



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Bianca Furukawa de Godoi Passerine

Síntese de sucroésteres por transesterificação livre de solventes e avaliação da sua atividade acaricida.

São José do Rio Preto
2019

Bianca Furukawa de Godoi Passerine

Síntese de sucroésteres por transesterificação livre de solventes e avaliação da sua atividade acaricida.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Boscolo

São José do Rio Preto
2019

P287s Passerine, Bianca Furukawa de Godoi
Síntese de sucroésteres por transesterificação livre de solventes e avaliação da sua atividade acaricida / Bianca Furukawa de Godoi Passerine. -- São José do Rio Preto, 2019
48 p. : tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto
Orientador: Mauricio Boscolo

1. Química. 2. Sacarídeos. 3. Acaricida. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Bianca Furukawa de Godoi Passerine

**Síntese de sucroésteres por transesterificação livre de solventes e
avaliação da sua atividade acaricida.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Mauricio Boscolo
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof. Dr. Odair Aparecido Fernandes
UNESP – Câmpus de Jaboticabal

São José do Rio Preto
03 de junho de 2019

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – IBILCE/UNESP pelo excelente ambiente oferecido aos seus alunos e os profissionais qualificados que disponibiliza para nos ensinar.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Mauricio por toda orientação e ajuda que me foram dados.

Agradeço de forma especial ao meu pai e à minha mãe, por não medirem esforços para que eu pudesse levar meus estudos adiante

Agradeço aos meus amigos, por confiarem em mim e estarem do meu lado em todos os momentos da vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

E enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de forma direta ou indireta, fica registrado aqui, o meu muito obrigado!

“Quem nunca errou nunca experimentou nada novo”.

(Albert Einstein)

RESUMO

Ésteres de sacarose ou sucroésteres derivados de ácidos graxos são conhecidos por serem surfactantes não iônicos biodegradáveis e bons emulsificantes muito utilizados nas indústrias alimentícia, farmacêutica, cosmética e agrícola. Alguns sucroésteres derivados de ácidos graxos são considerados uma nova classe de biopesticidas, pois são produzidos a partir de matérias primas de fontes renováveis e não apresentam toxicidade para mamíferos e flora, não possuem odor nem sabor e são compatíveis com a pele humana. Devido a isso, os sucroésteres sintetizados em processos livres de solventes são ótimos candidatos a biopesticidas que podem ser empregados na agricultura orgânica e no manejo integrado de pragas. Nesse trabalho foram sintetizados sucroésteres derivados de óleo de soja em processo livre de solvente utilizando-se óxido de cálcio, óxido de magnésio, metóxido de sódio e carbonato de potássio como catalisadores, com tempos de reação de 24, 48 e 72 horas. Alguns parâmetros como a viscosidade e estabilidade de emulsão das misturas de sucroésteres foram avaliados e as misturas também foram caracterizadas por espectroscopia vibracional no infravermelho e cromatografia em camada delgada. Bioensaios com ácaros da espécie *Calacarus heveae* Feres foram realizados e resultaram em mortalidade de aproximadamente 95% dos indivíduos utilizando 5 g L⁻¹ das misturas de sucroésteres em solução aquosa.

Palavras-chave: Ésteres de sacarose, sacarose, óleo de soja, ácaros, biopesticida, óxidos metálicos.

ABSTRACT

Sucrose esters or sucroesters derived from fatty acids known as biodegradable non-ionic surfactants and good emulsifiers very used in food, drugs and agriculture industries. Some of the sucroesters derived from fatty acids are considered a new class of biopesticides because it is produced from renewable sources and it does not show toxicity to mammals and flora. In addition, sucroesters are odorless, flavorless and are skin compatible. Due to these characteristics, sucroesters produced by transesterification without solvents are great candidates for biopesticides in organic agriculture and integrated pest management. In this work we synthesized sucroesters derived from soy oil with solvent free process using four different catalysts. The time of reactions were 24, 48 and 72 hours. Some parameters as viscosity and emulsion stability were evaluated and the mixtures were characterized by infrared spectroscopy and thin layer chromatography. Bioassays with mites (*Calacarus heveae Feres*) were performed and resulted in 95% approximately of mortality using aqueous solutions of 5 g L⁻¹ of the sucroesters mixtures.

Keywords: Sucrose esters, sucrose, soy oil, mites, biopesticides, metal oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da sacarose.....	13
Figura 2. Interações das ligações de hidrogênio na molécula de sacarose em meio anidro polar.....	13
Figura 3. Esquema estrutural e composição química do óleo de soja.....	19
Figura 4. Distribuição das arenas contendo ácaro <i>C. heveae</i> para avaliação de diferentes misturas de sucroésteres.....	27
Figura 5. Aspecto das misturas dos sucroésteres obtidas na transesterificação livre de solventes da sacarose com o óleo de soja nos tempos de reação de 24, 48 e 72 horas, respectivamente.....	29
Figura 6. Subtração espectral na região do infravermelho das misturas obtidas e o espectro do óleo de soja, (A) com carbonato de sódio, (B) com carbonato de sódio e sabão (C) óxido de cálcio (D) óxido de cálcio e sabão, (E) óxido de magnésio (F) óxido de magnésio e sabão, (G) metóxido de sódio e (H) espectros da sacarose, óleo de soja e ácido oleico.....	31
Figura 7. Relação viscosidade das misturas de sucroésteres sintetizadas em função do tempo de reação.....	33
Figura 8. Tubos de teste de estabilidade de emulsão ao decorrer do período (A) inicial, (B) de uma semana, (C) um mês e (D) três meses.....	35
Figura 9. Cromatografia em camada delgada das misturas de sucroésteres sintetizados com (A) carbonato de potássio, (B) com carbonato de potássio e sabão, (C) óxido de magnésio, (D) óxido de magnésio e sabão, (E) óxido de cálcio, (F) óxido de cálcio e sabão e (G) metóxido de sódio.....	36
Figura 10. Porcentagem da mortalidade dos ácaros (<i>C. heveae</i>) sob a ação direta das misturas dos sucroésteres na concentração de 5 g L ⁻¹ , após o período de 24 horas da aplicação.....	37
Figura 11. Ácaros adultos (<i>C. heveae</i>) (A) sem tratamento, (B) e (C) após 24 horas da aplicação direta da solução da mistura de sucroésteres de concentração de 5 g L ⁻¹	38
Figura 12. Porcentagem da mortalidade dos ácaros (<i>C. heveae</i>) sob a ação direta das misturas dos sucroésteres na concentração de 5 g L ⁻¹ , após o período de 24 horas da aplicação.....	39
Figura 13. Relação entre mortalidade % dos ácaros (<i>C. heveae</i>) e a viscosidade das misturas (A) de SE SB K ₂ CO ₃ , (B) SE NaOCH ₃ e (C) SE K ₂ CO ₃	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação dos valores de HLB dos sucroésteres e suas respectivas aplicações.	15
Tabela 2. Variação do teor dos ácidos graxo presentes no óleo de soja (Adaptado VIEIRA et al., 1999).	19
Tabela 3. Relação das condições de síntese dos sucroésteres e os catalisadores utilizados.	23
Tabela 4. Relação das condições de síntese dos sucroésteres utilizando sabão como emulsificante e os catalisadores utilizados.	24
Tabela 5. Relação das misturas de sucroésteres em que foram realizados os testes de estabilidade de emulsão.	34
Tabela 6. Valores da CL ₅₀ das seis misturas que apresentaram maior atividade acaricida.	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 A reatividade e as propriedades físico-químicas da sacaros	12
2.2 Sucroésteres derivados de ácidos graxos	14
2.3 Síntese de sucroésteres derivados de ácidos graxos	16
2.4 Síntese de sucroésteres livre de solventes	17
2.5 Óxidos metálicos como catalisadores heterogêneos	20
2.6 Óleo de soja como reagente de partida	18
2.7 Atividade inseticida dos sucroésteres	20
2.8 Ácaros fitófagos em seringueiras (<i>Heveas brasiliensis</i>)	21
3. OBJETIVO	22
4. MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 Reagentes	22
4.2 Síntese do sabão.....	23
4.3 Condições gerais de síntese dos sucroésteres.....	23
4.4 Síntese dos sucroésteres	23
4.5 Síntese dos sucroésteres utilizando sabão como emulsificante	24
4.6 Análise das misturas de sucroésteres por infravermelho	25
4.7 Determinação da viscosidade das misturas dos sucroésteres	25
4.8 Estabilidade de emulsão das soluções de sucroésteres	25
4.9 Análise dos ésteres por cromatografia em camada delgada	26
4.10 Bioensaios para avaliar a atividade acaricida dos sucroésteres.....	26
4.11 Ação direta dos sucroésteres sobre ácaros fitófagos (<i>C. heveae</i>).....	27
4.12 Ação residual dos sucroésteres sobre ácaros fitófagos (<i>C. heveae</i>).....	28
4.13 Análise estatística	28
4.14 Determinação da CL 50	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1 Síntese dos ésteres de sacarose sem solvente	28
5.2 Síntese dos sucroésteres utilizando sabão como emulsificante	29
5.3 Análise das misturas de sucroésteres por infravermelho	29
5.4 Determinação da viscosidade das misturas dos sucroésteres	32
5.5 Estabilidade de emulsão das soluções de sucroésteres	33
5.6 Análise dos ésteres por cromatografia em camada delgada	35
5.7 Bioensaio: ação direta dos sucroésteres sobre ácaros fitófagos (<i>C. heveae</i>)....	37
5.8 Ação residual dos sucroésteres sobre ácaros fitófagos (<i>C. heveae</i>).....	39
5.9 Relação entre a mortalidade % dos ácaros e a viscosidade das misturas dos sucroésteres	40
5.10 Determinação da CL ₅₀	41
6. CONCLUSÃO.....	42
7. REFERÊNCIAS.....	42

1. INTRODUÇÃO

O controle de pragas e doenças agrícolas utilizando pesticidas tem sido muito importante para o desenvolvimento da agricultura para suprir a demanda de alimentos devido ao crescimento constante da população mundial. Porém o uso excessivo e a longo prazo de agrotóxicos tem causado problemas ambientais e de saúde pública. O maior problema é que os agrotóxicos mais utilizados como organofosforados, carbamatos, triazinas, cloroacetamidas, entre outros não são tóxicos apenas para os insetos, ervas daninhas, vermes e outras pragas. Esses pesticidas também são tóxicos para outras espécies benéficas para as lavouras como as abelhas que são importantes polinizadores (KLECZKOWSKI et al., 2017; CALATAYUD-VERNICH et al., 2019).

Os pesticidas de classe toxicológica I e II são altamente tóxicos para os seres humanos seja a exposição a esses compostos aguda ou crônica (SABARWAL et al., 2018). Além de contaminar o ambiente, esses pesticidas são bioacumulativos, teratogênicos, carcinogênicos e os seus mecanismos de ação envolvem o sistema nervoso, a inibição de enzimas e a regulação de hormônios (KIM et al., 2017). Estudos relacionam essas propriedades dos agrotóxicos às doenças como asma, bronquite, mal de Parkinson, Alzheimer, infertilidade devido à exposição crônica dos seres humanos à esses compostos (MOSTAFALOU; ABDOLLAHI, 2016).

Para a redução do uso de pesticidas tóxicos, a combinação de defensores agrícolas naturais ou biopesticidas têm sido essenciais no manejo integrado de pragas (MIP) e na agricultura orgânica. Os biopesticidas devem ser substâncias ou derivados que ocorrem naturalmente, com baixa toxicidade para organismos não alvos e mamíferos e, persistência no ambiente reduzida, permitindo o uso na agricultura orgânica sem oferecer risco a quem manipula o composto e às áreas vizinhas, tecnologia de produção verde e uso sem restrições (CHANDLER et al., 2011). Os ésteres de sacarose são um exemplo de compostos que podem ser classificados como biopesticidas pois são atóxicos para mamíferos e seres humanos, são biodegradáveis e de fonte renovável. Além disso, há estudos que comprovam a ação inseticida desses compostos (ALVES et al., 2008; LI et al., 2008; DAUD et al., 2012).

No geral, os sucroésteres são produzidos por catálise homogênea em meio anidro polar utilizando dimetilformamida ou dimetilsulfóxido devido a imiscibilidade da sacarose e dos ácidos graxos. Entretanto, esses solventes são tóxicos o que introduz várias

etapas de purificação do produto final para a aplicação em indústrias alimentícias e farmacêuticas elevando o custo de produção. Além disso, se os resíduos não forem tratados adequadamente pode ocorrer contaminação do meio ambiente.

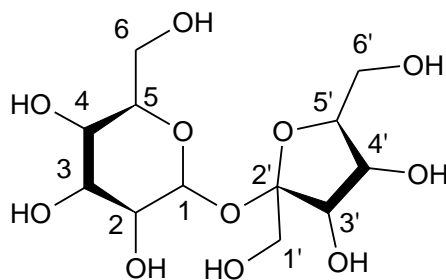
Uma forma mais sustentável e verde de se produzir os ésteres de sacarose é pela reação de transesterificação livre de solventes, que garante um processo mais seguro tanto para o consumo do produto final em indústria de alimentos, fármacos ou cosméticos quanto para o meio ambiente.

