



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0621312-0 A2



(22) Data de Depósito: 13/12/2006
(43) Data da Publicação: 06/12/2011
(RPI 2135)

(51) Int.CI.:
C25B 3/02

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR ERITROSE
OU ERITRITOL

(30) Prioridade Unionista: 07/07/2006 US 11/482214,
08/02/2006 US 60/771549

(73) Titular(es): Dynamic Food Ingredients Corp.

(72) Inventor(es): Daniel M. Atherton, David J. Genders,
Jonathan A. Stapley, Peter M. Kendall

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006047610 de
13/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/092079de
16/08/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA PRODUZIR ERITROSE OU
ERITRITOL. Métodos para a produção de entrose e/ou de eritritol são
aqui fornecidos. Preferivelmente, os métodos incluem a etapa de
descarboxilação eletrolítica de um reagente de ácido ribônico ou ácido
arabinônico para produzir entrose. Opcionalmente, o reagente pode
ser obtido de um açúcar hexose, tal como alose, altrose, glicose,
frutose ou manose. O produto de entrose pode ser hidrogenado para
produzir eritritol.

“MÉTODO PARA PRODUZIR ERITROSE OU ERITRITOL”

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção diz respeito a métodos de produzir eritrose e/ou eritritol.

5 FUNDAMENTOS

O eritritol, um adoçante de poliol de ocorrência natural, pode ser usado para substituir o açúcar, enquanto preserva o sabor doce. O eritritol é um poliol de açúcar de quatro carbonos (tetritol), que possui diversas propriedades tais como docura (cerca de 60 a 80% de sacarose), suavidade para os dentes, valor calorífico muito baixo (0,2 kcal/g, 5% daquele da sacarose), ausência de carcinogenicidade e, diferente de outros polióis, causa pouco, ou nenhum, desconforto gastrintestinal (Harald e Bruxelles (1993) Starch/Starke 45: 400-405). Além disso, o eritritol possui propriedades desejáveis de processamento, tais como a estabilidade ao calor, e reatividade indesejável mínima com grupos amino, de modo a resistir ao acastanhamento quando presente em uma substância orgânica. O eritritol pode ser usado como um adoçante, por exemplo em bebidas. Por exemplo, as Patentes U.S. nºs 4.902.525 e 6.066.345, JPA 7-274829 e EP 0 759 273 refere-se à adição do eritritol às bebidas para fins de intensificar o sabor. Uma goma de mascar produzida com agente adoçante contendo eritritol e um açúcar líquido ou álcool de açúcar é apresentada na Patente U.S. nº 5.120.550. Um método de reduzir as cavidades dentárias mediante a administração de goma de mascar sem açúcar, produzida com eritritol, é apresentada na Publicação de Patente Européia nº 0 009 325. Composições adoçantes de baixo teor calórico contendo mesoeritritol são apresentadas nas Patentes U.S. nº 5.080.916 e nº 4.902.525 e nas Publicações de Patentes Japonesas nºs 89-225458 e 90-104259. A Publicação de Patente Japonesa nº 89-51045 descreve goma de mascar produzida com uma mistura combinada de mesoeritritol e açúcares ou álcoois de açúcares. Um adoçante que emprega o uso de eritritol seccado por

pulverização é apresentado na Publicação de Patente Européia nº 0 497 439. Uma composição adoçante composta de eritritol, sorbitol e um oligômero de glicose é apresentada na Publicação de Patente Européia nº 0 511 761.

O eritritol pode ser encontrado em líquens, nas folhas de cânhamo e nos cogumelos. O eritritol também pode ser encontrados em alimentos fermentados, tais como o vinho, o molho de soja ou o saké [Sasaki, T. (1989) *Production technology of erythritol*. Nippon Nogeikagaku Kaishi 63: 1130-1132]. A produção industrial do eritritol é tipicamente realizada por uma dentre duas abordagens: síntese química ou biossíntese fermentativa.

A síntese química do eritritol tipicamente inclui a adição de catalisadores tais como hidrogênio e níquel aos açúcares de materiais brutos sob o ambiente de alta temperatura e alta pressão. As reações descarboxilação podem ser realizadas com peróxido ou hipoclorito de hidrogênio, por exemplo. Um método adequado é a assim chamada reação de Ruff, utilizando uma combinação de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso como um agente catalítico (ver, por exemplo, Ruff, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 32 (1899) 553-554, e E. Fischer, O. Ruff, *Ber.* 33 (1900) 2142). A redução pode ser realizada quimicamente, por exemplo por hidrogenação catalítica, eletroliticamente ou enzimaticamente. Por exemplo, o D-arabinonato de cálcio pode estar na presença de solução aquosa de peróxido de hidrogênio. Outros processos para a fabricação de D-eritrose incluem a oxidação da D-glicose na presença de tetraacetato de chumbo, conhecido sob o nome de método de Perlin (Perlin, A. S., *Methods Carbohydr. Chem.*, 1962, 1, 64), ou a hidrólise ácida de 2,4-O-etilideno-D-eritrose obtida pela oxidação com periodato de 4,6-O-etilideno-D-glicose (Schaffer, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959), 2838; Barker, R. e MacDonald, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960), 2301). Uns poucos melhoramentos na conversão do ácido glicônico em D-arabinose foram subsequentemente introduzidos por R. C. Hockett e C. S. Hudson [*J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1632-1633, (1934) e *ibid.*, 72, 4546,

(1950)] e pelo documento de Patente U.S. nº 3.755.294. Os rendimentos da arabinose de 60%, iniciando-se do ácido glicônico, são neles descritos. Progresso foi realizado por V. Bilik [CZ-232647, (1983)] mediante o uso de íons cúbicos [Cu(II)] como catalisadores. Rendimentos da ordem de 70% são obtidos após uma purificação laboriosa. Resultados idênticos foram obtidos recentemente com uma mistura de íons férricos e ferrosos como catalisadores [CZ-279002, (1994)]. Finalmente, sob condições específicas, o documento EP-A 0.716.067 relata rendimentos de certas aldoses de 78%. Outro processo é realizado pela quimiorredução de materiais brutos tais como o mesotartarato (Kent, P. W. e Wood, K. R. (1964) *J. Chem. Soc.* 2493-2497) ou eritrose (Otey, F. H. e Sloan, J. W. (1961) *Ind. Eng. Chem.* 53: 267) para se obter eritritol. Nenhuma das técnicas de síntese química conhecidas, tais como a redução do mesotartarato, a oxidação/redução da 4,6-O-etilideno-D-glicose e a hidrogenação de hidrolisados de dialdeído de amido [T. Dola e T. 10 Sasaki, *Bio-Industry*, (1988), 5, (9), 32], foi amplamente usada para a produção industrial de grande escala. Outros processos químicos ainda desenvolvidos para a produção de eritritol, incluem a hidrogenação do ácido tartárico para produzir misturas de tetritóis, incluindo o eritritol (U.S. 5.756.865). Os ésteres de ácido tartárico também têm sido reduzidos para 15 produzir eritritol (U.S. 2.571.967).

Além disso, o eritritol pode ser produzido por vários microorganismos. Por exemplo, o eritritol podendo ser produzido pela fermentação da glicose com cepas de levedura especializadas foi descrito na U.S. 5.902.739. A recuperação do eritritol dos caldos de fermentação é 20 descrita nas U.S. 6.030.820, U.S. 6.440.712 e US 4.906.569. Microorganismos úteis na produção do eritritol incluem as leveduras osmofílicas elevadas, por exemplo Pichia, Candida, Torulopsis, Trigonopsis, Moniliella, Aureobasidium e Trichosporon sp. [Onishi, H. (1967) *Hakko Kyokaish* 25: 495-506; Hajny *et al.* (1964) *Appl. Microbiol.* 12: 240-246;

Hattor, K. e Suzuki, T. (1974) *Agric. Biol. Chem.* 38: 1203-1208; Ishizuka, H. et al. (1989) *J. Ferment. Bioeng.* 68: 310-314). A produção do eritritol por várias leveduras foi relatada: Debaryomyces (Patente U.S. nº 2.986.495), Pichia (Patente U.S. nº 2.986.495), Candida (Patente U.S. nº 3.756.917), 5 Moniliella (Antonie van Leeuwenhoek, 37 (1971), 107-118) e Aureobasidium (JP-A 61/31.091). Dois microorganismos, a saber, *Moniliella tomentosa* var. *pollinis* CBS461.67 e *Aureobasidium* sp. SN-G42 FERM P-8940, são conhecidos correntemente como sendo empregados praticamente para produzir eritritol. O primeiro deles é empregado, por exemplo, nos métodos 10 para produzir polióis em uma escala industrial por meio de fermentação dos sacarídeos [Publicação da Patente Japonesa nº 6-30591 (30591/1994), *ibid.* 6-30592 (30592/1994), *ibid.* 6-30593 (30593/1994), *ibid.* 6-30594 (30594/1994)], e nestas publicações são apresentados métodos para produzir 15 uma série de polióis incluindo o eritritol. Entretanto, a cepa de *Moniliella tormentosa* var. *pollinis* empregada em tais métodos tem uma fraca resistência e sacarídeos e padece de rendimento reduzido do eritritol em uma elevada concentração de sacarídeos. Assim, na concentração de sacarídeos de 25% p/v, o rendimento do eritritol à base do sacarídeo (quantidade de eritritol produzida em relação à quantidade de sacarídeos consumida) é tão elevado 20 quanto 42%, mas na concentração de sacarídeos tão elevada quanto 35% p/v o rendimento de eritritol à base de sacarídeos é de 33%, e em 35% p/v o rendimento é tão marcadamente baixo quanto 27%. Freqüentemente, os estudos realizados sobre as técnicas de fermentação produzem eritritol como 25 um constituinte secundário. As desvantagens possíveis na produção do eritritol mediante a fermentação incluem a produção de espuma durante a fermentação, um índice indesejavelmente lento de fermentação, a quantidade dos subprodutos e o fraco rendimento.

Um dos principais inconvenientes do uso do eritritol como um substituto do açúcar é que ele é muito mais caro do que algumas das

substâncias que ele substituí. Existe uma necessidade de processos melhorados mais eficazes quanto ao custo, para a fabricação do eritritol, ou D-eritrose (transformada em eritritol mediante hidrogenação da D-eritrose assim obtida).

