendimentos em pH levemente básico (pH 7,2). A Tabela 1 não apresenta dados de produção do ácido glucárico em meio ácido. Ishimoto e colaboradores (2015) mostram uma sequência reacional na de oxidação da glicose em meio básico, sobre catalisadores contendo ouro. De acordo com os autores, inicialmente a glicose é adsorvida na hidroxila presente na superfície do catalisador; em seguida, o OH⁻ da solução alcalina interage com o grupo CHO da glicose, seguido pela transferência de prótons, formando água. Por fim, o ácido glucônico é formado pela transferência de OH da superfície do ouro.

A produção do ácido glucônico, a partir da glicose, atinge facilmente o rendimento próximo a 100%, sob uma vasta faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio, porém o pH do meio em torno de 9 apresenta resultados com maior seletividade ao ácido glucônico. Por outro lado, o rendimento do ácido glucárico é mais sensível ao pH do meio, sendo maior em condições próximas a neutralidade do meio. Neste contexto, a Figura 25 apresenta os resultados do estudo da conversão da glicose e seletividade ao ácido glucárico em função do pH inicial do meio.

Figura 25 – Efeito do pH inicial do meio na seletividade ao ácido glucárico e na conversão da glicose.



Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que em condições levemente básicas, apesar da conversão da glicose reduzir na região de pH de 7,2, há um aumento significativo da seletividade ao ácido glucárico, indicando a melhor condição para a sua produção em um processo *one-pot*.

Em condições básicas, Derrien e colaboradores (2017) sugerem que há produção de pequenas quantidades de produtos de oxidação, como ácido

oxálico, ácido glicérico, ácido lático, ácido tartrônico e ácido glicólico, devido à cisão de ligações C-C da glicose e dos ácidos carboxílicos C6, bem como a formação de oligômeros, com os produtos de craqueamento reagindo entre si criando cadeias maiores. Wojcieszak e colaboradores (2016) atribuem que, em meio básico, os íons caboxilatos são prontamente removidos da superfície do catalisador, enquanto em meio ácido o grupo ácido carboxílico permanece fortemente adsorvido na superfície do catalisador, levando à formação de subprodutos indesejáveis. Em outro trabalho, Jin e colaboradores (2016) confirmam que em pH básico, há formação de produtos de craqueamento devido à cisão de ligações C-C da glicose. Abbadi e Bekkum (1995) notaram que quanto mais elevado o pH na faixa entre 2 e 9, durante a reação de oxidação da glicose para produção de ácido glucônico, maior a seletividade ao ácido glucônico, evidenciando uma forte dependência entre a seletividade e o pH do meio.

Verifica-se que o pH é um dos parâmetros mais sensíveis para a reação da primeira etapa de oxidação da glicose ao ácido glucônico e da reação *one-pot* da glicose ao ácido glucárico, interferindo no mecanismo da reação. Foi possível verificar que, quando há ajuste do pH inicial do meio reacional, a formação do ácido glucônico ocorre com maior rendimento em condições mais básicas e há um melhor rendimento ao ácido glucárico em condições levemente básicas (em torno de 7,2), na reação *one-pot*, com formação de uma menor quantidade de subprodutos de craqueamento.

5. CONCLUSÕES

O mercado do ácido glucárico possui grande potencial, com estimativa de crescimento em torno de 87% em valor, saindo de aproximadamente US\$ 800 milhões em 2020 para a projeção de aproximadamente 1,4 bilhões em 2028. Este aumento foi estimulado em parte devido ao consumo crescente do ácido glucárico em substituição ao fosfato em detergentes, devido às legislações americanas e europeias, além do crescimento da aplicação medicinal. Em paralelo, o ácido glucônico possui uma estimativa de mercado de US\$ 1,9 bilhões em 2028. O mercado atual tem alto volume de comercialização dos ácidos glucônico e glucárico, 266 mil toneladas e 46 mil toneladas, respectivamente, em 2022. Fechando neste mesmo ano (2022) preços médios de exportação de US\$ 1.135/ton. e US\$ 4.344/ton., respectivamente aos ácidos glucônico e glucárico.

O ácido glucônico é facilmente produzido, com rendimento próximo a 100%, a partir de catalisadores de Au sobre diversos suportes e com flexibilidade nas condições de operação (T, PO₂ e pH), sendo preferencialmente obtido em pH acima de 9. Por outro lado, o ácido glucárico possui faixa de condições de processo específicas, obtendo melhores rendimentos (82% molar) com pH em torno de 7,2, temperaturas entre 333 K e 353 K e PO₂ entre 10 bar e 13,8 bar e catalisadores baseados em metal nobre, principalmente Pt (além de Au, Pd) suportados em óxidos, como TiO₂ e ZrO₂ ou materiais de carbono. Catalisadores contendo misturas bimetálicas ou trimetálicas de Pt, Pd e Au como metal ativo também podem ser opções, mas o projeto do catalisador precisa ser otimizado para aumentar o rendimento e a economicidade do processo.

A reação de oxidação da glicose para produzir ácido glucárico é pouco estudada na literatura e um catalisador eficiente ainda não está desenvolvido. A utilização de catalisadores bimetálicos de Au e Pt, suportados em materiais de carbono, TiO₂ ou ZrO₂ pode ser uma solução para processos reacionais *one-pot*. Ainda há possibilidade da produção em duas etapas, que não foi encontrada na literatura, otimizando os processos do ácido glucônico e utilizar este como matéria prima para a produção do ácido glucárico, reduzindo a formação de

produtos indesejáveis e podendo melhorar o rendimento global do processo. A comparação entre os processos deve levar em conta as viabilidades técnica, econômica e ambiental, visando a maior competitividade.