Dessa forma, o intuito desse trabalho foi sintetizar ésteres de sacarose derivados de ácidos graxos pela reação de transesterificação sem solvente, partindo de triglicerídeos do óleo de soja por catálise heterogênea empregando óxidos metálicos, e avaliar a atividade acaricida das misturas resultantes em ácaros fitófagos (*Calacarus heveae Feres*) que são considerados pragas no cultivo de seringueira e produção do látex.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A reatividade e as propriedades físico-químicas da sacaros

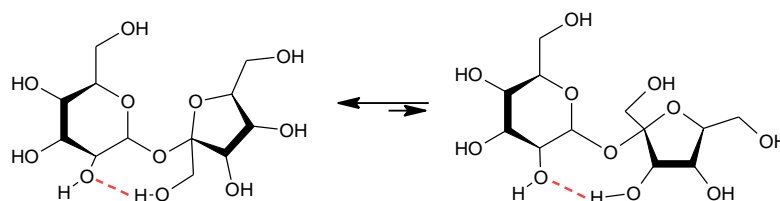
A sacarose ou 1-*O*-(β -D-Frutofuranosil)- α -D-glicopiranosose) é um composto natural extraído em forma de cristal principalmente da cana-de-açúcar (*Saccharum ssp*) e da beterraba-açucareira (*Beta vulgaris*), sendo um dos carboidratos mais produzidos no mundo com alto teor de pureza ($\geq 99\%$), e de baixo custo (GODSHALL, 2001). A sacarose é um dissacarídeo não redutor composta por monossacarídeos de D-glicose e D-frutose unidos por uma ligação glicosídica nos carbonos redutores terminais (LICHTENTHALER et al., 1991). Classificada como um poliol, a sacarose possui oito hidroxilas disponíveis para reação, sendo três hidroxilas primárias (6, 1' e 6') e cinco hidroxilas secundárias (2, 3, 4, 3' e 4') (Figura 1). Esses grupos hidroxila podem ser substituídos por outros grupos monovalentes por meio de reações típicas dos álcoois, o que resulta em produtos com propriedades diversas e de maior valor agregado, como por exemplo ésteres, éteres, tióis, halogênios, entre outros (CRUCES et al., 2001).

Figura 1. Estrutura química da sacarose.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, a similar reatividade dos grupos hidroxilas tornam as reações de substituição pouco seletivas. A conformação estrutural da sacarose baseia-se essencialmente na rede molecular de ligações de hidrogênio que conectam os grupos hidroxilas da glicose e da frutose (QUENEAU et al., 2008). No estado sólido, duas ligações de hidrogênio principais são encontradas, a primeira está entre a OH-1' da frutose e o O-2 da glicose. A segunda ligação considerada mais fraca, situa-se entre a OH-6' da frutose e o oxigênio piranosídico da glicose. Entretanto, em meio anidro polar a conformação espacial da sacarose proporciona a ligação de hidrogênio entre O-2 da glicose e as hidroxilas OH-1' e OH-3' da frutose um equilíbrio conformacional (Figura 2) o que proporciona a OH-2 maior acidez e maior reatividade nas reações de transformação da sacarose (BOCK; LEMIEUX, 1982; CHRISTOFIDES; DAVIES, 1985).

Figura 2. Interações das ligações de hidrogênio na molécula de sacarose em meio anidro polar.



Fonte: Adaptado (BOCK; LEMIEUX, 1982; CHRISTOFIDES; DAVIES, 1985)

Outros fatores que afetam as reações de substituição desses grupos são o controle do grau de substituição, que pode variar de um a oito, e a eventual formação de regioisômeros resultando em uma mistura de até 255 produtos utilizando um único tipo de reagente (THÉVENET et al., 1999; MOLINIER et al., 2003).

A desprotonação da sacarose e formação do íon sucrato em condições alcalinas não seletivas modifica a reatividade das hidroxilas para a seguinte ordem: O-2 >> O-1' > O-3' > O-6 > O-6'. Porém, na presença dos metais Mn (II) e Co (II), a ordem de reatividade se altera para O-3' >> O-2 > O-1' > outras. Isto ocorre, devido as alterações da nucleofilicidade das hidroxilas coordenadas da sacarose (NAVIA et al., 1995) o que permite a formação de diferentes produtos mediante a modificação da reatividade dos grupos hidroxilas.

Além disso, a sacarose é uma molécula complexa poli funcional, altamente oxigenada, quimicamente sensível e apresenta moderada estabilidade térmica, degradando-se em aproximadamente 150°C por uma série de reações de desidratação, conhecidas como caramelização (JIANG et al., 2008). A sacarose também possui baixa estabilidade em soluções ácidas pois ocorre a sua hidrólise, a qual é facilmente detectada pela inversão da polarização da luz. Por não apresentar uma função química principal, em termos de seletividade, a maioria das transformações químicas da sacarose resultam em misturas complexas (QUENEAU et al., 2007).

2.2 Sucroésteres derivados de ácidos graxos

Ésteres de sacarose ou sucroésteres derivados de ácidos graxos pertencem à classe de surfactantes não iônicos e possuem aplicação versátil devido a sua composição estrutural anfifílica, sendo a parte hidrofílica composta pela sacarose e a parte lipofílica composta por cadeias de ácidos graxos (QUENEAU et al., 2008). Os ácidos graxos mais utilizados na produção dos sucroésteres são os ácidos mirístico (C14:0), esteárico (C18:0), palmítico (C16:0), oleico (C18:1), láurico (C12:0), beénico (C22:0) e erúcido (C22:1) (SZÚTS et al., 2012).

O grau de esterificação, definido pelo número de hidroxilas substituídas da sacarose, e o tamanho e o tipo da cadeia carbônica do ácido graxo determinam as propriedades físico-químicas dos sucroésteres (CHANSAROJ et al., 2010). Dependendo da composição, os sucroésteres podem ser obtidos em estado líquido, sólido ou na textura

de cera (SZÚTS et al., 2012). No geral, o grau de esterificação dos sucroésteres dependem das condições físico-químicas de síntese como, por exemplo, a proporção molar entre os reagentes, temperatura da reação, o uso de solventes ou emulsificantes, a natureza do catalisador, entre outros (MOLINIER et al., 2003; THÉVENET et al., 1999).

Para determinar o potencial uso dos sucroésteres como surfactantes utiliza-se uma medida da solubilidade dos sucroésteres em água ou óleo, denominada como balanço hidrofílico-lipofílico (“*hydrophilic-lipophilic balance*” - (HLB)), cujo valores variam de 0 a 20 (Tabela 1) (SCHOTT,1995; BOSCOLO et al., 2003). Os sucroésteres com baixo grau de substituição possuem valores altos de HLB e sucroésteres com maior grau de esterificação têm menor valor de HLB. O valor de HLB também fornece o tipo de emulsão que os sucroésteres formam em água (Tabela 1).

Tabela 1. Relação dos valores de HLB dos sucroésteres e suas respectivas aplicações.

Aplicação	HLB recomendado dos sucroésteres
Antiespumante	0 - 2
Emulsão a/o	4 - 6
Agente de molhabilidade	6 - 8
Emulsão o/a	8 - 18
Agente de limpeza	12 - 16
Solubilizante	8 - 18

Fonte: Adaptado (YAN, 2001; LINDNER, 2005).

Em geral, os sucroésteres derivados de ácidos graxos são biodegradáveis, apresentam baixa toxicidade para mamíferos e flora, não possuem odor ou sabor e são compatíveis com a pele humana (TAKEDA; FLOOD, 2002). Além disso, os sucroésteres apresentam atividade inseticida (ALVES et al., 2008), antimicrobiana, anticancerígena (EL-ROKH et al., 2018), anti-inflamatória (ZHANG et al., 2016), entre outras. Devido à essas características e propriedades são utilizados na indústria farmacêutica, alimentícia, cosmética e agrícola (SZÚTS et al., 2012).

Sucroésteres com grau de substituição entre 6 e 8 quando ingeridos não são totalmente hidrolisados pelas lipases no intestino e são pouco absorvidos pelo organismo. Possuem aspectos e propriedades semelhantes aos óleos vegetais e são utilizados como substituintes dietéticos em alimentos como queijos, chocolates, manteigas e margarinas (GARTI et al., 1996; MITSUBISHI-KAGAKU, 2003; RIZZI, 1987).

Ao contrário dos sucroésteres poli substituídos, os sucroésteres com baixo grau de substituição são excelentes tenso ativos para emulsões óleo em água, possuem propriedades antimicrobianas (ZHAO et al., 2015; SOLI et al., 2010; KATO et al., 1981) e são utilizados na agroindústria na lavagem e proteção de frutas e verduras, retardando o amadurecimento e o apodrecimento, como também aumentando o tempo de prateleira dos produtos (BAUCHOT et al., 1995). Quando ingeridos são hidrolisados e absorvidos pelo organismo, assim, são empregados na produção de alimentos como estabilizantes, espessantes ou surfactantes, melhorando a conservação e as propriedades organolépticas dos produtos (RIZZI, 1987; WALKER, 1984; CHENG et al., 2016).

2.3 Síntese de sucroésteres derivados de ácidos graxos

Os sucroésteres podem ser obtidos, principalmente, por síntese química mediante catálise homogênea (SASSAYAMA et al., 2017), por catálise enzimática (ZHAO et al., 2015) ou a partir de extratos vegetais (SIMONOVSKA et al., 2006).

A síntese dos sucroésteres via catálise homogênea pode proceder-se a partir da reação da sacarose com cloretos de ácidos graxos, anidridos de ácidos carboxílicos ou ésteres metílicos de ácidos graxos (WERNICK et al., 1999; GAERTNER, 1961; QUENEAU et al., 2008). Entretanto, a síntese dos sucroésteres por meio da reação entre a sacarose e os cloretos de ácidos graxos é realizada em piridina e é considerada economicamente inviável, além disso, não apresenta boa seletividade para sucroésteres com baixo grau de esterificação. Do mesmo modo, a obtenção de sucroésteres utilizando anidridos de ácidos carboxílicos é dispendiosa e complicada (GALLEYMORE et al., 1981).

Uma forma mais viável de produzir os sucroésteres é por reação de transesterificação da sacarose com ésteres metílicos de ácidos graxos por catálise básica homogênea (HASS et al., 1959). Nessa reação é necessário o uso de solventes orgânicos como dimetilsulfóxido (DMSO) ou dimetilformamida (DMF) devido a imiscibilidade dos

reagentes (FARONE et al., 1996). Além disso, é necessário um catalisador que em meio anidro polar atue como uma base forte desprotonando a sacarose para a formação do íon sucrato, que por sua vez fará o ataque nucleofílico ao carbono do grupo carboxílico do éster (RIVA et al., 1992), sendo o carbonato de potássio (K_2CO_3), o catalisador mais utilizado nesses processos (FARONE et al., 1996).

Contudo, o produto final apresenta traços de solvente mesmo após várias etapas de purificação para remover os solventes orgânicos e o custo de remoção desses traços geralmente é alto (FEUGE et al., 1970; GUTIÉRREZ et al., 2017). Além disso, os órgãos que regulam e fiscalizam esses produtos para fins alimentícios, farmacêuticos e outros, como a *Food and Drug Administration* (FDA), estão cada vez mais rigorosos quanto a qualidade dos produtos. Dessa forma, produzir sucroésteres utilizando solventes orgânicos tóxicos pode se tornar desvantajoso dependendo do tipo de aplicação na qual o produto será destinado.

Outro ponto a se destacar é que o uso de DMSO, DMF ou outros solventes orgânicos podem causar danos ao meio ambiente caso os resíduos não forem tratados e dispostos da maneira correta, por isso tem sido evitado ao máximo esses tipos de sínteses e cada vez mais tem sido optado por processos que se utilizam dos princípios da química verde (GUTIÉRREZ et al., 2017;).

