

Potencialidades de utilização de derivados da sacarose para a indústria química

Flavia Souza da Silveira Cavalcante, Estevão Freire* e Peter Rudolf Seidl

*Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Email: *estevao@eq.ufrj.br*

Submetido em 19/07/2013; Versão revisada em 23/07/2014; Aceito em 25/07/2014

Resumo

O aumento significativo dos preços do petróleo reforça a necessidade de busca por fontes alternativas de matérias-primas. A sacarose desponta como matéria-prima na geração de produtos químicos de alto valor agregado. Neste trabalho foi realizado um estudo prospectivo em artigos voltados para a síntese dos sucroésteres, visando acompanhar o desenvolvimento tecnológico deste setor, identificando as possíveis áreas de aplicação desses derivados. Os resultados mostraram um baixo número de artigos publicados, sendo que a maior parte dos artigos publicados pertence a países como França e Espanha e que a síntese mais empregada foi a enzimática, empregando-se, preferencialmente, as lipases como biocatalisadores.

Palavras-chave: sacarose, monitoramento tecnológico, matérias-primas renováveis.

Abstract

The significant increase in oil prices reinforces the need for alternative sources of raw materials. Sucrose is emerging as a feedstock for the generation of chemicals with a high added value. In the present paper we report a prospective study on articles covering the synthesis of sucrose esters in order to follow the technological development of this sector, identifying potential areas of application of these derivatives. The results showed a low number of articles in this area. Most published articles belong to countries like France and Spain and the most commonly employed synthesis was based on enzymes, preferably using lipases as biocatalysts.

Keywords: sucrose, technological monitoring, renewable raw materials.

Introdução

A indústria química é altamente dependente do petróleo e seus derivados, cujo refino e outras etapas subsequentes de processamento consomem grande quantidade de água e energia, produzindo notáveis quantidades de efluentes gasosos e gerando resíduos sólidos de difícil tratamento (SEIDL e al, 2012). Além da questão ambiental, incertezas giram em torno das perspectivas de esgotamento das reservas de petróleo, aliada à

volatilidade dos preços do petróleo, decorrente da dependência deste insumo fóssil de países politicamente instáveis (BNDES, 2007).

Torna-se imperioso, portanto, a busca de novas fontes matérias-primas alternativas ao petróleo, renováveis, para a indústria química. Neste cenário, as biomassas surgem como alternativas economicamente atrativas, onde aquelas ricas em carboidratos são as mais adequadas para suprir a indústria química com insumos básicos, assim como

para gerarem energia (CGEE, 2010). Previsões indicam que, por volta de 2025, mais de 30% das matérias-primas para a indústria química serão produzidas a partir de fontes renováveis. Porém, para se atingir tais metas, é indispensável o desenvolvimento de tecnologias de conversão da biomassa em combustíveis, energia e produtos químicos de base “bio” (PERVAIZ E CORREA, 2009).

Grande parte dos derivados dos açúcares é importada, possuindo alto valor agregado, o que contribui significativamente para o *deficit* da balança comercial química do país, hoje situado em cerca de US\$ 32 bilhões; ao mesmo tempo, as rotas industriais destes compostos constituem excelentes oportunidades de investimento (CGEE, 2010). Sob uma perspectiva industrial, poucos carboidratos como a sacarose preenchem adequadamente os critérios de preço, qualidade e disponibilidade, para uso como fonte de matéria-prima. Dados de 2011 (RUIZ, 2011), mostram que a sacarose tem um volume de produção anual mundial de cerca 150 milhões de toneladas por ano a um preço médio de 0,25 €/kg. Portanto, a sacarose, por ser uma matéria-prima de fonte renovável, de baixo custo, alta disponibilidade e pureza (podendo ser obtida em até 99,96% em base anidra), vem despertando o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de novos processos e produtos ambientalmente corretos e economicamente viáveis. Dentre eles, pode-se citar o seu emprego como reagente na síntese de surfactantes não-iônicos, polímeros, adoçantes, emulsificantes, entre outros (FERREIRA *et al.*, 2009).

Este artigo pretende apresentar e discutir as oportunidades de aplicação dos derivados de sacarose para a indústria química, por meio de análise bibliométrica das principais publicações sobre o assunto.

