



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112015022205-6 B1**



**(22) Data do Depósito:** 10/03/2014

**(45) Data de Concessão:** 13/07/2021

---

**(54) Título:** MÉTODO DE DESCARBOXILAÇÃO DE UM ÁCIDO DE CARBOIDRATO EM UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA

**(51) Int.Cl.:** C25B 3/02; C25B 3/00; C25B 9/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 12/03/2013 US 61/777,890.

**(73) Titular(es):** DYNAMIC FOOD INGREDIENTS CORPORATION.

**(72) Inventor(es):** JONATHAN A. STAPLEY; DAVID J. GENDERS.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2014022689 de 10/03/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/164523 de 09/10/2014

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 09/09/2015

**(57) Resumo:** MÉTODOS PARA A DESCARBOXILAÇÃO ELETROLÍTICA DE AÇÚCARES. A presente invenção refere-se a métodos para descarboxilação de ácidos de carboidrato em uma célula eletroquímica dividida que são revelados usando uma membrana de cátion. Os métodos aperfeiçoados são de custo mais eficiente e ecologicamente avançados do que os métodos convencionais.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para  
**"MÉTODO DE DESCARBOXILAÇÃO DE UM ÁCIDO DE CARBOIDRATO EM UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA".**

**REFERÊNCIA AO PEDIDO DEPOSITADO ANTERIOR**

[0001] Este pedido reivindica o benefício sob 35 U.S.C. § 119(e) do Pedido de Patente Provisório dos Estados Unidos No. 61/777.890, depositado em 12 de março de 2013, e intitulado "MÉTODOS PARA A DESCARBOXILAÇÃO ELETROLÍTICA DE AÇÚDARES", que é incorporado, em sua totalidade, por esta referência.

**CAMPO TÉCNICO**

[0002] A presente revelação se relaciona a métodos de descarboxilação eletroliticamente de açúcares ácidos, e de gerar eletroliticamente metal alcalino, ou soluções de hidróxido de amônia.

**ANTECEDENTES**

[0003] A descarboxilação eletrolítica de açúcares ácidos tem sido empregada na produção de xilitol e eritritol, como nas Publicações de Patente dos Estados Unidos 2009/7598374, 2011/7955489, e US 2011/0180418. Por exemplo, 2011/7955489, descreve a descarboxilação eletrolítica de ácido D- ou L-ácido arabinoico aquoso em faixas específicas de neutralização — a proporção de cátions de metal alcalino para ácido arabinoico — para produzir eritrose. Neste, a neutralização de ácido arabinoico é mantida em solução por conversão dos sais de ácido arabinóico de metal alcalino a uma forma protonada usando resina de troca de íon e eletrodialise. Além disso, eles descrevem a adição de ácido arabinoico não neutralizado à solução de reação sobre o curso da reação para substituir o ácido arabinoico consumido no anodo.

[0004] As células eletrolíticas podem ser construídas em muitas configurações diferentes. Contudo, todos os exemplos anteriormente revelados de descarboxilações eletrolíticas de ácido de carboidrato

são efetuados em células de compartimento único para manter níveis particulares de neutralização. Muito pouca neutralização resulta em uma redução significativa na condutividade e eficiências de reação, e muito mais neutralização pode conduzir a ineficiências de reação e instabilidade do produto. Além disso, a presença de ânions inorgânicos é prejudicial à vida do eletrodo, eficiências de reação, e eficiências de purificação do produto à jusante. Conseqüentemente, a adição de ácidos não reagentes para controlar o grau de neutralização de reagente, é indesejável.

[0005] Como os açúcares ácidos são frequentemente produzidos como sais de metal alcalino, permanece aqui uma necessidade de métodos de custo efetivo para manter a neutralização de açúcar ácido sem adicionalmente conversão de sais de metal alcalino de ácidos de carboidrato com resina de troca de cátion, eletrodialise, ou por adição de ácidos de carboidrato não neutralizados.