2.4 Síntese de sucroésteres livre de solventes

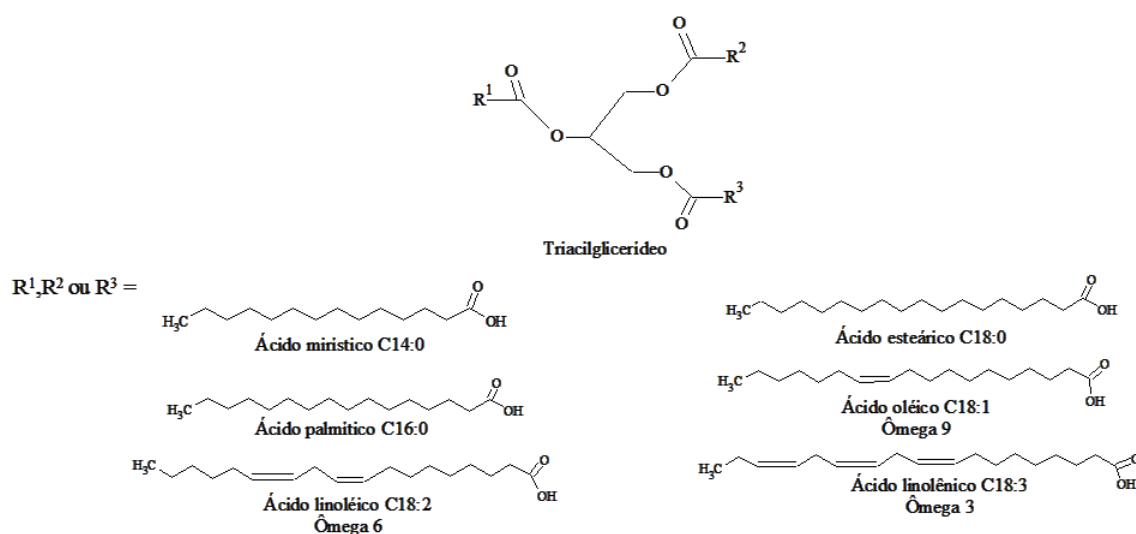
A síntese de sucroésteres livre de solventes é uma alternativa ecologicamente viável e que atende os princípios da química verde, o que é fundamental para a aplicação dos produtos na indústria farmacêutica, alimentícia, agrícola e cosmética. Uma forma de realizar a reação de transesterificação para obtenção dos sucroésteres é empregar a sacarose fundida para reagir com os ésteres metílicos de ácidos graxos na presença de um catalisador sólido de caráter básico. A reação ocorre em temperaturas entre 170 e 187°C, o que resulta em uma mistura reacional pastosa e em sucroésteres poli substituídos (FEUGE et al., 1970). Entretanto, a reação é limitada em razão da imiscibilidade dos reagentes que promove a ocorrência de interfaces sólidas diminuindo a reatividade entre a sacarose e o ácido graxo, como também modifica a distribuição final do produto (FITREMANN et al., 2007).

Para melhorar a dispersão e aumentar a reatividade entre os reagentes foi desenvolvido um processo para as indústrias alimentícias em que se dissolvia a sacarose em água e a misturava com os ésteres metílicos de ácidos graxos junto com sabão como emulsificante. Sendo a água removida sob vácuo antes da adição do catalisador, carbonato de potássio anidro, a reação se processava em uma pressão negativa a 150°C por várias horas (ONISPOW, 1967). Porém, se a água não for totalmente removida, os ésteres podem sofrer hidrólise. Então modificou-se o processo para a produção dos ésteres adicionando sabões alcalinos derivados de ácidos graxos em condições alcalinas com temperatura de reação entre 110 a 140°C sob pressão atmosférica (GALLEYMORE et al., 1981). A adição de emulsificantes como sabões alcalinos derivados de ácidos graxos melhora a dispersão entre os reagentes por seu um composto anfifílico, o que contribui para condições mais brandas de reação (FITREMANN et al., 2007).

Por ter cinética lenta a transesterificação livre de solventes necessita de altas temperaturas para ocorrer (ZHAO et al., 2014). Entretanto, em altas temperaturas a sacarose é degradada por uma série de reações de desidratação denominadas caramelização (LEE et al., 2011). Essas reações normalmente apresentam aroma e cor especiais característicos do caramelo. Devido à mudança na composição química da sacarose pela caramelização as propriedades do açúcar são diferentes daqueles que sofreram degradação térmica e portanto, causam mudanças nos produtos finais do processo (JIANG et al., 2008).

2.5 Óleo de soja como reagente de partida

O óleo de soja é um triacilglicerídeo composto por ácidos graxos saturados e insaturados com cadeias de catorze até dezoito carbonos (Figura 3).

Figura 3. Esquema estrutural e composição química do óleo de soja.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O ácido linoleico (C18:2) é o composto majoritário seguido do ácido oleico (C18:1), ácido palmítico (C16:0), ácido linolênico (C18:3), ácido esteárico (C18:0), ácido linoleico (C16:1) e ácido mirístico (C16:0). A composição química do óleo de soja se mantém inalterada independentemente do tipo de grão ou solo em que a soja é cultivada. Entretanto, o teor de cada ácido graxo é dependente desses parâmetros (Tabela 2) (VIEIRA et al., 1999).

Tabela 2. Variação do teor dos ácidos graxo presentes no óleo de soja (Adaptado VIEIRA et al., 1999).

Composição química do óleo de soja	Teor do Ácido Graxo (%)
Ácido Mirístico	0,03 – 0,08
Ácido Palmítico	8,00 – 12,0
Ácido Oleico	21,0 – 40,0
Ácido Esteárico	2,00 – 4,50
Ácido Linoleico	42,0 – 57,0
Ácido Linolênico	4,00 – 8,00

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, produzindo aproximadamente 123 milhões de toneladas do grão ao ano, o que resulta em aproximadamente 8,8 milhões de toneladas de óleo de soja produzidos. Quantidade

suficiente para suprir o consumo doméstico e exportação, sobrando um estoque de em média 400 mil toneladas do produto anualmente (ABIOVE, 2018).

Por ser de fonte renovável o óleo de soja tem sido utilizado na produção de biodiesel pela transesterificação do óleo com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador, processo que apresentou altas taxas de conversão. Como a sacarose é um poliol e participa de reações típicas de álcoois, a transesterificação do óleo de soja com a sacarose para a obtenção de ésteres de sacarose derivados de ácidos graxos é promissora. Além disso, ésteres de sacarose derivados de ácidos graxos como ácido palmítico e ácido oleico, que fazem parte da composição do óleo de soja, são utilizados em bebidas quentes devido à suas propriedades antimicrobianas (SUWA et al., 1989).

2.6 Óxidos metálicos como catalisadores heterogêneos

Os óxidos metálicos alcalinos (simples ou mistos) são materiais com boas características catalíticas, estabilidade térmica e elevada área superficial (CORDEIRO et al., 2011). São muito utilizados nas reações de transesterificação para produção de biodiesel como catalisadores sólidos (REFAAT, 2010). A maneira como esses catalisadores atuam depende da natureza dos sítios ácidos de Lewis e de bases Bronsted-Lowry presentes nesses sólidos. Esses sítios catalíticos têm a capacidade de interagir com a carbonila dos triacilglicerídeos e também formar alcóxidos na reação. Essas propriedades garantem aos óxidos um bom desempenho catalítico no processo de produção de biodiesel por transesterificação (CORDEIRO et al., 2011).

Óxidos simples de magnésio, cálcio, ferro, zinco e outros metais de transição são amplamente utilizados na produção de biodiesel por catálise heterogênea (WEN et al., 2010) (HWA et al., 2017). Dessa forma, há a possibilidade de serem aplicados no processo de transesterificação livre de solvente da sacarose, visando maior regioseletividade da sacarose de acordo com as propriedades físico químicas de cada óxido.

2.7 Atividade inseticida dos sucroésteres

Os sucroésteres também compõem uma nova classe de biopesticidas importantes para a agroindústria no manejo integrado de pragas (MIP). Extratos com propriedades

inseticidas compostos por sucroésteres de cadeias carbônicas menores (C₂-C₆) foram obtidos principalmente de plantas das espécies *Nicotiana* e *Petunia* mostraram-se eficazes contra afídeos e outros insetos como a mosca-branca (*Bemisia tabaci*) (LIU et al., 1996). Entretanto, esses compostos são extraídos dos capilares das folhas das plantas e produzem aproximadamente 100 µg cm⁻² dos ésteres, o que torna o uso em larga escala economicamente inviável (CHORTYK et al., 1996). Novos sucroésteres com estruturas semelhantes aos sucroésteres naturais foram sintetizados e também apresentaram atividade inseticida. Os principais sucroésteres estudados foram os octanoatos de sacarose eficazes no controle de mariposas (*Lumantria dispar* L.) e suas larvas com taxa de mortalidade de 79,2 % após 5 dias de tratamento (LI et al., 2008).

Assim, pesquisas relacionadas à síntese dos sucroésteres por métodos menos poluidores e com a finalidade de aplicação como biopesticidas foram desenvolvidas utilizando uma mistura crua de sucroésteres. Esses sucroésteres foram obtidos a partir de óleo de soja e açúcar no controle de ácaros fitófagos (*Calacarus heveae* Feres) e durante sua aplicação causaram mortalidade de aproximadamente 80% dos ácaros pulverizados na concentração de 4 g L⁻¹. Foi observado ainda que todos os indivíduos mortos pela mistura aplicada apresentaram murchamento do corpo e escurecimento do tegumento, possivelmente devido a dessecação sofrida (DAUD et al., 2012). Uma hipótese é que os sucroésteres atuam como surfactantes e removam a camada cerosa protetora dos insetos tornando-os susceptíveis à desidratação e ao ataque de microrganismos. Essa hipótese é suportada pela observação de que esses compostos são inseticidas de contato (FARONE et al., 2002).

O efeito pesticida dos sucroésteres derivados de óleo de soja também foram estudados por sobre ovos, ninfas e adultos de mosca-branca (*Bemisia tabaci* biótipo B) e do seu predador *Chrysoperla externa* em que a pulverização de 10 g L⁻¹ do éster resultou em 80 % e 16,6 % de mortalidade, respectivamente, não afetando o desenvolvimento da planta (BERNARDES, 2006).

2.8 Ácaros fitófagos em seringueiras (*Heveas brasiliensis*)

A seringueira (*Heveas brasiliensis*) é a principal fonte de borracha natural do mundo. Nas seringueiras cultivadas no Brasil foram relatadas aproximadamente 60 espécies de ácaros de diferentes famílias. Nas principais regiões produtoras de látex do

país, Centro-Oeste e Sudeste, duas espécies de ácaros fitófagos *Calacarus heveae* Feres e *Tenuipalpus heveae* Baker são consideradas pragas sérias da seringueira (DE VIS et al., 2006).

A espécie *C. heveae* descrita em 1992 foi relatada somente em *H. brasiliensis* no Brasil. Essa espécie de ácaro fitófago tem sido observada em grandes populações na face adaxial das folhas e ocorrem sazonalmente (FERES et al., 2002). Plantas com infestações apresentam perda do brilho e áreas amareladas intercaladas com áreas verde assemelhando-se com os sintomas do mosaico causado por vírus em diferentes culturas (VIEIRA et al., 2000). Além disso, os ácaros provocam queda precoce das folhas da seringueira resultando na queda de produção do látex, o que se torna um problema econômico se não for controlado (PONTIER et al., 2001).

3. OBJETIVO

Sintetizar sucroésteres a partir da transesterificação de sacarose com triacilglicerídeo do óleo de soja sem o uso de solventes orgânicos e avaliar o efeito da mistura crua desses sucroésteres em ensaios de toxicidade em ácaros *Calacarus heveae* adultos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os catalisadores carbonato de potássio anidro P.A., óxido de cálcio e óxido de magnésio foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda. O metóxido de sódio que também foi empregado como catalisador foi adquirido da Merck KGaA. Sacarose refinada foi empregada em grau comercial sendo que antes de cada síntese a sacarose foi peneirada em 40 mesh para padronizar o tamanho dos cristais. Foi utilizado o óleo de soja da marca Concórdia da empresa Archer Daniels Midland (ADM) também em grau comercial.

4.2 Síntese do sabão

O sabão foi obtido pela reação de 100 ml de óleo de soja comercial, 50 ml de água e 25g de hidróxido de sódio sólido obtido da Synth sob rigorosa agitação por 40 minutos, até formar uma mistura pastosa que foi seca em estufa a vácuo a 60°C por 24 horas, obtendo-se um sólido. Após seco, o sabão foi triturado utilizado nas reações de transesterificação como emulsificante.

4.3 Condições gerais de síntese dos sucroésteres

As sínteses dos sucroésteres foram realizadas em um reator cilíndrico de aço inox aberto com capacidade de até 500 mL. A proporção óleo/sacarose foi de 2,7 e a quantidade de catalisador utilizado foi de 10% (m/m) em relação à massa da sacarose para todas as reações. A temperatura foi fixada em 125°C e variou-se o tempo de reação em 24, 48 e 72 horas para todas as reações.

4.4 Síntese dos sucroésteres

Em primeiro lugar, adicionou-se 81 mL de óleo de soja ao reator que foi aquecido até 125°C sob agitação mecânica constante. Após atingida a temperatura foram adicionados 3 g do catalisador e em seguida adicionou-se 30 g de sacarose.

Quatro catalisadores foram empregados na síntese dos sucroésteres, o carbonato de potássio (K_2CO_3) usualmente utilizado na síntese utilizando solventes orgânicos, o óxido de cálcio, óxido de magnésio e metóxido de sódio. Desse modo, um total de 12 sínteses foram realizadas (Tabela 3). Cada mistura resultante foi nomeada com a sigla SE de sucroéster seguida pelo catalisador utilizado e o tempo da reação em horas como por exemplo SE CaO 24H.

Desse modo, um total de 12 sínteses foram realizadas (Tabela 3).

