

Aspectos económicos y tecnológicos de la producción de sorbitol por vía química

Economic and technological aspects of chemical sorbitol production

Ing. Jordan Gonzaga Andrade B. Silva^{1*}

Ing. Rômulo de S. Bispo¹

MSc. Alisson Dias da S. Ruy¹

MSc. Yaimé Delgado-Arcaño¹

Dr. Luiz Antônio M. Pontes¹

¹Escuela Politécnica, Universidad Federal de Bahía, Salvador, Bahía, Brasil.

*Autor para la correspondencia. correo electrónico: jordangonzaga@hotmail.com

RESUMEN

El sorbitol es una importante molécula plataforma con aplicaciones en los sectores alimenticios, cosméticos, farmacéuticos y con potencial en biopolímeros. Se obtiene en reactores por lotes a través de la hidrogenación de la glucosa, sobre catalizadores de Ni-Raney. La lixiviación del níquel en el medio de reacción conlleva etapas de purificación y encarece el producto. Este trabajo evalúa el mercado actual y futuro del sorbitol, considerando sus aplicaciones. Además, recopila información sobre el uso de diferentes metales y soportes que ofrezcan mayor selectividad en la obtención del sorbitol a partir de la glucosa o directamente de la celulosa, procedente de residuos de biomasa. Se verificó que el mercado del sorbitol presenta una expectativa de crecimiento superior al 5 % hasta 2022. A pesar de que el catalizador de Ni-Raney es el más competitivo económicamente, puede ser sustituido por el rutenio soportado en diferentes materiales, de forma más eficiente.

Palabras clave: sorbitol, mercado, aplicaciones, níquel, rutenio.

ABSTRACT

Sorbitol is an important platform molecule with applications in the food, cosmetics and pharmaceutical sectors and with potential in biopolymers. It is obtained in batch reactors

through the hydrogenation of glucose, on Ni-Raney catalysts. The leaching of nickel in the reaction media involves additional purification steps and makes the product more expensive. This work evaluates the current and future market of sorbitol, considering its applications. In addition, it collects information on the use of different metals and supports that offer higher selectivity in obtaining sorbitol from glucose or directly from cellulose, from biomass residues. It was verified that the sorbitol market presents an expectation of growth of more than 5 % until 2022. Even though the Ni-Raney catalyst is the most economically competitive, it can be replaced efficiently by the ruthenium supported in different materials.

Keywords: sorbitol, market, application, nickel, ruthenium.

Recibido: 12/11/2018

Aprobado: 5/6/2019

Introducción

El sorbitol, también conocido como D-sorbitol, D-glucitol o D-glucohexano-1,2,3,4,5,6-hexol ($C_6H_{14}O_6$), es un alcohol hexahídrico o poliol formado por una molécula de cadena abierta de seis carbonos y seis grupos hidroxilos. En 1872, el químico francés J. Boussingault identificó por primera vez dicho alcohol de azúcar en frutas del tipo *Sorbusaucuparia*. Asimismo, se puede encontrar naturalmente en algunas frutas como pera, cereza, ciruela, melocotón y manzana.^(1,2)

El sorbitol es generalmente hallado en forma sólida cristalina en color blanco y sin olor. Posee una dulzura menor que el azúcar (alrededor del 60 % en comparación con la sacarosa), es soluble en agua y prácticamente insoluble en etanol. Su valor calorífico puede variar entre 2,4 a 3,0 kcal/g y su entalpía de disolución es igual a +19 kJ/mol. Su masa molar es igual a 182,17 g/mol y su temperatura de fusión varía entre 363 y 369 K.^(1,3)

Industrialmente, el sorbitol es obtenido a través de la hidrogenación catalítica de la glucosa, en reactores que operan por lotes. En este proceso de reducción ocurre la saturación de los enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno de los grupos carbonilos presentes en las moléculas del azúcar (figura 1).