## **SUMÁRIO**

[0006] A presente revelação inclui métodos de custo efetivo para descarboxilação eletroliticamente de ácidos de carboidrato concomitantemente com a produção eletrolítica de soluções de hidróxido de metal alcalino, ou soluções de hidróxido de amônia. A revelação proporciona um método de descarboxilação de um açúcar ácido por provisão de uma solução compreendendo um ácido de carboidrato; descarboxilação eletroliticamente do ácido de carboidrato no compartimento do anodo de uma célula eletroquímica de dois compartimentos; e geração de uma solução de hidróxido de metal alcalino, ou solução de hidróxido de amônia, no compartimento do catodo. Os compartimentos são separados por uma membrana de troca de cátion. A medida que a reação procede, para toda uma molécula de ácido de carboidrato que é descarboxilatada, ou molécula de oxigênio envolvida, aproximadamente dois íons de metal alcalino

migram através da membrana de troca de cátion, e são removidos a partir do anólito para o católito, mantendo, desse modo, equilíbrio da carga.

[0007] Em uma primeira concretização, a concentração de hidróxido de metal alcalino do católito é mantida suficientemente alta, e a membrana de cátion é selecionada para induzir migração reversa de íons hidróxidos através da membrana de cátion a partir do católito para o anólito. Nesta concretização, a eficiência de corrente para produção de hidróxido de metal alcalino é menor do que 100%, é, de preferência, menor do que 90%, e, mais de preferência, menor do que 75%. Em uma concretização particular, o ácido de carboidrato é ácido arabinoico.

[0008] Em uma segunda concretização, um hidróxido de metal alcalino é adicionado ao anólito para manter a neutralização adequada. De preferência, o hidróxido de metal alcalino produzido na câmara de catodo é adicionado ao anólito de uma descarboxilação de carboidrato, de modo a manter um nível preferido de neutralização de ácido de carboidrato. Em uma concretização particular, o ácido de carboidrato é ácido arabinoico.

[0009] Em uma terceira concretização, a descarboxilação de um ácido de carboidrato ocorre em uma superfície de anodo para produzir uma aldose, em que a proporção de sódio para ácido de carboidrato é mantida por circulação concorrentemente da solução de reagente através de dois conjuntos de células eletrolíticas, onde um conjunto de células é uma célula dividida com uma membrana de cátion, e o outro é uma célula não dividida. Em uma concretização particular, o ácido de carboidrato é ácido arabinoico.

[0010] Em uma quarta concretização, o reagente de ácido de carboidrato é obtido de um material de partida de carboidrato adequado por oxidação alcalina. De preferência, o hidróxido de metal

alcalino produzido na câmara de catodo é usado na oxidação alcalina de reagente de ácido de carboidrato subsequente. Por exemplo, ácido D-arabinoico pode ser preparado por oxidação de D-glicose com gás oxigênio em uma solução de água alcalina; ácido L-arabinoico pode ser preparado por oxidação de L-arabinose com gás oxigênio e um catalisador de metal de grupo de platina em uma solução de água alcalina; metil alfa-D-glucuronosídeo pode ser preparado por oxidação de metil alfa-D-glucosídeo com gás oxigênio e um catalisador de metal de grupo de platina em uma solução de água alcalina; D-gluconato pode ser preparado por oxidação de D-glicose com gás oxigênio e um catalisador de metal de grupo de platina em uma solução de água alcalina.

## **DESCRIÇÃO DETALHADA**

### Definições

[0011] Conforme aqui usado, o termo “ácido de carboidrato” refere-se a qualquer ácido aldônico, ácido urônico ou ácido aldárico.

[0012] “Ácido aldônico” refere-se a qualquer composto polihidroxi ácido compreendendo a fórmula geral  $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (onde n é qualquer inteiro, incluindo 1-20, mas, de preferência, 1-12, mais de preferência 4-7), bem como derivados, análogos e sais destes. Os ácidos aldônicos podem ser derivados, por exemplo, de uma aldose por oxidação da função aldeído (por exemplo, ÁCIDO D-GLUCÔNICO).

[0013] “Ácido urônico” refere-se a qualquer composto polihidroxi ácido compreendendo a fórmula geral  $\text{O}=\text{CH}[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (onde n é qualquer inteiro, incluindo 1-20, mas, de preferência, 1-12, mais de preferência 4-7), bem como derivados, análogos e sais deste. Os ácidos urônicos podem ser derivados, por exemplo, de uma aldose por oxidação da função de álcool primário (por exemplo, ÁCIDO D-GLUCURÔNICO).

[0014] “Ácido aldárico” refere-se a qualquer composto polihidroxi ácido compreendendo a fórmula geral  $\text{HO}(\text{O}=\text{C})[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (onde  $n$  é qualquer inteiro, incluindo 1-20, mas, de preferência 1-12, mais de preferência 4-7), bem como derivados, análogos e sais deste. Os ácidos aldáricos podem ser derivados, por exemplo, de uma aldose por oxidação de ambas a função aldeído e a função álcool primário (por exemplo, ácido D-glucárico).

