

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
Departamentul de Chimie Anorganică, Organică, Biochimie și
Cataliză

B-dul. Regina Elisabeta 4-12, BUCUREȘTI – 030016

Tel./Fax: +40214100241

e-mail: geta.mitran@chimie.unibuc.ro



RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

PRECURSORI PENTRU BIOPOLIMERI ȘI AMINOACIZI ESENȚIALI DIN DERIVAȚI AI BIOMASEI

DIRECTOR DE PROIECT:
Lector dr. GHEORGHÎȚA MITRAN

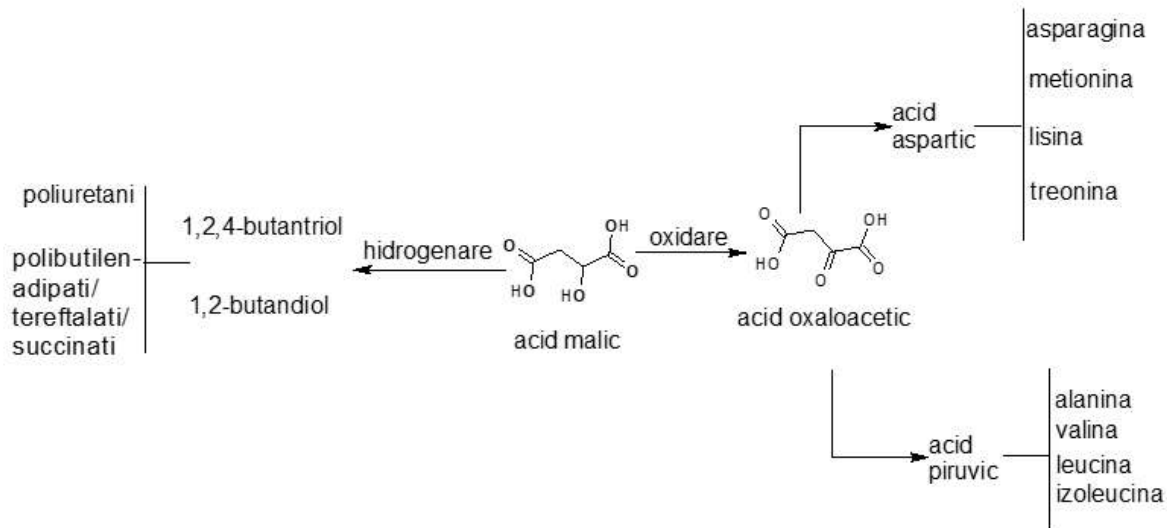
Noiembrie 2023

Problematika abordată

Obiectivul principal al **proiectului MAL-OL-OX** a fost utilizarea acidului malic ca platformă chimică pentru sinteza de precursori pentru biopolimeri și aminoacizi esențiali. Este mai puțin studiat ca materie primă pentru producția de polimeri decât acizii succinic și lactic deși poate fi obținut mai ușor din biomasă decât aceștia. Doar polimerul acestuia, acidul poli(malic) (PMLA) a fost utilizat pentru sinteza de nanoparticule solubile în apă, precum și ca moleculă platformă pentru markerii tumorali, și anume pentru cancerul de sân și de creier. De asemenea, esterul 1,4-butandiolului (obținut din hidrogenarea acidului malic) cu acid succinic a fost utilizat la sinteza de materiale biodegradabile cu aplicații biomedicale.

Acidul malic se poate obține din materii prime precum melasa, zahărul din amidon prin procese fermentative. Aproximativ 40.000 de tone de acid malic sunt produse anual în lume, cu un preț cuprins între 3,60 USD și 4,00 USD/kg, care poate fi redus prin utilizarea de metode chimice ecologice pentru a sintetiza acidul malic din biomasă. O altă sursă importantă pentru producția acestuia este glicerolul brut derivat din biodiesel, care, după cum se știe, se găsește din abundență pe piață și la un preț scăzut. Acidul malic extras din biomasă poate fi o materie primă importantă în multe aplicații, inclusiv în producția de polimeri biodegradabili.

