



A INFLUÊNCIA DO DESDOBRAMENTO DE CAMPO CRISTALINO DE Sn-MAGADIÍITAS EM REAÇÕES DE CONVERSÃO DE AÇÚCAR DERIVADO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

THE INFLUENCE OF CRYSTALLINE FIELD UNFOLDING OF Sn-MAGADIITES ON SUGAR CONVERSION REACTIONS DERIVED FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

Tiago G. dos Santos^{1*}, Antonio O. S. da Silva² e Simoni M. P. Meneghetti³

1 – Departamento de Química (DEQUI), Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brasil.

2 – Departamento de Engenharia Química (DEQ), Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió, AL, Brasil.

3 – Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió, AL, Brasil.

tiago.gomes@ufma.br

RESUMO

A utilização de biomassa lignocelulósica como matéria prima química renovável é um caminho promissor para uma indústria química mais sustentável. Isso justifica o crescente interesse da indústria e da academia em desenvolver rotas de conversão catalítica eficientes da biomassa lignocelulósica em moléculas de plataforma. Dentre os processos catalíticos existentes para conversão da biomassa e seus derivados em produtos valiosos, neste trabalho, é fornecida uma atrativa abordagem para justificar a conversão da frutose em temperaturas moderadas (130-170 °C) sob dois conjuntos de estanossilicatos do tipo Magadiíta. As Sn-Magadiíitas foram obtidas pelo clássico método hidrotérmico e caracterizadas por uma gama de técnicas de caracterização. Além disso, os catalisadores de Sn(IV) indicaram ter um importante papel na conversão da frutose (cerca de 94%) e na formação de compostos carbonílicos C₁-C₃, principalmente a 150 °C, por via retro-aldólica tendendo para a produção de ácido láctico, uma importante molécula que serve de intermediário para a indústria química fina. Contudo, este estudo ainda pode ser mais bem investigado no futuro com base nas Sn-Magadiíitas sintetizadas.

Palavras-chave: Sn-Magadiíta; Biomassa Lignocelulósica e Frutose.

ABSTRACT

Using lignocellulosic biomass as a renewable chemical raw material is a promising path toward a more sustainable chemical industry. This justifies the growing interest of industry and academia in developing efficient catalytic conversion routes of lignocellulosic biomass into platform molecules. Among the existing catalytic processes for converting biomass and its derivatives into valuable products, in this work, an attractive approach is provided to justify the conversion of fructose at moderate temperatures (130-170 °C) under two sets of Magadiite-

type stannosilicates. Sn-Magadiites were obtained by the classic hydrothermal method and characterized by various characterization techniques. Furthermore, Sn(IV) catalysts indicated that they have an essential role in the conversion of fructose (around 94%) and the formation of C₁-C₃ carbonyl compounds, mainly at 150 °C, via the retro-aldol pathway, tending towards the production of lactic acid. This important molecule serves as an intermediate for the fine chemical industry. However, this study can still be further investigated based on the synthesized Sn-Magadiites.

Keywords: *Sn-Magadiite; Lignocellulosic Biomass and Fructose..*

INTRODUÇÃO

Desenvolver silicatos contendo Sn tornou-se um tema atrativo. Eles mostraram ser cataliticamente superiores para uma variedade de reações, especialmente aquelas envolvendo substratos derivados de biomassa, por exemplo, isomerização de glicose,^[1] redução de Meerwein-Ponndorf-Verley,^[2] oxidação de Baeyer-Villiger,^[3] regioseletividade da abertura do anel epicloridina,^[4,5] deslocamento de 1,2-hidreto associado à isomerização de gliceraldeído,^[6] fragmentação aldólica.^[7,8] Dentro deste cenário, desenvolver processos eficientes, especialmente catalisadores ativos e não-tóxicos para transformar a biomassa^[9-11] em produtos químicos com alto valor agregado e biocombustível^[12,13] torna-se uma excelente fonte alternativa de energia e insumos químicos, podendo tornar os processos mais econômicos em termos de gastos de energia.