Tabela 3. Relação das condições de síntese dos sucroésteres e os catalisadores utilizados.

N° síntese	Denominação da Mistura	óleo/sacarose	Temperatura (°C)	Catalisador	Tempo de reação (h)
1	SE K ₂ CO ₃ 24h	2,7	125	K ₂ CO ₃	24
2	SE K ₂ CO ₃ 48h	2,7	125	K ₂ CO ₃	48
3	SE K ₂ CO ₃ 72h	2,7	125	K ₂ CO ₃	72
4	SE CaO 24h	2,7	125	CaO	24
5	SE CaO 48h	2,7	125	CaO	48
6	SE CaO 72h	2,7	125	CaO	72
7	SE MgO 24h	2,7	125	MgO	24
8	SE MgO 48h	2,7	125	MgO	48
9	SE MgO 72h	2,7	125	MgO	72
10	SE NaOCH ₃ 24h	2,7	125	NaOCH ₃	24
11	SE NaOCH ₃ 48h	2,7	125	NaOCH ₃	48
12	SE NaOCH ₃ 72h	2,7	125	NaOCH ₃	72

4.5 Síntese dos sucroésteres utilizando sabão como emulsificante

Em todas as reações foram adicionados 10% (m/m) de sabão em relação a massa de sacarose. E seguindo as mesmas etapas da síntese dos sucroésteres sem adição de emulsificante, adicionou-se primeiramente 81 mL de óleo de soja ao reator e sob agitação mecânica constante o sistema foi aquecido até 125°C. Após o óleo chegar a temperatura da reação foram adicionados 3 g do catalisador e em seguida 30 g de sacarose e mais 3 g de sabão. Para estes experimentos também foram utilizados os quatro catalisadores citados nas sínteses anteriores e variou-se o tempo de reação em 24, 48 e 72 horas. Seguiu-se o mesmo padrão para nomear as misturas sintetizadas adicionando apenas a sigla SB para indicar que nessas sínteses houve a adição de sabão.

Portanto, foram obtidos mais 12 sínteses, resumidas na Tabela 4.

Tabela 4. Relação das condições de síntese dos sucroésteres utilizando sabão como emulsificante e os catalisadores utilizados

N° síntese	Denominação da Mistura	óleo/sacarose	Temperatura (°C)	% (m/m) sabão adicionado	Catalisador	Tempo de reação (h)
1	SE SB K ₂ CO ₃ 24h	2,7	125	10	K ₂ CO ₃	24
2	SE SB K ₂ CO ₃ 48h	2,7	125	10	K ₂ CO ₃	48
3	SE SB K ₂ CO ₃ 72h	2,7	125	10	K ₂ CO ₃	72
4	SE SB CaO 24h	2,7	125	10	CaO	24
5	SE SB CaO 48h	2,7	125	10	CaO	48
6	SE SB CaO 72h	2,7	125	10	CaO	72
7	SE SB MgO 24h	2,7	125	10	MgO	24
8	SE SB MgO 48h	2,7	125	10	MgO	48
9	SE SB MgO 72h	2,7	125	10	MgO	72
10	SE SB NaOCH ₃ 24h	2,7	125	10	NaOCH ₃	24
11	SE SB NaOCH ₃ 48h	2,7	125	10	NaOCH ₃	48
12	SE SB NaOCH ₃ 72h	2,7	125	10	NaOCH ₃	72

4.6 Análise das misturas de sucroésteres por infravermelho

Em um espectrofotômetro PerkinElmer (FT-IR Spectrum Two – UART Two) foram adquiridos espectros vibracionais na região do infravermelho das misturas na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹. Após obtidos os espectros subtraiu-se dos espectros das misturas o espectro do óleo de soja para melhor visualização das diferenças entre as bandas. Dessa forma, foi traçada uma linha de base tomada como zero no espectro resultante da subtração, sendo as bandas abaixo da linha de base presentes somente nos espectros das misturas e as bandas acima da linha de base àquelas presentes somente no espectro do óleo de soja.

4.7 Determinação da viscosidade das misturas dos sucroésteres

Para determinação da viscosidade a 25°C foi empregado um viscosímetro de pêndulo (Rheo-Viskometer Höppler) empregando cerca de 50 mL de cada amostra e o resultado foi expresso em mPa·s utilizando a fórmula abaixo:

$$\eta = M \cdot K_o \cdot t$$

Em que η é a viscosidade relativa, M é a carga utilizada, K_o é a constante do recipiente utilizado e t é o tempo em segundos para percorrer a distância de 30 mm.

4.8 Estabilidade de emulsão das soluções de sucroésteres

O termo estabilidade de emulsão refere-se à habilidade da emulsão em resistir à mudanças nas suas propriedades físico-químicas durante um período de tempo (MCCLEMENTS, 2005). Uma maneira simples e econômica de avaliar a estabilidade de emulsão é por separação gravitacional. Este método consiste no processo em que as gotículas se movem para cima (cremação) pois têm menor densidade do que o líquido em que está disperso, ou as gotículas podem mover-se para baixo (sedimentação) por terem maior densidade que o líquido ao seu entorno (MCCLEMENTS, 2007).

Assim, para realizar os testes de estabilidade de emulsão as misturas dos sucroésteres foram pesadas e para emulsioná-las em 20 mL de água foi utilizada sonda de ultrassom na frequência 20 MHz por 10 minutos. As emulsões foram transferidas para tubos de ensaio de vidro e foram tampadas. Os tubos foram mantidos em temperatura ambiente e em repouso. A cremação das emulsões foram medidas semanalmente. Como referência o óleo de soja foi emulsionado seguindo o mesmo procedimento das misturas.

Nem todas as misturas dos sucroésteres formaram emulsões, portanto somente as misturas que formaram emulsão foram avaliadas.

Os tubos de teste de estabilidade de emulsão também foram fotografados no período de 3 meses para avaliar a estabilidade da emulsão durante esse período de tempo.

4.9 Análise dos ésteres por cromatografia em camada delgada

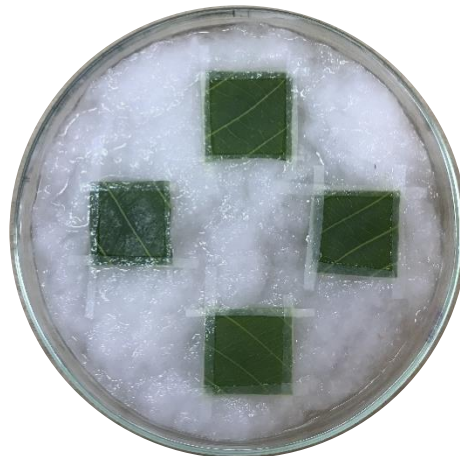
Os sucroésteres foram aplicados diretamente sob a placa de sílica. Óleo de soja e solução saturada de sacarose também foram aplicados na placa e tomados como referência. Foram utilizadas placas de cromatografia de camada delgada de sílica gel F₂₅₄ 14 cm x 9 cm, espessura de 0,2 mm da marca Merck KGaA. Para revelar os pontos foi utilizado I₂. E como fase móvel foi utilizado 1-butanol da marca Merck KGaA.

4.10 Bioensaios para avaliar a atividade acaricida dos sucroésteres.

Para avaliar o efeito dos sucroésteres como acaricida foram realizados bioensaios com ácaros fitófagos da espécie *C. heveae* e para a confecção das arenas de teste foram utilizados folíolos de seringueira clone RRIM600 (*H. brasiliensis*). Os ácaros e os folíolos foram obtidos de plantas cultivadas em área experimental do Departamento de Zoologia e Botânica da UNESP, Campus São José do Rio Preto.

Para os bioensaios foram utilizados folíolos de seringueira (*H. brasiliensis*) limpos com água destilada e cortados nas dimensões de 2x2 cm (arenas). Os folíolos cortados foram posteriormente dispostos em placas de petri com diâmetro de 10 cm, contendo algodão hidrofílico umedecido com água destilada. Em cada placa foram colocadas quatro arenas e nas bordas de cada arena foram colocados tiras de papel filtro para evita a fuga dos ácaros como pode ser vizualizado na Figura 4. Em cada arena foram transferidos 10 indivíduos com auxílio de um pincel de cerdas finas e microscópio estereoscópico, totalizando 40 indivíduos por placa de petri. As soluções dos sucroésteres foram preparadas na concentração de 5 g L⁻¹ utilizando sonda de ultrassom na frequência de 20 Hz por 10 minutos. As pulverizações foram realizados em pulverizador do tipo Torre de Potter, aplicando 1 mL de solução para cada placa de petri, o que proporcionou uma dispersão homogênea equivalente a aproximadamente 127 ml.m².

Figura 4. Distribuição das arenas contendo ácaro *C. heveae* para avaliação de diferentes misturas de sucroésteres.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.11 Ação direta dos sucroésteres sobre ácaros fitófagos (*C. heveae*)

Para avaliar o efeito da ação direta dos sucroésteres os ácaros foram transferidos para as arenas e em seguida pulverizou-se as placas com a solução do sucroéster. As placas foram mantidas em condições ambientes por 24 horas. Após esse período foi verificada a mortalidade dos ácaros, sendo contabilizados os indivíduos mortos

4.12 Ação residual dos sucroésteres sobre ácaros fitófagos (*C. heveae*)

Nos bioensaios de ação residual primeiramente foi realizada a aplicação das soluções dos ésteres de concentração de 5 g L⁻¹ nas placas que foram mantidas em condições ambientes por 2 horas. Depois desse tempo, os ácaros foram transferidos para as arenas e mantidos em condições ambientes novamente por 24 horas. Em seguida verificou-se a mortalidade dos ácaros, sendo contabilizados os indivíduos mortos.

4.13 Análise estatística

A mortalidade obtida nos bioensaios de ação direta e residual foi corrigida pela fórmula de Abbott (ABBOTT, 1925). As soluções de sucroésteres que resultaram em mortalidade superior a 90% dos ácaros foram submetidas a mais bioensaios para determinar a CL 50 afim de avaliar a eficiência da atividade acaricida das misturas de sucroésteres.

4.14 Determinação da CL₅₀

A concentração letal (CL₅₀) é o limite de concentração que é letal para metade da população exposta, e é um dos padrões para determinar a letalidade do composto. Para determinar a CL₅₀ da população de ácaros (*C. heveae*) com a finalidade de avaliar a eficiência da atividade acaricida das misturas de sucroésteres foram realizados bioensaios com soluções aquosas dos sucroésteres nas concentrações 0, 1, 2, 3, 5 e 10 g L⁻¹. As arenas foram montadas seguindo o mesmo procedimento das que foram utilizadas nos bioensaios de ação direta. Os resultados de mortalidade obtidos foram corrigidos pela fórmula de Abbot (ABBOTT, 1925) e a CL₅₀ foi determinada por análise Probit (FINNEY, 1952).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos ésteres de sacarose sem solvente

Ao final das reações de transesterificação do óleo de soja com a sacarose obteve-se misturas heterogêneas compostas por duas fases, uma líquida contendo os sucroésteres

e excesso de óleo, e outra sólida que consiste na sacarose não reagida e o catalisador. As duas fases foram separadas por centrifugação. Nas misturas obtidas observa-se alterações físicas e químicas como mudança de cor e aumento da viscosidade. Independente do catalisador utilizado a mistura obtida apresentou cor marrom e conforme mais longo o tempo de reação mais escura e viscosa a mistura se apresentou, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5. Aspecto das misturas dos sucroésteres obtidas na transesterificação livre de solventes da sacarose com o óleo de soja nos tempos de reação de 24, 48 e 72 horas, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