A literatura tem focado no desenvolvimento de um catalisador ativo e seletivo para promover a conversão *one-pot* de glicose em ácido glucárico em um processo mais competitivo e economicamente eficiente. No entanto, a reação em duas etapas oferece maior adaptabilidade ao produzir dois produtos de interesse comercial: ácido glucônico e ácido glucárico, dando mais flexibilidade e economicidade ao processo industrial. Essa abordagem estratégica não apenas concede flexibilidade para alinhar a produção do produto com as tendências do mercado, flutuações de demanda e dinâmica de preços, mas também reforça o fluxo geral de receita da instalação industrial.

Além disso, o sucesso de traduzir os experimentos em laboratório em processos comerciais depende, também, do desenvolvimento de novas aplicações para esses ácidos. Tais iniciativas devem ser voltadas para a geração de produtos de uso final com pegadas ambientais significativamente reduzidas, utilizando matérias-primas sustentáveis como a glicose. Essa mudança de perspectiva representa um passo tangível para promover a sustentabilidade nas operações industriais, em harmonia com os esforços globais que visam diminuir a dependência de recursos finitos.

6. DESAFIOS FUTUROS E PERSPECTIVAS

- Estudar, em laboratório, catalisadores para a reação de oxidação do ácido glucônico ao ácido glucárico.
- Desenvolver a cinética para a reação de oxidação parcial da glicose ao ácido glucônico e a cinética da reação de oxidação do ácido glucônico ao ácido glucárico.
- Fazer o projeto conceitual de uma planta industrial para conversão da glicose em ácido glucárico em duas etapas, utilizando, por exemplo o software de engenharia AspenPlus, detalhando operações unitárias e especificando o produto conforme determinação do mercado consumidor.
- Realizar a análise do ciclo de vida (LCA) para o novo processo, mostrando sua pegada ambiental e comparando com os processos comerciais atuais.
- Fazer um estudo de viabilidade técnico econômica do novo processo.

REFERÊNCIAS

ABBADI, A.; BEKKUM, H.. Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** [S.I.], v 97, n 1, p 111-118, 1994.

ABDOULI, I., ETERNOT, M., DAPPOZZE, F., GUILLARD, C., & ESSAYEM, N. (2021). Comparison of hydrothermal and photocatalytic conversion of glucose with commercial TiO₂: Superficial properties-activities relationships. **Catalysis Today**, [S.I.], v 367, n 1, p 268–277, 2020.

ABLASSER, C., HILGER, A., & HINRICHSEN, O. (2014). Kinetic study of heterogeneously catalyzed glucose oxidation in a stirred cell. **Chemie-Ingenieur-Technik**, 86(11), 1948–1953.

ACS. **Ácido malônico**. Disponível em: <<https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/m/malonic-acid.html>>. Acesso em: 15 mai. 2023.

AGGARWAL, N.; YATOO, M. A.; SARAVANAMURUGAN, S.. Glucose oxidation to carboxylic products with chemocatalysts. In: SARAVANAMURUGAN, S.; PANDEY, A.; LI, H.; RIISAGER, A.. **Biomass, Biofuels, Biochemicals**. [S.I.]: Elsevier, p 33-60, 2020.

ALCHE. **Catalyzing Commercialization: High-Purity Glucaric Acid Produced by Microbes**. Disponível em: <<https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2019/december/catalyzing-commercialization-high-purity-glucaric-acid-produced-microbes>>. Acesso em: 7 ago. 2021.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Vendas de derivados de petróleo e biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acessado em: 20 jul. 2023.

BAATZ, C.; PRÜBE, U.. Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v 249, n 1, p 34–40, 2007a

BAATZ, C.; PRÜßE, U.. Preparation of gold catalysts for glucose oxidation. **Catalysis Today**, [S.I.], v 122, n 1, p 325–329, 2007b

BAATZ, C.; THIELECKE, N.; PRÜßE, U.. Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v 70, n 1, p 653–660, 2007

BAI X; HOU Q; QIAN H; NIE Y; XIA T; LAI R; YU G; REHMAN M L U; XIE H; JU M.. Selective oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid with chlorin e6 modified carbon nitride as metal-free photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 303, p 120895, 2022

BANU, J. R.; PREETHI; KAVITHA, S.; TYAGI, V. K.; GUNASEKARAN, M.; KARTHIKEYAN, O. P.; KUMAR, G.. Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy. **Fuel**. [S.I.], v 302, n 1, [S.p.], 2021.

BASTOS, V. D. Biorrefinarias, biocombustíveis e química renovável: revolução tecnológica e financiamento. **Revista do BNDES**, v. 38, dez. 2012.

BIELLA, S.; PRATI, L.; ROSSI, M.. Gold catalyzed oxidation of aldehydes in liquid phase. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. [S.I.], v 197, n 1, p 207–212, 2003.

BIN, D.; WANG, HONG; LIA, J.; WANG, HUI; YINA, Z.; KANGA, J.; HEA, B.; LIA, Z.. Controllable oxidation of glicose to gluconic acid and glucaric acid using an electrocatalytic reactor. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v 130, n 1, p 170-178, 2014.

BIOTECHNOLOGY INNOVATION ORGANIZATION. Advancing the Biobased Economy: Renewable Chemical Biorefinery Commercialization, Progress, and Market Opportunities, 2016 and Beyond. **Industrial Biotechnology**, v. 12, n. 5, p. 290–294, 2016.