Aspectos técnicos da produção de sacarose

A cana-de-açúcar alcança quase todos os

estados brasileiros, ocupando cerca de 9% da superfície agricultável do país, equivalente a cerca de 20 milhões de hectares. É o terceiro cultivo mais importante em superfície ocupada, depois da soja e do milho. O Brasil é o maior produtor, com uma área plantada de aproximadamente 7 milhões de hectares e responde por cerca de 42% do total de cana produzido. Dados do PROCANA (2009) confirmam a importância do setor sucroalcooleiro na economia mundial, o qual movimentava cerca de R\$ 51 bilhões em receitas por ano, representando 1,76% do PIB e gera 4,5 milhões de empregos diretos e indiretos.

A classe mais importante de compostos orgânicos, em termos de volume produzido é a dos carboidratos, que representa 75% das 200 bilhões de toneladas de biomassa produzidas anualmente, das quais somente 4% são processadas pelo homem. Os outros 25% são compostos de lignina, proteínas, gorduras, dentre outros constituintes (ANASTAS, 2001; LICHTENTHALER & MONDEL, 1997).

As biomassas sacaríneas caracterizam-se por apresentarem a estrutura mais simples em termos de carboidratos, sendo geralmente compostas por monossacarídeos (açúcares simples) ou dissacarídeos (formados pela união de dois monossacarídeos), como é o caso da sacarose. Nessas biomassas os açúcares são facilmente acessíveis aos tratamentos químicos ou biológicos, simplificando os processos biotecnológicos de transformação e pré-tratamento da biomassa, acarretando em menores custos de produção para geração de produtos intermediários e finais (OCTAVE & THOMAS, 2009; CGEE, 2008).

As tecnologias utilizadas, sobretudo no Brasil, para a biotransformação das biomassas sacaríneas já são conhecidas, apresentando certo grau de maturidade no que se refere à produção de alimentos e de combustíveis (bioetanol); porém, ainda são deficientes no que tange à geração de produtos químicos de maior valor agregado

(CGEE, 2010).

A sacarose, ou 1-O-(β -D-frutofuranosil)- α -D-glicopiranosose, é um dissacarídeo hidrofílico, constituído por dois monossacarídeos: D-glicose e D-frutose. A hidrólise em meio ácido da sacarose produz o chamado açúcar invertido que consiste de uma mistura equimolecular (1:1) de glicose e frutose, os quais se encontram unidos por uma ligação glicosídica. Isto faz com que a separação dos produtos de hidrólise da sacarose seja difícil e trabalhosa (BOSCOLO, 2003).

Diversos derivados podem ser obtidos a partir da sacarose, dentre eles os ésteres, éteres, uretanas, além da possibilidade de substituição de seus grupos hidroxila por hidrogênio, haletos, tióis, tiocianatos, azidas, entre outros, gerando diversos compostos de interesse tecnológico (BOSCOLO, 2003). Um resumo dos principais produtos químicos que podem ser obtidos da sacarose está apresentado na Figura 1. Esta ampla gama de derivados, posteriormente, poderá ser utilizada na síntese de outros produtos químicos de maior valor agregado.

De uma forma geral, os derivados da sacarose podem ser divididos em três grupos principais: éteres, polímeros e ésteres de sacarose, sendo este último o mais importante, do ponto de vista tecnológico e comercial, e o objeto de estudo deste trabalho.