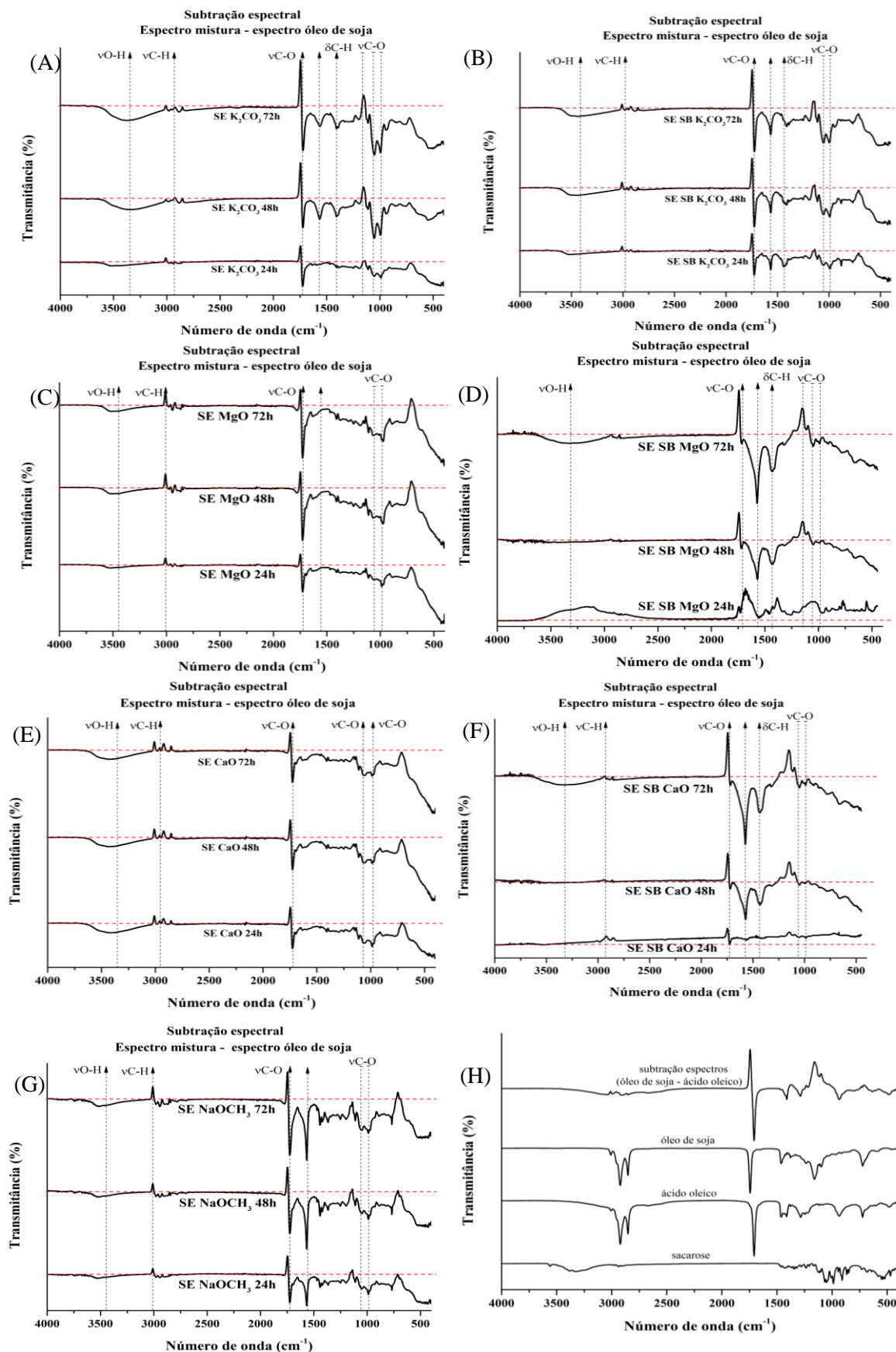
5.2 Síntese dos sucroésteres utilizando sabão como emulsificante

A adição de sabão como emulsificante tornou os reagentes mais miscíveis resultando em misturas ainda mais viscosas do que as obtidas na síntese livre de solventes sem a adição de sabão. Nessas condições de síntese os catalisadores e o tempo influenciaram no produto final. Utilizando o óxido de magnésio e óxido de cálcio foram obtidos produtos sólidos nos tempos de reação de 48 e 72 horas, enquanto que para os outros catalisadores foram obtidas misturas líquidas independente do tempo de reação.

5.3 Análise das misturas de sucroésteres por infravermelho

As misturas obtidas foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A partir dos espectros obtidos foi realizada a subtração do espectro do óleo de soja dos espectros das misturas para melhor distinção das bandas da mistura (Figura 6)

Figura 6. Subtração espectral na região do infravermelho das misturas obtidas e o espectro do óleo de soja, (A) com carbonato de sódio, (B) com carbonato de sódio e sabão (C) óxido de cálcio (D) óxido de cálcio e sabão, (E) óxido de magnésio (F) óxido de magnésio e sabão, (G) metóxido de sódio e (H) espectros da sacarose, óleo de soja e ácido oleico.



Os espectros exibiram diferenças nos perfis para os diferentes catalisadores, indicando que os catalisadores influenciam na reação e possivelmente influenciam na formação de diferentes sucroésteres. As bandas entre 2850 e 2945 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-H dos grupos metílicos na Figura 6-F no espectro do óleo estão presentes discretamente nos espectros resultantes da subtração, o que significa que essas bandas também estavam presentes na amostra e o fato de aparecerem acima da linha de referência é que essas bandas tinham maior intensidade no espectro do óleo.

Em aproximadamente 1056 e 1107 cm^{-1} as bandas correspondem ao estiramento C-O da ligação C-O-C estão presentes nos espectros das misturas como também a banda em aproximadamente 3360 cm^{-1} relacionada ao estiramento O-H das hidroxilas livres da sacarose, indicando a presença de sacarose nas misturas. Outro indicativo da presença de sacarose na mistura é a banda em 995 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação glicosídica que aparece em todos os espectros. Essas bandas foram mais evidentes para a mistura sintetizada com o carbonato de potássio (Figura 6-A). Entretanto, a adição de sabão na reação diminui a intensidade dessas bandas (Figura 6-B).

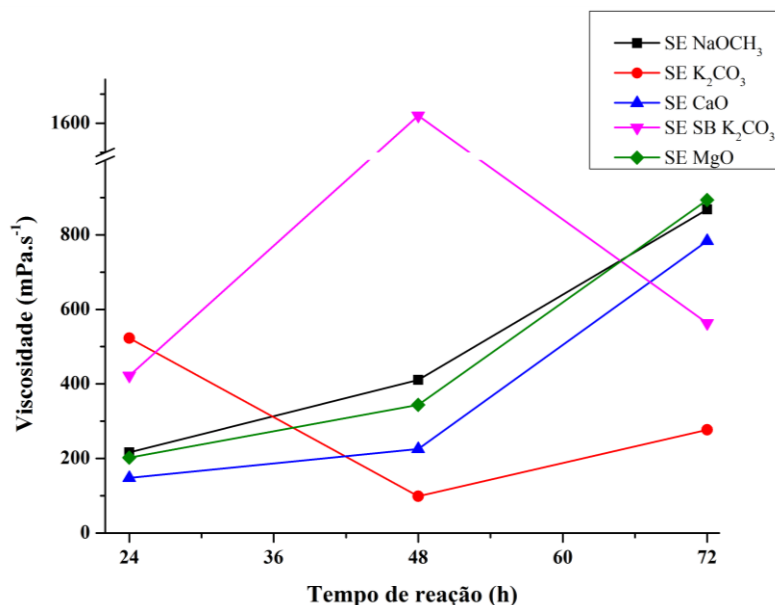
Por fim, a banda em aproximadamente 1728 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O do grupo éster está presente em todos os espectros indicando a possível formação dos ésteres de sacarose, em todos os espectros resultantes da subtração essa banda teve um deslocamento no número de onda, evidenciado por uma banda com uma parte acima da linha de referência e outra abaixo.

A intensidade das bandas aumentou com o aumento do tempo de reação, isso ocorre provavelmente devido à cinética lenta da reação.

5.4 Determinação da viscosidade das misturas dos sucroésteres

As misturas obtidas apresentaram um aumento na viscosidade para todas as condições de síntese em comparação com a viscosidade do óleo de soja (59 $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$). O tempo de reação influenciou diretamente na viscosidade das misturas produzidas utilizando CaO, MgO e NaOCH_3 como catalisadores, quanto maior o tempo de reação mais viscoso foi o produto obtido (Figura 7).

Figura 7. Relação viscosidade das misturas de sucroésteres sintetizadas em função do tempo de reação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a síntese com K_2CO_3 sem a adição de sabão a viscosidade foi maior em tempos menores e a adição de sabão com esse catalisador resultou em maior viscosidade com 48 horas de reação. As sínteses combinando CaO e MgO com sabão resultaram em viscosidade menores para 24 horas de reação, entretanto para as reações de 48 e 72 horas os produtos obtidos foram sólidos provando que a adição de sabão melhora a dispersão entre a sacarose e o óleo de soja. Sendo a sacarose um composto com baixa estabilidade térmica, o aumento da viscosidade das misturas provavelmente se deve a caramelização da sacarose devido a alta temperatura de síntese e ao longo tempo de reação. A caramelização da sacarose pode ser evidenciada também pela cor marrom das misturas e características do caramelo.

5.5 Estabilidade de emulsão das soluções de sucroésteres

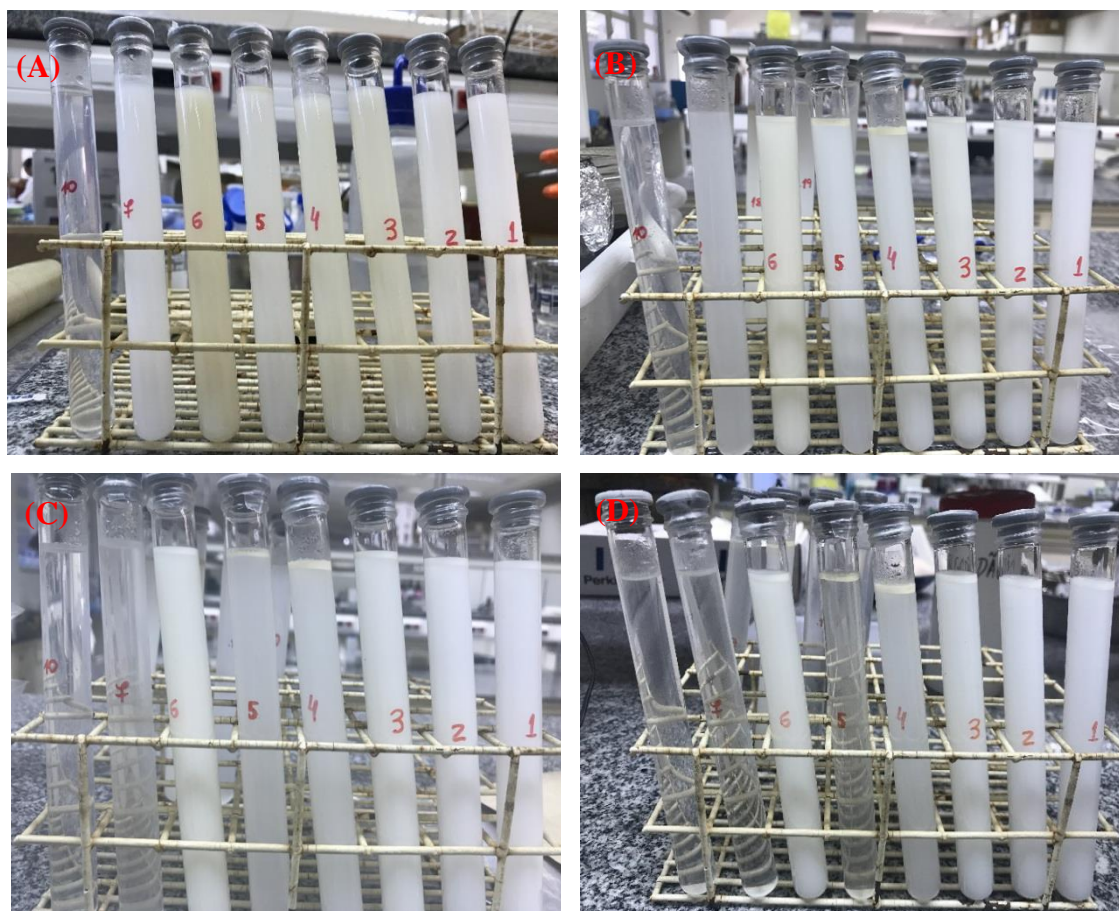
As emulsões permaneceram três meses em repouso sendo monitoradas quanto a seus aspectos físico-químicos. A relação das misturas que foram analisadas por estabilidade de emulsão estão dispostas na tabela 5.

Tabela 5. Relação das misturas de sucroésteres em que foram realizados os testes de estabilidade de emulsão.

Nº	Mistura de sucroésteres	Massa (g)	Volume (L)	Concentração (g L ⁻¹)
1	SE SB K ₂ CO ₃ 24H	0,087	0,02	4,37
2	SE SB K ₂ CO ₃ 48H	0,084	0,02	4,21
3	SE SB K ₂ CO ₃ 72H	0,085	0,02	4,24
4	SE K ₂ CO ₃ 24H	0,083	0,02	4,17
5	SE K ₂ CO ₃ 48H	0,085	0,02	4,25
6	SE K ₂ CO ₃ 72H	0,088	0,02	4,42
7	SE CaO 24H	0,089	0,02	4,47
17	SE NaOCH ₃ 48H	0,086	0,02	4,30
18	SE NaOCH ₃ 72H	0,083	0,02	4,15
19	SE CaO SB 24H	0,088	0,02	4,40
20	SE CaO SB 48H	0,086	0,02	4,31

No geral, as emulsões não se modificaram drasticamente após a cremação, variando apenas 2 mm em três meses. Dessa forma, avaliando esse parâmetro, as emulsões possuem boa estabilidade, pois não ocorreu significativa separação de fases, como pode ser visto nas imagens contidas na Figura 8.

Figura 8. Tubos de teste de estabilidade de emulsão ao decorrer do período (A) inicial, (B) de uma semana, (C) um mês e (D) três meses.