BLOM, R. H., PFEIFER, V. F., MOYER, A. J., TRAUFER, D. H., CONWAY, H. F., CROCKER, C. K.. Sodium Gluconate Production. Fermentation with *Aspergillus niger*. **Ind. Eng. Chem.** 44 (2), 435–440.

BOND, G. C.; LOUIS, C.; THOMPSON, D. T.. Catalysis by gold. 6 ed. **World Scientific**, p 366, 2006.

BOUSSIE, T. R.; DIAS, E. L.; FRESCO, Z. M.; MURPHY, V. J.; SHOEMAKER, J.; ARCHER, R.; JIANG, H.. Menlo Park. **Production of adipic acid and derivatives from carbohydrate-containing materials**. Int. Cl. C07C51/377. US20160075676 A1. 15 set 2015, 17 mar 2016.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R.. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chemistry**, [S.I.], v 12, n 4, p 539–554, 2010.

BROWN, J. M.. **Equilibration of D-Glucaric Acid in Aqueous Solution**. 2007. 192 p. Tese (Mestrado) Universidade de Waikato, Hamilton, Nova Zelândia, 2007.

BUDZIANOWSKI, W. B.. High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.I.], v 70, n 1, p 793–804, 2017.

CANETE-RODRIGUEZ, A. M., SANTOS-DUENAS, I. M., JIMENEZ-HORNERO, J. E., EHRENREICH, A., LIEBL, W., GARCIA-GARCIA, I. Gluconic acid: Properties, production methods and applications—An excellent opportunity for agro-industrial by-products and waste bio-valorization. **Process biochemistry**, v. 51, n. 12, p. 1891-1903, 2016.

CAO, Y.; IQBAL, S.; MIEDZIAK, P. J.; JONES, D. R.; MORGAN, D. J.; LIU, X.; WANG, J.; HUTCHINGS, G. J.. An investigation into bimetallic catalysts for base free oxidation of cellobiose and glucose. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.I.], v 92, n 1, p 2246-2253, 2017.

CHATTERJEE, C.; PONG, F.; SEN, A.. Chemical conversion pathways for carbohydrates. **Green Chemistry**, [S.I.], v 17, n 1, p 40–71, 2015.

CHEN KangCheng, PAN YunXiang, LIU ChangJun.. Effect of reduction method on the performance of Pd catalysts supported on activated carbon for the

selective oxidation of glucose. **Science China: Chemistry**, v 53, n 7, p 1598–1602, 2010.

CHEN, L.; KIELY, D. E.. D-Glucaric acid esters/lactones used in condensation polymerization to produce hydroxylated nylons—a qualitative equilibrium study in acidic and basic alcohol solutions. **Journal of carbohydrate chemistry**, v. 13, n. 4, p. 585-601, 1994.

CHENOUE, M., MEGÍAS-SAYAGO, C., AMMARI, F., IVANOVA, S., CENTENO, M. A., & ODRIEZOLA, J. A.. Immobilization of stabilized gold nanoparticles on various ceria-based oxides: Influence of the protecting agent on the glucose oxidation reaction. **Catalysts**, v 9, n 2), [S.p.], 2019.

COMEX STAT. Comex Stat. 2023. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acessado em: 10 jul 2023.

COMOTTI, M.; PINA, C. D.; FALLETTA, E.; ROSSI, M.. Is the biochemical route always advantageous? The case of glucose oxidation. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v 244, n 1, p 122-125, 2006.

CORMA, A.; GARCIA, H.. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. **Chemical Society Review**. [S.I.], v 37, n 1, p 2096–2126, 2008.

DANIELSON, N. et al. Industrial Biotechnology - An Industry at an Inflection Point. **Industrial Biotechnology**, v. 16, n. 6, p. 321–332, 2020.

DATA WEB. No Title. 2023. Disponível em: <<https://dataweb.usitc.gov/>>. Acesso em: 15 mai. 2023.

DAVIS, S. E.; ZOPE, B. N.; DAVIS, R. J.. On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts. **Green Chemistry**, v 14, n 1, p 143-147, 2012.

DELIDOVICH, I. V., TARAN, O. P., MATVIENKO, L. G., SIMONOV, A. N., SIMAKOVA, I. L., BOBROVSKAYA, A. N., & PARMON, V. N.. Selective oxidation of glucose over carbon-supported Pd and Pt catalysts. **Catalysis Letters**, [S.I.], v 140, n 1–2, p 14–21, 2010.

DELIDOVICH, I. V.; MOROZ, B. L.; TARAN, O. P.; GROMOV, N. V.; PYRJAEV, P. A.; PROSVIRIN, I. P.; BUKHTIYAROV, V. I.; PARMON, V. N.. Aerobic selective oxidation of glucose to gluconate catalyzed by Au/Al₂O₃ and Au/C: Impact of the mass-transfer processes on the overall kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v 223, n 1, p 921-931, 2013.

DENG, W.; YAN, L.; WANG, B.; ZHANG, Q.; SONG, H.; WANG, S.; ZHANG, Q.; WANG, Y.. Efficient Catalysts for the Green Synthesis of Adipic Acid from Biomass. **Angewandte Chemie**, [S.I.], v 60, n 9, p 4712-4719, 2020

DERRIEN, E.; MOUNGUENGUI-DIALLO, M.; PERRET, N.; MARION, P.; PINEL, C.; BESSON, M.. Aerobic Oxidation of Glucose to Glucaric Acid under Alkaline-Free Conditions: Au-Based Bimetallic Catalysts and the Effect of Residues in a Hemicellulose Hydrolysate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 45, p. 13175-13189, 2017.