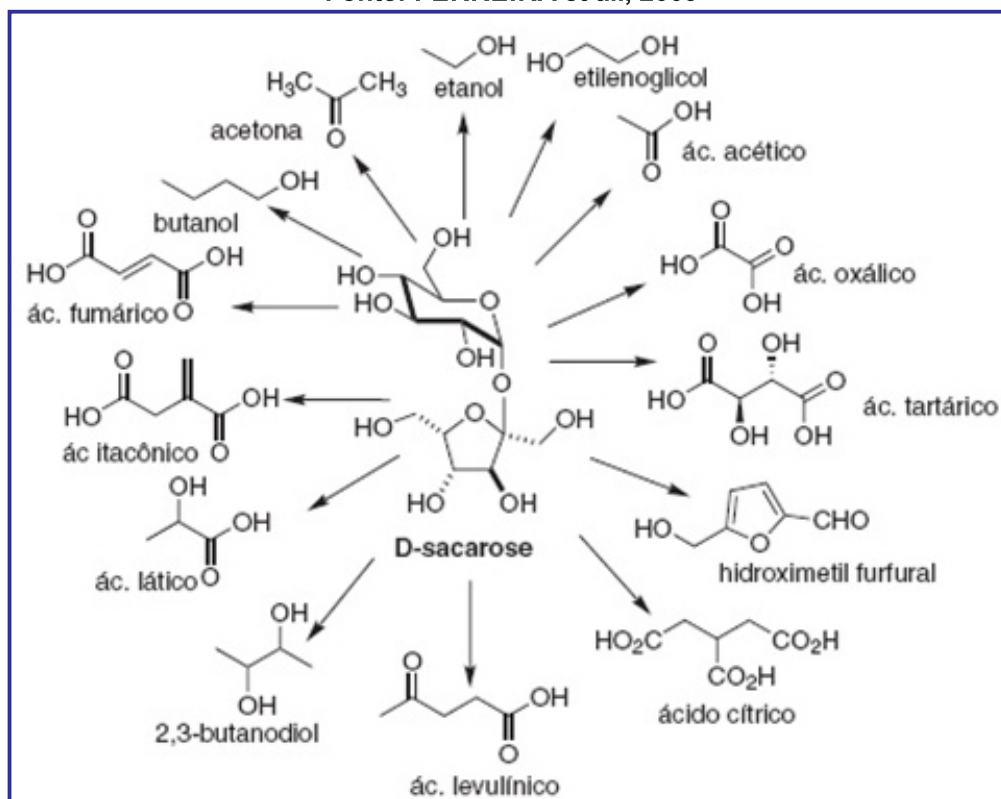
Ésteres graxos da sacarose

Com uma produção estimada em 4.000 compostos/ano (PLOU *et al.*, 2002), os ésteres de sacarose constituem um importante grupo de biosurfactantes não-iônicos, anfífilos, atóxicos, compatíveis com a pele e facilmente biodegradáveis e digeríveis, quando o grau de esterificação for menor ou igual a 3 (PEDERSEN *et al.*, 2002, QUENEAU *et al.*, 2004).

As matérias-primas envolvidas na síntese dos ésteres de sacarose incluem ácidos graxos e sacarose, que são compostos de baixo custo, facilmente acessíveis e renováveis, o que tem despertado ainda mais a produção desses produtos no Brasil. Seu extenso campo de atuação inclui desde a área de alimentos, passando pela área de

cosméticos e produtos de higiene pessoal, farmacêutica até área de petróleo, onde se destacam em fluidos usados para recuperação avançada de petróleo (EOR - *enhanced oil recovery*), sendo aplicados também na área de biorremediação de solos e águas, assim como em tratamento de resíduos. Como aditivos alimentares, esses compostos possuem uma larga variedade de funções, sendo utilizados como emulsificante, espumante, melhorando a

Figura 1
Produtos químicos, de baixa massa molecular, obtidos a partir da sacarose.
Fonte: FERREIRA *et al.*, 2009



mistura dos componentes e a retenção de água nos alimentos, evitando, dessa forma, a desidratação destes e aumentando, conseqüentemente o tempo de prateleira de frutas e vegetais (GESZTESI, 1990; GÜNTHER *et al.*, 2008).

A síntese enzimática é considerada o método mais indicado e sustentável para a obtenção dos ésteres de sacarose, devido ao uso de condições reacionais mais brandas, reduzindo, conseqüentemente, os custos operacionais. Além disso, emprega biocatalisadores (enzimas), que se destacam por serem altamente eficientes e seletivos, possibilitando a obtenção de derivados com maior grau de especificidade, o que diminui a ocorrência de reações paralelas com formação de subprodutos indesejáveis, aumentando, portanto, a pureza do produto desejado e, conseqüentemente, reduzindo custos para remoção dos subprodutos.

Por sua vez, a síntese química, embora continue a ser utilizada, vem perdendo espaço para a enzimática, devido ao uso de condições mais drásticas no processo, baixa seletividade do produto e à formação de produtos secundários. Devido à presença de oito grupos hidroxila com reatividades similares presentes na molécula da sacarose, além da existência de processos de migração intramoleculares, o que torna extremamente difícil e trabalhosa a acilação desse carboidrato, essa síntese exige etapas adicionais de bloqueio/desbloqueio para que a reação ocorra que podem causar contaminação do produto final, levando à formação de subprodutos indesejados (PEDERSEN *et al.*, 2003).