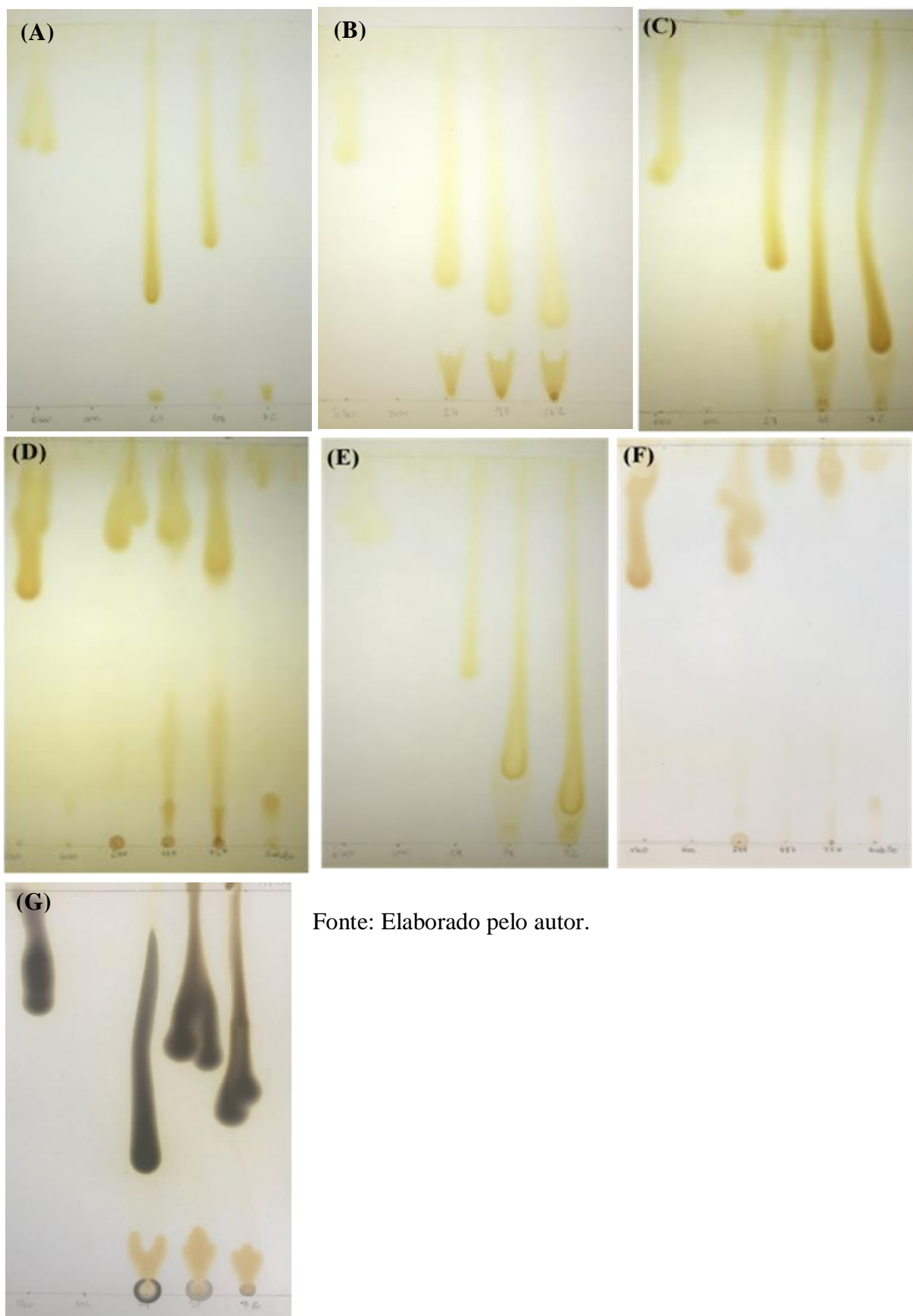
Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, a coloração sofreu alteração com o decorrer do tempo, principalmente nas emulsões dos tubos de 3 a 6 que podem ter sofrido algum tipo de degradação.

5.6 Análise dos ésteres por cromatografia em camada delgada

As misturas foram aplicadas diretamente nas placas de sílica seguindo sempre a ordem da esquerda para a direita. Na primeira raia da placa foi aplicado o óleo de soja e na segunda a sacarose utilizados como referência. Na terceira, quarta e quinta raia foram aplicados os produtos obtidos das reações de 24, 48 e 72 horas, respectivamente. Nas figuras 9-C e 9-D há a sexta raia em que foi aplicado o sabão para ser utilizado como referência.

Figura 9. Cromatografia em camada delgada das misturas de sucroésteres sintetizados com (A) carbonato de potássio, (B) com carbonato de potássio e sabão, (C) óxido de magnésio, (D) óxido de magnésio e sabão, (E) óxido de cálcio, (F) óxido de cálcio e sabão e (G) metóxido de sódio.



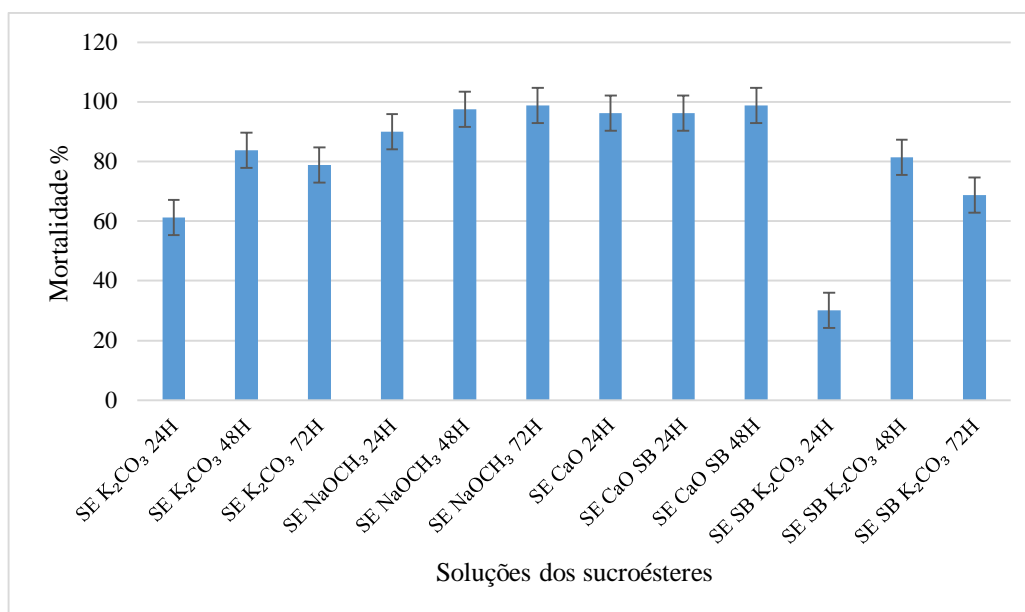
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os perfis cromatográficos das misturas obtidas foram diferentes do óleo de soja e da sacarose nas Figuras 9-A até 9-G, indicando a possível formação dos sucroésteres. Não é possível indicar se houve formação de mono, di, tri ou poliésteres, mas é possível dizer que houve a formação de produtos diferentes em uma mesma síntese devido a presença de mais de um ponto. Foi possível observar também que os produtos da síntese variam em função do catalisador utilizado, pois nenhuma das placas apresentou o mesmo padrão de separação.

5.7 Bioensaio: ação direta dos sucroésteres sobre ácaros fitófagos (*C. heveae*)

A mortalidade dos ácaros após 24 horas da aplicação direta da solução da mistura dos sucroésteres foi superior a 60%, mostrando que todas as misturas dos sucroésteres apresentaram boa atividade acaricida com exceção da mistura SE SB K_2CO_3 24H que foi de aproximadamente 30% (Figura 10).

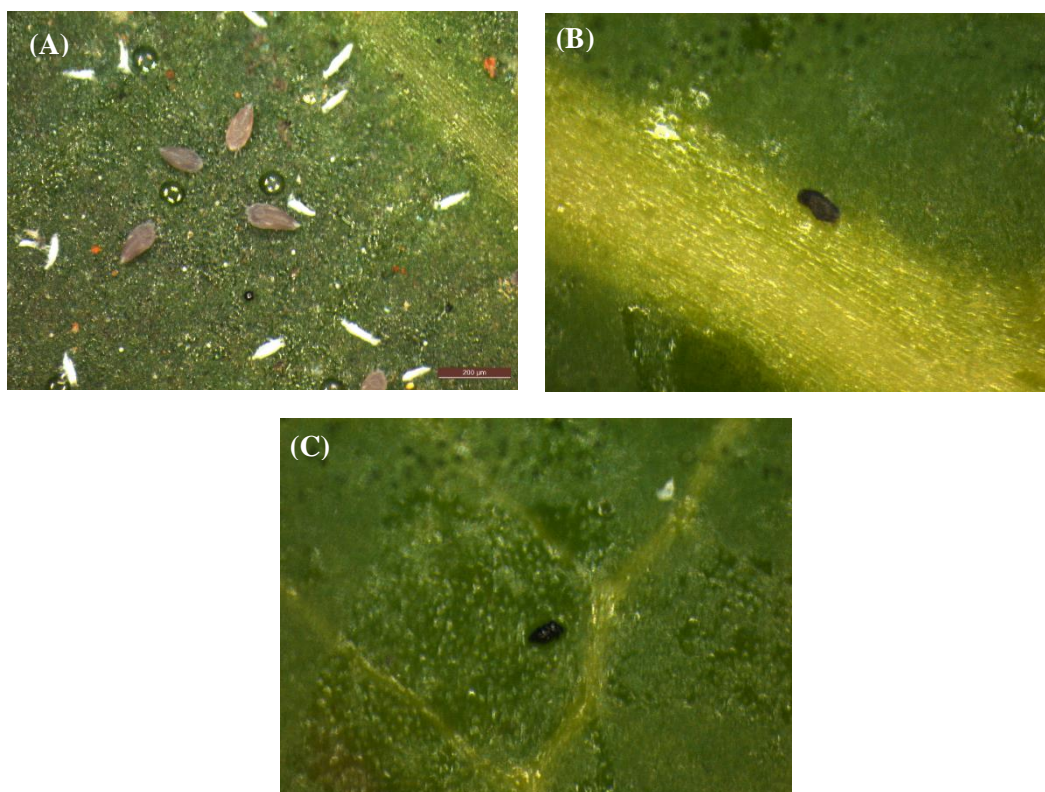
Figura 10. Porcentagem da mortalidade dos ácaros (*C. heveae*) sob a ação direta das misturas dos sucroésteres na concentração de 5 g L^{-1} , após o período de 24 horas da aplicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As misturas de sucroésteres que apresentaram melhor atividade acaricida foram as SE NaOCH₃, SE CaO e SE SB CaO, que tiveram mortalidade superior ou igual 90%. Os menores valores de mortalidade foram apresentados pelas misturas sintetizadas com K₂CO₃ que é o catalisador geralmente utilizado na produção industrial dos sucroésteres. Dessa forma, o NaOCH₃ e o CaO são os melhores catalisadores para a síntese de sucroésteres com a finalidade de acaricida. Além disso, foi possível observar a forma como a aplicação direta das misturas atuam sob os ácaros na Figura 11.

Figura 11. Ácaros adultos (*C. heveae*) (A) sem tratamento, (B) e (C) após 24 horas da aplicação direta da solução da mistura de sucroésteres de concentração de 5 g L⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

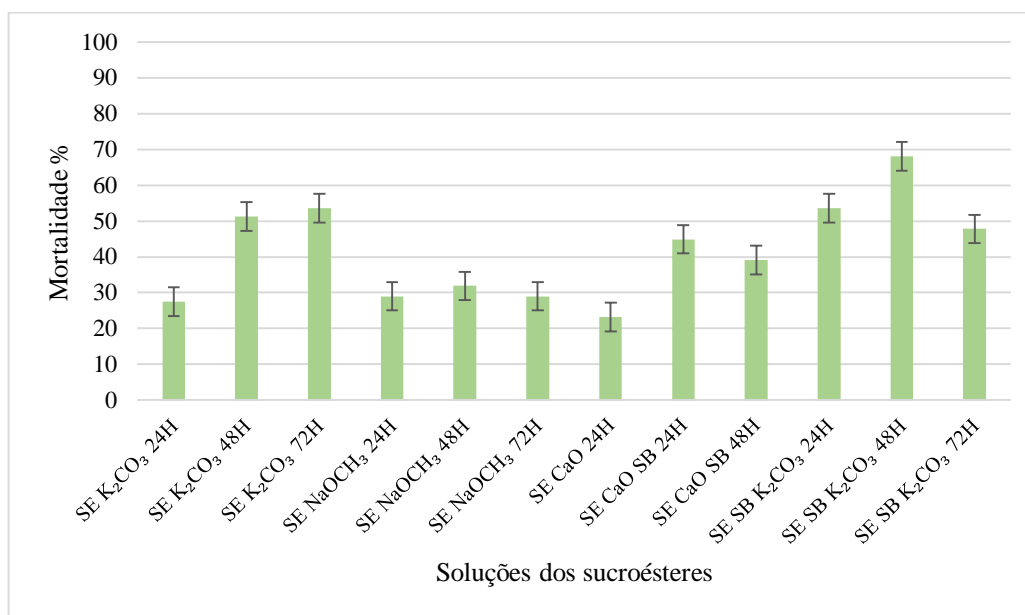
Observa-se que após 24 horas da aplicação da solução da mistura dos sucroésteres ocorre o murchamento e escurecimento do tegumento do ácaro nas Figuras 11-B e 11-C quando comparadas com a Figura 11-A que mostra ácaros saudáveis. Isso ocorre provavelmente devido à ação da mistura de sucroésteres que atuam como surfactantes removendo a camada cerosa dos ácaros que os protegem da desidratação. Além do mais, é possível visualizar a mistura de sucroésteres sobre a região do folíolo em que se encontra o ácaro morto (Figuras 11-B e 11-C), mostrando uma segunda possibilidade de atuação

das misturas sob os ácaros que é a imobilização do indivíduos devido a alta viscosidade das misturas.