DIAMOND, G. M.; MURPHY, V.; BOUSSIE, T. R.. Application of High Throughput Experimentation to the Production of Commodity Chemicals from Renewable Feedstocks. In: HAGEMEYER, A. and VOLPE, A. F., Jr.. Modern Applications of High Throughput R&D in Heterogeneous Catalysis. [S.I.]: **Bentham Science Publishers**, 2014. p 288 – 309.

DIRKX, J. M. H.; BAAN, H. S.. The Oxidation of Gluconic Acid with Platinum on Carbon as Catalyst. **Journal of catalysis**, [S.I.], v 67, n 1, p. 14 – 20, 1981.

DIVERCHY, C., DUBOIS, V., DEVILLERS, M., & HERMANS, S. (2020). Bimetallic Pd-Bi/C Catalysts Prepared by Grafting of Complexes with O-Donor Ligands. **Topics in Catalysis**, 63(15–18), 1485–1496.

DONEN, S.; HASH, K; SMITH, T.; JENSEN, K.. **Rivertop Renewables. Nitric acid oxidation processes**. Int. Cl. C07C51/16. US 9758462 B2. 20 out. 2015, 12 set. 2017.

ESPOSITO, D., ANTONIETTI, M. Redefining biorefinery: the search for unconventional *building blocks* for materials. **Chemical Society Review**, v. 44, 2015.

ETCN. No Title. 2023. Disponível em: < <http://www.e-to-china.com> >. Acesso em: 15 mai. 2023.

FANG, H.; ZHAO, C.; LI, C.; SONG, Y.; YU, L.; SONG, X.; WU, J.; YANG, L.. Direct consolidated bioprocessing for D-glucaric acid production from lignocellulose under subcritical water pretreatment, **Chem. Eng. J.** 454 (2023) 140339.

FERREIRA, V. F.; SILVA, F. C. da. Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Química Nova**, v 36, n 10, p 1514-1519, 2013.

GLOBE NEWSWIRE - GLUCARIC. **Global Glucaric Acid Market Is Anticipated to Reach USD 1.41 billion by 2028: Fior Markets**. Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/news-release/2021/05/26/2236067/0/en/Global-Glucaric-Acid-Market-Is-Anticipated-to-Reach-USD-1-41-billion-by-2028-Fior-Markets.html>>. Acesso em: 6 ago. 2021.

GLOBE NEWSWIRE - GLUCONIC. **Global Gluconic Acid Market Is Expected to Reach USD 1.9 billion by 2028 Fior Markets**. Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/news-release/2021/05/04/2221889/0/en/Global-Gluconic-Acid-Market-Is-Expected-to-Reach-USD-1-9-billion-by-2028-Fior-Markets.html>>. Acesso em: 6 ago. 2021.

GOLDBERG, I.; ROKEM, J.S.. Organic and Fatty Acid Production, Microbial, Editor(s): Moselio Schaechter, **Encyclopedia of Microbiology** (Third Edition), Academic Press, 2009, Pages 421-442, ISBN 9780123739445,

GRAND VIEW RESEARCH. **Getting To Know The Glucaric Acid Market**, 2020. Disponível em: <<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/glucaric-acid-market>>. Acessado em: 7 dez. 2020.

GUO, S., FANG, Q., LI, Z., ZHANG, J., ZHANG, J., & LI, G.. Efficient base-free direct oxidation of glucose to gluconic acid over TiO₂ -supported gold clusters. **Nanoscale**, [S.I.], v 11, n 3, p 1326–1334, 2019.

HAYNES, T., DUBOIS, V., & HERMANS, S.. Particle size effect in glucose oxidation with Pd/CB catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v 542, n 1, p 47–54, 2017.

HAYNES, T., ERSEN, O., DUBOIS, V., DESMECHT, D., NAKAGAWA, K., & HERMANS, S. (2019). Protecting a Pd/CB catalyst by a mesoporous silica layer. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v 241, n 1, p 196–204, 2018.

ISHIDA, T.; KINOSHITA, N.; OKATSU, H.; AKITA, T.; TAKEI, T.; HARUTA, M.. Influence of the Support and the Size of Gold Clusters on Catalytic Activity for Glucose Oxidation. **Angew. Chem. Int.** v 47, p 9265 –9268, 2008.

ISHIMOTO, T.; HAMATAKE, Y.; KAZUNO, H.; KISHIDA, T.; KOYAMA, M.. Theoretical study of support effect of Au catalyst for glucose oxidationof alkaline fuel cell anode. **Applied Surface Science**, [S.I.], v 324, n 1, p 76-81, 2015.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R.. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, [S.I.], v 6, n 1, p 4497-4559, 2015.

ITC. International Trade Centre - **Trade Map**. 2023. Disponível em: <<https://www.trademap.org/>>. Acessado em: 10 jul 2023.

ITC. **International Trade Centre (ITC)**. 2020. Disponível em: <<https://www.tfafacility.org/international-trade-centre>>. Acessado em: 10 jul 2023.

JIN, X.; ZHAO, M.; SHEN, J.; YAN, W.; HE, L.; THAPA, P. S.; REN, S.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V.. Exceptional performance of bimetallic Pt₁Cu₃/TiO₂ nanocatalysts for oxidation of gluconic acid and glicose with O₂ to glucaric acid. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v 330, n 1, p 323–329, 2015.