Prin urmare, există două căi interesante de urmat: i) hidrogenarea acestuia care poate conduce la 1,2,4-butantriol sau 1,4-butandiol, compuși importanți utilizați în industria polimerilor și ii) dehidrogenarea sa oxidativă prin care se poate obține acid oxaloacetic și acid piruvic platforme chimice pentru sinteza aminoacizilor esențiali, cum ar fi asparagina, metionina, lizina, treonina, alanina, valina, leucina, izoleucina (**Schema 1**).



Schema 1. Acidul malic o moleculă platformă pentru biopolimeri și aminoacizi esențiali

• Obiectivele prevăzute/realizate

Scopul general al acestui proiect a fost un studiu amplu privind influența compoziției chimice asupra proprietăților texturale și structurale ale oxizilor de tip spinel Co-Fe-Mo și corelarea acestora cu activitatea și selectivitatea în sinteza de precursori pentru biopolimeri și aminoacizi esențiali.

În scopul unei bune fezabilități, selecția catalizatorilor pentru proiectul MAL-OL-OX a fost făcută ținând cont de următoarele criterii: eficacitatea atât pentru dehidrogenarea

oxidativă, cât și pentru hidrogenarea acidului malic. Catalizatorii selectați trebuie să fie activi atât pentru hidrogenarea acizilor carboxilici cât și pentru dehidrogenarea oxidativă a alcoolilor; să aibă rezistență la dezactivare; stabilitate; reutilizabilitate și, nu în ultimul rând un cost redus.

Pentru a-l urmări, am propus următoarele **obiective științifice** intermediare:

1. Realizarea și caracterizarea unui model experimental de preparare a oxizilor binari Co-Fe, cu structură de tip spinel, prin încorporarea Fe în structura Co_3O_4 și Co în structura Fe_3O_4 și corelarea cu activitatea în reacția de dehidrogenare oxidativă și respectiv de hidrogenare a acidului malic;

2. Realizarea și caracterizarea unui model experimental de preparare a oxizilor ternari Co-Fe-Mo de tip spinel, prin substituirea Fe^{3+} și respectiv Co^{3+} din pozițiile octaedrice ale structurii de tip spinel cu Mo și corelarea acestora cu activitatea în sinteza de precursori pentru biopolimeri și aminoacizi esențiali;

3. Implementarea unei noi metodologii de valorificare a acidului malic prin transformarea acestuia în precursori de biopolimeri: cu aplicație medicală și aminoacizi esențiali: o sursă de energie pentru organism.

Originalitatea proiectului MAL-OL-OX a constat în utilizarea oxizilor de tip spinel Co-Fe-Mo ca și catalizatori multifuncționali pentru dehidrogenarea oxidativă și hidrogenarea acidului malic.

Toate obiectivele prevăzute au fost realizate.

• **Prezentarea rezultatelor obținute**

Obiectivele propuse au fost realizate în trei etape, fiecare dintre acestea cuprinzând mai multe activități.

Etapa 1 a avut ca obiectiv:

Dezvoltarea unui model experimental de sinteză a Fe_3O_4 modificat cu Co; preparare, caracterizare și performanțe catalitice (dehidrogenare oxidativă și hidrogenare acid malic în scopul obținerii de precursori ai biopolimerilor și aminoacizilor esențiali)

În prima etapă au fost **sintetizați** oxizi micști de cobalt-fier cu formula $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15$) și **caracterizați** prin difracție de raze X (XRD), determinări de suprafață specifică (BET), spectroscopie IR cu reflectanță difuză (DRIFT), spectroscopie în ultraviolet și vizibil (UV-Vis), spectroscopie Raman și spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS).