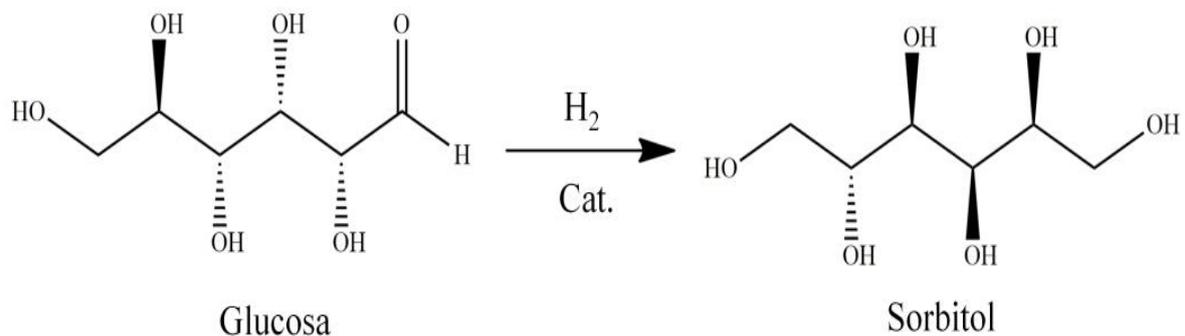


Fig. 1. Transformación de la glucosa en sorbitol

Para la producción industrial de sorbitol, actualmente son utilizados catalizadores de Ni-Raney. Normalmente se obtiene una conversión de D-glucosa del 100 % y una selectividad a sorbitol superior al 99 % ^(2,4), pero la lixiviación del catalizador durante el proceso conlleva a un alto costo de purificación. ⁽¹⁾ La adición de promotores metálicos tales como el molibdeno (Mo), el hierro (Fe) y el cromo (Cr) podría mejorar la actividad y disminuir la lixiviación de estos catalizadores. ⁽⁴⁾ Asimismo, han sido estudiados catalizadores que utilizan metales como el rutenio (Ru), el platino (Pt), el paladio (Pd) y el iridio (Ir) sobre diversos soportes zeolíticos u óxidos ⁽⁴⁻⁷⁾, debido al elevado potencial de su aplicación en la industria.

Las principales aplicaciones del sorbitol son en las industrias de cosméticos, de alimentos y farmacéutica. La producción mundial está concentrada en Asia, con destaque para China, India e Indonesia, aunque Europa y Estados Unidos tienen una producción relevante. El crecimiento del mercado de los cosméticos viene estimulando la producción de sorbitol, principalmente en países de Asia y América Latina. Además, debido a cambios en los hábitos alimentarios, se cree que la elaboración de alimentos libres de azúcares fomentará la utilización de este polialcohol ⁽⁸⁾, sustituyendo la glucosa.

En este contexto, el presente trabajo realiza un análisis de mercado y de las aplicaciones del sorbitol, así como evalúa las principales rutas catalíticas para su producción. El estudio de mercado tiene en cuenta las principales aplicaciones actuales en la industria y las perspectivas de otros usos en sustitución de los hidrocarburos fósiles, considerando prácticas más sostenibles y el crecimiento del mercado del producto por región geográfica. Además, la revisión de la literatura evalúa el uso de catalizadores heterogéneos para la reacción de hidrogenación de la glucosa a sorbitol, considerando fundamentalmente los metales activos que puedan sustituir a los actuales catalizadores comerciales de níquel, como por ejemplo el rutenio en diferentes soportes. Por último, se presentan avances de investigación de la producción de sorbitol a partir de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica como una nueva fuente de materia prima en el ámbito de una biorrefinería.

Desarrollo

Aplicaciones del Sorbitol

En las diversas ramas de la industria, el sorbitol puede ser utilizado como materia prima o aditivo. La figura 2 presenta las principales aplicaciones de este polialcohol y de sus derivados.