Monitoramento de produtos e processos

Um estudo de monitoramento tecnológico pode auxiliar a identificar os principais atores - empresas e universidades - que realizam pesquisas em ésteres de sacarose, bem como os países que estão investindo nessa área, além de possibilitar a determinação dos potenciais campos de aplicação desses derivados, as rotas de síntese, catalisadores

e solventes mais empregados.

O monitoramento dos artigos científicos foi realizado na base de artigos científicos *Science Direct*, disponível no endereço eletrônico www.sciencedirect.com, que é uma base multidisciplinar que contém um pouco mais de 25% de toda a informação em texto completo nas áreas de ciência, tecnologia e medicina publicada mundialmente. Esta base cobre mais de 2500 periódicos Elsevier, englobando 24 áreas do conhecimento científico e mais de 9 milhões de artigos em texto completo e possui uma coleção composta de periódicos, livros e obras de referência eletrônicas, sendo atualizada diariamente.

Foram usados como palavras-chaves os termos "*sucrose esters*" AND "*synthesis*", ambos presentes no *título, resumo e palavra-chave*, adotando como período de busca "*all years*" (todos os anos, de 1823 até 2014), a fim de obter um maior número de artigos nesta área. Como resultados foram obtidos 76 artigos em texto completo, onde, após análise, verificou-se que apenas 26 artigos estavam voltados para a síntese dos ésteres de sacarose, os quais foram analisados em sob a ótica da evolução temporal das publicações, distribuição do país ao qual pertence o principal autor e a identificação das principais rotas usadas na síntese dos ésteres de sacarose.

Resultados e discussão

A Figura 2 mostra a evolução temporal dos artigos publicados no período de 2000 a 2010.

De uma forma geral, percebe-se que o número de artigos por ano vem sofrendo oscilações com o tempo. Analisando a distribuição dos artigos por ano de publicação, observa que o ano de 2007 se destaca como o de maior número publicações, até 2010. A partir de 2010, somente em 2012 foram publicados 2 artigos relacionados à síntese de ésteres de sacarose. De uma forma geral, percebe-se que o número de artigos publicados em relação à síntese de ésteres de sacarose ainda é baixo, com