5 SUMÁRIO

O presente relatório descritivo diz respeito a novos métodos, interessantes quanto ao custo, de produzir eritrose ou eritritol. Em uma primeira forma de realização, os métodos incluem a etapa de descarboxilação eletrolítica de um ácido arabinônico ou ribônico, para produzir eritrose. A 10 etapa de descarboxilação eletrolítica pode ser realizada com o uso de um anodo de carbono altamente cristalino. O reagente de ácido arabinônico ou ribônico é preferivelmente mantido em um solvente, com cerca de 35 a 80% do ácido arabinônico ou ribônico neutralizado, mais preferível cerca de 50% neutralizado, antes ou durante a etapa de descarboxilação eletrolítica. O 15 solvente é preferivelmente água, embora outros solventes possam também ser usados. Por exemplo, a solução ácida pode ser uma solução aquosa compreendendo 50% de ácido arabinônico e 50% de sal de arabinonato ou 50% de ácido ribônico e 50% de sal de ribonato, e a temperatura pode ser mantida em cerca de 25°C, quando a etapa de descarboxilação eletrolítica é 20 iniciada. Preferivelmente, a etapa de descarboxilação eletrolítica é interrompida em cerca de 80% de conversão do ácido, seguida por reciclagem do ácido residual. Alternativamente, o pH pode ser controlado por troca de íons ou adição não neutralizada do ácido de partida durante a descarboxilação 25 eletrolítica.

Qualquer ácido arabinônico ou ribônico adequado, capaz de produzir eritrose como um produto da etapa de descarboxilação eletrolítica, pode ser usado. Em um primeiro aspecto, o reagente pode ser um ácido ribônico, ácido arabinônico, ou uma mistura destes, incluindo os seus meso-, d- ou L-estereoisômeros. Em um segundo aspecto, o produto da eritrose pode

ser meso-eritrose, D-eritrose ou L-eritrose, ou seus estereoisômeros purificados. Preferivelmente, o reagente da etapa de descarboxilação eletrolítica é o ácido meso-, d- ou L-arabinônico, e o produto é a forma resultante da meso-, d- ou L-eritrose.

Em uma segunda forma de realização, o reagente de ácido arabinônico ou ribônico é obtido de um material de partida de açúcar hexose adequado, mediante qualquer método adequado. Preferivelmente, o material de partida é selecionado do grupo consistindo de: alose, altrose, glicose, frutose e manose, incluindo qualquer de suas meso-, d- ou L-formas. Mais preferivelmente, o material de partida é d-glicose, frutose ou d-manose. O material de partida pode ser transformado em um ácido arabinônico ou ribônico por uma ou mais etapas de reação. Preferivelmente, um material de partida de açúcar C-6 adequado é descarboxilado na posição C-1 por uma reação adequada. Por exemplo, o ácido D-arabinônico pode ser preparado por oxidação da D-glicose com oxigênio gasoso em uma solução de água alcalina, oxidação da D-frutose, oxidação da D-glicose com piranose-2-oxidase em D-arabino-hexos-2-ulose seguida por tratamento com um hidroperóxido, ou a oxidação da D-glicose em ácido D-arabino-2-hexulossônico (ou seu sal) seguida por descarboxilação com peróxido de hidrogênio ou seu sal. Opcionalmente, o material de partida do açúcar de hexose pode ser sintetizado ou obtido de qualquer fonte adequada ou por quaisquer métodos de síntese ou de purificação adequados.

Em uma terceira forma de realização, um produto de eritrose da etapa de descarboxilação eletrolítica pode ser subsequentemente hidrogenado por qualquer método adequado para fornecer eritritol. Por exemplo, a eritrose pode ser reduzida pelo uso de hidrogênio e um catalisador de hidrogenação para produzir eritritol. A redução pode ser realizada com o uso de qualquer reação adequada, tal como um catalisador de rutênio ou de níquel. Em um aspecto, uma hidrogenação pode ser realizada nas

temperaturas entre 70°C e 150°C, e nas pressões entre 0,1 e 10 MPa de H₂. Alternativamente, a redução eletroquímica pode ser usada.

Em uma forma de realização particular, este relatório descritivo fornece um método para produzir eritrose, compreendendo a etapa de descarboxilar eletroliticamente um ácido selecionado do grupo consistindo de um ácido ribônico e um ácido arabinônico em solução, para produzir a eritrose. O método pode opcionalmente ainda compreender a etapa de hidrogenar a eritrose para produzir eritritol. O ácido é preferivelmente fornecido como uma solução aquosa de ácido aldônico contendo o ácido ribônico e/ou o ácido arabinônico. Preferivelmente, o ácido é um ácido carboxílico de 5 carbonos colocado em contato com um anodo altamente grafítico para permitir a descarboxilação eletrolítica do ácido para produzir a eritrose. O ácido ribônico e/ou o ácido arabinônico na solução ácida é de preferência fornecido em uma etapa separada mediante a descarboxilação de um açúcar selecionado do grupo consistindo de alose, altrose, glicose, frutose e manose, ou seus derivados, análogos ou sais, para produzir o ácido. Opcionalmente, o ácido ribônico pode ser fornecido pela epimerização do ácido ribônico. Por exemplo, a Patente U.S. 4.778.531 para Dobler *et al.*, depositada em 30 de junho de 1987 e aqui incorporada como referência, descreve métodos para a epimerização da D-arabinose para D-ribose. A solução ácida é preferivelmente provida pela combinação de um ácido aldônico, tal como o ácido ribônico ou arabinônico, com um solvente tal como água ou solvente miscível em água, para produzir a solução ácida. Por exemplo, um método particularmente preferido de produzir eritritol compreende as etapas de: (a) de forma oxidante descarboxilar um açúcar selecionado do grupo consistindo de: alose, altrose, glicose, frutose e manose, para prover um ácido compreendendo um ácido carboxílico de 5 carbonos, preferivelmente um ácido aldônico; (b) combinar o ácido carboxílico com um solvente para produzir uma solução de ácido aldônico; (c) eletroliticamente

descarboxilar o ácido carboxílico de 5 carbonos na solução de ácido aldônico para produzir eritrose; e (d) hidrogenar a eritrose para produzir eritritol. De preferência, a solução de ácido aldônico tem entre cerca de 10% e 100%, mais preferível cerca de 35% a 85%, o mais preferível cerca de 50%, do ácido neutralizado antes da descarboxilação eletrolítica. A descarboxilação eletrolítica é preferivelmente realizada até que cerca de 80% do ácido sejam transformados na presença de um eletrodo altamente grafítico configurado como um anodo. O ácido aldônico residual da etapa de descarboxilação pode ser reciclado pela colocação em contato do ácido aldônico não reagido com um material de troca de íons, ou adicionando-se ácido não neutralizado, seguido pela repetição da etapa de descarboxilação oxidativa para produzir a eritrose.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1A é um esquema de reação mostrando várias etapas de reação com o uso de certos materiais de partida de alose, altrose, glicose ou manose.

A Figura 1B é um esquema de reação com o uso de certos materiais de partida de glicose ou de frutose.

A Figura 2 é um esquema de reação apresentando exemplos de certas etapas de reação preferidas.

A Figura 3 é uma apresentação esquemática de uma etapa de descarboxilação oxidante eletrolítica para a produção da eritrose.

DESCRIÇÃO DETALHADA

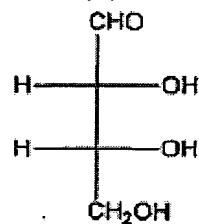
Os métodos para a produção da eritrose e/ou do eritritol apresentados no presente relatório descritivo incluem, de preferência, a etapa da descarboxilação de um substrato de ácido arabinônico ou ácido ribônico. A etapa de descarboxilação pode ser uma descarboxilação oxidante realizada por uma descarboxilação eletrolítica de um reagente de ácido arabinônico ou ribônico para produzir um produto de eritrose. Preferivelmente, a eritrose é

hidrogenada para produzir eritritol.

Definições

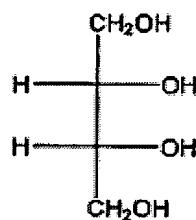
Como usado neste relatório, a expressão “ácido aldônico” refere-se a qualquer composto de ácido poliidróxi compreendendo a fórmula geral $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ (em que n é qualquer número inteiro, incluindo 1 a 20, mas preferivelmente 1 a 12, mais preferível 5 a 8), bem como seus derivados, análogos e sais. Os ácidos aldônicos podem ser derivados, por exemplo, de uma aldose, mediante oxidação da função aldeído (por exemplo, ácido D-glicônico).

A narração de “eritrose” neste relatório refere-se a um carboidrato de aldose (tetrose) com a fórmula química $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, incluindo quaisquer dentre seus estereoisômeros, derivados, análogos e sais. A menos que de outra forma indicado, a narração de “eritrose” neste relatório intenta incluir, sem limitação, as moléculas: D-(-)-eritrose, L(+)-eritrose, D(-)-eritrose, D-eritrose, L-eritrose e D(-)-eritrose e *meso*-eritrose. Uma Projeção de Fischer da estrutura de D-eritrose (1) é fornecida abaixo.



(1)

O termo “eritritol” neste relatório, a menos que de outra forma especificado, inclui moléculas com a fórmula química $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$, bem como quaisquer de seus estereoisômeros, derivados e análogos. A menos que de outra forma indicado, a citação da “eritrose” neste relatório intenta incluir, sem limitação, as moléculas: D-(-)-meso-eritritol, (D)-eritritol, (L)-eritritol, (R^*,S^*)-1,2,3,4-butanotetrol; (R^*,S^*)-tetraidroxibutano; eritrol; eritrita; 1,2,3,4-butanotetrol, (R^*,S^*)-; eritritol e ficitol. Uma Projeção de Fischer da estrutura de D-eritritol (2) é fornecida abaixo.



(2)

O termo “descarboxilação”, como aqui usado, refere-se à remoção de um grupo carboxila (-COOH) mediante uma reação química ou um processo físico. Produtos típicos de uma reação de descarboxilação podem incluir o dióxido de carbono (CO₂) ou o ácido fórmico.

5 O termo “eletroquímico” refere-se a reações químicas que podem ocorrer na interface de um condutor elétrico (um eletrodo) com um condutor iônico (o eletrólito). As reações eletroquímicas podem criar um potencial de voltagem entre dois materiais condutores (ou duas porções de um único material condutor) ou podem ser causadas pela aplicação de voltagem
10 externa. Em geral, a eletroquímica lida com situações em que uma oxidação e uma reação de redução são separadas no espaço. O termo “eletrolítico”, como aqui usado, refere-se a uma oxidação ou reação de redução eletroquímicas, que resultam no rompimento de uma ou mais ligações químicas. As reações eletrolíticas como aqui usadas preferivelmente descrevem reações que
15 ocorrem como um produto da interação com um catodo ou um anodo.