[0015] “Ácido arabinoico” conforme aqui usado, refere-se a um carboidrato de ácido aldônico com fórmula química  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6$ , incluindo quaisquer estereoisômeros, derivados, análogos e sais deste. A menos que de outro modo indicado, a recitação de “ácido arabinoico” aqui é pretendida incluir, sem limitação, as moléculas: D-(-)-ácido arabinoico, L(+)-ácido arabinoico, D(-)-ácido arabinoico, D-ácido arabinoico, L-ácido arabinoico, e D(-)-ácido arabinoico e *meso*-ácido arabinoico. O ácido arabinoico é também referido como ácido arabônico e ácido arabinoico.

[0016] “Ácido glucônico” refere-se a um carboidrato de ácido aldônico com fórmula química  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ , incluindo derivados, análogos e sais deste. A menos que de outro modo indicado, a recitação de “ácido glucônico” aqui é pretendida se referir a ácido d-glucônico, ácido D-(-)-glucônico, ácido D(-)-glucônico.

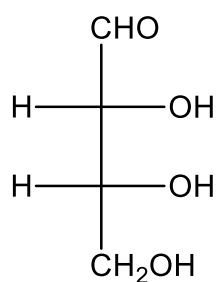
[0017] “Ácido d-glucurônico” refere-se a um carboidrato de ácido urônico com a fórmula química  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  incluindo derivados, análogos, e sais deste. A menos que de outro modo indicado, a recitação de “ácido d-glucurônico” aqui é pretendida incluir, sem limitação, as moléculas de ácido d-(-)-glucurônico, ácido d-glucurônico, ácido (alfa) d-glucurônico, ácido (beta) d-glucurônico, e ácido (alfa,beta)-d-glucurônico.

[0018] “Metil-d-glucuronosídeo” refere-se a um carboidrato de ácido urônico com a fórmula química  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7$ , incluindo derivados,

análogos e sais deste. A menos que de outro modo indicado, a recitação de “metil-d-glucuronosídeo” aqui é pretendida incluir, sem limitação, as moléculas ácido 1-O-metil-(alpha)-d-glucopiranosidurônico, ácido 1-O-metil-(beta)-d-glucopiranosidurônico e ácido 1-O-metil-(alfa,beta)-d-glucopiranosidurônico.

[0019] “Ácido d-galacturônico” refere-se a um carboidrato de ácido urônico com a fórmula química  $C_6H_{10}O_7$  incluindo derivados, análogos, e sais deste. A menos que de outro modo indicado, a recitação de “ácido d-galacturônico” aqui é pretendida incluir, sem limitação, as moléculas de ácido d-(-)-d-galacturônico, ácido d-galacturônico, ácido (alfa)-d-galacturônico, ácido(beta)-d-galacturônico, e ácido (alfa,beta)-d-galacturônico.

[0020] “Eritrose” refere-se a um carboidrato de aldose (tetrose) com fórmula química  $C_4H_8O_4$ , incluindo quaisquer estereoisômeros, derivados, análogos e sais deste. A menos que de outro modo indicado, a recitação de “eritrose” aqui é pretendida 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 provida abaixo.



(1)

[0021] “Descarboxilação”, conforme aqui usado, refere-se a remoção de um grupo carboxil (-COOH) por uma reação química, ou processo físico. Os produtos típicos de uma reação de descarboxilação podem incluir dióxido de carbono ( $CO_2$ ), ou ácido fórmico.

[0022] O termo “eletroquímico” refere-se a reações químicas que podem ocorrer na interface de um condutor elétrico (um eletrodo) e um condutor iônico (o eletrólito). As reações eletroquímicas podem criar um potencial entre dois materiais de condução (ou duas porções de um material de condução simples), ou podem ser causadas por aplicação de voltagem externa. Em geral, eletroquímica lida com situações onde uma reação de oxidação e uma reação de redução são separadas no espaço.

[0023] O termo “eletrolítico”, conforme aqui usado, refere-se a uma oxidação eletromecânica ou reação de redução que resulta na quebra de uma ou mais ligações químicas. As reações eletroquímicas, conforme aqui usado, descrevem reações que ocorrem como um produto de interação com um catodo ou anodo.