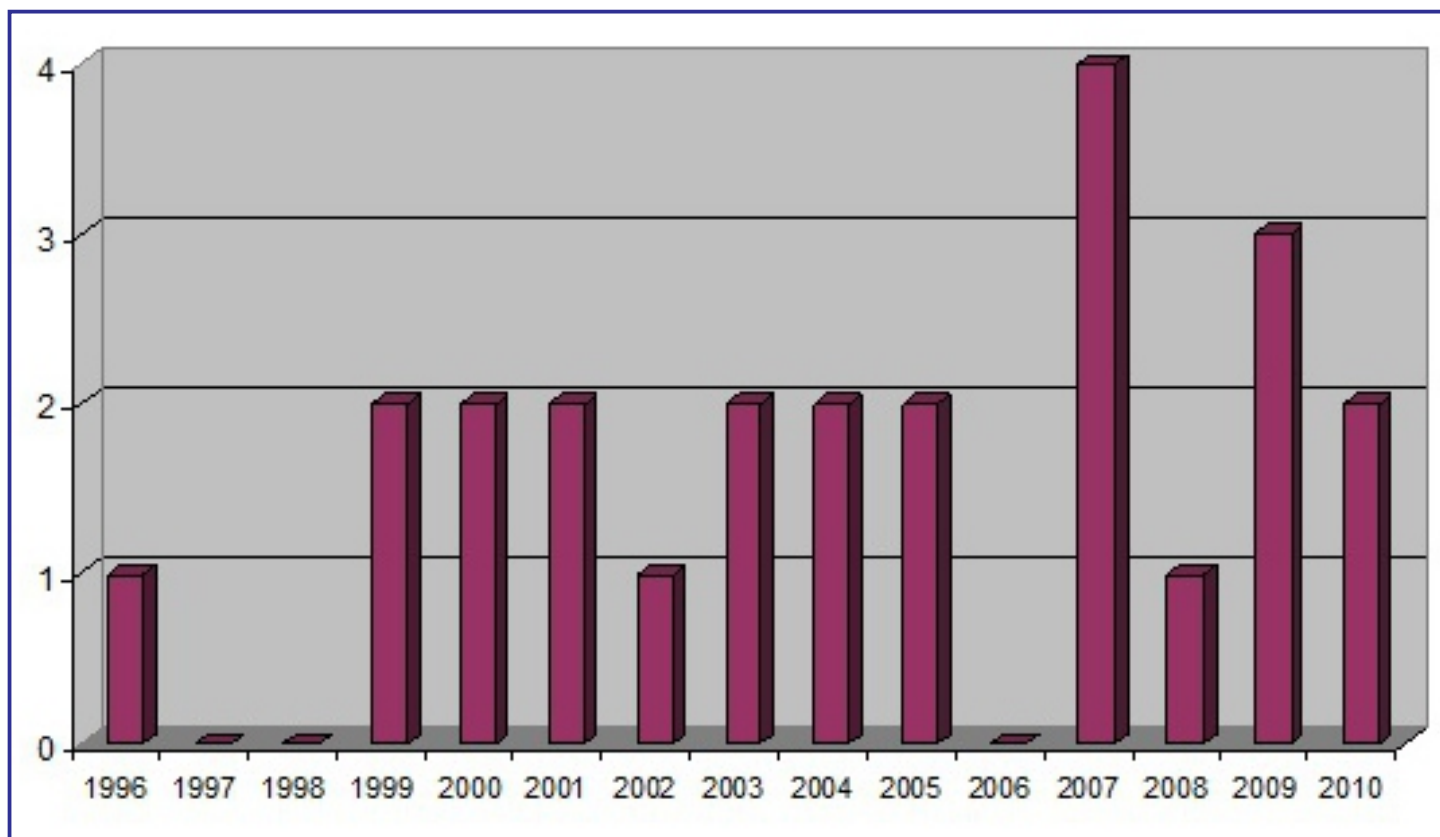


Figura 2 Evolução do número de artigos sobre ésteres de sacarose no período de 2000-2010

uma média aproximada de 2 artigos publicados por ano sobre o tema, podendo-se concluir que este tema encontra-se ainda em fase de estudo e desenvolvimento.

O baixo número de documentos obtidos pode ser explicado pela complexidade da química da sacarose devido à presença de oito hidroxilas quimicamente reativas e pelo alto número de compostos que podem ser obtidos variando o grau de substituição das hidroxilas, bem como todas as possibilidades de combinação dos seus regioisômeros. Esses fatores tornam a transformação da sacarose, em produtos químicos, altamente complexa e trabalhosa.

Distribuição por país ao qual pertence o principal pesquisador

Quanto às publicações em artigos científicos, China aparece em destaque com 21% das publicações, enquanto que França e Espanha apresentam ambas 17% do total de publicações em síntese de ésteres de sacarose. Em seguida

aparecem Polônia e Dinamarca, responsáveis, respectivamente, por 13% e 8%. Os demais países, dentre eles estão Portugal, EUA, Coreia do Sul, Eslovênia, Suécia e Índia, aparecem com apenas uma publicação, representando, cada um, apenas 3% dos artigos publicados. Os dois artigos publicados em 2012 foram de pesquisadores da China e o outro do Brasil, da Universidade Federal do Ceará.

Distribuição por ésteres de sacarose sintetizados

Foram identificadas 12 famílias distintas de ésteres de sacarose, conforme mostra a Figura 3 na página seguinte. Sobre estes produtos, pode-se destacar o 6-o-lauroil e 6,6'-o-lauroil sacarose, utilizados na fabricação de compostos com ação antimicrobiana; o 6-o-metacrilóil sacarose, utilizado como monômero na síntese de polímeros; o 6-o-acetil-2,3,4-tri-o-[(S)-2-metilbutiril]sacarose, utilizado como fungicida e inseticida e o 1'-o-vinil-hexanodíol sacarose, empregado como monômero