A unidade básica e extremamente estável de todos os silicatos é o íon [SiO₄]⁴⁻ com configuração tetraédrica. As unidades [SiO₄]⁴⁻ podem se agrupar e formar estruturas mais complexas através de seus vértices.^[14,15] Com relação a família dos silicatos de sódio hidratado, que é formada por magadiíta, keniaíta, kanemita, makatita e octossilicato ou ilerita, constitui uma classe definida de compostos com diferentes arranjos lamelares. Especificamente a magadiíta é um material ainda com modelo cristalino indeterminado de fórmula geral ideal (Na · 2H₂O)₂H₂[Si_xO_{2x+2}] · 9H₂O, onde x é igual a quatorze.^[16]

Convenientemente, percebe-se que até o momento houve um grande progresso no desenvolvimento e na obtenção da magadiíta com alto grau de cristalinidade e ainda há muito o que ser pesquisado deste silicato lamelar que vem atraindo a atenção dos centros de pesquisas em todo o mundo, tanto em modificações estruturais, a fim de se conseguir um material com propriedades únicas e atrativas para a indústria, quanto na busca de novas aplicações.^[17]

Assim, algumas características altamente positivas e inéditas, como modificar a estrutura da magadiíta com espécies de Sn para conferir características únicas (por exemplo, acidez e hidrofobicidade) ao catalisador têm sido propostas.^[18] Adicionalmente, esses catalisadores oferecem procedimentos sintéticos de fácil reprodutibilidade e ambientalmente aceitáveis, tornando-os catalisadores adequados, particularmente para reações que requerem condições ácidas.

Neste trabalho, mostramos que as Sn-Magadiítas, sintetizadas através do método hidrotérmico com alta cristalinidade e acidez moderada,^[18] são aplicadas em reações de conversão de derivados da biomassa lignocelulósica para a produção sustentável de moléculas de plataforma com valor agregado e interesse industrial. Ainda, este estudo pode ser melhor investigado no futuro com base nas Sn-Magadiítas sintetizadas. Os catalisadores foram codificados como Na-Mag, para o catalisador sem Sn, e os catalisadores modificados com Sn, S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag, onde S e C indicam o uso do Na₂SnO₃ e SnCl₄ · 5H₂O, respectivamente, e x representa a quantidade de Sn (% em massa - 0,6, 1,2 e 2,6 para o Na₂SnO₃ e 0,6, 1,5 e 2,9 para o SnCl₄ · 5H₂O) determinada experimentalmente por ICP OES.

MATERIAIS E MÉTODOS

A estratégia de síntese foi reportada na literatura.^[18] Resumidamente, consistiu em uma mistura reacional de uma fonte de sílica (Ludox® HS-40, Aldrich), um agente mineralizante (NaOH, Aldrich, ≥98,0 %), uma fonte de Sn (Na₂SnO₃, Aldrich, 42–45 % de SnO₂ e SnCl₄·5H₂O, Aldrich, ≥98,0 %) e água desionizada. Os géis formados foram acondicionados em reatores e aquecidos a 150 °C por 72 h, sob pressão autógena. Por último, os materiais foram caracterizados por uma gama de técnicas de caracterização.

Os testes catalíticos de conversão da D-(-)-frutose (Aldrich, ≥99 %) foram conduzidas em microrreatores de vidro, com capacidade de 4 mL cada, em um banho de óleo, temperaturas controladas (130, 150 e 170 °C) e tempo constante (4h) com a finalidade de avaliar o efeito da temperatura frente as reações de conversão da D-(-)-frutose. Deste modo, na conversão térmica, adicionou-se aos microrreatores 2,0 g de uma solução aquosa composta pela D-(-)-frutose (0,016 g) e água desionizada (2 mL); nas conversões catalíticas, além de 2,0 g da solução aquosa descrita anteriormente, adicionou-se também uma quantidade de catalisador (2,69·10⁻⁵ mols) aos microrreatores, baseado nos procedimentos de Dos Santos *et al.* (2020).^[19] Por conseguinte, os microrreatores foram removidos e a mistura reacional foi filtrada para posterior análise dos produtos formados em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, HPLC-RID-20A). Os resultados de conversão, rendimento e seletividade foram obtidos pelas Equações (1), (2) e (3), respectivamente. O erro na conversão da D-frutose foi de 5 %.