Como aqui usado, “derivado” refere-se a uma versão química ou biologicamente modificada de um composto químico que seja estruturalmente semelhante a um composto precursor e (real ou teoricamente) derivável desse composto precursor. Um derivado pode, ou não, ter diferentes
20 propriedades químicas ou físicas do composto precursor. Por exemplo, o derivado pode ser mais hidrofilico ou pode ter reatividade alterada em comparação com o composto precursor. A derivação (isto é, modificação) pode envolver a substituição de um ou mais componentes dentro da molécula (por exemplo, uma mudança no grupo funcional) que não alterem

substancialmente a função da molécula para uma finalidade desejada. O termo “derivado” é também usado para descrever todos os solvatos, por exemplo hidratos ou adutos (por exemplo, adutos com álcoois), metabólitos ativos, e sais do composto precursor. O tipo de sal que pode ser preparado depende da natureza dos componentes dentro do composto. Por exemplo, grupos acídicos, por exemplo os grupos de ácido carboxílico, podem formar, por exemplo, os sais de metais alcalinos ou os sais de metais alcalino-terrosos [por exemplo, sais sódicos, sais de potássio, sais de magnésio e sais de cálcio, e também sais de íons de amônio quaternário e sais de adição de ácido com amônia e aminas orgânicas fisiologicamente toleráveis, tais como, por exemplo, a trietilamina, etanolamina ou tris-(2-hidroxietil)amina]. Grupos básicos podem formar sais de adição de ácido, por exemplo com ácidos inorgânicos tais como o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico ou o ácido fosfórico, ou com ácidos carboxílicos e ácidos sulfônicos orgânicos tais como o ácido acético, o ácido cítrico, o ácido benzóico, o ácido maleico, o ácido fumárico, o ácido tartárico, o ácido metanossulfônico ou o ácido p-toluenossulfônico. Compostos que contenham simultaneamente um grupo básico e um grupo acídico, por exemplo um grupo carboxila, além dos átomos de nitrogênio básico, podem estar presentes como zwitterions. Os sais podem ser obtidos por métodos costumeiros conhecidos daqueles habilitados na técnica, por exemplo pela combinação de um composto com um ácido ou base inorgânicos ou orgânicos em um solvente ou diluente, ou de outros sais mediante troca de cátions ou troca de ânions.

Como aqui usado, “análogo” refere-se a um composto químico que seja estruturalmente semelhante a outro, mas difira levemente na composição (como na substituição de um átomo por um átomo de diferente elemento ou na presença de um grupo funcional particular), mas possa ou não ser derivável do composto precursor. Um “derivado” difere de um “análogo” no fato de que um composto precursor possa ser o material de partida para gerar um “derivado”, considerando que o composto precursor possa não ser

necessariamente usado como o material de partida para gerar um “análogo”.

Quaisquer faixas de concentração, faixa de percentuais, ou faixa de relações aqui citadas, devem ser entendidas como incluindo concentrações, percentuais ou relações de qualquer número inteiro dentro das suas faixas e frações, tais como um décimo e um centésimo de um número inteiro, a menos que de outra forma indicado. Igualmente, qualquer faixa numérica aqui citada que se relacione a qualquer aspecto físico, tal como subunidades poliméricas, tamanhos ou espessura, deve ser entendida como incluindo qualquer número inteiro dentro da faixa citada, a não ser que de outra forma indicado. Deve ser entendido que o termo “um” como usado acima e em outras partes do presente relatório, refere-se a “um ou mais” dos componentes enumerados. Por exemplo, “um” polímero refere-se a um polímero ou a uma mistura compreendendo dois ou mais polímeros. Como aqui usado, a expressão “cerca de” refere-se a diferenças que sejam insubstanciais para o fim ou função pertinentes.

Descarboxilação Eletroquímica

A etapa de descarboxilação oxidante de um substrato de reagente é preferivelmente realizada por uma descarboxilação oxidante eletroquímica do substrato de reagente. A Figura 1A apresenta um diagrama esquemático descrevendo vários métodos relacionados à produção de eritrose e eritritol. De preferência, os métodos incluem a etapa de descarboxilação eletrolítica de um reagente adequado para produzir eritrose. O reagente pode ser fornecido como um solução do reagente colocado em contato com um eletrodo para efetuar uma descarboxilação do reagente de modo a produzir uma eritrose.

Em conformidade com uma primeira forma de realização, qualquer ácido arabinônico ou ribônico adequado capaz de produzir eritrose como um produto de uma etapa de descarboxilação eletrolítica pode ser usado como um reagente. O reagente é preferivelmente um ácido carboxílico de 5

carbonos, tal como um ácido ribônico ou um ácido arabinônico, incluindo um ou mais estereoisômeros (por exemplo, as formas D-, L- ou meso-) ou enantiômeros dos produtos reagentes, bem como derivados, análogos e sais adequados dos reagentes. Reagentes adequados incluem derivados e análogos do reagente de ácido carboxílico, podendo incluir reagentes com variações das estruturas químicas que insubstancialmente variam a reatividade da molécula contra a submissão a um processo de descarboxilação eletrolítica para produzir ou eritrose ou um intermediário que possa ser convertido em eritrose. Por exemplo, a referência a um reagente de “ácido arabinônico” 5 inclui o ácido D-arabinônico, o ácido L-arabinônico e o ácido meso-arabinônico. Em certos aspectos preferidos da primeira forma de realização, o reagente pode ser um ácido ribônico, um ácido arabinônico, ou uma mistura destes, incluindo seus meso-, d- ou L-estereoisômeros; o produto de eritrose 10 pode ser meso-eritrose, D-eritrose ou L-eritrose, ou seus estereoisômeros purificados. Preferivelmente, o reagente da etapa de descarboxilação eletrolítica é o ácido meso-, d- ou L-arabinônico, e o produto é a forma 15 resultante de meso-, d- ou L-eritrose.

A Figura 1A apresenta um primeiro aspecto da primeira forma de realização, por meio do qual um ácido D-ribônico é um primeiro reagente 20 40 que sofre uma reação de descarboxilação 50 para produzir um produto D-eritrose 110. É igualmente apresentado um aspecto alternativo da primeira forma de realização, em que o ácido D-arabinônico é um segundo reagente 90, que sofre uma reação de descarboxilação oxidante 100 para produzir o produto D-eritrose 110. Opcionalmente, o primeiro reagente 40 pode ser 25 obtido por uma primeira reação de conversão 140 do ácido D-arabinônico em ácido D-ribônico. Alternativamente, o segundo reagente 90 pode ser obtido por uma segunda reação de conversão 150 do ácido D-ribônico no ácido D-arabinônico. Não obstante, as reações de descarboxilação 50, 100 são preferivelmente reações de descarboxilação que produzem um produto

aldeído, embora outros produtos de reação, tais como os ácidos carboxílicos, possam ser produzidos e de preferência parcialmente reduzidos para prover o produto aldeído 110, tal como a D-eritrose.

Preferivelmente, a reação de descarboxilação 50, 100 é realizada eletroquimicamente. Em um aspecto, a descarboxilação eletrolítica de um reagente em uma solução fornece um produto ou intermediário desejados que podem ser subsequentemente convertidos no produto desejado. Preferivelmente, o reagente é um ácido ribônico, tal como o ácido D-ribônico, ou um ácido arabinônico, tal como o ácido D-arabinônico, e o produto é uma eritrose, tal como a D-eritrose. O reagente pode ser fornecido em uma solução adequada compreendendo pelo menos o reagente e um solvente. O reagente pode ser dissolvido no solvente mediante qualquer método adequado, incluindo agitação e/ou aquecimento quando apropriado. O solvente pode ser qualquer solvente em que o reagente possa dissolver-se a uma extensão desejada. Preferivelmente, o solvente é água, qualquer solvente miscível em água tal como um álcool, ou uma combinação destes. Por exemplo, os solventes podem compreender um ou mais dos seguintes: água, metanol, etanol, propanol, dioxano e acetonitrila. A solução é preferivelmente uma solução acídica compreendendo um ácido ribônico ou ácido arabinônico, ou uma combinação destes.

Preferivelmente, pelo menos cerca de 10% do ácido são neutralizados ou existem como um sal do mesmo correspondente. Por exemplo, a solução do reagente ácido pode ser fornecida com cerca de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ou 100% de um ou mais ácidos reagentes neutralizados. De preferência, 10% a 100% de pelo menos um reagente de ácido ribônico ou ácido arabinônico são neutralizados. De maior preferência, cerca de 35% a 80% de um reagente de ácido ribônico ou ácido arabinônico presentes são neutralizados. Mais preferível, cerca de 50% do reagente de ácido ribônico ou de ácido arabinônico em uma solução reagente são

neutralizados.

Em um aspecto, a solução reagente compreende um ácido fornecido em cerca de 10 a 100% de neutralização, mais preferível cerca de 35 a 80% de neutralização, e o mais preferível cerca de 50% de neutralização 5 do ácido reagente. O pH pode ser permitido aumentar à medida em que a reação eletrolítica prossegue. Opcionalmente, o pH pode ser provido e/ou mantido dentro de uma faixa desejável na totalidade da reação, por exemplo colocando-se a reação em contato com uma resina de troca de íons. O pH pode também ser controlado pela adição de ácido de partida não neutralizado. 10 O pH pode também ser controlado mediante o uso de uma célula eletrolítica dividida com uma membrana de troca de cátions. A solução de reação preferivelmente é acídica, mas pode ter qualquer pH adequado para proporcionar uma concentração desejada de reagente dissociado. Para uma solução ácida reagente compreendendo ácido ribônico, o pH deve ser, 15 preferivelmente, entre cerca de 3,0 e 4,0 antes de se iniciar a reação de descarboxilação. Quanto a uma solução reagente compreendendo um reagente de ácido arabinônico, o pH é de preferência entre 3,0 e 4,0 antes de iniciar-se a reação de descarboxilação.

Opcionalmente, o reagente residual pode ser reciclado pela 20 separação do material de partida dos produtos, por exemplo pelo uso de uma resina de troca aniônica. Uma solução parcialmente descarboxilada de ácido pode conter tanto o ácido de partida (por exemplo, ácido arabinônico) e o produto aldeídico (por exemplo, eritrose). O ácido arabinônico negativamente carregado pode aderir a meios de troca aniônica positivamente carregados. 25 Uma solução parcialmente reagida pode ser passada através de um leito ou coluna de contas de resina de troca de íons para substituir o arabonato por OH-. A solução pode então ser passada através de resina catiônica para despojar quaisquer cátions e neutralizar o OH-. A solução resultante pode compreender níveis mais elevados das espécies não iônicas (por exemplo,

eritrose). Uma vez a resina de troca aniônica fique saturada com o arabinonato, ela pode ser removida pelo tratamento da resina com OH-. Embora o processo de reciclagem da resina de troca de íons tenha sido ilustrado em relação aos grupos funcionais hidroxila (OH-), outros grupos adequados podem também ser empregados.

5 Aparelho Eletrolítico

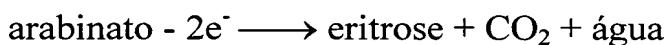
A descarboxilação eletroquímica de um reagente ácido adequado pode ser realizada com o uso de qualquer estrutura adequada. Preferivelmente, a descarboxilação eletroquímica é realizada pelo contato de 10 uma solução de reagente ácido compreendendo um ácido ribônico ou um ácido arabinônico com um anodo, em que o reagente pode ser oxidado e descarboxilado. O contato entre o material de partida e o anodo pode eliciar a descarboxilação, o que pode resultar na liberação do dióxido de carbono e na formação de um produto tal como a eritrose. O produto da descarboxilação é 15 preferivelmente um aldeído tal como a eritrose, ou um intermediário tal como um análogo ou derivado da eritrose que possa ser convertido em eritrose ou outro aldeído adequado.