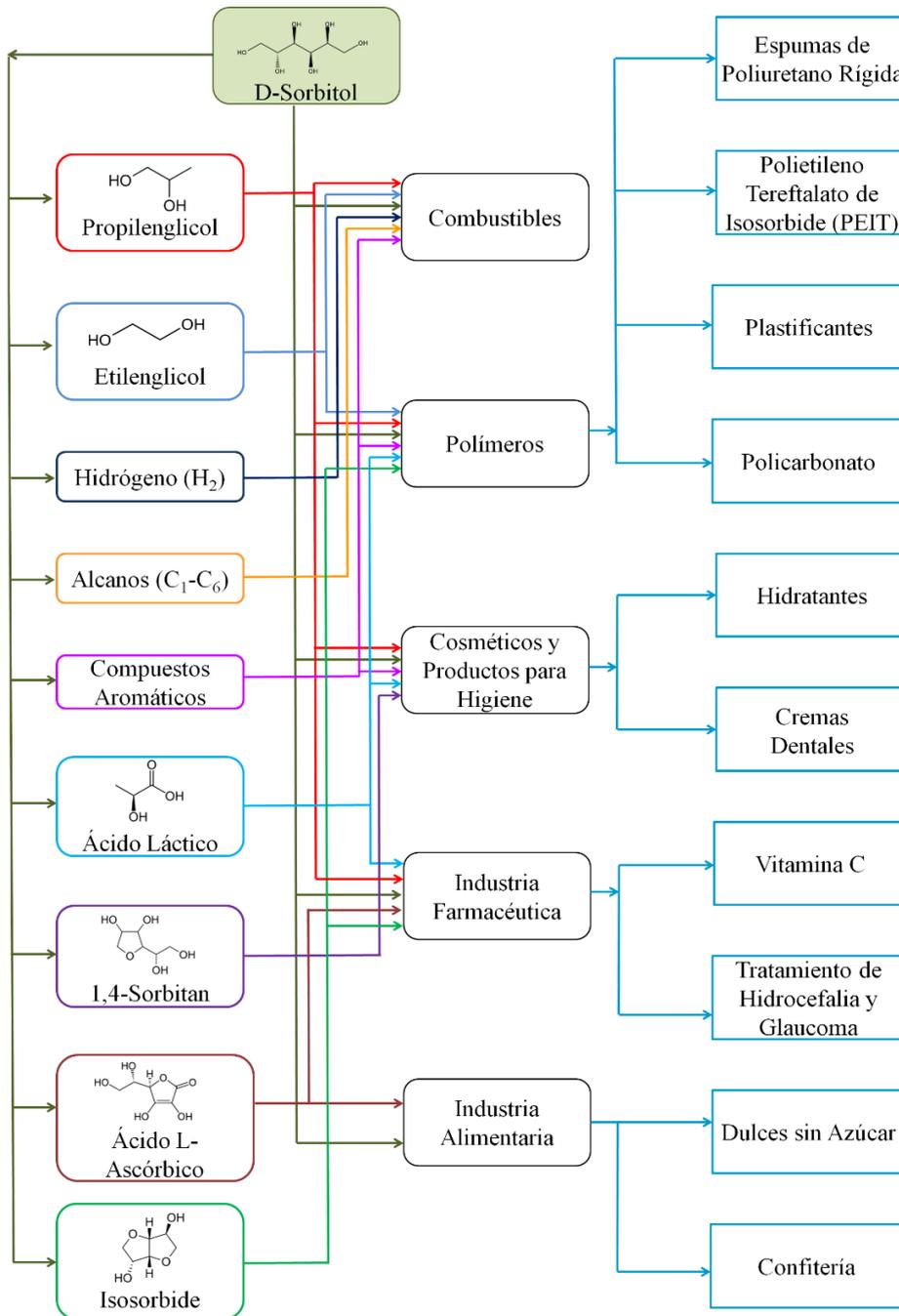


Fig. 2. Derivados, aplicaciones y algunos usos del sorbitol

En términos de aplicaciones individuales, en 2013, el uso de sorbitol en alimentos y bebidas dietéticas representó el 24 %, seguido de su empleo en cremas dentales, correspondiendo al 20 % del mercado global. Además, el 15 % de su producción se destinó a la obtención de ácido L-ascórbico.⁽²⁾

El uso del sorbitol en el sector alimenticio tiene como finalidad la sustitución del azúcar en productos para personas diabéticas, fabricación de gomas de mascar, caramelos y confites, dando dulzor, efecto estabilizante y plastificante y previniendo el endurecimiento, en el caso de las gomas de mascar. El hecho de ser humectante es primordial para garantizar el mantenimiento de la humedad de los productos y, consecuentemente, contribuir a la texturización y consistencia de estos. Esta cualidad se aprovecha en la fabricación de mezclas para pasteles, coberturas, rellenos, cremas, malvaviscos y pastas alimenticias.⁽⁹⁾

La capacidad edulcorante del sorbitol también es bastante aprovechada. Posee un 60 % de la dulzura de la sacarosa (azúcar comercial), su sabor es agradable y no deja un gusto amargo en la boca como los edulcorantes artificiales.⁽⁹⁾ Contribuye al control de peso, al ser menos calórico que el azúcar (el sorbitol presenta cerca de 2,6 calorías por gramo mientras la sacarosa tiene 4 calorías por gramo). Además, su absorción por el organismo es lenta, por lo que no promueve una variación tan significativa de la glucemia como la glucosa, pudiendo ser utilizada de esa forma en productos "sin azúcar". Debido al creciente número de diabéticos en el mundo y también a la demanda de las personas por hábitos de vida más saludables, el consumo de productos de este segmento debe aumentar considerablemente, siendo el principal responsable de la demanda de sorbitol en la rama alimenticia.^(1,9)

En la industria farmacéutica, la fermentación del sorbitol lleva a un intermediario importante en la producción del ácido L-ascórbico, denominado L-sorbosa, que experimenta otras transformaciones bioquímicas a través de la oxidación utilizando acetobacterias y gluconobacterias hasta la obtención de la vitamina C.^(2,10)

En los productos de higiene personal, el sorbitol se utiliza en cremas dentales y enjuagues bucales por ser un agente no cariogénico. Debido a sus propiedades como surfactante no iónico, se destaca también en el uso como agente emulsificante.⁽¹⁾ Actúa además como humectante, saborizante, espesante y conservante. Se utiliza en cosméticos para la producción de emulsiones, lociones, jabones y lápices de labios. En los cosméticos, la propiedad humectante es fundamental para el mantenimiento de la humedad de la piel y el cabello, que es una característica marcada de los productos que se destinan a la hidratación. Al mismo tiempo, esta cualidad ayuda a mantener la frescura de los productos durante el almacenamiento.⁽⁹⁾

En la industria química, el sorbitol se utiliza también como monómero en las reacciones de polimerización produciendo biocompuestos, poliésteres, anticongelantes, tales como el etilenglicol, y plastificantes en almidón termoplástico (TPS).⁽¹¹⁾ Algunos autores citan su aplicación en la producción de compuestos aromáticos, hidrógeno e hidrocarburos leves, a

partir de su hidrogenación/hidratación en fase acuosa como reemplazo de los compuestos de origen petroquímico.⁽¹⁾

Mercado de Sorbitol

El análisis del mercado del sorbitol se basó en datos disponibles en el *International Trade Center* (ITC), en informaciones de empresas de consultoría *online* y en artículos científicos. El sorbitol es el principal poliol disponible en el mercado en términos de volumen producido, con demanda de 2 millones de toneladas en 2017. Esa demanda aumentó significativamente con relación a 2013, donde se produjeron 650 mil toneladas del producto.⁽²⁻¹²⁾ Se estima una tasa compuesta de crecimiento anual (CAGR por sus siglas en inglés) para el mercado de sorbitol en torno al 5 % entre 2017 y 2020.⁽¹³⁾