Probele preparate au fost **investigate în dehidrogenarea oxidativă** precum și în reacția de **hidrogenare a acidului L-malic**. Producții de reacție au fost acidul piruvic, malonic și oxaloacetic și, de asemenea, cantități mici din esterii acestora.

Dehidrogenarea oxidativă

Pentru primul dintre catalizatorii preparați, și anume Co_0Fe s-a urmărit influența solventului asupra activității și randamentului în produși. Ca solvenți s-au ales metanol, etanol și apă, concentrația acidului malic în soluție fiind de 2%, temperatura de reacție 50 °C, iar masa de catalizator reprezintă 1% din masa totală. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Figura 1**.

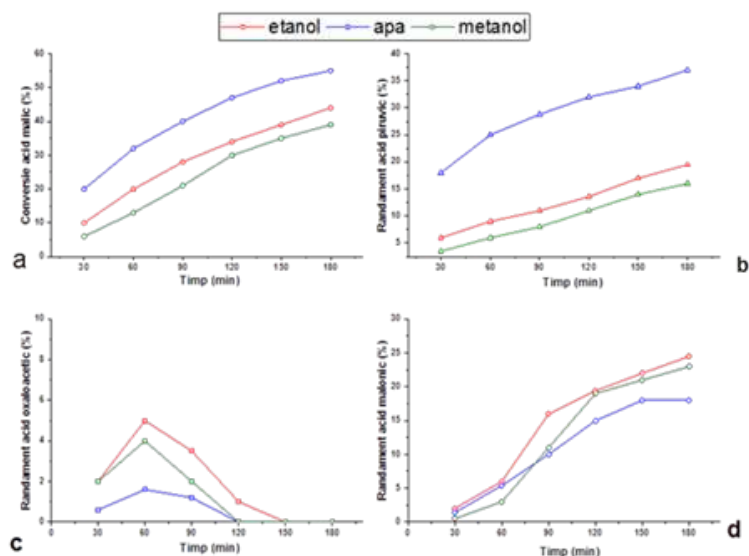


Figura 1. Conversia acidului malic și randamentul în produși pe catalizatorul Co_0Fe (temperatura 50°C , masa catalizator 1% din masa de reacție, concentrație acid malic 2%, debit aer 20 ml/min, viteza de agitare 400 rpm)

Cea mai mare valoare a conversiei s-a obținut utilizând ca solvent apa, în timp ce randamentul în acid oxaloacetic este mai mare când se utilizează etanolul ca solvent. De aceea, am ales acești doi solvenți pentru studiile ulterioare.

În studiul reacției de dehidrogenare oxidativă s-a observat o creștere a conversiei acidului malic cu creșterea conținutului de cobalt, evidențiind rolul pozitiv jucat de Co. De asemenea, conversia acidului malic crește treptat la utilizarea în exces a agentului de precipitare. Catalizatorii Co_3Fe , care au cel mai mare conținut de Co și cel mai mare număr de ioni de Co^{2+} plasați în centri tetraedrici, prezintă cea mai mare conversie a acidului malic, dar și cel mai mare randament în acid piruvic, precum și acid oxaloacetic. Randamentul în acid oxaloacetic atinge un maxim (de 16%) în 60 de minute, după care începe să dispară cu trecerea timpului în detrimentul acidului piruvic și malonic. Un astfel de comportament denotă faptul că acidul oxaloacetic este intermediar în decarboxilarea oxidativă a acidului malic la produșii finali acid piruvic, respectiv acid malonic. Acidul malic este transformat prin dehidrogenare oxidativă în acid oxaloacetic, într-o primă etapă, datorită reactivității mai mari a grupării $-\text{OH}$ și, în continuare, acidul oxaloacetic este decarboxilat rapid la acid piruvic. Ca reacție paralelă, prin decarboxilare oxidativă, poate avea loc transformarea acidului malic sau a acidului oxaloacetic în acid malonic în funcție de mediul de reacție. Cu toate acestea, datorită termodinamicii, acidul oxaloacetic este mai degrabă decarboxilat în acid piruvic decât să fie transformat în acid malonic.