Preferivelmente, a descarboxilação eletroquímica do reagente é conduzida em um aparelho tendo qualquer configuração, compreendendo 20 um anodo em comunicação eletricamente condutora com um catodo. A Figura 3 apresenta um vista esquemática de um aparelho eletroquímico para a descarboxilação de um ácido reagente para formar um produto desejado, tal como a eritrose. O aparelho compreende um anodo 502 conectado através de um dispositivo para condução elétrica 502 a um catodo 508.

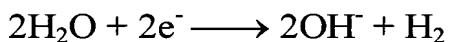
25 O anodo 502 preferivelmente compreende uma superfície reativa de carbono em que a oxidação do ácido reagente pode ocorrer. O anodo celular eletroquímico pode ser formado de qualquer material adequado, tal como grafita, carbono pirolítico, grafita impregnada de cera, carbono vítreo, grafita dispersa, material carbonáceo disperso, pano de carbono, coque,

ou platina como um aplainador, leito comprimido, leito fluidificado, ou anodo poroso. Mais preferível, a superfície reagente do anodo compreende um material grafítico altamente cristalino, tal como uma folha de grafita. Outros materiais menos preferidos, tais como a platina ou o ouro, podem também ser usados para formar a superfície reativa do anodo. O ácido reagente 310 pode ser um acido ribônico ou um ácido arabinônico que seja oxidado na superfície reagente, ou perto desta, do anodo 502, para formar um produto 320 tal como a eritrose. A área superficial do anodo é preferivelmente grande e de preferência é produzida de um material carbonáceo, platina, ou outro metal.

Preferivelmente, a célula eletroquímica ainda compreende um catodo 508, em que uma redução pode ocorrer dentro da célula eletroquímica. O catodo 508 pode ser formado de qualquer material adequado tendo um nível desejado de condutividade elétrica, tal como o aço inoxidável. Em um aspecto, a reação de descarboxilação no anodo pode ser:



A reação do contra-eletrodo pode ser:



Tipicamente, alguma corrente pode ser perdida para a produção do O₂ gasoso no anodo.

O aparelho eletroquímico pode ser configurado para permitir íons 400 tais como cátions (por exemplo, prótons) gerados pela descarboxilação oxidante a serem transportados para a vizinhança do catodo 508. O aparelho eletroquímico pode compreender um dispositivo para transportar íons 506, tais como cátions (tais como prótons) entre uma primeira solução ou porção de solução em contato com o anodo dentro de uma segunda solução ou porção de solução fazendo o contato com o catodo. A primeira solução e a segunda solução são opcionalmente seqüestradas em células separadas que podem ser separadas pelo dispositivo para transportar íons.

A célula eletrolítica pode ter qualquer configuração adequada. Um aparelho para a descarboxilação de um substrato de reagente compreende preferivelmente uma célula eletroquímica. A célula eletroquímica pode ser configurada para manter a solução contendo os reagentes, preferivelmente 5 contendo um ácido, em contato com um anodo (configuração não dividida). Opcionalmente, um catodo pode ser mantido em contato com a solução na mesma célula como o anodo, ou em uma segunda meia célula separada (uma configuração dividida). Na configuração dividida, um dispositivo para transporte de íons preferivelmente se conecta com a primeira e a segunda 10 célula, tal como uma membrana semipermeável. Preferivelmente, a membrana é permeável aos prótons. Outras configurações adequadas para a célula eletrolítica incluem uma configuração de reator de fluxo atravessante, uma configuração de leito condensado, uma configuração de células em lotes ou uma configuração de leito fluidificado.

15 A Patente U.S. nº 4.950.366, que fica incorporada como referência em sua totalidade, apresenta um exemplo de um aparelho adequado para a descarboxilação do ácido D-glicônico para produzir a D-arabinose que possa ser usada para realizar a reação de descarboxilação oxidante. A célula eletroquímica preferivelmente compreende um anodo celular eletroquímico, 20 em que se acredita que a reação de descarboxilação oxidante ocorra.

Os métodos para produzir eritrose com o uso de um aparelho eletrolítico podem produzir cerca de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95 ou até 100% do rendimento teórico, preferivelmente pelo menos cerca de 35%, mais preferível pelo menos cerca de 60%, ainda mais preferível pelo menos 25 cerca de 80%, ou o mais preferível pelo menos cerca de 95% ou mais do rendimento teórico.

Materiais de Partida da Hexose

Em uma segunda forma de realização, o reagente de ácido arabinônico ou ribônico pode ser obtido de um material de partida da hexose

adequado mediante qualquer método adequado. Com referência novamente à Figura 1A, materiais de partida preferidos são selecionados do grupo consistindo de: alose 10, altrose 20, glicose 60 e manose 70. Embora o D-estereoisômero dos materiais de partida sejam apresentados nas formas de realização ilustradas na Figura 1, qualquer estereoisômero adequado pode ser usado, incluindo as formas D-, L- ou meso- dos materiais de partida ilustrados. Alternativamente, o ácido D-ribônico pode ser usado como um material de partida 40 para produzir o reagente 90 do ácido D-arabinônico pelo processo 150, ou vice-versa (pelo processo 140). Preferivelmente, o material de partida é uma forma meso-, d- ou I- da glicose, frutose ou manose, embora quaisquer materiais derivados ou análogos adequados da alose 10, altrose 20, glicose 60 ou manose 70 podem ser usados como um material de partida que permita a conversão do material de partida em um reagente desejado. A frutose também é um material de partida preferido. Com referência à Figura 1B, outro esquema de reação 200 preferido apresenta a conversão de um material de partida compreendendo frutose 210, glicose 220, ou uma mistura de frutose 210 e glicose 220, em ácido arabinônico 290, por uma reação 280 de descarboxilação oxidante. O ácido arabinônico 290 é preferivelmente o ácido D-arabinônico 90, adequado como um reagente na reação de descarboxilação eletrolítica 100 descrita acima em relação à Figura 1A.

As reações de descarboxilação oxidantes 30, 80, 280 podem ser realizadas sobre um substrato reagente com o uso de várias reações químicas. Exemplos de abordagens de descarboxilação oxidante química adequadas incluem, porém sem limitar, o uso de um catalisador de íons de metal de transição com um agente de oxidação primária, ou o uso de um hipoclorito/ácido hipocloroso. Em outro aspecto, uma descarboxilação oxidante química é realizada com o uso de catalisador de íons de metal de transição, tal como: Fe(III) ou Cu(II) com um agente de oxidação primária, tal

como o peróxido de hidrogênio, para regenerar o catalisador. A descarboxilação oxidante química pode ser realizada com o uso de um catalisador de íons de metal de transição de cobre, tal como um catalisador de Cu(II), em combinação com qualquer agente oxidante primário adequado. Por exemplo, um procedimento de degradação de Ruff pode ser realizado, preferivelmente com o uso de íons de cobre, ao invés de ferro, para a degradação de Ruff dos grupos acídicos (Patente CS 232647 e Patente FR 2771413). A degradação de Ruff é descrita em W. Pigman *et al.*, "The Carbohydrates," Academic Press, New York, 2^a Ed., Vol. IA (1972), Vol. IB (1980), porções do qual de importância para as descarboxilações oxidantes de carboidratos são aqui incorporadas como referência.

Com referência novamente à Figura 1B, o ácido D-arabinônico 290 é preferivelmente preparado pela oxidação de um material de partida compreendendo glicose 220 ou frutose 210 com oxigênio gasoso em uma solução em água alcalina (por exemplo, como descrito nas U.S. 4.125.559 e U.S. 5.831.078, aqui incorporadas como referência). Preferivelmente, o material de partida compreendendo glicose 220, frutose 210, ou uma mistura destas, é reagido com um composto de metal alcalino em solução aquosa primeiramente aquecendo-se o composto de metal alcalino em solução aquosa em uma temperatura entre cerca de 30°C e 100°C, depois passando-se oxigênio dentro da solução em uma pressão entre cerca de 1,5 a cerca de 40 bar, e finalmente adicionando-se o material de partida e permitindo-se que a reação continue por pelo menos cerca de 4,5 horas por mol de material de partida, enquanto se agitava a mistura de reação. Alternativamente, o material de partida pode ser aquecido inicialmente na solução aquosa, ao invés do composto de metal alcalino, e o composto de metal alcalino pode ser adicionado à mistura de reação na última etapa, ao invés do material de partida e após o oxigênio ter sido acrescentado. O material de partida preferivelmente é uma D-Hexose tal como a D-glicose, D-frutose ou D-

manose, que pode estar presente em várias formas de anéis (piranoses e furanozes) e como vários diastereômeros, tais como α -D-glicopiranose e β -D-glicopiranose. O material de partida pode ser reagido com o composto de metal alcalino em uma quantidade estequiométrica, ou em excesso, preferivelmente usando-se uma quantidade de 2 a 5 equivalentes do composto de metal alcalino por mol do material de partida de D-hexose. Compostos de metais alcalino preferidos são os hidróxidos, os óxidos e os alcoolatos, especialmente os compostos de sódio ou de potássio. Exemplos de compostos de metais alcalinos adequados incluem o hidróxido de potássio, o hidróxido de sódio, o etileno glicolato de sódio, o metilato de sódio, propilato de sódio, etilato de sódio, tripropileno glicolato de sódio e o terc-butilato de potássio. O oxigênio é preferivelmente usado como uma mistura de gás inerte, tal como na forma de ar, com O_2 em uma quantidade estequiométrica ou em excesso, mas preferivelmente com uma quantidade de 1 a 20 moles de O_2 por mol do material de partida de D-hexose. A reação é preferivelmente realizada acima dos 30°C, mas de preferência entre cerca de 40 a 60/C, e sob uma pressão de cerca de 1,5 a 40 bars, preferivelmente entre 28 a 25 bars. A reação pode ser realizada continuamente ou em bateladas, em um solvente adequado. O solvente é de preferência água, desejavelmente em uma quantidade que seja de cerca de 2 a 100 vezes, preferivelmente de cerca de 2 a 30 vezes, o peso do material de partida de D-hexose adicionado. A água pode ser adicionada separadamente, ou preferivelmente junto com o composto de metal alcalino ou o material de partida de hexose, o mais preferível na forma de uma solução aquosa do composto de metal alcalino ou solução aquosa do material de partida de hexose. Preferivelmente, as soluções aquosas com o composto de metal alcalino contêm cerca de 1 a 50 por cento em peso do composto de metal alcalino ou o material de partida de hexose. O tempo total da reação situa-se preferivelmente entre cerca de 4,5 e 9,0 horas por mol do material de partida de hexose. A mistura de reação é de preferência completamente

agitada durante a reação inteira, por exemplo pela agitação nas velocidades de cerca de 1.200 a cerca de 2.000 rpm. O mesclamento da mistura de reação é de preferência iniciado após a adição do material de partida de hexose. Alternativamente, a frutose 210 (preferivelmente a D-frutose) pode ser 5 convertida em ácido D-arabinônico pela reação com oxigênio gasoso em uma solução de água alcalina, como descrito em J. Dubourg e P. Naffa, “*Oxydation des hexoses reducteur par l'oxygene en milieu alcalin,*” *Memoires Presentes a la Societe Chimique*, p. 1353, aqui incorporado como referência.