La producción industrial del sorbitol utiliza el jarabe de maíz como materia prima. Con el aumento de la población, la demanda global del maíz para fines alimenticios tiende a crecer, llevando al aumento del precio del jarabe e impactando en el precio del sorbitol.⁽⁸⁾

Se afirma que la compañía francesa *Roquette Frères* es el mayor productor mundial de sorbitol. Su capacidad de producción anual ha alcanzado las 500 000 toneladas. Sin embargo, China concentra la mayor capacidad instalada, con varias empresas de destaque (tabla 1). Su producción es fundamentalmente para aplicaciones farmacéuticas, como la obtención de ácido L-ascórbico^(14,15), sobresaliendo la empresa *Shandong Tianli Pharmaceutical Co. Ltd.*, con 400 mil toneladas anuales. Además, se puede citar a *Qinhuangdao Lihua Starch Ltd.*, gran productora de químicos a partir de la biomasa.^(16,17) Desde 2015, las exportaciones de este poliol aumentaron un 97 % en el país asiático.⁽¹⁴⁾ Dentro del continente, resalta también la empresa *PT Sorini Agro Asia Corporindo Tbk*, ubicada en Indonesia, que concentra gran producción de sorbitol y posee una capacidad instalada de más de 280 mil toneladas al año.⁽¹⁸⁾ En la India, se destacan *Kaysap Sweetners Ltd.* que produce sorbitol principalmente para aplicación como aditivo alimentario y *Gulshan Polyols Ltd.* que lo destina principalmente a la exportación.^(19,20)

Tabla 1-Principales empresas productoras mundiales de sorbitol

País	Empresa	Capacidad (10 ³ MT/año)	Año referido en la publicación	Ref.
Francia	<i>RoquetteFrères</i>	500	2014	[0]
Indonesia	<i>PT Sorini Agro AsiaCorporindoTbk</i>	287	2010	[0]
India	<i>Kaysap Sweetners</i>	80	2017	[0]
	<i>Gulshan Polyols</i>	70	2017	[0]
	<i>Maize Products</i>	36	2017	[0]

China	<i>Shandong Tianli Pharmaceutical Co.Ltd.</i>	400	2018	[0]
	<i>PT Sorini Agro Asia</i>	120	2010	[0]
	<i>Qinhuangdao Lihua Starch Co.,Ltd</i>	100	2018	[0]
EE. UU.	<i>Roquette America</i>	160	2017	[0]
	<i>Archer Chemicals</i>	163		
	<i>Corn Products Specialty Ingredients</i>	181		

El crecimiento de la producción de sorbitol fue acompañado por una caída del 17 % en el precio promedio de exportación en los últimos años, alcanzando en 2017 un valor de US\$ 666/t (figura 3).

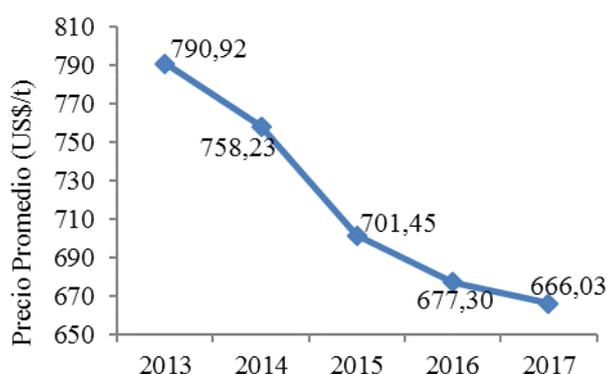


Fig. 1. Precio promedio anual de sorbitol en el mercado global (US\$/t) ⁽¹⁴⁾

El comportamiento de mercado de sorbitol es el resultado de la alta aplicabilidad del producto en la industria y el crecimiento de la producción en países asiáticos, principalmente China e India, que tienen costos de producción más bajos.⁽¹⁴⁾ Entre los principales países exportadores presentados en la figura 4, Indonesia se mantuvo en el liderazgo durante todo el período observado. También es posible observar el fortalecimiento del mercado indio, que viene ganando posición destacada, siendo el segundo mayor exportador desde 2015. El crecimiento de las exportaciones indias se basa en el suministro de sorbitol a un precio mucho menor que sus principales competidores, alrededor de US\$ 500/t, presentando un aumento del 127 % en las exportaciones desde 2013.

Estados Unidos ha perdido espacio en el mercado de sorbitol desde 2013 con la reducción de las exportaciones en un 40 %, que se dirigen principalmente a países vecinos como México y Canadá (cerca del 70 % del mercado). En cambio, realizan importaciones significativas de sorbitol del mercado asiático que tiene costos más atractivos.⁽¹⁴⁾