JIN, X.; ZHAO, M.; VORA, M.; SHEN, J.; ZENG, C.; YAN, W.; THAPA, P. M.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V.. Synergistic Effects of Bimetallic PtPd/TiO₂ Nanocatalysts in Oxidation of Glucose to Glucaric Acid: Structure Dependent Activity and Selectivity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.I.], v 55, n 1, p 2932–2945, 2016.

KAPANJI, K. K.; FARZAD, S.; GÖRGENS, J. F. Life cycle and sustainability assessments of biorefineries producing glucaric acid, sorbitol or levulinic acid annexed to a sugar mill. **Journal of Cleaner Production**, v. 295, 2021.

KHAWAJI, M., ZHANG, Y., LOH, M., GRAÇA, I., WARE, E., & CHADWICK, D.. Composition dependent selectivity of bimetallic Au-Pd NPs immobilised on titanate nanotubes in catalytic oxidation of glucose. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v 256, n 1, 117799, 2019.

KHAWAJI, M.; GRAÇA, I.; WARE, E.; CHADWICK, D.. Catalytic oxidation of glucose over highly stable AuxPdy NPs immobilised on ceria nanorods. **Catalysis Today**, v 365, n 1, p 257-264, 2021.

KOKLIN, A. E.; KLIMENKOB, T. A. ; KONDRATYUKA, A. V.; LUNINA, V. V.; BOGDANA, V. I.. Transformation of Aqueous Solutions of Glucose over the Pt/C Catalyst. **Kinetics and Catalysis**, v 56, n 1, p 84–88, 2015.

KORNECKI, J. F., CARBALLARES, D., TARDIOLI, P. W., RODRIGUES, R. C., BERENGUER-MURCIA, Á., ALCÁNTARA, A. R., FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Enzyme production of D-gluconic acid and glucose oxidase: successful tales of cascade reactions. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 17, p. 5740-5771, 2020.

KUMAR, P.; DUBEY, K. K., Chapter 13 - Citric Acid Cycle Regulation: Back Bone for Secondary Metabolite Production, Editor(s): Vijai Kumar Gupta, Anita Pandey, **New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering**, Elsevier, 2019, Pages 165-181.

LEE, J. A.; AHN J. H.; LEE, S. Y., 3.15 - Organic Acids: Succinic and Malic Acids, Editor(s): Murray Moo-Young, **Comprehensive Biotechnology** (Third Edition), Pergamon, 2019, Pages 172-187,

LEE, J.; SAHA, B.; VLACHOS, D. G.. Pt catalysts for efficient aerobic oxidation of glucose to glucaric acid in water. **Green Chemistry**, [S.I.], v 18, n 1, p 3815–3822, 2016.

LI, Z., LI, D., MA, J., ZOU, R., LI, X., LIU, C., & PENG, X. (2021). Highly selective oxidation of monosaccharides to sugar acids by nickel-embedded carbon nanotubes under mild conditions. **Renewable Energy**, 175, 650–659.

LIU W.-J.; XU, Z.; ZHAO, D.; PAN, X.-Q.; LI, H.-C.; HU, X.; FAN, Z.-Y.; WANG, W.-K.; ZHAO, G.-H.; JIN, S.; HUBER, G. W.; YU, H.-Q.. Efficient electrochemical production of glucaric acid and H₂ via glucose electrolysis. **Nature Communications**, [S.I.], v. 11, n 265, [S. p.], 2020.

LIU, A., HUANG, Z., & WANG, X. (2018). Efficient Oxidation of Glucose into Gluconic Acid Catalyzed by Oxygen-Rich Carbon Supported Pd Under Room Temperature and Atmospheric Pressure. **Catalysis Letters**, 148(7), 2019–2029.

LIU, C.; ZHANG, J.; HUANG, J.; ZHANG, C.; HONG, F.; ZHOU, Y.; LI, G.; HARUTA, M.. Efficient Aerobic Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Activated Carbon-Supported Gold Clusters. **Chemistry Sustainability Energy Materials**, [S.I.], v 10, n 9, p 1976-1980, 2017

MA, C.; XUE, W.; LI, J.; XING, W.; HAO, Z.. Mesoporous carbon-confined Au catalysts with superior activity for selective oxidation of glucose to gluconic acid.. **Green Chemistry**, v 15, n 1, p 1035-041, 2013.

MA, Y., LI, B., ZHANG, X., WANG, C., CHEN, W. Production of Gluconic Acid and Its Derivatives by Microbial Fermentation: Process Improvement Based on Integrated Routes. Value-Added Products from Agro-Industrial Residues by Biological Approaches. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, [S.I.], v 10, n 1, p 1-12, 2022.

MALLAT, T.; BAIKER, A.. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions. **Catalysis Today**, [S.I.], v 19, n 1, p 247-284, 1994.

MARKET WATCH. **Gluconic acid market size and share research report 2022**. Disponível em: <<https://www.marketwatch.com/press-release/gluconic-acid-market-size-and-share-research-report-2022-global-growth-developments-cagr-of-311-price-trends-company-profiles-comprehensive-analysis->>

development-strategy-forecast-to-2028-2022-08-22?mod=search_headline>. Acessado em: 25 out. 2022.

MARQUES, W. L.; ANDERSON L. A.; SANDOVAL, L.; HICKS M. A.; PRATHER, K. L. J.. Sequence-based bioprospecting of myo-inositol oxygenase (Miox) reveals new homologues that increase glucaric acid production in *Saccharomyces cerevisiae*. **Enzyme eand Microbial Technology**, [S.I.], v 140, n 1, [S.p.], 2020.