[0024] Conforme aqui usado, “derivado” refere-se a uma versão quimicamente ou biologicamente modificada de um composto químico que é estruturalmente similar a um composto de origem (realmente ou teoricamente) derivável daquele composto de origem. Um derivado maior pode não ter propriedades químicas ou físicas diferentes do composto de origem. Por exemplo, o derivado pode ser mais hidrofílico, ou pode ter reatividade alterada conforme comparado ao composto de origem. Derivatização (isto é, modificação) pode envolver substituição de uma ou mais frações dentro da molécula (por exemplo, uma mudança no grupo funcional) que não altera substancialmente a função da molécula para uma proposta 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 de origem. O tipo de sal que pode ser preparado depende da natureza das frações dentro do composto. Por exemplo, grupos ácidos, por exemplo, grupos de ácido carboxílico, podem formar, por exemplo, sais de metal alcalino, ou sais de metal

alcalino terroso (por exemplo, sais de sódio, sais de potássio, sais de magnésio, e sais de cálcio, e também sais de íons de amônia quaternária e sais de adição ácido com amônia e aminas orgânicas fisiologicamente toleráveis, tais como, por exemplo, trietilamina, etanolamina ou tris- (2-hidroxietil)amina). Grupos básicos podem formar sais de adição ácido, por exemplo, com ácidos inorgânicos, tais como ácido hidrolórico, ácido sulfúrico, ou ácido fosfórico, ou com ácidos carboxílicos orgânicos e ácidos sulfônicos, tais como ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido metanossulfônico, ou ácido p-toluenossulfônico. Compostos que simultaneamente contêm um grupo básico e um grupo ácido, por exemplo, um grupo carboxila em adição a átomos de nitrogênio básico, podem estar presentes como zwitterions. Sais podem ser obtidos por métodos costumeiros conhecidos àqueles técnicos no assunto, por exemplo, por combinação de um composto com um ácido ou base inorgânica ou orgânica em um solvente ou diluente, ou de outros sais por troca de cátion ou troca de ânion.

[0025] Conforme aqui usado, “análogo” refere-se a um composto químico que é estruturalmente similar a outro, mas difere levemente em composição (como na substituição de um átomo por um átomo de um elemento diferente, ou na presença de um grupo funcional particular), mas pode ou não pode ser derivável a partir do composto de origem. Um “derivado” difere de um “análogo” em que um composto de origem pode ser o material de partida para gerar um “derivado”, onde o composto de origem pode não necessariamente ser usado como o material de partida para gerar um “análogo”.

[0026] Quaisquer faixas de concentração, faixa de percentagem, ou faixa de proporção aqui recitadas são para serem compreendidas para incluir concentrações, percentagens ou proporções de qualquer inteiro dentro desta faixa e frações destes, tal como um décimo e um

centésimo de um inteiro, a menos que de outro modo indicado. Também, qualquer faixa de número aqui recitada relacionada a qualquer característica física, tais como subunidades de polímero, tamanho ou espessura, são para serem compreendidas para incluírem qualquer inteiro dentro da faixa recitada, a menos que de outro modo indicado. Deve ser compreendido que os termos “um” e “uma”, conforme usado acima e em qualquer lugar aqui, refere-se a “um ou mais” dos componentes enumerados. Por exemplo, “um” polímero refere-se a um polímero ou uma mistura compreendendo dois ou mais polímeros. Conforme aqui usado, o termo “cerca de” refere-se às diferenças que são insubstanciais para a proposta ou função relevantes.

#### Descarboxilação Eletroquímica

[0027] O processo de descarboxilação eletroquimicamente de um ácido de carboidrato em uma célula eletroquímica é descrito abaixo. A etapa de descarboxilação oxidativa eletroquímica de um substrato reagente pode ser realizada no substrato reagente. Em algumas concretizações, os métodos incluem a etapa de descarboxilação eletroliticamente do reagente de ácido de carboidrato para produzir um carboidrato.

[0028] O reagente pode ser proporcionado como uma solução colocada em contato com um eletrodo. A solução inclui o reagente e um solvente. O reagente pode ser dissolvido no solvente por qualquer método adequado, incluindo agitação e/ou aquecimento onde apropriado. O solvente pode ser qualquer solvente em que o reagente pode dissolver a uma extensão desejada. De preferência, o solvente é aquoso.