Em outro aspecto da segunda forma de realização, o reagente 10 90 de ácido D-arabinônico pode ser preparado pela descarboxilação 80 de um material de partida 60 de D-glicose mediante uma ou mais reações. Com referência à Figura 2, o material de partida pode ser transformado em um reagente arabinônico 90 ou um reagente de ácido ribônico 40, por uma ou mais etapas de reação. Preferivelmente, um material de partida de açúcar C-6 15 adequado é descarboxilado na posição C-1. Opcionalmente, um material de partida compreendendo D-(+)-alose ou D=(+)-altrose pode sofrer uma reação de descarboxilação 35 para produzir um intermediário compreendendo D-(-)-ribose (aldeído) que possa subseqüentemente sofrer uma reação de oxidação 37 para produzir o reagente 40 desejado compreendendo o ácido D-ribônico. 20 De forma semelhante, um material de partida compreendendo D-(+)-glicose ou D-(+)-manose pode experimentar uma reação de descarboxilação 85 para produzir um intermediário compreendendo D-(-)-arabinose (aldeído) que possa subseqüentemente experimentar uma reação de oxidação 87 para produzir o reagente 90 desejado compreendendo o ácido D-arabinônico. A 25 Patente U.S. 4.515.667 descreve um processo para a descarboxilação fotoquímica de um ácido carboxílico alfa-hidróxi no álcool correspondente, processo este que compreende irradiar uma mistura de uma solução de um ácido carboxílico alfa-hidróxi e um titanato de metal.

O ácido D-arabinônico também pode ser produzido da D-

glicose mediante oxidação da D-glicose com a piranose-2-oxidase na D-arabino-hexos-2-ulose (Patente U.S. nº 4.423.149) e tratamento desta com peróxido de hidrogênio [*Carbohydr. Res.* 127 (1984) 319] ou outros hidroperóxidos. A reação da D-arabino-hexos-2-ulose e peróxido de hidrogênio é mais rápida e mais seletiva nas soluções alcalinas, enquanto os produtos compreendam os sais dos ácidos D-arabinônicos e fórmicos. Sob condições acídicas, por exemplo o ácido perfórmico (isto é, uma mistura de ácido fórmico com peróxido de hidrogênio) pode ser aplicado como o oxidante. A D-eritro-pentos-2-ulose 0,3 M pode ser oxidada com ácido perfórmico 0,6 M. A reação fica completa em 10 minutos e resulta na formação de D-eritrono-1,4-lactona, ácidos 3- e 4-o-formil-D-eritrônicos e no ácido D-eritrônico não substituído. Os grupos o-formila são rapidamente hidrolisados em uma solução aquosa. Outro meio ainda de produzir o ácido D-arabinônico é oxidar a D-glicose no ácido D-arabino-2-hexulossônico (ou seu sal) e descarboxilá-lo com peróxido de hidrogênio ou seu sal [JP 15.610 ('63), *Carbohydr. Res.* 36 (1974) 283-291]. O ácido D-arabino-2-hexulossônico pode ser produzido através de fermentação (Patentes U.S. nºs 3.255.093 e 3.282.795), oxidação catalítica (EP-A-O-151.498) ou uma oxidação enzimática de duas etapas (Patente U.S. nº 4.423.149). A vantagem do caminho através do ácido D-arabino-2-hexulossônico é que o ácido fórmico não é gerado, o que possibilita uma hidrogenação mais direta da mistura do produto de oxidação desionizada com o catalisador de rutênio.

Reações análogas ou semelhantes podem ser realizadas sobre outros materiais de partida para gerar materiais reagentes adequados. Em um segundo aspecto da segunda forma de realização, o reagente 90 de ácido D-arabinônico pode ser preparado pela descarboxilação 80 de um material de partida de D-manoze 70 mediante uma ou mais reações. Em um terceiro aspecto da segunda forma de realização, o reagente 40 de ácido D-ribônico pode ser preparado pela descarboxilação 30 de um material de partida de D-

aloose 10, mediante uma ou mais reações. Em um quarto aspecto da segunda forma de realização, o reagente 40 de ácido D-ribônico pode ser preparado pela descarboxilação 30 de um material de partida de D-altrose 20, mediante uma ou mais reações. Outrossim outros materiais de partida podem também 5 ser usados. Por exemplo, o ácido D-arabinônico é também formado como o produto principal em uma oxidação semelhante da D-frutose [*Carbohydr. Res.* 141 (1985) 319]. Os materiais de partida podem também ser transformados nos ácidos aldônicos e subseqüentemente reagidos para 10 formarem um reagente adequado, tal como o ácido arabinônico ou o ácido ribônico. Uma descarboxilação oxidante química adequada é realizada com o uso de hipoclorito/ácido hipocloroso. As amidas de ácidos de açúcar também 15 podem ser descarboxiladas do hipocloreto (degradação de Hoffman). A degradação de Hoffman também pode ser usada para a descarboxilação dos materiais de partida do ácido aldônico. Outros detalhes sobre a descarboxilação oxidante dos carboidratos usando-se hipoclorito/ácido 20 hipocloroso são encontrados em R. L. Whistler *et al.*, “*Preparation of D-arabinose and D-glucose with hypochlorite*,” *Journal of the American Chemical Society*, 81, 46397 (1981), que fica aqui incorporado como referência. Materiais de partida adequados tais como um material de partida 25 de hexose, podem ser sintetizados ou obtidos de qualquer fonte adequada ou por quaisquer métodos adequados de síntese ou de purificação.

Conversão da Eritrose em Eritritol

Em uma terceira modalidade, um produto da eritrose da etapa 25 de descarboxilação eletrolítica pode ser transformado em eritritol por qualquer método adequado, durante ou após a descarboxilação oxidante. A conversão da eritrose em eritritol pode ser realizada com o uso de qualquer reação de redução ou de hidrogenação adequada.

Preferivelmente, a eritrose pode ser reduzida pelo uso de hidrogênio e um catalisador de hidrogenação para produzir eritritol. A

redução pode ser realizada com o uso de qualquer reação adequada, tal como um catalisador de rutênio ou de níquel. Em um aspecto, uma hidrogenação pode ser realizada nas temperaturas entre 70°C e 150°C, e nas pressões entre 0,1 e 10 MPa de H₂. Por exemplo, a Patente U.S. 6.300.049 descreve certos métodos para a fabricação de eritritol por hidrogenação da D-eritrose, em que de 1 a 10% em peso do catalisador são usados em relação ao açúcar, como matéria seca, e submetidos à hidrogenação. Nesta reação, a hidrogenação é preferivelmente realizada em xaropes com um conteúdo de matéria seca entre 15 e 50%, preferivelmente 30 a 45%, sob uma pressão de hidrogênio entre 20 e 200 bars. A hidrogenação pode ser realizada continuamente ou em bateladas. Quando a hidrogenação em bateladas é realizada, a pressão de hidrogênio usada situa-se geralmente entre 30 e 60 bars e a temperatura em que a hidrogenação é realizada situa-se entre 100 e 150°C. O pH da mistura de hidrogenação pode ser mantido pela adição de hidróxido de sódio ou de carbonato de sódio, por exemplo, preferivelmente sem exceder-se de um pH de 9,0. Preferivelmente, a hidrogenação minimiza a produção de craqueamento ou de produtos de isomerização. A reação de hidrogenação é preferivelmente interrompida quando o conteúdo dos açúcares redutores na mistura de reação se tenha tornado menor do que 1%, mais preferível menor do que 0,5%, e mais particularmente menor do que 0,1%. Após resfriamento da mistura de reação, o catalisador é removido por filtração e o D-eritritol assim obtido é desmineralizado através das resinas catiônicas e aniônicas. Neste estágio, o xarope preferivelmente contém pelo menos 90% de D-eritritol, que é facilmente purificado por cristalização após a concentração e o resfriamento das soluções. Um exemplo de um catalisador de rutênio adequado (20% de catalisador sobre a substância seca total) é suportado sobre carbono ativo (5% de Ru sobre carbono).

Alternativamente, a eritrose é transformada em eritritol por hidrogenação eletroquímica da eritrose. Por exemplo, a eritrose pode ser

hidrogenada em um eletrodo, preferivelmente um catodo, formado de um material suportado aderido a um material condutor adequado. O eletrodo pode ter qualquer configuração adequada, incluindo materiais perfurados tais como redes, malhas metálicas, lâminas, chapas configuradas, grades e folhas de metal lisas. Em um aspecto, o catodo pode ser um eletrodo plano-paralelo configurado como uma folha planar, ou um eletrodo do tipo vela configurado como um cilindro. Em uma forma de realização, o eletrodo é preferivelmente um catodo compreendendo um material condutor aderido a um suporte poroso. O eletrodo pode ter qualquer forma e configuração adequadas, incluindo uma folha planar ou tubo configurado como uma pluralidade de partículas impregnadas em um suporte de malha ou uma camada agregada de partículas aderidas à superfície de uma folha de suporte planar cilíndrico.