Hidrogenarea acidului L-malic a fost efectuată folosind concentrații de acid malic de 5% și respectiv 10%, în soluție apoasă, catalizator 1%, temperaturi de 100°C și 150°C și presiunea inițială a H_2 de 3-5 atm. Principalii produși de reacție au fost 3-hidroxi-butanolactona (3-HBL; randament maxim 60%), 1,2,4-butantriol (1,2,4-BT; randament maxim 40%) și 1,4-butandiol (1,4-BD; randament maxim 16%).

Etapa 2 a avut ca obiectiv:

Dezvoltarea unui model experimental de sinteză a Co_3O_4 modificat cu Fe (dehidrogenarea oxidativă și hidrogenarea acidului malic)

În această etapă au fost **sintetizați** catalizatori de tipul Co_3O_4 dopați cu fier, cu formula $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15$). Metoda utilizată pentru preparare a fost coprecipitarea, în prezența sau în absența surfactanților organici de tipul bromură de cetilmetilamoniu (CTAB) sau acid citric. Solidele preparate au fost **caracterizate** prin: difracția de raze X (XRD), spectroscopie IR cu reflectanță difuză (DRIFT), spectroscopie în ultraviolet și vizibil (UV-Vis), spectroscopie Raman, spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS) și microscopie electronică cu baleiaj (SEM).

Difractogramele XRD (**Figura 2A,B**) relevă prezența liniilor de difracție atribuite structurii spinelului Co_3O_4 . Faze cristaline corespunzătoare oxizilor de fier nu au fost detectate, probabil din cauza dimensiunii mai mici a cristalitelor sau a naturii amorfe. Liniile de difracție sunt deplasate către unghiuri 2θ mai mici la creșterea conținutului de fier, deși structura fazelor nu s-a modificat, ceea ce înseamnă că există o acomodare a rețelei Co_3O_4 la dopantul de fier.

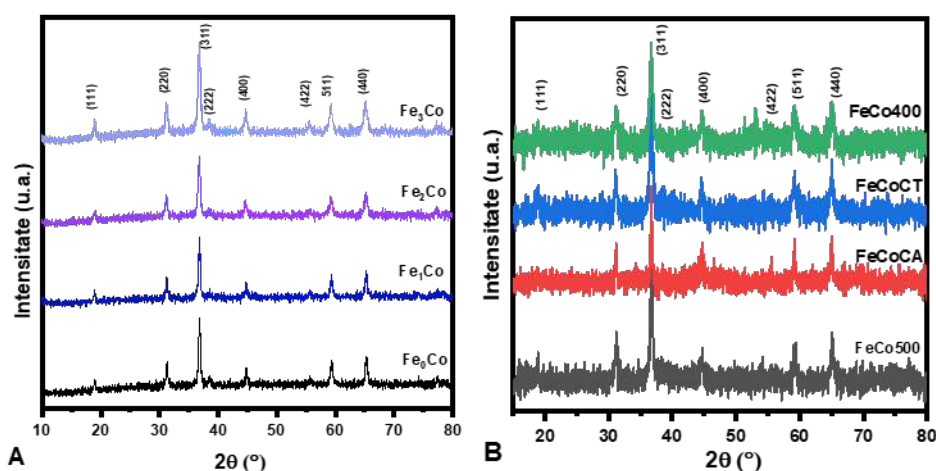


Figura 2. Difractograma de raze X a catalizatorilor $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Proprietățile catalitice ale oxizilor de cobalt dopați cu fier, au fost investigate în reacția de **dehidrogenare oxidativă a acidului L-malic** dar și în reacția de **hidrogenare** a acestuia. În reacția de dehidrogenare oxidativă ca produși principali de reacție s-au obținut acidul piruvic și acidul acetic, acidul malonic fiind prezent doar în urme. Acidul oxaloacetic nu a putut fi izolat în acest caz, datorită reactivității mult mai mari a oxizilor de cobalt comparativ cu oxizii de fier, preparați în prima etapă, și datorită conversiei ridicate a acidului oxaloacetic la acid piruvic și ulterior la acid acetic.