[0029] Em uma concretização, qualquer ácido de carboidrato adequado capaz de produzir um carboidrato como um produto de uma etapa de descarboxilação eletrolítica, pode ser usado como um

reagente. Em uma concretização, o reagente é ácido arabinoico, bem como derivados, análogos e sais adequados dos reagentes. Os reagentes adequados incluem derivados, e análogos ou reagente de ácido de carboidrato podem incluir reagentes com variações de estrutura química que variam insubstancialmente a reatividade da molécula de suportar um processo de descarboxilação eletrolítica para produzir, ou eritrose, ou um intermediário que pode ser convertido em eritrose.

[0030] A reação de descarboxilação é realizada eletroquimicamente. Em um aspecto, a descarboxilação eletrolítica de um reagente em uma solução proporciona um produto ou intermediário que pode ser subsequentemente convertido ao produto desejado. Em algumas concretizações, o reagente é ácido arabinoico, tal como ácido D- ou L-arabinoico, e o produto é uma eritrose, tal como D- ou L-eritrose.

[0031] Em algumas concretizações, pelo menos cerca de 10% do ácido é neutralizado — isto é, ele existe como um sal correspondente deste. Por exemplo, a solução de reagente ácido pode ser provida com cerca de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, ou 100% de um ou mais equivalentes ácidos de reagente neutralizados. Em algumas concretizações, 10% - 100% de pelo menos um reagente de ácido ribônico ou de ácido arabinoico é neutralizado.

[0032] Em um aspecto, o pH, ou percentagem de neutralização, pode ser provido e/ou mantido dentro de uma faixa desejável através de toda a reação, por exemplo, pelo uso de uma célula eletrolítica dividida com uma membrana de troca de cátion, e adição de um hidróxido de metal alcalino ao anólito. Em outro aspecto, o pH, ou percentagem de neutralização, pode ser provido e/ou mantido dentro de uma faixa desejável através de toda a reação, por exemplo, por passagem simultaneamente do anólito através de dois conjuntos de

células eletrolíticas, uma célula eletroliticamente dividida com uma membrana de troca de cátion, e a outra uma célula de compartimento único. A solução de ácido de carboidrato de reagente pode ter qualquer pH adequado para proporcionar uma concentração desejada de reagente associado. Para uma solução de reagente compreendendo um reagente de ácido arabinóico, o pH pode ser entre 3,0 e 6,0 durante a reação de descarboxilação.

[0033] Opcionalmente, o reagente residual pode ser reciclado por separação do material de partida dos produtos, por exemplo, pelo uso de uma resina cromatográfica de troca de cátion. Uma solução parcialmente descarboxilada de ácido de carboidrato pode conter ambos o ácido de carboidrato de partida (por exemplo, ácido arabinóico) e o produto (por exemplo, eritrose). Uma solução parcialmente reagida pode ser passada sobre um leito ou coluna de gotas de resina de troca de íon para uma separação cromatográfica do reagente e o produto.

#### Aparelho Eletrolítico

[0034] A descarboxilação eletroquímica de um reagente de ácido de carboidrato pode ser realizada usando uma célula eletrolítica de dois compartimentos dividida por uma membrana de troca de cátion. A descarboxilação eletroquímica é realizada por contato de uma solução contendo ácido de carboidrato com um anodo, onde o reagente pode ser descarboxilado. O contato entre o material do reagente e o anodo pode induzir a descarboxilação, resultando em dióxido de carbono e um carboidrato de produto.

[0035] A célula inclui um anodo. O anodo pode ser formado de qualquer material adequado, tal como grafite, carbono pirolítico, grafite impregnado ou enchido, carbono vítreo, tecido de carbono, ou platina. Em algumas concretizações, o anodo, de preferência, compreende uma superfície reativa de carbono onde oxidação do ácido reagente

pode ocorrer. Em uma concretização, a superfície de anodo compreende um material grafitico altamente cristalino, tal como um grafite flexível em folha de grafite. Outros materiais, tais como platina ou ouro, podem também serem usados para formar a superfície reativa do anodo. Em uma concretização, o ácido de carboidrato de reagente é ácido arabinoico, e é oxidado em ou próximo à superfície de reagente de anodo que forma eritrose.