$$C_{Frutose}(\%) = (([]_i - []_f) / []_i) \times 100 \quad (1)$$

Onde, C é a conversão da frutose dada em porcentagem; []_i é a concentração inicial da frutose dada em mol L⁻¹; []_f é a concentração final da frutose dada em mol L⁻¹.

$$R_p(\%) = ([]_p / []_i) \times 100 \quad (2)$$

Onde, R é o rendimento de um produto P dada em porcentagem; []_p é a concentração de um produto P dada em mol L⁻¹.

$$S_p(\%) = ([]_p / ([]_p + \dots + []_{pn})) \times 100 \quad (3)$$

Onde, S é a seletividade de um produto P dada em porcentagem; []_{pn} é a concentração dos outros produtos formados dada em mol L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em nosso estudo anterior,^[18] os espectros de UV-Vis apresentaram apenas bandas de absorção na região do ultravioleta (200-380 nm), menores que 350 nm, intensas e que estão relacionadas com as transições permitidas (ou seja, possibilidade da ocorrência de saltos eletrônicos determinados pelas regras de seleção de spin e de Laporte), denominadas bandas de transferência de carga (TC). Além disso, exibiram uma banda mais estreita e menos intensa com um máximo de ~243 nm atribuída à transição eletrônica de O²⁻ para Sn⁴⁺, quando o Sn está presente nos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag,^[20-22] o que pode sugerir uma maior eletropositividade do Sn⁴⁺ em S(0,6)Sn-Mag e C(0,6)Sn-Mag e uma menor eletropositividade em S(2,6)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag devido a maior quantidade de Sn causando uma distribuição na TC de O²⁻ para Sn⁴⁺, tornando-os menos reativos. Entende-se, assim, que o Sn⁴⁺ tem forte

interação com os íons O^{2-} e por causa desta forte interação (Sn-O), os elétrons de ligação estão, principalmente, ao redor dos núcleos dos oxigênios (espécie aniônica) enquanto os núcleos de estanho atuam como centros de carga positiva localizada (espécie catiônica) nos sistemas em estudo.^[23]

Complementando as ideias de níveis energéticos, levando como base as teorias do orbital molecular e de campo cristalino, na estrutura do tipo rutilo tetragonal apresentada pelos materiais S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag desdobram-se em quatro níveis energéticos no campo cristalino D_{4h} , os modos não degenerados A_{1g} (d_{z^2}), B_{1g} ($d_{x^2-y^2}$) e B_{2g} (d_{xy}) e o modo E_g (duplamente degenerado, d_{xz} e d_{yz}).^[19] Sendo assim, em particular, os materiais S(0,6)Sn-Mag, S(2,6)Sn-Mag, C(0,6)Sn-Mag e C(2,9)Sn-Mag apresentaram intervalo de energia entre banda de valência e banda de condução (band gap) de 4,34, 4,44, 4,42 e 4,49 eV, respectivamente, como mostra a Fig. 1 (a-b). Os band gaps ópticos foram estimados usando a relação de Tauc, $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ em eV, onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck ($4,135 \times 10^{-15}$ eV s), e ν é a frequência correspondente à velocidade da luz dividida pelo comprimento de onda.^[24] Acredita-se que a razão Sn/Si tem forte influência no desdobramento de campo cristalino; consequentemente, maior a razão Sn/Si, maior o desdobramento o que leva a quebra da degenerescência e uma possível sobreposição de orbitais. Portanto, a hibridização de orbitais de átomos de Sn tende a aumentar para aglomerados maiores inferindo que são mais cineticamente estáveis e têm menor tendência a interações químicas com moléculas de substrato.^[19,21,22]