Etapa 3 a avut ca obiectiv:

Implementarea de noi tehnologii privind metoda de preparare a oxizilor de tip spinel Co-Fe dopați cu Mo și evaluarea activității lor catalitice în dehidrogenarea oxidativă și hidrogenarea acidului malic (hidrogenarea și dehidrogenarea oxidativă a acidului malic în scopul obținerii de precursori ai aminoacizilor esențiali și a biopolimerilor)

În ultima etapă a acestui proiect au fost **sintetizați** șase catalizatori **oxizi micști de cobalt și fier dopați cu molibden** cu formulele generale: $\text{FeCo}_{2-2x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ și $\text{CoFe}_{2-2x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ cu diferite cantități de molibden ($x = 0.15; 0.2; 0.3$), caracterizați și studiați în reacțiile de dehidrogenare oxidativă și respectiv de hidrogenare a acidului malic.

Rezultatele obținute în reacția de **dehidrogenare oxidativă a acidului malic** au evidențiat o creștere a conversia acidului malic cu creșterea compoziției molibdenului, catalizatorii cu formula FeCoMo_x (cobaltită de fier) sunt mai activi decât cei cu formula

CoFeMo_x (ferită de cobalt). Randamentul în acid piruvic urmează aceeași tendință ca și conversia pentru catalizatorii de tip cobaltită de fier dopați cu molibden, în timp ce pentru catalizatorii de tip ferită de cobalt dopați cu molibden variază invers proporțional.

Influența concentrației de acid malic asupra conversiei și a randamentului în produși pentru catalizatorul FeCoMo₃, la 180 min, în solvent apă, este prezentată în **Figura 3**. Se observă o scădere a conversiei acidului malic odată cu creșterea concentrației sale în apă, ca urmare a scăderii numărului de centri activi disponibili pentru o cantitate cât mai mare de acid malic.

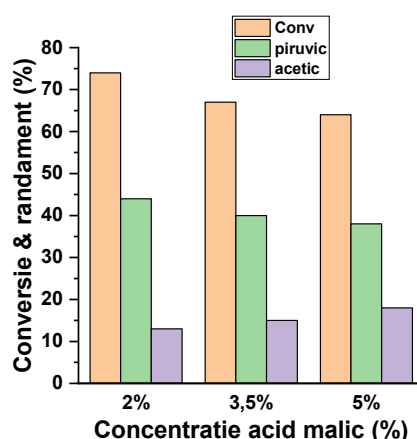


Figura 3. Influența concentrației acidului malic în apă asupra conversiei și randamentului în produși pentru catalizatorul FeCoMo₃

În reacția de **hidrogenare a acidului malic** s-au obținut ca produși de reacție 1,4-butandiol (1,4-BD), 1,2,4-butantriol (1,2,4-BT) și 3-hidroxibutirolactona (3-HBL). Conversia acidului malic crește la creșterea conținutului de molibden și de la catalizatorii ce conțin fazele de tip ferită spre cei care conțin fazele de tip cobaltită. Randamentele în 1,4-butandiol și 1,2,4-butantriol scad la creșterea temperaturii de la 100 °C la 150 °C, în timp ce randamentul în 3-hidroxibutirolactonă are o variație inversă.