[0036] A célula também inclui um catodo onde uma redução pode ocorrer dentro da célula eletroquímica. O catodo pode ser formado de qualquer material adequado tendo um nível desejado de condutividade elétrica, tal como ácido inoxidável ou níquel. Em uma concretização, a reação de descarboxilação no anodo pode ser:



A reação de eletrodo contador pode ser:



[0037] Tipicamente, alguma corrente pode ser perdida para a produção de gás O<sub>2</sub> no anodo.

[0038] A célula também inclui uma membrana seletiva de cátion dividindo as soluções de anólito e de católito e compartimentos. A membrana pode incluir, por exemplo, membranas heterogêneas ou homogêneas. A última pode ser uma membrana polimérica com grupos de troca de íon de sulfonato ou carboxilato. O polímero pode ser à base de hidrocarbono ou à base de fluorocarbono. Como um exemplo, membrana de Nafion(R) 115 (DuPont(™) Fuel Cell) é uma membrana de ácido perfluorossulfônico que transporta seletivamente cátions.

[0039] Em um aspecto, água é reduzida em, ou próxima à superfície do catodo a íon hidróxido e gás hidrogênio. À medida que a reação procede, cátions de metal alcalino passam a partir do anólito para o católito através de uma membrana de troca de cátion, e agem

como o contra-íon para o hidróxido, gerando uma solução de hidróxido de metal alcalino.

[0040] A célula eletroquímica pode ser configurada eletricamente em, ou uma configuração monopolar, ou em uma configuração bipolar. Na configuração monopolar, um contato elétrico é feito a cada eletrodo. Na configuração bipolar, cada eletrodo tem um catodo e um lado de anodo, e conexão de contato elétrico é feita somente aos eletrodos posicionados nas extremidades da pilha de célula compreendendo eletrodos múltiplos.

[0041] Oxidação Alcalina de um Carboidrato

[0042] Em outro aspecto, o ácido de carboidrato pode ser obtido de um material de partida de carboidrato adequado por oxidação alcalina. Em uma concretização, o ácido de carboidrato é ácido arabinico, que é preparado por oxidação de um material de partida compreendendo glicose ou frutose com gás oxigênio em uma solução de água alcalina (por exemplo, conforme descrito em US 4.125.559 e US 5.831.078, incorporados aqui por referência). O material de partida pode incluir glicose, frutose, ou uma mistura destes, e o material de partida é reagido com um hidróxido de metal alcalino e gás oxigênio em solução aquosa por primeiro aquecimento do hidróxido de metal alcalino em solução aquosa a uma temperatura entre cerca de 30°C e 100°C. O material de partida pode ser uma D-hexose, tais como D-glicose, D-frutose, ou D-manose, que pode estar presente em várias formas de anel (piranoses e furanoses), e como vários diastereômeros, tais como (alfa)-D-glucopiranosose e (beta)-D-glucopiranosose. O material de partida pode ser reagido com o hidróxido de metal alcalino em uma quantidade estequiométrica, ou em excesso, usando, por exemplo, uma quantidade de 2 a 5 equivalentes do metal alcalino por mole da D-hexose. Por exemplo, hidróxidos de metal alcalino podem ser hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. O

oxigênio é, de preferência, usado em uma quantidade estequiométrica ou em excesso, mas, de preferência, com uma quantidade de 1 a 20 moles de O<sub>2</sub> por mole do material de partida de D-hexose. A reação pode ser efetuada a acima de 30°C, e sob uma pressão de cerca de 1 a 50 bars. A reação pode ser realizada continuamente ou descontinuamente, em um solvente adequado.

[0043] Alternativamente, frutose (tal como D-frutose) pode ser convertida a ácido D-arabinoico por reação com gás oxigênio em uma solução de água alcalina, conforme descrito em J. Dubourg and P. Naffa, "Oxydation des hexoses reducteur par l'oxygene en milieu alcalin," *Memoires Presentes a la Societe Chimique*, p. 1353, aqui incorporado por referência. O ácido de carboidrato pode também ser obtido a partir da oxidação alcalina catalisada por metal nobre de aldoses e aldósídeos. Em uma concretização particular, o ácido de carboidrato é ácido arabinoico, que pode ser preparado por oxidação de um material de partida, tal como D- ou L-arabinose com gás oxigênio e um catalisador de metal nobre em uma solução de água alcalina, ver Bright T. Kusema, Betiana C. Campo, Päivi Mäki-Arvela, Tapio Salmi, Dmitry Yu. Murzin, "Selective catalytic oxidation of arabinose—A comparison of gold and palladium catalysts," *Applied Catalysis A: General* 386 (2010): 101–108, aqui incorporado por referência.