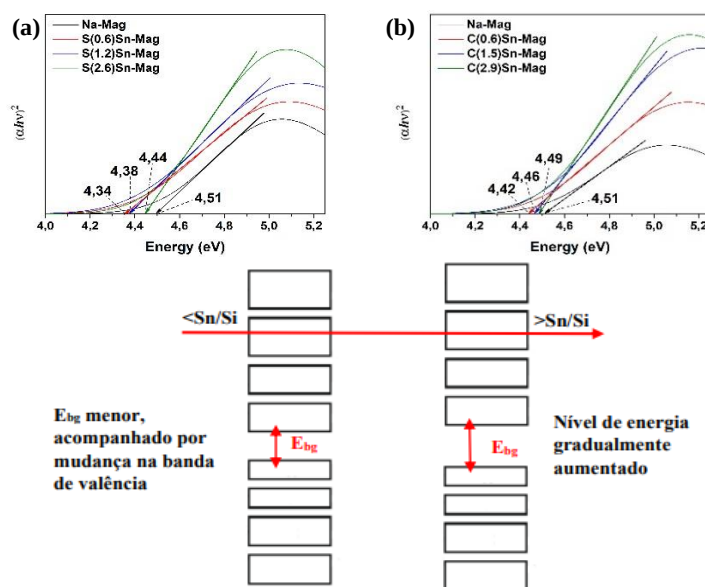


Fig. 1 - Energias de band gap (E_g) calculadas pela relação de Tauc dos materiais estudados: (a) Na-Mag e catalisadores modificados com Na_2SnO_3 em diferentes razões Sn/Si; (b) Na-Mag e catalisadores modificados com $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ em diferentes razões Sn/Si.

Foi realizado testes catalíticos em três temperaturas diferentes e sabe-se que as possíveis vias para formação de moléculas de plataforma partindo da D-frutose, são: (I) Transformação de Lobry de Bruyn e Alberda van Ekenstein (LBAE) para D-glicose, (II) reação de desidratação para 5-HMF e (III) reação retro-aldólica para gliceraldeído a ácido láctico e outros compostos C_3 , C_2 e C_1 .^[25] Os gráficos da Fig. 2 mostram o máximo de atividade pelo conjunto de reações analisadas, nas três temperaturas estudadas, tendendo a um patamar ótimo de conversão. Sendo assim, altas conversões foram alcançadas com os catalisadores S(0,6)Sn-Mag e C(0,6)Sn-Mag, nas reações a 130, 150 e 170 °C (74, 85, 94 % e 70, 86, 94 %, respectivamente); isto demonstrou

uma das vantagens das reações catalisadas em contraste das reações S/Cat (35, 49 e 88 % para 130, 150 e 170 °C, respectivamente). Além disso, os catalisadores apresentaram uma tendência: com o aumento da razão Sn/Si há um decréscimo da atividade, independente da temperatura. Provavelmente, isso ocorreu devido a maior hibridização de orbitais de átomos de Sn que provoca maior desdobramento dos orbitais *d* e tende a aumentar para maior razão Sn/Si^[19,23] corroborando com os dados de espectroscopia ou devido ao efeito sinérgico,^[19] que reduz a TC de O²⁻ para Sn⁴⁺.

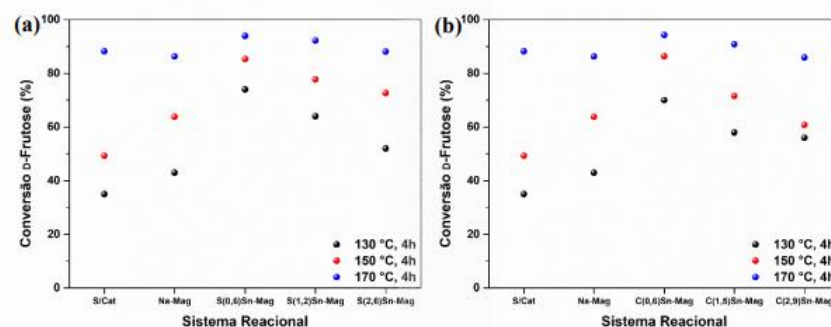


Fig. 2 - Sistemas reacionais a 130, 150 e 170 °C, por 4 h: (a) reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com Na₂SnO₃ em diferentes razões Sn/Si; (b) reações conduzidas S/Cat, Na-Mag e catalisadores modificados com SnCl₄·5H₂O em diferentes razões Sn/Si.