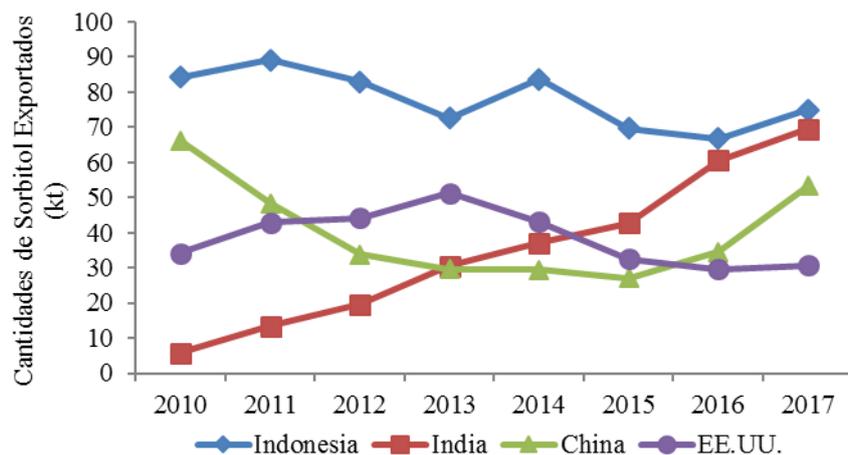


Fig. 2. Exportación anual de sorbitol en los principales países productores ⁽¹⁴⁾

Con respecto al mercado de importadores de sorbitol, la Tabla 2 muestra que Europa concentra los mayores índices de importaciones, siendo bastante dependientes de la producción externa. Según el ITC, en 2018 los países europeos fueron abastecidos principalmente por países vecinos como Francia, mientras que Japón importó principalmente de Indonesia y China.

Tabla 2- Principales importadores de sorbitol (Millones de Us\$) ⁽¹⁴⁾

Países	2013	2014	2015	2016	2017
Polonia	37,1	38,2	36,5	42,3	45,6
Japón	35,8	35,8	34,2	39,6	35,3
Reino Unido	24,2	25,8	26,8	27,9	31,2
Federación de Rusia	38,1	34,6	21,3	21,2	22,8
Alemania	33,6	22,3	18,0	18,4	20,3
América Latina	60,0	47,9	43,8	44,3	39,2

Las empresas productoras descritas anteriormente en la tabla 1 se concentran en esos países con el fin de satisfacer la demanda tanto del mercado interno, como de los países cercanos, reduciendo costos de producción y transporte, para aumentar la competitividad. ⁽¹⁴⁾

América Latina es una región importadora de sorbitol. México es el principal mercado consumidor, siendo dependiente de las importaciones de Estados Unidos. Países como Brasil y Argentina, a pesar de ser grandes productores de maíz, dependen del sorbitol externo, generalmente proveniente de Europa y de Asia. ⁽¹⁴⁾

En Cuba, la producción interna de sorbitol (basada en la vía biotecnológica) es dirigida fundamentalmente a la elaboración de cremas dentales. Según el ITC, Cuba fue responsable de la importación de 700 toneladas de sorbitol en 2017, procedentes de China.⁽¹⁴⁾ Rabassa-Olazábal *et al.*⁽²³⁾ afirman que sería posible aumentar la producción de glucosa en Cuba a partir del bagazo de la caña de azúcar, y de esa forma revitalizar la producción interna de sorbitol. El país apunta a la modernización de su fábrica, a fin de diversificar y aumentar la producción para aprovechar más la capacidad instalada y los recursos existentes.⁽²⁴⁾

Principales derivados del sorbitol y sus mercados potenciales

Los seis grupos hidroxilos del sorbitol permiten que se considere en varios tipos de reacciones, siendo considerada una plataforma química importante para la producción de intermediarios químicos y materiales, como fue señalado por el Departamento de Energía de Estados Unidos en 2004.⁽²⁾ El desarrollo y la expansión del sector químico a partir del sorbitol dependen de nuevas rutas tecnológicas que permitan la producción de sus derivados de forma competitiva y sustentable.

A partir del sorbitol es posible obtener el ácido L-ascórbico. También conocido como vitamina C, este importante derivado es empleado como suplemento alimenticio, ya que su ausencia en el cuerpo humano puede provocar algunas enfermedades. Es utilizado en la industria alimenticia para la preservación de los alimentos, al evitar la oxidación de lípidos. Influye además en el mantenimiento del aroma, color y nutrientes de los productos. Varios derivados se pueden obtener del ácido L-ascórbico con aplicaciones en cosméticos, principalmente, para cremas de rejuvenecimiento, por estimular la producción de colágeno.⁽¹⁰⁾

La producción mundial del ácido L-ascórbico gira alrededor de 110 mil toneladas anuales.⁽¹⁰⁾ Con más del 80 % de la producción global, China es el principal productor, responsable de más del 60 % de las exportaciones mundiales y de sus derivados. Se espera un crecimiento moderado del mercado global del ácido ascórbico, con un CAGR del 4,8 % entre 2015 y 2021. Asia-Pacífico es la principal región de consumo y producción de la sustancia. El crecimiento en esa región será consecuencia de la expansión, principalmente, del mercado de los complementos alimenticios. En Europa y Estados Unidos se espera que la expansión del consumo de alimentos más saludables sea el principal impulsor del segmento.⁽²⁵⁾