[0044] O ácido glicônico pode ser preparado por oxidação de glicose com gás oxigênio e uma catalisador de metal nobre em uma solução de água alcalina, por exemplo, conforme descrito em Ivana Dencic<sup>1</sup>, Jan Meuldijk<sup>1</sup>, Mart Croon<sup>1</sup>, Volker Hessel "From a Review of Noble Metal versus Enzyme Catalysts for Glucose Oxidation Under Conventional Conditions Towards a Process Design Analysis for Continuous-flow Operation," *Journal of Flow Chemistry* 1 (August 2011): 13-23, aqui incorporado por referência. Metil-d-

glucuronopiranosídeo pode ser preparado por oxidação de glicose com gás oxigênio e um catalisador de metal nobre em uma solução de água alcalina, por exemplo, conforme descrito em A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, "Platinum catalysed aqueous metil-d-glucopyranoside oxidation in a multiphase redox-cycle reactor," *Catalysis Today* 66 (2001) 191–197, aqui incorporado por referência.

[0045] O hidróxido de metal alcalino usado para a preparação do reagente de ácido de carboidrato pode ser produzido no compartimento de catodo de uma célula eletrolítica aqui descrita durante uma descarboxilação anterior ou simultânea de um ácido de carboidrato.

#### Exemplos

[0046] Os seguintes exemplos são para serem considerados ilustrativos de vários aspectos da invenção, e não devem ser construídos para limitar o escopo da invenção, que são definidos pelas reivindicações em anexo.

#### Exemplo 1

[0047] Uma placa e célula eletroquímica tipo estrutura foi preparada usando um anodo de 0,12 m<sup>2</sup>, catodo de 0,12 m<sup>2</sup>, uma membrana dividindo as câmaras, e malhas plásticas promotoras de turbulência entre os eletrodos e membrana em cada lado. O anodo foi folha de grafite, e o catodo foi uma folha de Nickel 200. A membrana foi membrana de troca de cátion FumaTech FKB. O anodo e catodo foram vedados em estruturas de fluxo de polietileno que distribuem fluxo de solução através das superfícies do eletrodo. O fluxo de anólito através da célula eletroquímica foi controlado a uma taxa de fluxo linear de 7 cm por segundo através do anodo, e a taxa de fluxo de católito foi ajustada para se equiparar. A energia para a célula foi provida por um fornecimento de energia externa a uma densidade de corrente de 150 mA/cm<sup>2</sup>. O anólito inicial consistiu em solução de

ácido arabônico 2,5 Molar, que foi 100% neutralizada e na forma de sal de sódio. Para manter a neutralização desejada do ácido arabônico (pH de 5,15 no tanque de anólito), hidróxido de sódio foi distribuído para o tanque de anólito. O católito foi solução de hidróxido de sódio 1,89 M, a concentração da qual foi mantida (+/- 0,2 Molar) através de eletrólise pela adição de água deionizada.

[0048] A eletrólise foi operada até 402 Amp-horas de carga ter passado; a eficiência de corrente para eritrose e formação de hidróxido de sódio foi medida como 91% e 87%, respectivamente.

#### Exemplo 2

[0049] O seguinte exemplo usou a mesma célula e composição de eletrólise como o Exemplo 1; o parâmetro mudado foi a concentração de católito hidróxido de sódio. A concentração de católito foi mantida entre Hidróxido de sódio 4,4 e 4,7M pela adição de água deionizada. A eletrólise foi continuada até 402 amp-horas de carga ter passado. A eficiência de corrente para formação de eritrose foi medida a 87%. A eficiência de corrente para produção de hidróxido de sódio no católito foi 64%. Esta migração reversa de hidróxido novamente reduziu a quantidade de adição cáustica requerida para manter a neutralização de anólito a 3,3 moles (comparada a 6,7 moles quando um católito de hidróxido de sódio 2 M foi usado).

#### Exemplo 3

[0050] O seguinte exemplo usou a mesma célula e composição de eletrólise como o Exemplo 1. Neste experimento, a concentração de católito foi mantida a hidróxido de sódio a 5 M pela adição de água deionizada. A neutralização do ácido arabônico foi mantida pela adição de hidróxido de sódio 5,3 M, que foi produzido como o católito durante a descarboxilação de ácido arabônico usando a composição descrita no Exemplo 1. A eficiência de corrente para formação de eritrose foi 92%.