Sobre os produtos formados (Fig. 3), as reações S/Cat permitiram um favorecimento na produção de fragmentos C₃ e C₁ pela via retro-aldólica a 130 °C, especificamente, uma maior seletividade a aldotrioses (39 % a piruvaldeído (PA) e 9 % a gliceraldeído (GLA)) seguida da formação de cetotriose (13 % a hidroxiaçetona (HA)). Por conseguinte, o aumento da temperatura provocou uma competitividade entre os mecanismos de desidratação e fragmentação retro-aldólica, ao passo em que a via de desidratação em direção à formação de 5-HMF foi favorecida nas reações S/Cat (24-62 % de 130-170 °C). Por sua vez, nas reações catalisadas com Na-Mag observou-se que a temperatura de 150 °C foi a ideal para formação dos compostos de fragmentação retro-aldólica, devido a maior distribuição de compostos, que alcançaram um somatório de 56 % de seletividade contra 18 % pela via de formação do 5-HMF e 26 % pelo mecanismo de Transformação LBAE; simultaneamente, a formação de D-glicose foi facilitada a 130 °C indicando que o aumento da temperatura influenciou uma competição entre os mecanismos de Transformação LBAE e de desidratação.

Os catalisadores S(x)Sn-Mag e C(x)Sn-Mag mostraram desempenhos parecidos quanto a via reacional favorecida, fornecendo alta seletividade para fragmentos C₃-C₁ (até 83 %, Fig. 3). Com os catalisadores S(0,6)Sn-Mag e C(0,6)Sn-Mag foi observado um aumento na formação de compostos pela via retro-aldólica com o aumento da temperatura (Fig. 4). No entanto, a 170 e a 150 °C o aumento da razão Sn/Si levou a diminuição da formação de compostos pela via retro-aldólica (de 83-64 % com o S(x)Sn-Mag e de 79-58 % com o C(x)Sn-Mag, em 170 °C; de 74-66 % com o S(x)Sn-Mag e de 73-54 % com o C(x)Sn-Mag, em 150 °C) devido a um favorecimento na formação de 5-HMF, acompanhada de uma competitividade entre as vias de formação de 5-HMF e D-glicose, já que a 150 e 170 °C a formação de produtos via retro-aldólica se mostrou praticamente constante.

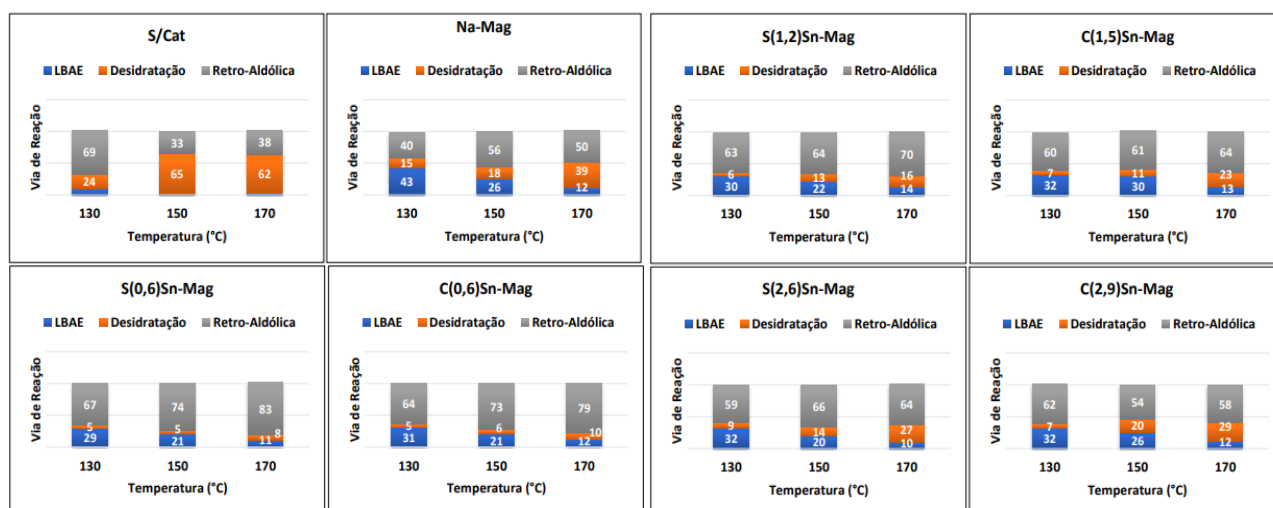


Fig. 3 - Gráficos comparativos da via reacional sobre os produtos solúveis identificados em função da temperatura na conversão da D-frutose em água.