Otro derivado destacado para la industria es la isosorbida. La principal aplicación del compuesto es en la medicina, siendo utilizado para el combate de enfermedades como glaucoma e hidrocefalia. Por otra parte, la isosorbida es señalada como un producto químico de gran potencial para la obtención de biopolímeros, como el PEIT (polietileno tereftalato de isosorbida) y los policarbonatos (figura 2). El PEIT se produce a partir de la reacción entre la isosorbida como comonomero, y el PET (polietileno de tereftalato). La adición de la isosorbida promueve un aumento de la rigidez y, como consecuencia, hay un incremento en la temperatura de transición vítrea del polímero, lo que permite una elevada resistencia

térmica y mecánica, además de buenas propiedades ópticas de estos materiales. El PEIT se puede utilizar en la producción de recipientes transparentes térmicamente resistentes, principalmente destinados al envasado en caliente (*hotfillpackings*).⁽⁸⁾ Se aplica también en la producción de envases para comidas y bebidas, como biberones, vasos y botellas de agua, en sustitución del Bisfenol A. La isosorbida es producida en Francia por *Roquette Frères AS.*, con un volumen de producción de 20 mil toneladas anuales, lo que aún limita sus aplicaciones a materiales poliméricos de alto rendimiento.⁽²⁾

Con un mercado creciente y estimativas de llegar a US\$ 605 en 2022, con un CAGR de más del 9 %, la isosorbida deberá estimular la expansión de la producción de químicos a partir del sorbitol.⁽²⁶⁾ El crecimiento del mercado de bioplásticos, sumado a recientes avances en la síntesis de la isosorbida, puede resultar en la reducción de su precio de producción, estimulando a su vez su aplicación en otros materiales poliméricos. Entre estos, se puede citar su potencial aplicación como plastificantes en sustitución de los ftalatos actualmente utilizados. Los plastificantes son un grupo de sustancias que se pueden añadir a los plásticos para que sean más maleables. Sin embargo, existen cuestionamientos, pues su uso en plásticos puede causar problemas de salud presentando efectos tóxicos y cancerígenos. Los estudios vienen mostrando que los derivados de isosorbida ofrecen propiedades físicas similares a los ftalatos cuando se añaden al PVC sin ofrecer riesgos adicionales a la salud de los consumidores.⁽²⁷⁾

Otro uso del sorbitol es como intermediario en la síntesis de espumas rígidas de poliuretanos (PUF). A partir del sorbitol se produce poliéter o poliéster de polioles que reaccionan enseguida con diisocianatos o poliisocianatos para obtener los respectivos polímeros. Los poliuretanos están entre los principales polímeros de la actualidad, siendo utilizados en espumas rígidas y/o flexibles, pinturas, adhesivos y termoplásticos.⁽¹²⁾ Para la producción de espumas rígidas se indica un polioliol con una alta funcionalidad permitiendo la producción de poliuretanos con bajo peso molecular y una cadena altamente ramificada. Junto con el glicerol, el sorbitol es uno de los principales polioles para la producción de espumas rígidas que tiene aplicaciones en el aislamiento térmico de residencias y tuberías y en la industria de refrigeración. En 2015, el mercado global de poliuretanos fue estimado en US\$ 50 billones, de los cuales las espumas rígidas ocuparon una gran parte (US\$ 10 billones de dólares), con un CAGR del 5 % del período de 2016 a 2023.⁽²⁸⁾

Obtención de sorbitol a partir de la hidrogenación de la glucosa

Mecanismo de reacción en la obtención de sorbitol por vía química

La glucosa experimenta una reacción de reducción del grupo carbonilo presente en su estructura, con la adición de átomos de hidrógeno y la consecuente formación del sorbitol.⁽²⁹⁾ Esta reacción es preferentemente realizada con catalizadores heterogéneos, ya que son más estables y pueden ser reutilizados. Un esquema del mecanismo de reacción de hidrogenación catalítica se muestra en la figura 5.