A Patente U.S. 5.919.349, depositada em 20 de maio de 1997, por Huber *et al.*, que fica aqui incorporada como referência, descreve uma estrutura de eletrodo adequada compreendendo uma camada de partículas condutoras aderidas a um suporte poroso. O suporte é preferivelmente configurado como um material condutor poroso tal como aço, níquel, ligas de níquel, tântalo, tântalo platinizado, titânio, titânio platinizado, grafita, carvão de eletrodos e materiais semelhantes, ligas e suas misturas. Um material eletricamente condutor pode ser ligado ao material de suporte, preferivelmente em uma forma de particulados. O material condutor preferivelmente forma uma camada catodicamente polarizada quando depositado sobre o material de suporte. Preferivelmente, o material condutor é formado de partículas de metal, óxidos de metais condutores ou um material carbonáceo. Metais adequados para a camada condutora incluem os metais dos Grupos I, II e VIII da Tabela Periódica, especialmente Co, Ni, Fe, Ru, Rh, Re, Pd, Pt, Os, Ir, Ag, Cu, Zn, Pb e Cd, dentre os quais Ni, Co, Ag e Fe são preferivelmente usados como Ni de Raney Ni, Co de Raney, Ag de Raney e Fe de Raney. O material condutor pode ser dopado com pequenas quantidades

de metais, tais como Mo, Cr, Au, Mn, Hg, Sn ou outros elementos da Tabela Periódica dos Elementos, especialmente S, Se, Te, Ge, Ga, P, Pb, As, Bi e Sb. O material condutor pode também ser um óxido de metal tal como a magnetita ou um material carbonáceo tal como a grafita, o carvão ativado ou o negro-de-fumo. Materiais condutores particularmente preferidos são as partículas de: Pd/C, Pt/C, Ag/C, Ru/C, Re/C, Rh/C, Ir/C, Os/C e Cu/C, opcionalmente dopadas com metais ou outros elementos da Tabela Periódica dos Elementos, incluindo S, Se, Te, Ge, Ga, P, Pb, As, Bi e Sb. Os materiais de metais condutores podem ser aderidos ao suporte por qualquer método adequado, tal como os sais redutores de metais em contato com o suporte, como os haletos de metais, os fosfatos de metais, sulfatos de metais, cloretos de metais, carbonatos de metais, nitratos de metais e os sais de metais de ácidos orgânicos, de preferência formiato, acetato, propionato e benzoato, especialmente preferível os acetato. O tamanho de poros do suporte é geralmente de cerca de 1 a 500 µm, preferivelmente de cerca de 5 a 300 µm, e o mais preferível de cerca de 50 a 200 µm, e o material de suporte poroso preferivelmente tem uma relação de vazios-para-volume de pelo menos cerca de 0,2 e, preferivelmente, até cerca de 0,7 (isto é, até 70% de porosos). O tamanho de poros do suporte geralmente excede o diâmetro médio das partículas que formam uma camada de material condutor depositado sobre o suporte. Preferivelmente o tamanho de poros do suporte é cerca de duas vezes a quatro vezes tão grande quanto o tamanho médio de partículas das partículas que formam a camada. Alternativamente, os suportes podem ter outros tamanhos de poros que sejam menores do que o tamanho médio de partículas das partículas que formam a camada.

Alternativamente, um agente redutor de hidreto pode também ser usado para transformar a eritrose em eritritol. Por exemplo, a eritrose produzida da reação de descarboxilação eletrolítica pode ser transformada em eritritol pela adição de um excedente de boroidrato de sódio a uma solução

compreendendo a eritrose. Exemplos de agentes redutores de hidreto são o boroidreto de sódio, o boroidreto de lítio, o hidreto aluminado de lítio, com o boroidreto de potássio (KBH_4) ou o boroidreto de sódio sendo os agentes redutores preferidos (NaBH_4).

5 Uma redução pode também ser uma reação de hidrogenação realizada com hidrogênio e um catalisador de rutênio (Ver o Pedido de Patente WO nº 2004/052813, aqui incorporado como referência), níquel (Patente U.S. nº 4.008.285, aqui incorporada como referência), ou outros catalisadores de hidrogenação de acordo com a técnica conhecida para produzir polióis a partir das aldoses. Alternativamente, a redução eletroquímica pode ser usada (Taylor, *Chemical and Metallurgical Engineering*, Vol. 44 (1937) 588, que é aqui incorporado como referência). Outros métodos ainda úteis quanto à hidrogenação eletrolítica da eritrose em eritritol são descritos nas seguintes referências: V. Anantharaman *et al.*, “*The Electrocatalytic Hydrogenation of Glucose II. Raney Nickel Powder Flow-Through Reactor Model*,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, nº 10, outubro de 1994, pp. 2742-2752; e Coche *et al.*, “*Electrocatalytic Hydrogenation Using Precious Metal Microparticles in Redox-Active Polymer Films*”, *J. Org. Chem.*, vol. 55, nº 23, pp. 5905-5910 (1990).

10 Outros métodos ainda úteis quanto à hidrogenação eletrolítica da eritrose em eritritol são descritos nas seguintes referências: V. Anantharaman *et al.*, “*The Electrocatalytic Hydrogenation of Glucose II. Raney Nickel Powder Flow-Through Reactor Model*,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, nº 10, outubro de 1994, pp. 2742-2752; e Coche *et al.*, “*Electrocatalytic Hydrogenation Using Precious Metal Microparticles in Redox-Active Polymer Films*”, *J. Org. Chem.*, vol. 55, nº 23, pp. 5905-5910 (1990).

15 Outros métodos ainda úteis quanto à hidrogenação eletrolítica da eritrose em eritritol são descritos nas seguintes referências: V. Anantharaman *et al.*, “*The Electrocatalytic Hydrogenation of Glucose II. Raney Nickel Powder Flow-Through Reactor Model*,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, nº 10, outubro de 1994, pp. 2742-2752; e Coche *et al.*, “*Electrocatalytic Hydrogenation Using Precious Metal Microparticles in Redox-Active Polymer Films*”, *J. Org. Chem.*, vol. 55, nº 23, pp. 5905-5910 (1990).

20 Exemplos

Os seguintes exemplos devem ser considerados como ilustrativos dos vários aspectos da invenção, e não devem ser interpretados como limitativos do escopo da invenção, que é definido pelas reivindicações anexas.

25 Procedimento experimental:

As experiências detalhadas nos Exemplos 1 e 2 foram realizadas em uma célula de vidro com o uso de um anodo de placa de folha de grafita. A célula de vidro consistiu de um grande tubo de teste, um placa de catodo de aço inoxidável de 5 cm^2 soldada a uma haste de titânio, e uma placa

de Grafoil de 5 cm² (AET GrafTech, espessura de 0,03" (0,0762 cm) de espessura) ligados a um coletor de corrente de haste de grafita.

Exemplo 1: Descarboxilação Eletrolítica do Ácido Ribônico

Ribonato de sódio (15 mmoles) foi dissolvido em 20 ml de água. Resina de troca de cátions (Forma IRC747 H+ Amberlite) foi adicionada para reduzir o pH de 6,8 para 3,5 (ou neutralização de aproximadamente 50% do material de partida). A solução foi filtrada para remover a resina de cátions, o material de partida de ribonato foi diluído a 30 ml, e 25 ml foram transferidos para célula de vidro para eletrólise. A solução 5 inicial de ribonato foi analisada por HPLC em relação a um padrão e quantificada como sendo de 9,54 mmoles (0,38 M). Os 25 ml de material de partida contendo 9,54 mmoles de ribonato foram agitados na célula de vidro, ao mesmo tempo em que uma corrente constante de 0,5 ampère (100 mA/cm²) era aplicada. A voltagem da célula tinha em média cerca de 6,5 10 volts, e o pH do substrato aumentou de 3,5 para 7,6 após terem sido passados 15 2F/mol de carga.

Amostras foram extraídas em 603, 1206 e 1809 coulombs. As amostras que continham o produto de eritrose foram reduzidas a eritritol com uma quantidade excedente de boroidreto de sódio, e analisadas quanto ao eritritol por HPLC-RI. As amostras foram quantificadas quanto ao eritritol com base em um fator de resposta determinado de um padrão de eritritol. Ver a Tabela 1.

Tabela 1

Amostra nº	Carga F/mol	Conc. de eritritol mg/ml	Rendimento do eritritol, %
652-25A	0	0	-
652-25B	0,7	12,8	27,4
652-25C	1,3	28,7	61,7
652-25D	2,0	37,8	81,1

Exemplo 2: Descarboxilação Eletrolítica do Ácido Arabinônico

Arabonato de potássio (15 mmoles) foi dissolvido em 20 ml de água. O arabonato foi acidificado até neutralização de aproximadamente 50%

pela adição da resina de troca de cátions (Forma IRC747 H+ Amberlite) e redução do pH de 8,4 para 3,5. O arabinato foi filtrado para remover a resina, diluído até 30 ml, e transferido para uma célula de vidro para eletrólise. O arabinato inicial foi quantificado por HPLC-RI em relação a um padrão de arabinato, e foi observado conter 9,2 mmoles (0,37 M). Houve uma perda de 5 3,3 mmoles de arabinato da resina de troca de cátions.

Os 25 ml de material de partida contendo 9,2 mmoles de arabinato foram agitados na célula de vidro, ao mesmo tempo em que uma corrente constante de 0,5 ampère (100 mA/cm^2) era aplicada. A voltagem da 10 célula tinha em média cerca de 5,5 volts, e o pH do substrato aumentou de 3,5 para 7,7 após terem sido passados 2F de carga por mol de material de partida. Amostras foram extraídas em 603, 1206 e 1809 coulombs. As amostras que continham eritrose foram reduzidas a eritritol com uma quantidade excedente 15 de boroidreto de sódio, e analisadas quanto ao eritritol por HPLC-RI. As amostras foram quantificadas quanto ao eritritol com base em um fator de resposta determinado de um padrão conhecido. Ver a Tabela 2.

Tabela 2

Amostra nº	Carga F/mol	Conc. de eritritol mg/ml	Rendimento do eritritol, %
652-29A	0	0	-
652-29B	0,68	8,1	12,9
652-29C	1,4	24,1	53,3
652-29D	2,0	27,3	60,4

Exemplo Teórico 1: Descarboxilação oxidante do material de partida de glicose, para formar arabinonato

20 Um exemplo adequado de uma reação para a descarboxilação oxidante de um material de partida de glicose para arabinonato, é fornecido na Patente U.S. 4.125.559 para Scholz *et al.*, depositada em 19 de maio de 1977 e emitida em 14 de novembro de 1978, o qual é fornecido como Exemplo Teórico 1. Uma solução de 396,07 gramas de KOH em 10.000 gramas de 25 água, é introduzida em um reator tubular vertical de 2.000 mm de comprimento e 50 mm de diâmetro interno, a qual é condensada com anéis de

Raschig de aço V2A de 6 mm de diâmetro. A solução é aquecida a 45°C, e é misturada por meio de uma bomba centrífuga, com um efeito de mistura correspondente a 1.950 revoluções por minuto. 120 gramas de oxigênio são introduzidos na parte superior do reator e a pressão é estabelecida em 20,5 bars. No decurso de 5 minutos, 1.000 gramas de uma solução aquosa contendo 396,32 gramas de D-glicose monoidrato são adicionados com o uso de uma bomba de medição, na parte superior do reator, à solução alcalina, a qual é circulada por meio da bomba centrífuga (1.950 revoluções por minuto) em uma direção para baixo através da parte superior do reator. A solução é agora misturada por 9 horas em 1.950 revoluções por minuto e mantida em 45°C e 20,5 bars. Ela é então concentrada sob 15 mbars até que restem 500 gramas do resíduo. Este material é introduzido em 6.000 gramas de metanol, enquanto em agitação, em consequência do que o arabinato de potássio cristalino se precipita. A filtração fornece um rendimento teórico de 408,44 gramas de arabinato de potássio de ponto de fusão de 203 a 204°C (com decomposição).

Tabela 3: Dados do espectro ^{13}C -RMN [padrão interno: sal sódico de ácido 3-(trimetilsilil)-propanossulfônico]

Átomo de carbono	Desvio químico de ^{13}C -RMN (ppm)
1	181,9
2	75,0
3	74,4
4	74,1
5	65,9

Exemplos teóricos 2 a 5: Descarboxilação oxidante e hidrogenação da glicose para arabinitol

Outros exemplos adequados de reações para a descarboxilação oxidante de um material de partida de glicose para arabinonato, e a conversão do arabinonato para arabinitol, são fornecidos na Patente U.S. 5.831.078 para Elseviers *et al.*, depositada em 23 de julho de 1997 e emitida em 3 de novembro de 1998, os quais são fornecidos como os Exemplos Teóricos 2 a 5

abaixo.