5.8 Ação residual dos sucroésteres sobre ácaros fitófagos (*C. heveae*)

Após 24 horas da transferência dos ácaros para as arenas contendo as misturas dos sucroésteres a mortalidade dos ácaros sob a ação residual das soluções dos sucroésteres foi menor do que a mortalidade sob a ação direta, o que era esperado (Figura 12).

Figura 12. Porcentagem da mortalidade dos ácaros (*C. heveae*) sob a ação direta das misturas dos sucroésteres na concentração de 5 g L⁻¹, após o período de 24 horas da aplicação.



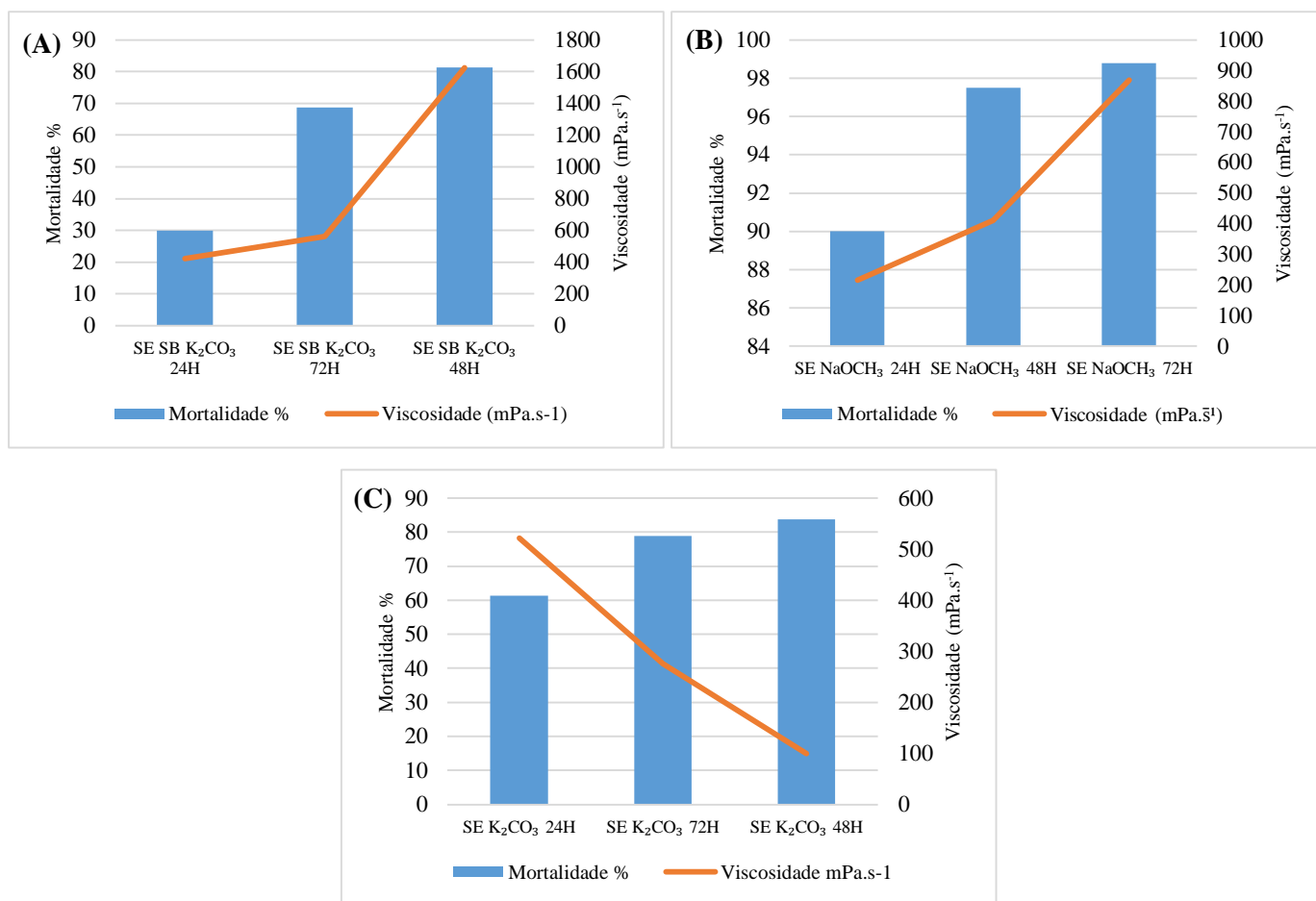
Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, as misturas que apresentaram maior porcentagem de mortalidade na ação direta tiveram as menores mortalidades na ação residual, sendo as misturas com maior atividade acaricida neste caso as misturas sintetizadas com o K₂CO₃. As misturas sintetizadas com o CaO também mostraram mortalidade considerável na ação residual, principalmente nas misturas que foram sintetizadas com sabão. Assim, com base na ação direta e residual, as misturas SE SB CaO 24H, SE SB CaO 48H foram as melhores misturas com atividade acaricida.

5.9 Relação entre a mortalidade % dos ácaros e a viscosidade das misturas dos sucroésteres

A forma como as misturas de sucroésteres atuam sobre os ácaros por contato, agindo como um surfactante removendo a camada cerosa dos ácaros que os protege da desidratação e do ataque de microrganismos. Outra forma em que as misturas de sucroésteres podem agir é pela imobilização do ácaro devido a alta viscosidade das misturas que matam o ácaro por estresse. Dessa maneira, gráficos que relacionam a mortalidade dos ácaros com a viscosidade das misturas foram plotados para verificar a tendência entre esses fatores (Figura 13).

Figura 13. Relação entre mortalidade % dos ácaros (*C. heveae*) e a viscosidade das misturas (A) de SE SB K_2CO_3 , (B) SE $NaOCH_3$ e (C) SE K_2CO_3 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como era esperado as misturas apresentaram uma tendência de quanto maior a viscosidade maior a mortalidade, fato que pode ser observado nas Figuras 13-A e 13-B. Entretanto, essa tendência não é observada na Figura 13-C em que os valores da

viscosidade são maiores para as menores mortalidades. Dessa forma, não é possível dizer que a atividade acaricida das misturas de sucroésteres depende da viscosidade. Além disso, as tendências observadas nas Figuras 13-A, 13-B e 13-C só se relacionam entre os mesmos grupos de síntese, ou seja, não é possível obter uma tendência que englobe todas as misturas de sucroésteres e suas respectivas viscosidades. Isso ocorre provavelmente devido a diferença dos catalisadores utilizados nas síntese que possivelmente modificam a composição e distribuição do produto final como foi também observado na cromatografia em camada delgada (Figura 9), em que nenhuma das análises apresentaram perfis cromatográficos semelhantes.

5.10 Determinação da CL_{50}

As seis misturas de sucroésteres que obtiveram melhor atividade acaricida foram selecionadas para determinar a CL_{50} com a finalidade de avaliar a letalidade das misturas. A CL_{50} de cada mistura foi determinada por análise Probit e estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6. Valores da CL_{50} das seis misturas que apresentaram maior atividade acaricida.

Mistura de sucroésteres	CL_{50} (g.L ⁻¹)
SE NaOCH ₃ 24H	2,6
SE NaOCH ₃ 48H	1,7
SE NaOCH ₃ 72H	1,8
SE CaO 24H	1,7
SE CaO SB 24H	1,07
SE CaO SB 48H	1,5

Quanto menor o valor da CL_{50} mais tóxico é o composto, assim é possível determinar que a mistura SE SB CaO 24H é a mais eficiente porque a partir de 1,07 g L⁻¹ da mistura de sucroéster estima-se que o agente seja letal para metade da população exposta à mistura do sucroésteres. E a mistura com menor eficiência na atividade acaricida é o SE NaOCH₃ 24H que necessita de maior quantidade do composto para atingir a CL_{50} . As misturas restantes apresentaram valores de CL_{50} muito próximos e assim não há diferença significativa na eficiência da atividade acaricida visto que a mortalidade dessas misturas são todas superiores a 90%.

6. CONCLUSÃO

A reação de transesterificação dos sucroésteres ocorreu dado que os espectros de infravermelho apresentaram as bandas características esperadas para os sucroésteres, sendo as bandas mais intensas quanto maior o tempo de reação. Porém os sucroésteres tiveram baixa taxa de formação sucroésteres devido ao impedimento estérico da molécula do triacilglicerídeo e da imiscibilidade dos reagentes que dificultam a reação. Além disso não foi possível separá-los completamente e identificá-los devido à complexa mistura que resulta da reação.

A cremação da solução variou somente 2 mm em três meses indicando boa estabilidade de emulsão, o que viabiliza a comercialização das soluções com a finalidade acaricida.

As misturas dos sucroésteres apresentaram atividade acaricida com toxicidade local, a ação foi mais efetiva nos bioensaios de ação direta nas quais obteve-se mortalidades superiores a 90%. Entretanto, a partir dos resultados obtidos relacionando a mortalidade com a viscosidade dos produtos pode-se concluir que no geral a mortalidade não depende da viscosidade, como era esperado.

Considerando todos os fatores o SE CaO 24H é a mistura mais indicada para aplicação como biopesticida, pois utiliza o CaO como catalisador que é o mais acessível e mais sustentável entre os outros catalisadores utilizados, além de possuir o menor o tempo de reação explorado nesse trabalho o que contribui economicamente para a sua produção.

7. REFERÊNCIAS

ABBOTT, W. S. A method of computing the effectiveness of an insecticide. *Journal of Economic Entomology*, v. 18, p. 265-267, 1925.

ALVES, M.; BOSCOLO, M.; FERNANDES, O. A.; NUNES, M. A. Mortality of *Bemisia tabaci* Biotype B (*Sternorrhyncha: Aleyrodidae*) adults by aliphatic and aromatic synthetic sucrose esters. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 51, p. 1115-1119, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). Disponível em <<http://abiove.org.br/estatisticas/>>, acesso em 25 de junho de 2019.

BAUCHOT, A. D.; JOHN, P.; SORIA, Y.; RECASENS, I. Sucrose Ester-based Coatings Formulated with Food-compatible Antioxidants in the Prevention of Superficial Scald in

Stored Apples. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 120, n. 3, p. 491–496, 1995.

BERNARDES, M. A. Efeito de éster de sacarose sobre Bemisia tabaci biótipo B, sobre seu predador Chrysoperla externa e sobre o desenvolvimento de plantas de tomateiro e melão. 2006. xiii, 78 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2006.

BOCK, K.; LEMIEUX, R. U. The conformational properties of sucrose in aqueous solution: intramolecular hydrogen-bonding. *Carbohydrate research*, 100 (1982) 63-74.

BOSCOLO, M. Sucroquímica: Síntese e Potencialidades de Aplicações de Alguns Derivados Químicos de Sacarose. *Química Nova*, vol. 26, n. 6, p. 906-912, 2003.

CALATAYUD-VERNICH, P. CALATAYUD, F.; SIMÓ, E.; AGUILAR, J. A. P.; PICÓ, Y. A two-year monitoring of pesticides hazard in-hive: High honey bees mortality rates during insecticide poisoning episodes in apiaries located near agricultural settings. *Chemosphere*, 2019.

CHANDLER, D.; BAILEY, A. S.; TATCHELL, G. M.; DAVIDSON, G.; GREAVES, J.; GRANT, W. P. The development, regulation and use of biopesticides for integrated pest management. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 366, p. 1987–1998, 2011.

CHENG, J.; CUI, J.; MA, Y.; YAN, T.; WANG, L.; LI, H.; LI, X. Effects of soy-to-milk proyein ratio and sucrose fatty acid ester addition on the stability of ice cream emulsions. *Food Hydrocolloids*, v. 60, p. 425-436, 2016

CHORTYK, O. T.; POMONIS, J. G.; JOHNSON, A. W. Syntheses and characterization of insecticidal sucrose esters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, p. 1551-1557, 1996.