Indicatori de rezultat realizați

1. A green way for pyruvic acid synthesis from biomass-derived L-malic acid on tetrahedral versus octahedral cobalt sites/hematite, Gheorghita Mitran, Adriana Urdă, Octavian Dumitru Pavel, Ștefan Neațu, Mihaela Florea, Florentina Neațu, Biomass Conversion and Biorefinery, (2022) <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02513-1>

2. La-H-zeolites: efficient catalysts for acetic acid ketonic decarboxylation and esterification, Gheorghita Mitran, Shaojiang Chen, Wenyu Huang, Dong-Kyun Seo, J Chem Technol Biotechnol 2021, 96, 2022–2032, <https://doi.org/10.1002/jctb.6732>

3. Malic acid oxidative dehydrogenation over iron-cobalt mixed oxides, Gheorghita Mitran, Mihaela Florea, Octavian-Dumitru Pavel, Adriana Urda, Florentina Neatu, The 2nd International Electronic Conference on Catalysis Sciences—A Celebration of Catalysts 10th Anniversary, 15-30 octombrie 2021, Poster, <https://doi.org/10.3390/ECCS2021-11108> (registering DOI)

4. A new approach in the synthesis of LDH-type materials used in the condensation reaction, Silvana Denisa Mihăilă, Bogdan Cojocaru, Gheorghita Mitran, Mihai Cosmin Corobea, Octavian Dumitru Pavel, Rodica Zăvoianu, The 2nd International Electronic

Conference on Catalysis Sciences—A Celebration of Catalysts 10th Anniversary, Poster <https://doi.org/10.3390/ECCS2021-11146> (registering DOI)

5. New approaches in synthesis of 2D LDH-type materials used in the Claisen-Schmidt condensation, Silvana-Denisa Mihăilă, Bogdan Cojocaru, Bogdan Jurca, Octavian-Dumitru Pavel, Gheorghita Mitran, Rodica Zăvoianu, Vasile I. Pârvulescu, Contemporary Solution for Advanced Materials with high impact on Society, CoSolMat 2021, 11-15 octombrie, Bucuresti, Romania, Oral Presentation, <https://chimie.unibuc.ro/edu/greencam/index.php/workshop-2021>

6. Oxidative Dehydrogenation and Hydrogenation of Malic Acid over Transition Metal Oxides, Gheorghita Mitran, Adriana Urdă, Mihaela Florea, Octavian Dumitru Pavel, Florentina Neațu, Advances in Catalysis Engineering, December 20-21, 2021 - United Arab Emirates, Dubai, Oral Presentation, Paper Code 21AE120073

7. Oxidative Dehydrogenation and Hydrogenation of Malic Acid over Transition Metal Oxides, Gheorghita Mitran, Adriana Urdă, Mihaela Florea, Octavian Dumitru Pavel, Florentina Neațu, World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical and Molecular Engineering, 2021,15, 12, ISNI:0000000091950263

8. The influence of complexing agents on the cobalt-based catalysts properties and activities, Gheorghita Mitran, Nguyen Tam Le Phuong, Dong-Kyun Seo, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 114, 446-455, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.035>

9. Heterogeneous catalysts for biomass-derived alcohols and acid conversion, Gheorghita Mitran, Octavian-Dumitru Pavel, Dong-Kyun Seo, Heterogeneous Catalysis: Materials and Applications, 2022, book chapter 10, pp. 297–326, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85612-6.00010-3>

10. Identification of active sites and the mechanism of reaction for malic acid conversion over Iron doped Co₃O₄ catalysts, Gheorghita Mitran, Luiza Izabela Jinga, Gianina Florentina Popescu-Pelin, Octavian Dumitru Pavel, Ind. Eng. Chem. Res. 2022, 61, 49, 17810–17820, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02602>

11. Tailored texture synthesized LDH catalysts in the presence of quaternary ammonium salts, Bogdan Cojocaru, Bogdan Ciprian Jurca, Rodica Zăvoianu, Ruxandra Bîrjega, Vasile I. Pârvulescu, Catalysis Communications, 2022, 170, 106485, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106485>