#### Exemplo 4

[0051] O método do exemplo 1 foi repetido com anólitos consistindo em ÁCIDO D-GLUCÔNICO 2,5 M, ÁCIDO D-GLUCURÔNICO 2,5 Molar, e ÁCIDO D-GALACTURÔNICO 2,5 Molar. O método descarboxilou ÁCIDO D-GLUCÔNICO para produzir D-arabinose com uma eficiência de corrente de 100%. O método descarboxilou ÁCIDO D-GLUCURÔNICO para produzir xilo-pent-1,5-diose com uma eficiência de corrente de 49%. O método descarboxilou ácido D-galacturônico para produzir L-arabino-1,5-diose com uma eficiência de corrente de 20%.

#### Exemplo 5

[0052] O método do exemplo 2 foi usado para produzir hidróxido de sódio 5,4 M. 100 gramas de uma solução 20% peso/peso de D-glucose foi colocada em um vaso de reação de alta pressão equipado com uma turbina de eixo de gás. O vaso foi purgado com oxigênio e, em seguida, trazido a 5 MPa (50 bar) de pressão de oxigênio, com a temperatura mantida a 45°C. 0,244 mol de hidróxido de sódio do exemplo 2 foi adicionado por 72 minutos, após o qual a reação foi permitida proceder por outros 25 minutos. A reação produziu 17 gramas de arabonato de sódio.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método de descarboxilação de um ácido de carboidrato em uma célula eletroquímica, **caracterizado pelo fato de** compreender:

proporcionar uma célula eletroquímica tendo dois compartimentos divididos por uma membrana de cátion para transferência de cátion monovalente entre os dois compartimentos, o primeiro compartimento contendo católito e um catodo, e o segundo compartimento contendo ácido de carboidrato, anólito, e um anodo, em que o ácido carboidrato é pelo menos 10% neutralizado como um sal de um cátion monovalente;

proporcionar uma corrente elétrica à célula, produzindo, desse modo, um carboidrato aldeídico no anólito e íon hidróxido do cátion monovalente em um católito;

induzir a migração do íon hidróxido através da membrana de cátion do católito para o anólito, em que a membrana de cátion é permeável ao íon hidróxido para pelo menos parcialmente manter uma proporção do cátion monovalente para o ácido de carboidrato; e

adicionar um hidróxido de cátion ao anólito selecionando do grupo composto de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio e hidróxido de amônio;

para pelo menos parcialmente manter uma proporção do cátion monovalente para o ácido de carboidrato;

em que a eficiência atual para a transferência do cátion monovalente através da membrana de cátion é inferior a 90%;

em que a proporção do cátion monovalente para o ácido de carboidrato no anólito é mantida para manter neutralização do ácido de carboidrato disponível para descarboxilação.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o hidróxido de cátion monovalente adicionado ao

anólito é produzido no cátólito da célula dividida durante a descarboxilação do ácido de carboidrato.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** a proporção do cátion monovalente para o ácido de carboidrato é pelo menos parcialmente mantida por circulação concorrentemente da solução de ácido de carboidrato através de dois conjuntos de células eletrolíticas, onde um conjunto de células é a célula dividida pela membrana de cátion, e o outro é uma célula não dividida.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo fato de que** o ácido de carboidrato é selecionado de um grupo consistindo em: ácido arabinoico, ácido d-glucônico, ácido metil-d-glucuronosídeo, ácido d-glucurônico, e ácido d-galacturônico.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo fato de que** o ácido de carboidrato é ácido arabinoico.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo fato de que** o ácido de carboidrato é produzido usando o íon hidróxido produzido no cátólito.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado pelo fato de que** o anodo compreende um material de grafite cristalino.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo fato de que** a membrana de cátion é uma membrana de ácido perfluorossulfônico.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o ácido carboidrato é ácido d-glucônico.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o ácido carboidrato é o metil d-glucuronósídeo.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o ácido carboidrato é o ácido d-glucurônico.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** ácido carboidrato é o ácido d-galacturônico.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o ácido carboidrato é pelo menos 30% neutralizado como um sal de um cátion monovalente.

14. Método, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo fato de que** o pH do anólito está entre 3.0 e 6.0.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o ácido carboidrato é pelo menos 50% neutralizado como um sal de um cátion monovalente.