CORDEIRO, C. S.; ROSA, F.; WYPYCH, F.; RAMOS, P. Revisão. *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

CRHISTOFIDES, J. C.; DAVIES, D. B. Co-operative and Competitive Hydrogen Bonding in Sucrose determined by SIMPLE 1H N.M.R. Spectroscopy. *Journal of the Chemistry Society, Chemical Communication*, 1985, 1533-1534.

CRUCES, M. A.; PLOU, F. J.; FERRER, M.; BERNABÉ, M.; BALLESTEROS, A. Improved Synthesis of Sucrose Fatty Acid Monoesters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, p. 541–546, 2001.

DAUD, R. D.; FERES, R. J. F.; BOSCOLO, M. Efeito Pesticida de Ésteres de Sacarose Sobre Calacarus heveae Feres (Acari: Eriophyidae) em Dois Clones de Seringueira. *BioAssay (Piracicaba)*, v.7, p. 1-7, 2012

DE VIS, R. M. J.; MORAES, G. J.; BELLINI, M. R. Mites (Acari) of Rubber Trees (Hevea brasiliensis Muell. Arg., Euphorbiaceae) in Piracicaba, State of São Paulo, Brazil. *Neotropical Entomology*, v. 35, p. 112-120, 2006

EL-ROKH, A. R.; NEGM, A.; EL-SHAMY, M.; EL-GINDY, M.; ABDEL-MOGIB, M. Sucrose diester of aryldihydronaphthalene-type lignans from *Eschium angustifolium* Mill. and their antitumor activity. *Phytochemistry*, v. 149, p. 155-160, 2018.

FARONE, W. A.; PALMER, T.; PUTERKA, G. J. Polyol ester insecticides ad method of synthesis. Patent No.: US 6,419,194 B1. Jul. 16, 2002.

FARONE, W.A.; SERFASS, R.; ROBERT, S. Sugar-ester manufacturing process. Patent No.: US 5,756,716, 1996.

FERES, R. J. F.; ROSSA-FERES, D. C.; DAUD, R. D.; SANTOS, R. S. Diversidade de ácaros (Acari, Arachnida) em seringueiras (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg., Euphorbiaceae) na região noroeste do Estado de São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*, v. 19, p. 137-144, 2002.

FERRER, M.; SOLIVERI, J.; FRANCISCO, J. P.; LÓPEZ-CORTÉS, N.; REYES-DUARTE, D.; CHRISTENSEN, M.; COPA-PATIÑO, J. L.; BALLESTEROS, A. Synthesis of sugar esters in solvent mixtures by lipases from *Thermomyces lanuginosus* and *Candida antarctica* B, and their antimicrobial properties. *Enzyme and Microbial Technology*, v.36, p. 391-398, 2005.

FEUGE, R. O.; ZERINGUE JR, H. J.; WEISS, T. J.; BROWN, M. Preparation of sucrose esters by interesterification. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 47, p. 56-60, 1970.

FINNEY, D. J. On the precision of biological assays. *Acta Pharmacology et. Toxicology*, v. 8, p. 55-70, 1952

FITREMANN, J.; QUENEAU, Y.; MAI, J. Co-melting of solid sucrose and multivalent cation soaps for solvent-free synthesis of sucrose esters. *Tetrahedron Letters*, v. 48, p. 4111–4114, 2007.

GAERTNER, V. R.; DIVISION, E. Sucrose Ether- and Ester-Linked Surfactants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 38, n.3, p. 410–418, 1961.

GALLEYMORE, H. R.; JAMES, K.; JONES, H. F.; BHARDWAJ, C. L.; PLANT, J. S.; PLANT, A. P. Process for the production of a surfactant containing sucrose esters. Patent No.: US 4,298,730. Nov. 3, 1981.

GARTI, N.; CLEMENT, V.; LESER, M.; ASERIN, A.; FANUN, M. Sucroese esters microemulsions. *Journal os Molecular Liquids*, v. 80, p. 253-296, 1999.

GODSHALL, M. A. Future directions for the sugar industry. *Int. Sugar. J.*, v. 103, p. 378-384, 2001.

GUAN, Y.; CHEN, H.; ZHONG, Q. Nanoencapsulation of caffeic acid phenethyl ester in sucrose fatty acid esters to improve activities against cancer cells. *Journal of Food Engineering*. v. 246, p125-13, 2019.

GUTIÉRREZ, M. F.; RIVERA, J. L.; SUAZA, A.; ORJUELA, A. Kinetics of the transesterification of methyl palmitate and sucrose using surfactants. *Chemical Engineering Journal*, 2017.

HASS, H.B.; SUMMIT, N.J.; SNELL, F.D.; YORK, W.C.; OSIPOW, L.I. Process for producing sugar esters. Patente No.: US 2,893,990, 1959.

HWA, S.; RASHID, U.; CHOONG, S. Y. T.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Heterogeneous calcium-based bimetallic oxide catalyzed transesterification of *Elaeis guineensis* derived triglycerides for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 141, p. 20–27, 2017.

JIANG, B.; LIU, Y.; BHANDARI, B.; ZHOU, W. Impact of caramelization on the glass transition temperature of several caramelized sugars. Part I: Chemical Analyses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, p. 5138-5147, 2008.

KATO, N. Antimicrobial activity of fatty acids and their esters against a film-forming yeast in soy sauce. *Journal of Food Safety*, v. 3, p. 121-126, 1981.

KIM, K.; KABIR, H.; JAHAN, S.A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, v. 575, p. 525-535, 2017.

KLECZKOWSKI, A.; ELLIS, C.; HANLEY, N.; GOULSON, D. Pesticides and bees: Ecological-economic modelling of bee population on farmland. *Ecological Modelling*, v. 360, p. 53-62, 2017.

LEE, J.W., THOMAS, L.C. AND SCHMIDT, S.J., (2011c). Effects of heating conditions on the glass transition parameters of amorphous sucrose produced by melt-quenching. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, p. 3311–3319, 2011.

LI, S.; SONG, Z.; LIU, Z.; BAI, S. Characterization and insecticidal activity of sucrose octanoates. *Agronomy for Sustainable Development*, v. 28, p. 239-245, 2008.

LICHTENTHALER, F. W.; IMMEL, S.; KREIS, U. Evolution of the structure representations of sucrose [1]. *Starch*, v. 43, p. 121-132, 1991.

LIDNER, A. Síntese de surfactantes altamente biodegradáveis pela transesterificação de ésteres de ácidos graxos com sacarose. 2005. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), 2005.

LIU, T.; STANSLY, P. A.; CHORTYK. Insecticidal activity of natural and synthetic sugar esters against *Bemisia argentifolii* (Homoptera: Aleyrodidae). *Journal of Economic Entomology*, v. 89, p. 1233-1239, 1996.

MITSUBISHI-KAGAKU FOODS CORPORATION. Ryoto Sugar Ester Technical Information. Tokyo: Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation; 2003.

MOLINIER V., WISNIEWSKI K., BOUCHU A., FITREMANN J., QUENEAU Y. Transesterification of Sucrose in Organic Medium: Study of Acyl Group Migrations. *Journal of carbohydrate chemistry*, Vol. 22, p. 657–669, 2003.

MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. Pesticides: na update of human exposure and toxicity. *Archives of Toxicology*, v. 91, p. 549-599, 2016.

NAKAMURA, S.; FUJIMOTO, K.; MATSUMOTO, T.; NAKASHIMA, S.; OHTA, T.; OGAWA, K.; MATSUDA, H.; YOSHIKAWA, M. Acylated sucroses and acylated quinic acids from flower buds of *Prunus mume* and their inhibitory effect on melanogenesis. *Phytochemistry*, v. 92, p. 128-136, 2013.

NAVIA, J. L.; ROBERTS, R. A.; WINGARD JR, R. E. Study on the selectivity of benzoylation of metal chelates of sucrose. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, v. 14, p. 465-480, 1995.

OSIPOW, L.I.; ROSENBLATT, W. Transesterification in the presence of a transparent emulsion, US Patent 3 644 333; DE 1916886 (1972).

PONTIER, K.J.B., MORAES, G.J. de & KREITER, S. Biology of *Tenuipalpus heveae* (Acari, Tenuipalpidae) on rubber tree leaves. *Acarologia*, v. 41, p.423-427, 2000.

QUENEAU, Y. Recent progress in the synthesis of carbohydrate-based amphiphilic materials: the examples of sucrose and isomaltulose. *Carbohydrate Research*, v. 343, p. 1999–2009, 2008.

QUENEAU, Y.; JAROSZ, S.; LEWANDOWSKI, B.; FITREMANN, J. Sucrose chemistry and applications of sucrochemicals. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, v. 61, 2007.

REFAAT, A. A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. *International Journal of Environmental Science & Technology*, v. 8, n. 1, p. 203–221, 2010.

RIVA, S.; AKOH, C. C.; SWANSON, B. G. (Eds.), *Carbohydrate Polyesters as Fat Substitutes*, Marcel Dekker, New York, p. 37–64, 1994.

RIZZI, G. P.; TAYLOR, H. M. A solvent-free synthesis of sucrose polyesters. The Procter & Gamble Company. 1977.

SABARWAL, A.; KUMAR, K.; SINGH, R. P. Hazardous effects of chemicals pesticides on human health-Cancer and other associated disorders. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 63, p. 103-114, 2018.

SASSAYAMA, T.; KAMIKANDA, Y.; SHIBASAKI-KITAKAWA, N. Process design for green and selective production of bio-based surfactant with heterogeneous resin catalyst, *Chemical Engineering Journal* (2017).

SCHOTT, H. Hydrophilic-lipophilic balance, solubility parameter, and oil-water partition coefficient as universal parameters of nonionic surfactants. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 84, n. 10, p. 1215-1222, 1995.

SIMONOVSKI, B.; SRBINOSKA, M.; VOVK, I. Analysis of sucrose esters – insecticides from the surface of tobacco plants leaves. *Journal of Chromatography A*, v. 1127, p. 273-277, 2006.

SUWA, N.; MACHIDA, H.; NISHIMURA, A. Effect of sucrose fatty acid esters on spoilage of canned coffee caused by thermophilic spore forming bacteria. *Mitsubishi Kasei Researcher and Development Review*, v. 3, p. 26-33, 1989.

SZUTS, A.; SZABÓ-RÉVÉSZ, P. Sucrose esters as natural surfactants in drug delivery systems-A mini review. *International Journal of Pharmaceutics* 433 (2012) 1– 9.

TAKEDA, K.; FLOOD, M. Chronic toxicity and carcinogenicity of sucrose fatty acid esters in Fischer 344/DuCrj rats. *Regulatory Toxicology Pharmacology*. v. 35, p. 157-64, 2002.

THÉVENET S., WERNICKE A., BELNIAK S., DESCOTES G., BOUCHU A., QUENEAU Y. Esterification of unprotected sucrose with acid chlorides in aqueous medium: kinetic reactivity versus acyl- or alkyloxycarbonyl-group migrations. *Carbohydrate Research*, v. 318, p. 52-66, 1999.

TODOSIJEVIC, M. N.; BREZESINSKI, G.; SAVIC, S. D.; NEUBERT, R. H. H. Sucrose esters as biocompatible surfactants for penetration enhancement: An insight into the mechanism of penetration enhancement studied using stratum corneum model lipids and Langmuir monolayers. *Pharmaceutical Sciences*. 2016.

VIEIRA, C. R.; CABRAL, L. C.; DE PAULA, A. C. O. Composição centesimal de aminoácidos, ácidos graxos e minerais de seis cultivares de soja destinadas à alimentação humana. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 34, p. 1277-1283, 1999.

VIEIRA, M.R.; FABRI, E.G.; OLIVEIRA, E.A. Sintomatologia do ataque de *Calacarus heveae* em seringueira (*Hevea brasiliensis*). *Revista Agriculturas*, v.75, p. 405-414, 2000.

WALKER, C. E. Food applications of sucrose esters. *Cereal Foods World (USA)*, 1984.

WERNICKE, A.; BELNIAK, S.; BOUCHU, A.; QUENEAU, Y. Esterification of unprotected sucrose with acid chlorides in aqueous medium: kinetic reactivity versus acyl- or alkyloxycarbonyl-group migrations. *Carbohydrate Research*, v. 318, p. 52–66, 1999.

ZHANG, C. R.; KHAN, W.; BAKHT, J.; NAIR M. G. New antiinflammatory sucrose esters in natural stick coating of tomatillo (*Physalis peruviana*), an important culinary fruit. *Food Chemistry*, v. 32, 2016.

ZHAO, R.; CHANG, Z.; JIN, Q.; LI, W.; DONG, B.; MIAO, X. Heterogeneous base catalytic transesterification synthesis of sucrose ester and parallel reaction control. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 49, p. 854-860, 2014.

ZI-JUAN, S., SHU-JUN, L., XI, C., LI-MEI, L., ZHAN-QIAN, S. Synthesis of insecticidal sucrose esters. For. Stud. China, v. 8, p. 26-29, 2006.

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 27/06/2019

Bianca Furukawa de Godoi Passerine