CONCLUSÕES

Os catalisadores com Sn se mostraram singulares para as reações de fragmentação retro-aldólica. No entanto, observou-se um decaimento na formação de compostos pela via retro-aldólica devido ao aumento da razão Sn/Si e não pelo aumento da temperatura, o que fez seguir vias alternativas de reação. Esta tendência pode estar diretamente relacionada com a estrutura do catalisador, coordenação do Sn, empacotamento das lamelas, presença de moléculas de água nos sítios ou aumento da hidrofobicidade. É interessante citar que a maioria das tentativas de produção catalítica de compostos carbonílicos (aldeídos, cetonas ou ácidos), principalmente, ácidos carboxílicos C₁ a C₄ de hexoses envolveram altas temperaturas (≥ 180 °C), ou seja, tais compostos identificados pela via retro-aldólica são difíceis de serem formados em temperaturas moderadas (em torno de 100-170 °C), pois a energia de ativação e a termodinâmica são desfavorecidas.^[26] Com isso, os catalisadores de Sn(IV) indicaram ter um importante papel na formação desses compostos carbonílicos C₁-C₃ principalmente a 150 °C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento: CNPq, CAPES, FINEP e FAPEAL.

REFERÊNCIAS

- [1] MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *PNAS*, 107, 14, 6164-6168, 2010.
- [2] BORONAT, M.; CORMA, A.; RENZ, M.; VIRUELA, P. M. Predicting the Activity of Single Isolated Lewis Acid Sites in Solid Catalysts. *Chem. Eur. J.*, 12, 7067-7077, 2006.
- [3] CORMA, A.; NEMETH, L. T.; RENZ, M.; VALENCIA, S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations. *Nature*, 412, 423-425, 2001.
- [4] PARULKAR, A.; SPANOS, A.; DESHPANDE, N.; BRUNELLI, N. A. Synthesis and Catalytic Testing of Lewis Acidic Nano Zeolite Beta for Epoxide Ring Opening with Alcohols. *Applied Catalysis A: General*, 577, 28-34, 2019.
- [5] DESHPANDE, N.; PARULKAR, A.; JOSHI, R.; DIEP, B.; KULKARNI, A.; BRUNELLI, N. A. Epoxide ring opening with alcohols using heterogeneous Lewis acid catalysts: Regioselectivity and mechanism. *Journal of Catalysis*, 370, 46-54, 2019.