MEGHAN SAPP. **Kalion receives DOE funding to accelerate glucaric acid development.** Disponível em: <<https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2020/11/02/kalion-receives-doe-funding-to-accelerate-glucaric-acid-development/>>. Acessado em: 01 dez 2020.

MEGÍAS-SAYAGO, C., RAMIREZ REINA, T., IVANOVA, S., & ODRIEZOLA, J. A.. Au/ceo₂-zno/al₂o₃ as versatile catalysts for oxidation reactions: Application in gas/liquid environmental processes. **Frontiers in Chemistry**, [S.I.], v 7, n 1, [S.p.], 2019

MEGÍAS-SAYAGO, C.; BOBADILLA, L.F.; IVANOVA, S.; PENKOVA, A.; CENTENO, M.A.; ODRIEZOLA, J.A.. Gold catalyst recycling study in base-free glucose oxidation reaction. **Catalysis Today**, v 301, n 1, p 72-77, 2018b.

MEGÍAS-SAYAGO, C.; IVANOVA, S.; LÓPEZ-CARTES, C.; CENTENO, M.A.; ODRIEZOLA, J.A.. Gold catalysts screening in base-free aerobic oxidation of glucose to gluconic acid. **Catalysis Today**, [S.I.], v 279, n 2, p 148-154, 2017.

MEGÍAS-SAYAGO, C.; NAVARRO-JAÉN, S.; CASTILLO, R., IVANOVA S.. Recent advances in selective oxidation of biomass-derived platform chemicals over gold catalysts. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [S.I.], v 21, n 1, p 50-55, 2020.

MEGÍAS-SAYAGO, C.; SANTOS, J.L.; AMMARI, F.; CHENOUF, M.; IVANOVA, S.; CENTENO, M.A.; ODRIEZOLA, J.A.. Influence of gold particle size in Au/C catalysts for base-free oxidation of glucose. **Catalysis Today**, v 306, p 183-190, 2018a.

MEHLTRETTER, C. L.; RIST, C. E.; ALEXANDER, B. H.. United States of America. **Process for the preparation of d-glucosaccharic acid.** US 2,472,168. 12 out 1948, 7 jun 1949, United States Patent Office, [S.I.], serial number 54,192.

MENG, X., LI, Z., LI, D., HUANG, Y., MA, J., LIU, C., & PENG, X.. Efficient base-free oxidation of monosaccharide into sugar acid under mild conditions using hierarchical porous carbon supported gold catalysts. **Green Chemistry**, [S.I.], v 22, n 8, p 2588–2597, 2020

MOGGIA, G.; SCHALCK, J.; DAEMS, N.; BREUGELMANS, T.. Two-steps synthesis of D-glucaric acid via D-gluconic acid by electrocatalytic oxidation of D-glucose on gold electrode: influence of operational parameters. **Electrochimica Acta**, [S.I.], [S.v.], n 137852, [S.p.], 2021.

MORDOR INTELLIGENCE. **GLUCARIC ACID MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2021 - 2026).** Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/glucaric-acid-market>>. Acessado em 21 out 2021.

MORDOR INTELLIGENCE. **GLUCONIC ACID AND DERIVATIVES MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2022 - 2027).** Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/gluconic-acid-and-derivative-market>>. Acessado em: 15 out 2022.

MU, Q., CUI, Y., HU, M., TAO, Y., WU, B. Thermostability improvement of the glucose oxidase from *Aspergillus niger* for efficient gluconic acid production via computational design. **International journal of biological macromolecules**, v. 136, p. 1060-1068, 2019.

NEWSTRAIL. **Glucaric Acid Market Size to Worth USD 800.3 Million at a CAGR of 7.5%, by 2027 | High demand as a phosphate replacement.** Disponível em: < <https://www.newstrail.com/glucaric-acid-market/>>. Acessado em: 01 out 2022

ÖNAL, Y.; SCHIMPF, S.; CLAUS, P.. Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts. **Journal of Catalysis**, v 223, n 1, p 122-133, 2004.

ORTEGA-LIEBANA, M. C., BONET-ALETA, J., HUESO, J. L., & SANTAMARIA, J.. Gold-based nanoparticles on amino-functionalized mesoporous silica supports as nanozymes for glucose oxidation. **Catalysts**, [S.I.], v 10, n 3, p 1–15, 2020.

PAL, P., KUMAR, R., & BANERJEE, S.. Purification and concentration of gluconic acid from an integrated fermentation and membrane process using response surface optimized conditions. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 152-163, 2019.

PANDEY, A.; LARROCHE, C.; RICKE, S. C.; DUSSAP, C-G.; GNANSOUNOU, E.. **Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes**. 1^a ed. Oxford: Elsevier, 2011, 642 p.

PHILIP, J.. Balancing the bioeconomy: supporting biofuels and bio-based materials in public policy. **Energy & Environmental Science**, [S.I.], v 8, n 1, p 3063 – 3068, 2015.

PRÜSE, U.; HERRMANN, M.; BAATZ, C.; DECKER, N.. Gold-catalyzed selective glucose oxidation at high glucose concentrations and oxygen partial pressures. **Applied Catalysis A: General**, v 406, n 1, p 89–93, 2011.

PUBCHEM . **D-glucaric acid.** Disponível em: <
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/33037#section=Top>>. Acessado em: 10 jul 2023c.