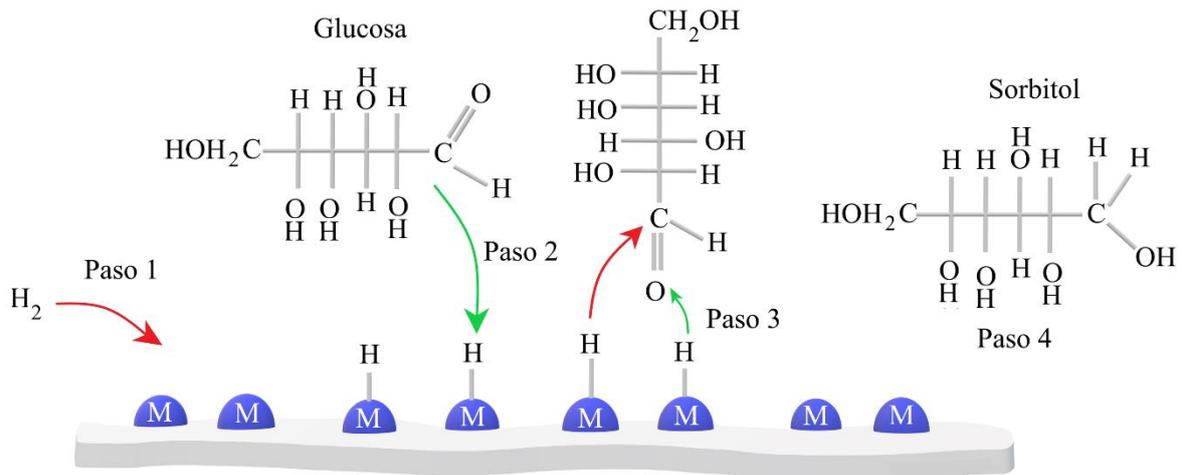


Fig. 5. Mecanismo de reacción de la glucosa en sorbitol

La hidrogenación catalítica de la glucosa en sorbitol se describe principalmente por la disolución del H_2 del ambiente hasta la membrana líquida (figura 5), seguida de su difusión en la interfaz de la solución de glucosa hasta los sitios activos del catalizador (paso 1), donde son adsorbidos. El hidrógeno adsorbido se activa en la superficie del material catalítico, debido a la diferencia de gradiente, que aumenta con el consumo de hidrógeno (paso 2). La glucosa reacciona, entonces, a través de su grupo carbonilo con la adición de dos pares de hidrógeno de forma irreversible (paso 3), llevando a la quiebra de las conexiones de C-O, formación del grupo hidroxilo (OH^-) y generación del producto que será desorbido y se difundirá por la fase líquida presente (paso 4).^(29,30)

El proceso industrial de hidrogenación de la glucosa requiere altas presiones (≤ 15 MPa) y temperaturas moderadas (≤ 423 K).⁽³⁾ Las altas temperaturas favorecen la formación de los productos, pero también tienen efectos adversos en el ciclo del catalizador y en la selectividad debido a la formación de subproductos. La deshidratación de la glucosa es una reacción de ciclización, formando 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Este subproducto, así como otras especies no deseadas, pueden aparecer también por la variación del pH.⁽⁵⁾ La glucosa isomeriza a fructosa, que va a propiciar la formación de manitol (isómero de sorbitol) cuando se trabaja con pH bajos.⁽⁴⁾

La mejora en el proceso de hidrogenación se basa en la utilización de reactores continuos y discontinuos⁽³¹⁾; y en el uso de diferentes soportes, con el objetivo de disminuir los costos de producción y aumentar la dispersión del metal.^(2,32)

Catalizadores empleados en la hidrogenación de la glucosa en sorbitol

A nivel industrial, los catalizadores más usados en la reacción de hidrogenación de la glucosa a sorbitol son del tipo Ni-Raney debido a su bajo costo. Actualmente se lleva a cabo la búsqueda de materiales que atiendan las principales características técnicas y económicas

de la reacción, por ejemplo: altas selectividades y conversiones, mayor cantidad de ciclos de uso de los catalizadores y bajos costos de producción. La expansión en el uso de otros metales se basa en diferentes características geométricas y electrónicas de los materiales catalíticos, con el objetivo de impactar en las actividades, rendimientos del producto de interés, y evitar la formación de diferentes subproductos.⁽⁷⁾

Diversos estudios han demostrado que los catalizadores de rutenio son al menos dos veces más activos que los catalizadores de Ni por kg de catalizador.⁽²⁾ Otras fases activas también han sido estudiadas para el desarrollo de catalizadores sustitutivos al Ni-Raney. La utilización de otros metales activos indica la posibilidad de ampliar el uso de metales nobles con mayor actividad como el platino (Pt), el paladio (Pd), el iridio (Ir) y el rodio (Rh).^(7,2,30) El orden de actividad encontrado para la hidrogenación de la D-glucosa fue Ru > Ni > Rd > Pd.⁽²⁾ Por este motivo, los catalizadores basados en Ru han sido mucho más estudiados con el objetivo de diseñar catalizadores más activos con el costo más bajo posible para compensar el alto precio de este metal.⁽²⁾

Catalizadores de Níquel-Raney

El uso del níquel como sitio activo en el proceso de hidrogenación para aplicaciones industriales está justificado por el bajo costo y buena actividad catalítica. La aleación metálica Ni-Raney está constituida básicamente de níquel y aluminio.⁽³³⁾

Las dificultades encontradas en el uso de este catalizador son debido a su desactivación, causada por la sinterización del níquel activo, lixiviación del níquel y del metal promotor en el medio de reacción o envenenamiento de los sitios activos por especies orgánicas formadas en la reacción, como el ácido D-glucónico.⁽⁴⁾ Este ácido bloquea los sitios de níquel, lo que conlleva a una disminución del área superficial y a la pérdida de actividad del catalizador, haciéndolo inactivo en el procesamiento de la glucosa. Además, la lixiviación del níquel hacia el medio de reacción causa un aumento de los costos del proceso. Es necesario incluir etapas de purificación del producto formado que permitan cumplir los requisitos legales para el uso del sorbitol en las diferentes industrias de bienes de consumo.⁽²⁹⁾

El empleo de metaloides en los catalizadores de Ni-Raney ha sido ampliamente estudiado.^(2,4) debido a su mayor actividad y mejor selectividad en el proceso de hidrogenación de la glucosa. Hoffer *et al.* ⁽⁴⁾ desarrollaron catalizadores de Ni-Raney con precursores de la aleación de Ni-Al en diferentes composiciones y los compararon con el utilizado a escala comercial, con y sin la adición de promotores de molibdeno (Mo), cromo (Cr) y hierro (Fe). Los catalizadores fueron probados en la hidrogenación en un reactor trifásico, obteniendo altas selectividades al sorbitol (> 99 %). El área superficial de los catalizadores promovidos por Mo y Cr/Fe fue mejorada y estabilizada en relación con el catalizador comercial. Sin embargo, el sistema promovido Cr/Fe pierde Fe a través de la lixiviación, contribuyendo a la desactivación del catalizador.