- [6] ASSARY, R. S.; CURTISS, L. A. Theoretical Study of 1,2-Hydride Shift Associated with the Isomerization of Glyceraldehyde to Dihydroxy Acetone by Lewis Acid Active Site Models. *J. Phys. Chem. A*, 115, 31, 8754–8760, 2011.
- [7] TOLBORG, S.; MEIER, S.; SARAVANAMURUGAN, S.; FRISTRUP, P.; TAARNING, E.; SÁDABA, I. Shape-selective Valorization of Biomass-derived Glycolaldehyde using Tin-containing Zeolites. *ChemSusChem*, 9, 21, 3054-3061, 2016.
- [8] LI, W.; SU, M.; ZHANG, T.; MA, Q.; FAN, W. Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over potassium-promoted Sn-MFI catalyst. *Fuel*, 237, 1281–1290, 2019.
- [9] MLIKI, K.; TRABELSI, M. Chemicals from biomass: Efficient and facile synthesis of 5,5'(oxy-bis(methylene))bis-2-furfural from 5-hydroxymethylfurfural. *Industrial Crops and Products*, 78, 91–94, 2015.
- [10] MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 25, 1, 10–25, 2016.
- [11] BULLER, S.; STRUNK, J. Nanostructure in energy conversion. *Journal of Energy Chemistry*, 25, 2, 171-190, 2016.
- [12] SHEN, Y.; JARBOE, L.; BROWN, R.; WEN, Z. A thermochemical–biochemical hybrid processing of lignocellulosic biomass for producing fuels and chemicals. *Biotechnology Advances*, 33, 8, 1799–1813, 2015.
- [13] DOMINE, M. E.; MARINAS, A.; SHELDON, R. A. Biomass valorization into fuels, energy, materials and chemicals (UBIOCHEM-IV). *Catalysis Today*, 257, 2, 151–153, 2015.
- [14] BRAGG, W. L. The structure of silicates. *Zeit. Kri.st.*, 74, 237-305, 1930.
- [15] ZOLTAI, T. Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures. *The American Mineralogist*, 45, 960-973, 1960.
- [16] PÁL-BORBÉLY, G.; AUROUX, A. Acidity of isomorphically substituted crystalline silicic acids with layer structure. I. H-magadiite. *Catalysis by Microporous Materials Studies*, 94, 55-62, 1995.
- [17] DOS SANTOS, T. G.; ASSIS, G. C.; SILVA, A. O. S.; MENEGHETTI, S. M. P. Progress in Development of Magadiite to Produce Multifunctional Lamellar Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15, 37, 43234-43250, 2023.
- [18] DOS SANTOS, T. G.; SILVA, A. O. S.; MENEGHETTI, S. M. P. Comparison of the hydrothermal syntheses of Sn-magadiite using Na_2SnO_3 and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as the precursors. *Applied Clay Science*, 183, 105293, 2019.
- [19] DOS SANTOS, T. G.; SILVA, A. O. S.; MENEGHETTI, S. M. P. Stanosilicates based on Sn-magadiites applied in conversion of fructose at moderate temperatures. *Catal. Sci. Technol.*, 10, 6111–6115, 2020.
- [20] SAMANTA, S.; MAL, N. K.; MANNA, A.; BHAUMIK, A. Mesoporous tin silicate: an efficient liquid phase oxidative dehydrogenation catalyst. *Appl. Catal.*, A, 273, 157-161, 2004.
- [21] FAN, B.; ZHANG, J.; LI, R.; FAN, W. In situ preparation of functional heterogeneous organotin catalyst tethered on SBA-15. *Catal. Lett.*, 121, 297-302, 2008.
- [22] ZHANG, Y.; WANG, S.; XIAO, Z.; CHEN, T.; WANG, G. Mesoporous silica-anchored organotin as heterogeneous catalyst for the transesterification of dimethyl carbonate with phenol. *Res. Chem. Intermed.*, 42, 7213-7222, 2016.
- [23] NASRESFAHANI, SH.; SAFAIEE, R.; SHEIKHI, M. H. A dispersion-corrected DFT insight into the structural, electronic and CH_4 adsorption properties of small tin-oxide clusters. *Journal of Alloys and Compounds*, 757, 382-392, 2018.
- [24] LOZACH, M.; ŠVRČEK, V.; ASKARI, S.; MARIOTTI, D.; OHASHI, N.; KOGANEZAWA, T.; MIYADERA, T.; MATSUBARA, K. Semiconducting silicon-tin alloy nanocrystals with direct bandgap behavior for photovoltaic devices. *Materials Today Energy*, 7, 87-97, 2018.
- [25] DOS SANTOS, T. G.; ASSIS, G. C.; SILVA, A. O. S.; MENEGHETTI, S. M. P. Espécies de Estanho como Potenciais Catalisadores da Conversão da Frutose em Moléculas de Interesse Industrial. *Rev. Virtual Quim.*, 13, 2, 480-493, 2021.
- [26] AIDA, T. M.; TAJIMA, K.; WATANABE, M.; SAITO, Y.; KURODA, K.; NONAKA, T.; HATTORI, H.; SMITH JR., R. L.; ARAI, K. Reactions of D-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100MPa. *J. of Supercritical Fluids*, 42, 110–119, 2007.