PUBCHEM . **D-gluconic acid.** Disponível em: <
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Gluconic-Acid#section=Other-MS>>. Acessado em: 10 jul 2023b.

PUBCHEM . **D-glucose.** Disponível em: <
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5793#section=Top>>. Acessado em: 10 jul 2023a.

QI, X., FU, J., JIANG, K., CHEN, T., HE, Y., LI, J., CHU, H.. Suppressing catalyst deactivation on Pd/CeO₂ for selective oxidation of glucose into gluconic acid. **Journal of Catalysis**, v. 414, p. 44-52, 2022.

QUEIROZ-STEIN, G. DE; SIEGEL, K. M.. Possibilities for mainstreaming biodiversity? Two perspectives on the concept of bioeconomy. **Earth System Governance**. [S.I.], v 17, n 1, p 100181, 2023.

RAHIM, M. H. A.; XIN, N. P.; SAUD, A. S. H.; DERAMAN, M. A.; MANIAM, G. P.. Non-noble supported catalyst for oxidation of glucose under mild reaction conditions. **Iranian Journal of Catalysis**, v 11, n 1, p 23-35, 2021.

RAMACHANDRAN, S., NAIR, S., LARROCHE C., PANDEY, A., **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**, ed. Pandey, A., Negi, N., Soccol, C. R. Elsevier, Amsterdam, pp. 577–599, 2017.

RAUTIAINEN, S.; LEHTINEN, P.; CHEN, J.; VEHKAMÄKI, M. NIEMELÄ, K.; LESKELÄ, M.; REPO, T.. Selective oxidation of uronic acids into aldaric acids over gold catalyst. **Royal Society of Chemistry Advances**. [S.I.], v 5, n 1, p 19502–19507, 2015.

RESEARCH NESTER. **Gluconic Acid Market Segmentation By Component (Glucono Delta-Lactone, Gluconic Acid, Calcium Salt Of Gluconic Acid, Sodium Salt Of Gluconic Acid and Iron Slat Of Gluconic Acid); By End-User Industry (Food And Beverage, Pharmaceutical, Chemicals, Agriculture and Others) - Global Demand Analysis & Opportunity Outlook 2027**. Disponível em: < <https://www.researchnester.com/reports/gluconic-acid-market/669>>. Acessado em: 10 out 2022

RIOS, J. *et al.* A critical review on the progress and challenges to a more sustainable, cost competitive synthesis of adipic acid. **Green Chemistry**, v. 23, n. 9, p. 3172–3190, 2021.

RODRIGUES, J. A. R.. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Quimica Nova**, [S.I.],v 34, n 7, p 1242-1254, 2011.

S. HERMANS, M. DEVILLERS.. On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbon-supported catalysts for the partial oxidation of glucose. **Applied Catalysis A: General**, v 235, p 253–264, 2002.

SANDU, M. P., SIDELNIKOV, V. S., GERASKIN, A. A., CHERNYAVSKII, A. V., KURZINA, I. A.. Influence of the method of preparation of the Pd-Bi/Al₂O₃ catalyst on catalytic properties in the reaction of liquid-phase oxidation of glucose into gluconic acid. **Catalysts**, [S.I.], v 10, n 3, [S.p.], 2020.

SCELFO, S., SCELFO, S., GEOBALDO, F., PIRONE, R., RUSSO, N. Catalytic wet air oxidation of d-glucose by perovskite type oxides (Fe, Co, Mn) for the synthesis of value-added chemicals. **Carbohydrate Research**, v. 514, p. 108529, 2022.

SCHIEB, P. A.; LESCIEUX-KATIR, H.; THÉNOT, M.; CLÉMENT-LAROSIÈRE, B.. **Biorefinery 2030: Future Prospects for the Bioeconomy**. 1 ed. Paris: Spring, 2014. 154 p.

SCIENCE DIRECT, 2022. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com> >. Acessado em 15 nov. 2022.

SHI, H.; THAPA, P. S.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V.. Oxidation of Glucose Using Mono- and Bimetallic Catalysts under Base-Free Conditions. **Org. Process Res. Dev**, [S.I.], v. 22, n. 1, p 1653–1662, 2018.

SMITH, M. B.; MARCH, J.. **March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure**. 6^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007, 2357 p.

SMITH, T. N.; HASH, K.; DAVEY, C.-L.; MILLS, H.; WILLIAMS, H.; KIELY, D. E.. Modifications in the nitric acid oxidation of d-glucose. **Carbohydrate Research**, [S.I.], v 350, n 1, p 6-13, 2012

SOLMI, S.; MORREALE, C.; OSPITALI, F.; AGNOLI, S.; CAVANI, F.. Oxidation of d-Glucose to Glucaric Acid Using Au/C Catalysts. **ChemCatChem**, [S.I.], v 9, n 1, p 2797-2806, 2017.

STAT CAN. No Title. 2023. Disponível em: < <https://www5.statcan.gc.ca/cimt-cicm/home-accueil?lang=eng> >. Acesso em: 15 mai. 2023.

THAORE, V. B.; ARMSTRONG, R. D.; . HUTCHINGS, G. J.; KNIGHT, D. W.; CHADWICK, D.; SHAH, N.. Sustainable production of glucaric acid from corn stover via glucose oxidation: An assessment of homogeneous and heterogeneous catalytic oxidation production routes. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.I.], v 153, n 1, p 337-349, 2020.

THIELECKE, N.; AYTEMIR, M.; PRÜSSE, U.. Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Continuous-flow reactor system for glucose oxidation. **Catalysis Today**, [S.I.], v 121, n 1, p 115–120, 2007.