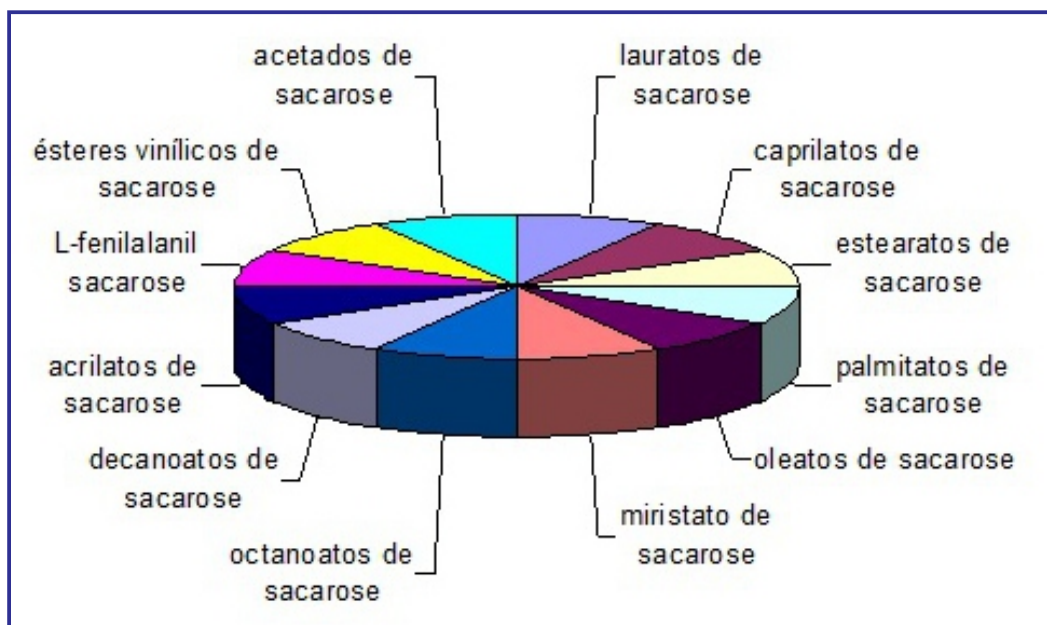


Figura 3
Distribuição das famílias dos ésteres de sacarose mencionados nos artigos pesquisados

na síntese de glicopolímeros.

Distribuição de artigos por tipo de síntese e aplicações

Outra análise realizada a partir dos resultados obtidos foi a identificação da principal rota empregada para a síntese dos ésteres de sacarose: catálise química ou catálise enzimática. Os resultados mostraram que a catálise enzimática predomina em relação à química, representando 64% dos artigos analisados. Esse resultado já era esperado haja vista a importância e as vantagens da catálise enzimática na síntese de ésteres de carboidratos, dentre elas as questões relacionadas à alta eficiência catalítica, condições operacionais brandas e à seletividade dos biocatalisadores, aliada às vantagens ambientais, minimizando a geração de resíduos e subprodutos da reação. Esses fatores têm despertado grande interesse dos pesquisadores e cientistas na síntese de sucroésteres por via enzimática.

Tendo em vista o potencial e as vantagens inerentes à síntese enzimática dos ésteres de sacarose, assim como o fato da maior parte dos artigos estarem relacionados a esse tipo de síntese, fez-se uma análise dos artigos relevantes a fim de se avaliar quais os principais biocatalisadores

empregados. Os principais biocatalisadores identificados foram lipase de *Thermomyces lanuginosus* (Novozyme) e protease de *Bacillus subtilis* (Biopraxe), ambas presentes em 25% dos artigos analisados. Em seguida aparece a lipase de *Candida antarctica* (Novozym 435), empregada em 19% do total de artigos analisados.

A análise dos artigos selecionados auxiliou a identificar as principais aplicações dos ésteres de sacarose selecionados. A distribuição de artigos por área de aplicação dos ésteres de sacarose mostrou que os sucroésteres têm sido largamente utilizados como intermediários na síntese de outros produtos, como polímeros, compostos radioativos e adoçantes (sucralose). Outras aplicações incluem a área farmacêutica, auxiliando na liberação controlada de fármacos ativos, na área de cosméticos e alimentos/bebidas como agente emulsificante com propriedades antifúngicas inibindo o crescimento de microrganismos.

Considerações finais

Por ser uma matéria-prima renovável, aliada ao seu baixo custo, alta disponibilidade e pureza, a sacarose tem mostrado ser extremamente vantajosa para novos processos industriais, despertando um crescente interesse tecnológico de pesquisadores

de todo o mundo. As oportunidades para a sacarose e seus derivados são relevantes e estas não devem ser vistas somente para a produção dos ésteres de sacarose, mas também para a fabricação de muitos outros intermediários químicos de grande aplicação industrial.