12. The preparation method influence on the cobalt-based catalysts properties and activities, Gheorghita Mitran, Dong-Kyun Seo, Octavian Dumitru Pavel, Adriana Urdă, The 13th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat 2022, 22-24 iunie, Băile Govora, România, P30, Poster

13. Malic acid oxidation over Fe doped Co₃O₄ catalysts, Gheorghita Mitran, Octavian-Dumitru Pavel, Adriana Urdă, 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE 22, 7-9 septembrie 2022, Sinaia, România, Poster 10

14. Cobalt and iron-based heterogeneous catalytic systems for malic acid conversion to value-added products, Gheorghita Mitran, Adriana Urdă, Mihaela Florea, Octavian Dumitru Pavel, Florentina Neațu, Conferința Națională de Chimie, Ediția XXXVI, 4-7 octombrie 2022, Călimănești-Căciulata, P.S.IV. – 19, Poster

15. Cobalt based spinel oxides, efficient catalysts for both selective oxidation and dehydrogenation reactions, Gheorghita Mitran, European Global Congress on Catalysis, Chemical Engineering and Technology, 14-15 noiembrie 2022, Roma, Italia, Online, Prezentare orală (Keynote)

16. A new path in the synthesis of Zn modified LDH used in Claisen-Schmidt condensation, Octavian-Dumitru Pavel, Silvana Denisa Mihăilă, Bogdan Cojocaru, Bogdan Ciprian Jurcă, Gheorghita Mitran, Rodica Zăvoianu, Mihai Cosmin Corobea, Ruxandra

Bîrjega, Robert Tincu, Vasile I. Pârvulescu, The 13th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat 2022, 22-24 iunie, Băile Govora, România, Poster

17. Effect of solvent, in the sol-gel synthesis of CoAl_2O_4 , on the structure and catalytic properties in 1,4-butanediol dehydrocyclization, Gheorghita Mitran, Tam Le Phuong Nguyen, Dong-Kyun Seo, React. Chem. Eng., 2023, 8, 1901, <https://doi.org/10.1039/D3RE00095H>

18. Iron-doped Co_3O_4 catalysts prepared by a surfactant-assisted method as effective catalysts for malic acid oxidative decarboxylation, Gheorghita Mitran, Ștefan Neațu, Octavian Dumitru Pavel, Adriana Urdă, Anca Mirea, Mihaela Florea, Florentina Neațu, Catal. Sci. Technol., 2023, 13, 4420-4434, <https://doi.org/10.1039/D3CY00121K>

19. Gheorghita Mitran, Mihaela Florea, Ștefan Neațu, Florentina Neațu, Surfactant assisted method for iron doped cobalt oxides preparation and their behavior in the oxidative transformation of malic acid, 8th International Workshop of Materials Physics, 2023, 17-19 mai, Magurele, Romania, P9, Poster

20. Gheorghita Mitran, Dong-Kyun Seo, Octavian Dumitru Pavel, Florentina Neațu, Mihaela Florea, Dehydrogenation of 1,4-butanediol over cobalt aluminate synthesized by the sol-gel method, in the presence of different solvents, 15th European Congress on Catalysis, EuropaCat 2023, 27 august-1 septembrie, Praga, Cehia, Poster

• Impactul estimat al rezultatelor obținute

Proiectul **MAL-OL-OX** este provocator din punct de vedere al găsirii de soluții la o problemă stringentă, și anume producția de biopolimeri și sinteza aminoacizilor esențiali, cum ar fi asparagina, metionina, lizina, treonina, valina, alanina, leucina, izoleucina.