Exemplo teórico 2: descarboxilação oxidante com aplicação de oxigênio gasoso na pressão de 2 bar

Um material de partida de uma solução de glicose (solução de 1,5 kg - 10% p/p) é aquecido a 45°C em uma autoclave de dois litros, enquanto se agitava em 1000 rpm. O reator contendo a solução de glicose é purgado duas vezes por 0,5 minuto com oxigênio gasoso na pressão de 1 bar. Após a purga, a pressão de oxigênio no reator é ajustada em 2 bar. A reação é iniciada pela dosagem da solução de hidróxido de potássio (242 g - solução a 50% p/p) com uma bureta de dosagem, à solução de glicose, usando-se uma velocidade de dosagem de 1,3 mol de KOH/h. O tempo de dosagem total necessário é de 1,7 hora. A mistura de reação é agitada por um tempo de reação total de 5 horas, incluindo o tempo de dosagem do álcali. O produto é determinado por análise de HPLC (ver a Tabela 4).

Tabela 4

Exemplo Teórico nº	N ₂ O ₂ usado?	Pressão atmosférica de O ₂	O ₂ na pressão de 2 bar
2	Nenhum	55%	88%
3	Sim	N/A	83%

Exemplo teórico 3: Descarboxilação oxidante com pressão de oxigênio de 2 bar e adição de peróxido de hidrogênio

A experiência do Exemplo Teórico 2 pode ser realizada com o uso de soluções de glicose em 10%, 20% e 30% de substância seca, com a aplicação de pressão de oxigênio de 2 bar, em 40°C.

A solução de glicose é aquecida a 40°C em uma autoclave de dois litros, enquanto se agitava em 1000 rpm. O reator que continha a solução de glicose é purgado por duas vezes durante 0,5 minuto com oxigênio gasoso em uma pressão de 1 bar. Após a purga, a pressão de oxigênio no reator é ajustada para 2 bar. A reação é iniciada pela dosagem da solução de hidróxido de sódio (45% p/p da solução) com uma bureta de dosagem para a solução de glicose usando-se uma velocidade de dosagem de 0,65 mol de NaOH/h.

Tabela 5

Concentração do material de partida de Glicose	Rendimento molar do arabinonato
10%	89%
20%	87%
30%	80%

Exemplo teórico 4: Purificação do arabinonato, seguida por protonação e hidrogenação para arabinitol cristalização

Antes de cristalizar o arabinonato de metal alcalino (sendo arabinonato de sódio ou arabinonato de potássio), a mistura de reação bruta é levada a pH = 7 com o auxílio da resina de troca de íons (por exemplo Lewatit S2528).

A mistura de reação resultante (pH = 7) é concentrada sob pressão reduzida em 50°C até 70% de substância seca. Os cristais são coletados por filtração ou centrifugação e são secados na temperatura ambiente. O arabinonato de sódio é obtido em 95 a 97% de pureza e o arabinonato de potássio é obtido em 98 a 99% de pureza. As impurezas remanescentes são glicolato e formiato.

Recristalização

Os cristais coletados são dissolvidos novamente em água para se obter uma solução a 70%. O resfriamento até a temperatura ambiente permite a cristalização do arabinonato de sódio, obtida em 100% de pureza. Esta recristalização é na maioria das vezes necessária para remover todos os traços do formiato. A remoção completa é preferida, porque qualquer traço de ácido fórmico pode envenenar o catalisador.

Exemplo teórico 5: Protonação com a resina de troca de íons

A protonação do arabinonato de metal alcalino para ácido arabinônico é preferivelmente realizada com a resina de troca de íons (por exemplo, Mitsubishi UBK 550, Lewatit S2528). Este ácido arabinônico é então usado como um material de partida para a descarboxilação eletrolítica.

As formas de realização e os exemplos descritos devem ser

considerados, sob todos os pontos de vista, apenas como ilustrativos, e não restritivos, e o escopo da invenção deve ser indicado, portanto, pelas reivindicações anexas, ao invés de o ser pelo relatório descritivo acima. Todas as mudanças que se situem dentro do significado e da faixa de equivalência das reivindicações, devem ser incluídas dentro do seu escopo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir eritrose ou eritritol em uma solução inicialmente compreendendo um ácido selecionado do grupo consistindo de um ácido ribônico e um ácido arabinônico, a solução tendo entre cerca de 5 10% e 100% do ácido neutralizado, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de descarboxilar eletroliticamente o ácido na solução para produzir eritrose.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido é o ácido D- ou L-arabinônico ou um sal do mesmo.

10 3. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o ácido ribônico ou o ácido arabinônico na solução é neutralizado entre cerca de 35% e cerca de 80% antes da etapa de descarboxilação eletrolítica.

15 4. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a descarboxilação eletrolítica é realizada pelo menos até que cerca de 80% do ácido sejam convertidos em eritrose.

20 5. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a solução compreende o ácido e um solvente selecionado do grupo consistindo de: água e um solvente miscível em água.

25 6. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que o solvente miscível em água é selecionado do grupo consistindo de: água, metanol, etanol, propanol, dioxano e acetonitrila.

7. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a descarboxilação eletrolítica do ácido na solução é realizada pelo contato do ácido na solução com um anodo.

8. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a descarboxilação eletrolítica do ácido na solução é realizada pelo contato do ácido na solução com um eletrodo anódico que compreende grafita.

5 9. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que a descarboxilação eletrolítica do ácido na solução compreende ainda pelo contato do ácido na solução com uma porção de uma célula eletrolítica tendo uma configuração dividida, não dividida, de fluxo atravessante, de leito condensado, de célula 10 em lotes ou de leito fluidificado.

10 10. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o método para produzir eritrose ou eritritol ainda compreende a etapa de reciclagem do ácido arabinônico residual ou de um sal do mesmo.

15 11. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o método para produzir eritrose ou eritritol ainda compreende a etapa de descarboxilar um açúcar selecionado do grupo consistindo de alose, altrose, glicose, frutose e manose, para produzir o ácido selecionado do grupo consistindo de: ácido 20 ribônico e ácido arabinônico.

25 12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o método para produzir eritrose ou eritritol ainda compreende a etapa de preparar a solução pela combinação do ácido com um solvente para produzir a solução contendo um ou mais ácidos selecionados do grupo consistindo de um ácido ribônico e um ácido arabinônico, o ácido na solução sendo entre cerca de 10% e 100% de pelo menos um ácido neutralizado.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o solvente compreende água ou um solvente miscível em água, o ácido é o ácido arabinônico e o açúcar compreende glicose, frutose ou

manose.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o açúcar compreende glicose ou frutose, e em que entre cerca de 40% e 60% do ácido na solução são neutralizados antes da descarboxilação eletrolítica.

5 15. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o método para produzir eritrose ou eritritol ainda compreende a etapa de hidrogenar eritrose para converter a eritrose em eritritol.

10 16. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a hidrogenação da eritrose é realizada na solução na presença de um catalisador compreendendo níquel ou rutênio.

15 17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de ainda compreender a etapa de ajustar o pH da solução, para prover um ácido na solução sendo neutralizado em cerca de 40% a 60% antes de se realizar a descarboxilação eletrolítica do ácido na solução.

20 18. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a etapa de converter eritrose em eritritol mediante redução eletrolítica em um eletrodo catódico.

25 19. Método de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18, que compreende as etapas de: prover uma solução compreendendo arabinato; acidificar a solução de arabinato pelo contato da solução de arabinato com uma resina de troca de cátions em um pH adequado para prover cerca de 40 a 60% de neutralização da solução de arabinato para formar uma solução de ácido arabinônico; isolar a solução de ácido arabinônico da resina de troca de cátions; e converter eritrose em eritritol na solução mediante adição de um agente redutor de hidreto a uma solução compreendendo a eritrose; e

caracterizado pelo fato de descarboxilar eletroliticamente o ácido arabinônico em uma solução de ácido arabinônico mediante o contato da solução de ácido arabinônico com um anodo compreendendo um eletrodo contendo grafita para produzir eritrose.

- 5 20. Método de acordo com a reivindicação 19, em que a solução inicialmente compreende o ácido D- ou L-arabinônico ou um sal do mesmo; e a solução compreende um solvente selecionado do grupo consistindo de: água, metanol, etanol, propanol, dioxano e acetonitrila; e
- 10 caracterizado pelo fato de ainda compreender realização da descarboxilação eletrolítica até que cerca de 80% do ácido na solução sejam convertidos em eritrose.