THIELECKE, N.; VORLOP, K-D.; PRÜBE, U.. Long-term stability of an Au/Al₂O₃ catalyst prepared by incipient wetness in continuous-flow glucose oxidation. **Catalysis Today**, [S.I.], v 122, n 1, p 266–269, 2007

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Glucaric Acid Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2017 - 2025**. Disponível em: <<https://www.transparencymarketresearch.com/glucaric-acid-market.html>>. Acesso em: 2 ago. 2021.

VELARDE, A. M.; BARTL, P.; NIEßEN, T.E.W.; HOELDERICH, W.F.. Hydrogen peroxide oxidation of D-glucose with titanium-containing zeolites as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v 157, p 225–236, 2000.

WAN, Y., & LEE, J. M.. Toward Value-Added Dicarboxylic Acids from Biomass Derivatives via Thermocatalytic Conversion. **ACS Catalysis**, [S.I.], v 11, n 5, p 2524–2560. 2021.

WAN, Y., ZHANG, L., CHEN, Y., LIN, J., HU, W., WANG, S., LIN, J., WAN, S., & WANG, Y.. One-pot synthesis of gluconic acid from biomass-derived levoglucosan using a Au/Cs₂5H_{0.5}PW₁₂O₄₀ catalyst. **Green Chemistry**, [S.I.], v 21, n 23, p 6318–6325, 2019.

WANG, Y.. **Catalytic Conversion of Biomass-Derived Molecules into Mono and Dicarboxylic Acids and Esters**. 2016. 114 f, Tese (Doutorado)

Departamento de Engenharia Química – Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), Boston, Estados Unidos da América, 2016.

WENKIN, M.; TOUILLAUX, R.; RUIZ, P.; DELMON, B.; DEVILLERS, M.. Influence of metallic precursors on the properties of carbon-supported bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid. **Applied Catalysis A: General**, v 148, n 1, p 181-199, 1996.

WERPY, T. e PETERSEN, G. (Org.). Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I — **Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas**. [S.l: s.n.], 2004. v. 1.

WISNIEWSKA, J., SOBCZAK, I., & ZIOLEK, M. (2021). Gold based on SBA-15 supports – Promising catalysts in base-free glucose oxidation. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v 413, n 1, p 127548, 2020.

WITOŃSKA, I.; FRAJTAK, M.; KARSKI, S.. Selective oxidation of glucose to gluconic acid over Pd–Te supported catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v 401, n 1, p 73-82, 2011.

WOJCIESZAK, R.; CUCCOVIA, I. M.; SILVA, M. A.; ROSSI, L. M.. Selective oxidation of glucose to glucuronic acid by cesium-promoted gold nanoparticle catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.I.], v 422, n 1, p 35–42, 2016.

WOLSKA, J., WALKOWIAK, A., SOBCZAK, I., WOLSKI, L., & ZIOLEK, M.. Gold-containing Beta zeolite in base-free glucose oxidation – The role of Au deposition procedure and zeolite dopants. **Catalysis Today**, [S.I.], v 382, n 1, p 48–60, 2021.

WYMAN, C. E.. **Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals**. 1^a ed. Califórnia: John Wiley & Sons, 2013, 555 p.

YAN, W., ZHANG, D., SUN, Y., ZHOU, Z., DU, Y., DU, Y., LI, Y., LIU, M., ZHANG, Y., SHEN, J., JIN, X. Structural sensitivity of heterogeneous catalysts for

sustainable chemical synthesis of gluconic acid from glucose. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 9, p. 1320-1336, 2020.

YAN, Y., LIU, X., JIANG, X., ZHANG, W., WANG, Y., WANG, Y., ... & TU, T. Surface charge modifications modulate glucose oxidase pH-activity profiles for efficient gluconic acid production. **Journal of Cleaner Production**, v. 372, p. 133817, 2022.

ZHANG, H.; TOSHIMA, N.. Glucose oxidation using Au-containing bimetallic and trimetallic nanoparticles. **Catalysis Science & Technology**, v 3, n 1, p 268-278, 2013.

ZHANG, Q.; WAN, Z.; YU, I. K.M.; TSANG, D. C.W.. Sustainable production of high-value gluconic acid and glucaric acid through oxidation of biomass-derived glucose: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, [S.I.], v 312, n 1, p 127745, 2021.

ZHANG, X., SHI, H., CHI, Q., LIU, X., & CHEN, L.. Cellulose-supported Pd nanoparticles: effective for the selective oxidation of glucose into gluconic acid. **Polymer Bulletin**, [S.I.], v 77, n 2, p 1003–1014. 2020.

ZHUGE, Y., FAN, G., LIN, Y., YANG, L., & LI, F.. A hybrid composite of hydroxyapatite and Ca-Al layered double hydroxide supported Au nanoparticles for highly efficient base-free aerobic oxidation of glucose. **Dalton Transactions**, v 48, n 25, p 9161–9172. 2019.

ZIFFER, J.; GAFFNEY, A. S.; ROTHEMBERG, S.; CAIRNEY, T. J.. **ALDONIC ACID AND ALDONATE COMPOSITIONS AND PRODUCTION THEREOF**. C12P7/58. GB1249347A. 11 out 1968, 13 out 1971.

ZORZANELLI, B. C.; MURI, E. M. F.. Oxidação de Alcoóis em Química Verde. **Revista Virtual de Química**. [S.I.], v 7, n 2, p 663-683, 2015.