Masele plastice sunt un atu esențial pentru umanitate, oferind adesea funcționalități care nu se găsesc la alte materiale. Cu toate acestea, au o serie de dezavantaje, cum ar fi acela că substanțele chimice din care sunt produse pot avea efecte severe asupra animalelor și oamenilor. Prin urmare, trebuie găsită o soluție pentru a avea acces ușor la materiale plastice, dar care, în același timp, să evite aceste inconveniente. Un bioplastic este un plastic fabricat din polimeri derivați din surse biologice precum trestia de zahăr, amidonul din cartofi, celuloză, paie și bumbac. Unele bioplastice sunt degradabile în aer, altele sunt făcute astfel încât să se descompună într-o instalație industrială, în prezență de ciuperci, bacterii și enzime. Deci, obținerea bioplasticelor reprezintă o modalitate durabilă de a păstra avantajele uriașe ale materialelor plastice convenționale care, în același timp, le atenuază dezavantajele.

În prezent, bioplasticele reprezintă încă mai puțin de 1% din cele peste 390 de milioane de tone de plastic produse anual. Conform celor mai recente date de piață compilate de European Bioplastics în cooperare cu Nova-Institute, capacitățile globale de producție de bioplastice vor crește de la aproximativ 2,2 milioane de tone în 2022 la aproximativ 6,3 milioane de tone în 2027. Astfel, este nevoie urgentă de dezvoltarea unei noi metodologii care să utilizeze materiale bio, precum cel pe care l-am identificat - acidul malic.

În România producția de materiale plastice este de aproximativ 150 kt/an, dar, din păcate, principalele surse de producție de materiale plastice sunt etilena și propilena din industria petrochimică. Prin urmare, înlocuirea lor cu materiale plastice din surse regenerabile este o alternativă viabilă și acest proiect a venit în întâmpinarea cerințelor utilizând ca materie primă acidul malic pentru obținerea de 1,4-butanediol.

Cel mai **semnificativ rezultat** s-a obținut utilizând catalizatori de tip cobaltită de fier dopată cu molibden, unde la o conversie de 91.5% (la 100 °C) s-a obținut un randament în 1,4-butanediol de 69%, iar la o conversie de 96% (150 °C) s-a obținut un randament în 1,4-butanediol de 63%.

α -Aminoacizii sunt platforme esențiale ale vieții. Prin urmare, nu este surprinzător faptul că există o cerere mare pentru toate tipurile de α -aminoacizi nenaturali și neproteinogeni pentru a modula proprietățile chimice, fizice și farmaceutice ale peptidelor,

proteinelor și altor molecule bioactive. Dincolo de aplicațiile biologice, α -aminoacizii chirali sunt utilizați și ca precursori pentru catalizatori chirali, auxiliari chirali și diverse (macro)molecule. Prin urmare, cererea de α -aminoacizi optic activi este tot mai mare.

Aminoacizii esențiali (asparagina, metionina, lizina, treonina, valina, alanina, leucina, izoleucina), în special izoleucina și valina, reprezintă, de asemenea, o sursă excelentă de energie pentru organism. Cei mai mulți aminoacizi esențiali sunt sintetizați din α -cetoacizi, printre care acidul oxaloacetic și acidul piruvic, care pot fi supuși aminării reductive. Acizii oxaloacetic și piruvic pot fi obținuți prin dehidrogenarea oxidativă a acidului malic.

Cele mai **semnificative rezultate** în reacția de dehidrogenare oxidativă a acidului malic au fost obținute pe catalizatorii de oxid de fier dopat cu cobalt unde la o conversie a acidului malic de 38% se atinge un randament în acid oxaloacetic de 16%, dezavantajul fiind acela că acidul oxaloacetic se decarboxilează rapid după o oră de reacție. Pentru obținerea acidului piruvic cei mai activi catalizatori au fost atât cei de tip cobaltit de fier dopați cu molibden (conversie 74%, randament 44%), cât și cei de tip ferit de cobalt dopați cu molibden (conversie 67%, randament 44%).

Prin urmare considerăm că **obiectivele proiectului MAL-OL-OX** și anume obținerea de **precursori pentru aminoacizi esențiali și biopolimeri au fost îndeplinite**.