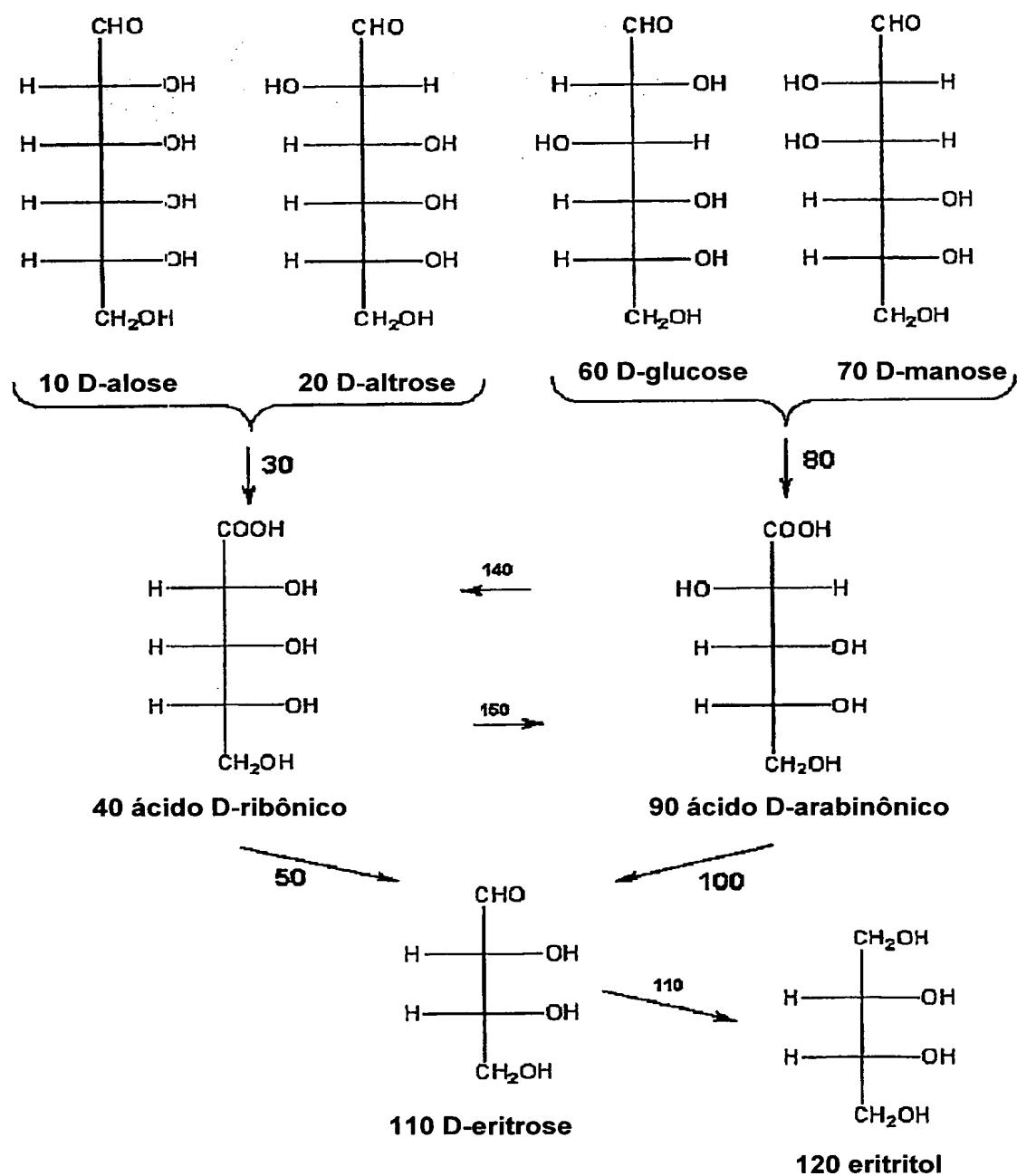
Figura 1A

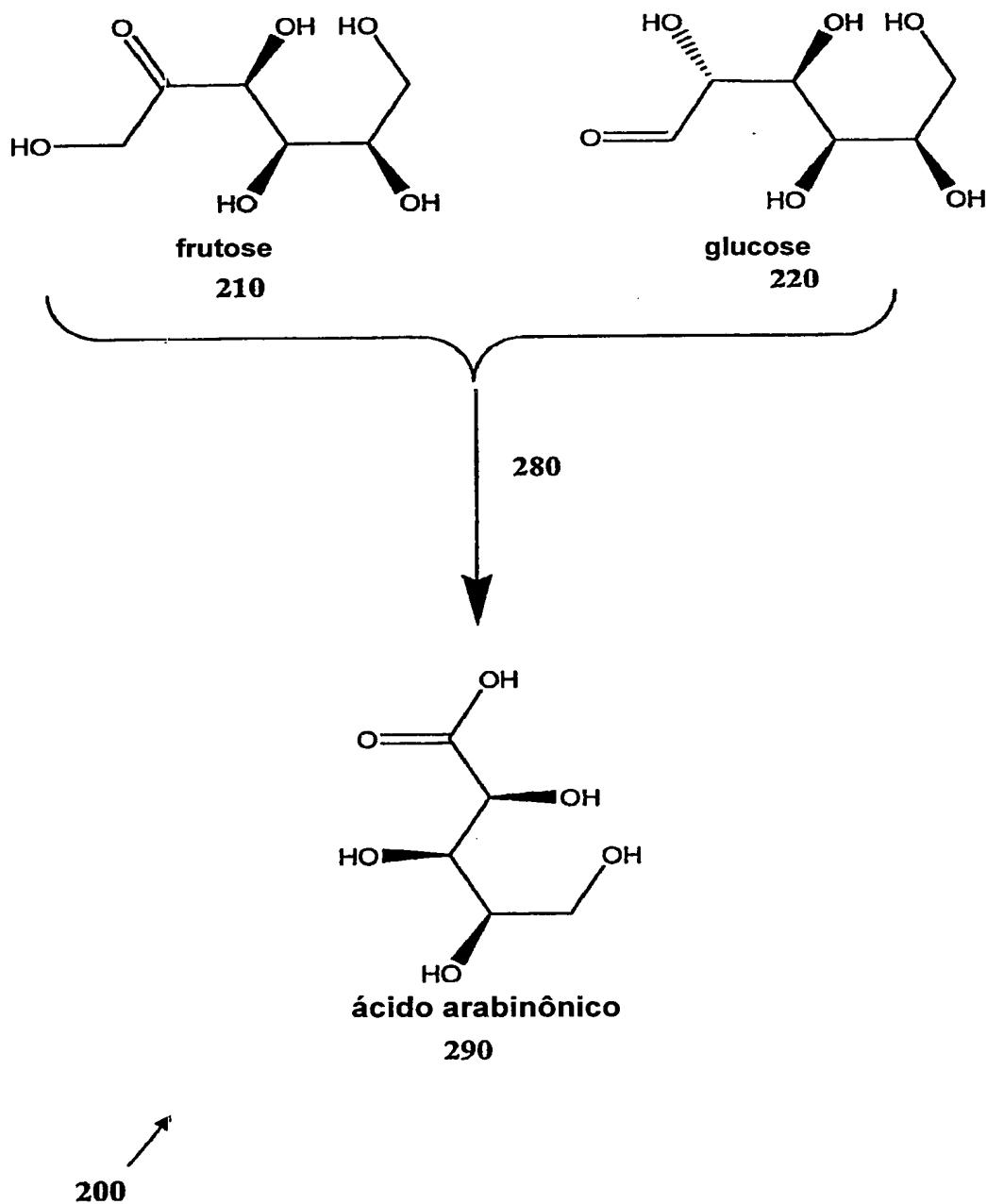
Figura 1B

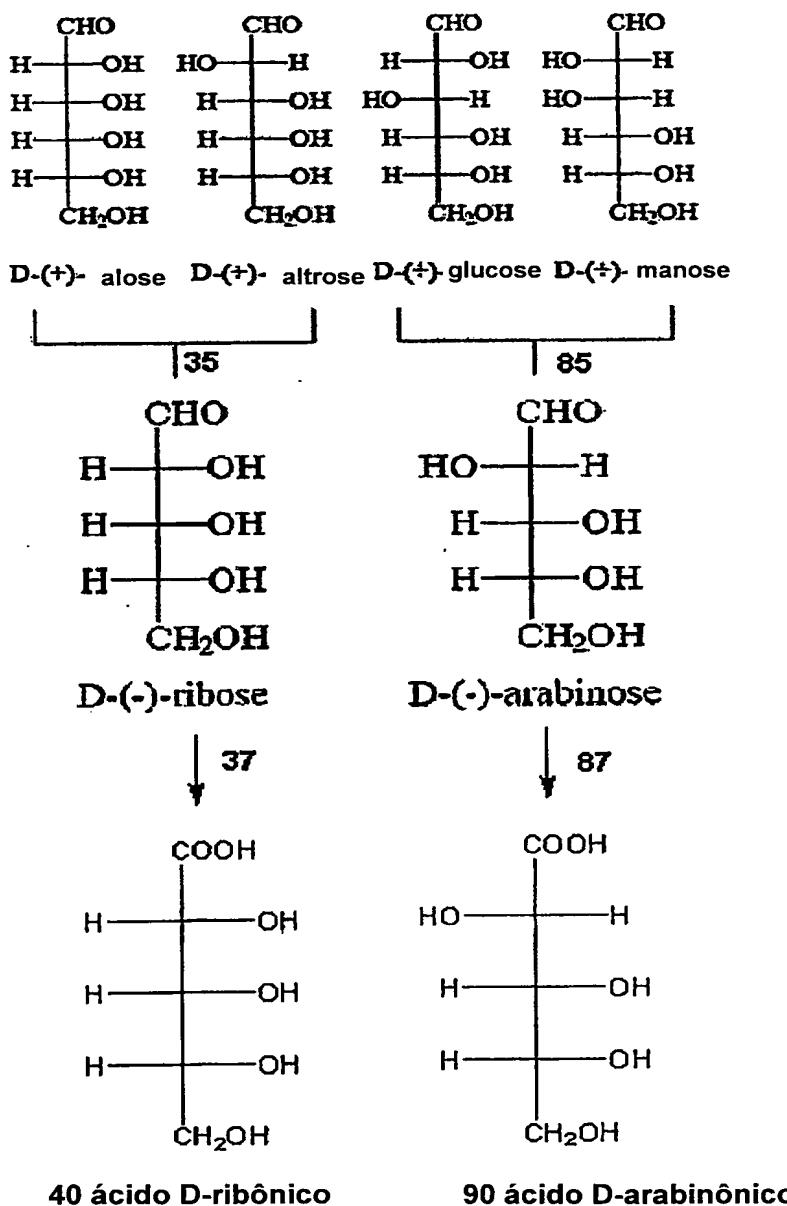
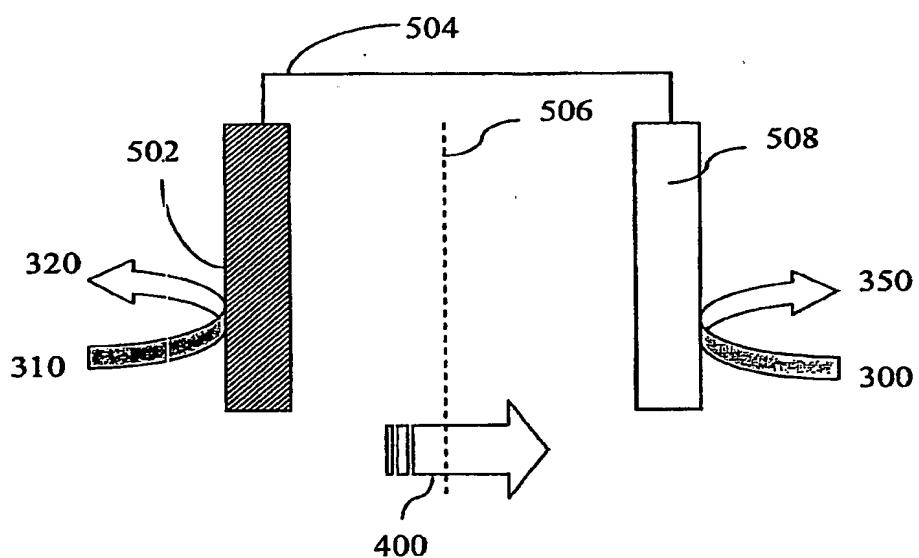
Figura 2

Figura 3

Pt 0621312-0

1

RESUMO

"MÉTODO PARA PRODUZIR ERITROSE OU ERITRITOL"

Métodos para a produção de eritrose e/ou de eritritol são aqui fornecidos. Preferivelmente, os métodos incluem a etapa de descarboxilação eletrolítica de um reagente de ácido ribônico ou ácido arabinônico para produzir eritrose. Opcionalmente, o reagente pode ser obtido de um açúcar hexose, tal como alose, altrose, glicose, frutose ou manose. O produto de eritrose pode ser hidrogenado para produzir eritritol.