Entretanto os resultados mostraram um baixo número de publicações sobre o tema síntese de ésteres de sacarose ao longo de 10 anos, somente 25 artigos. Os resultados mostraram uma tendência voltada para o emprego de sucroésteres como intermediários na síntese do adoçante sucralose, na síntese de polímeros biodegradáveis (poliacrilatos) e como surfactante na síntese de nanopartículas. Outras aplicações estão voltadas para o emprego desses derivados na indústria farmacêutica, auxiliando a liberação de fármacos biologicamente ativos no organismo; na indústria de cosméticos, alimentos e bebidas como agente emulsificante com propriedades antifúngicas, impedindo o crescimento de microrganismos, anti-desidratante, aumentando o tempo de armazenagem dos alimentos e também como aditivo alimentar em ração animal.

Referências

ANASTAS, P. T.; BICKART, P. H.; KIRCHHOFF, M. M. **Designer Safer Polymers**. Wiley Interscience 2001.

BNDES – Banco Nacional do Desenvolvimento. Biopolímeros e Polímeros de Matérias-Primas Renováveis Alternativos aos Petroquímicos - Revista do BNDES. **2007**, 14: 201-234.

BOSCOLO, M. **Sucroquímica: Síntese e Potencialidades de Aplicações de Alguns Derivados Químicos de Sacarose**. *Química Nova*. **2003**, 26:906-912.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Bioetanol de Cana-de-Açúcar. Energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 2008.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - **Química verde no Brasil: 2010-2030** – Edição revista e atualizada, Brasília – DF, 2010.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. ; SILVA, F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*. **2009**, 32: 623-638.

GESZTESI, J. L. Ação de Ésteres de Sacarose em

Cultura de Tecido. Dissertação de Mestrado. Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1990.

GÜNTHER, G.; BECERRA, N.; TORO, C.; ZANOCCO, A.L.; LEMP, E. Characterization of micelles formed by sucrose 6-O-monoesters. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2008**, 327:134–139.

LICHTENTHALER, F. W.; MONDEL, S. Perspectives in the use of low molecular weight carbohydrates as organic raw materials. *Pure & Appl. Chem.* **1997**, 69:1853-1866.

OCTAVE, S.; THOMAS, D. Biorefinery: Toward an industrial metabolism. *Biochimie*. **2009**, 1: 659-664.

OLIVEIRA, L. G. ; SUSTER, R. ; PINTO, A. C. ; RIBEIRO, N. M. ; SILVA, R. B. Informação de Patentes: Ferramentas Indispensáveis para a Pesquisa e o Desenvolvimento Tecnológico. *Química Nova*. **2005**, 28: S36-S40.

PEDERSEN, L. H.; PERDERSEN, N. R.; HALLING, P. J.; WIMMER, R.; MATTHIESEN, R.; VELTMAN, O. R. Efficient transesterification of sucrose catalysed by the metalloprotease thermolysin in dimethylsulfoxide. *FEBS Letters*. **2002**, 519:181-184.

PEDERSEN, L.H.; WIMMER, R.; MATTHIESEN, R.; PEDERSEN, N.R.; GESSESSE, A. Synthesis of sucrose laurate using a new alkaline protease. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2003**, 14: 667-673.

PERVAIZ, M.; CORREA, C.A. Biorefinaria - Desenvolvimento de Plataformas Químicas através de Tecnologias Integradas de Biomassa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2009**, 19 (1):E9-E11.

PLOU, F. J.; CRUCES, M. A.; FERRER, M.; FUENTES, G.; PASTOR, E.; BERNABÉ, M.; CHRISTENSEN, M.; COMELLES, F.; PARRA, J. L.; BALLESTEROS, A. Enzymatic acylation of di- and trisaccharides with fatty acids: choosing the appropriate enzyme, support and solvent. *Journal of Biotechnology*. **2002**, 96:55–66.

QUENEAU, Y.; MOLINIER, V.; FITREMANN, J.; BOUCHU, A. Sucrose esterification under Mitsunobu conditions: evidence for the formation of 6-O-acyl-3',6'-anhydrosucrose besides mono and diesters of fatty acids. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, 15:1753–1762.

RUIZ, C. C., Sugar-based Surfactants – Fundamentals and Applications, New York: CRC Press, 2011.

SEIDL, P., BORSCHIVER, S., SANTOS, P. C., LEITE, L. F., Integração refino-Petroquímica: Tendências e impactos, Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais, 2012.