El estudio del uso de catalizadores de Ni-Raney comercial tiene como objetivo promover una mayor conversión/selectividad para el material y estabilidad mecánica, que aún presenta desventajas en el uso industrial. Aunque el Ni-Raney posee alta actividad catalítica y bajo costo, su selectividad no es tan eficaz, lo que provoca bajos rendimientos y mayores costos de purificación. La inclusión de metales como el molibdeno, el hierro y el cromo en la estructura del Ni-Raney se utiliza para mejorar su selectividad. Las conversiones mayores fueron alcanzadas a partir de fases activas y soportes catalíticos modificados por la incorporación de esos elementos, pero aún sin aplicación industrial debido a los altos costos de los materiales.

Catalizadores de Rutenio en los diferentes soportes

El uso de rutenio como fase activa está justificado por la actividad catalítica particular para la reacción de hidrogenación, la cual se mantiene en largos ciclos de uso y favorece altas conversiones de la materia prima. La efectividad de este metal en la reacción hace que no sea necesario aplicar altas presiones y temperaturas, y tal propiedad puede ser aumentada con el empleo de diferentes soportes, materiales bimetálicos y promotores.^(5, 34) Los diversos soportes proporcionan disímiles propiedades y características que inciden en la actividad y estabilidad de las partículas de Ru en el material, tanto en reactores continuos como en discontinuos.

El estudio de diferentes soportes catalíticos es de gran interés en la mejora del proceso productivo de la hidrogenación de la glucosa, a fin de disminuir los costos y favorecer la viabilidad del proceso al usar el rutenio, metal de alto valor comercial.

Soportes de Carbono y Carbón Activado

Los soportes carbonáceos presentan propiedades muy importantes en las reacciones catalíticas heterogéneas debido a que, para varias condiciones de reacción, tienen gran estabilidad química y mecánica. Además, son inertes y su estructura puede ser modificada en dependencia de los métodos de preparación.⁽³⁵⁾ Para la hidrogenación de la glucosa, los catalizadores de rutenio con este tipo de material varían desde el uso de diferentes fuentes de carbono hasta las formas de estructuración del soporte, como se puede observar en la tabla 3.

De acuerdo con la tabla 3, la conversión de la glucosa es significativamente elevada para los catalizadores soportados en carbono, obteniéndose también buena selectividad. Sin embargo, estas variables están fuertemente influenciadas por las condiciones de reacción empleadas. Por ejemplo, el aumento de temperatura favorece la producción de sorbitol, pero también promueve la formación de subproductos característicos de la hidrogenólisis del sorbitol a alcoholes de cadena menores (C_2 y C_3) e isómeros, como la fructosa y manitol. Lazaridis *et al.*⁽³⁰⁾ evaluaron la influencia de la alta temperatura (453 K) en la formación del

sorbitol. En el estudio, fue posible constatar una conversión del 100 % de la glucosa, pero la selectividad al sorbitol (54-93 %) fue comprometida por las reacciones paralelas.

Tabla 3-Catalizadores de rutenio soportados en fuente de carbono para hidrogenación de glucosa

Catalizador	T(K)	P (MPa)	Ensayo Catalítica (%)*	Ref.
Ru,Pt/AC ¹	453	1,6	97-100 (C)/54-95 (S)	[0]
RuCu/C (mesoporoso)	373	8	100 (S)	[0]
Ru/CNT ²	403	2	83-91,4 (C)/93,6-98,7 (S)	[0]
Ru/ACC ⁴	393	4	Discontinuo: 99,3-99,6 (C)/97,6-97,8 (S) Agitador: 99,5-99,7 (C)/98,1-98,2 (S) LechoFijo: 98,6 (S)	[0]
Ru/CCD ⁵	393	3	99,7 (C)/98,6 (R)	[0]

*C – Conversión, S – Selectividad y R – Rendimiento;

Siglas en inglés: ¹Carbón activado obtenido a partir de textiles (AC); ²Nanotubos de carbono (CNT); ⁴Carbón activado por metanol (ACC); ⁵Residuos carbonizados de yuca (CCD).

Analizando la influencia de la estructura del soporte, algunos estudios modificaron la forma de preparación del catalizador y verificaron la eficacia de tales acciones en la obtención de sorbitol.^(31,34,35) Las diferentes síntesis del soporte, como, por ejemplo: utilización de moldes, la formación de nanotubos y adición de metales promotores, al entrar en contacto con el Ru promueven el llamado efecto de *spillover* de H₂, en que la disociación del hidrógeno en la superficie de la partícula de metal permite el desplazamiento de las especies de H atómico, favoreciendo la actividad.^(30,34) Liu *et al.*⁽³⁴⁾ añadieron cobre a los catalizadores de Ru/C, y obtuvieron altas actividades catalíticas debido al efecto promotor del Cu, que generó modificaciones de geometría y estructura electrónica en el material, donde el hidrógeno disociado migra del Ru al Cu, permitiendo la reacción también en esos sitios activos.

Aho *et al.*⁽³⁵⁾ realizaron el estudio de los nanotubos de carbono con el dopaje de nitrógeno en sistemas continuos con caudales de 2,0 mL min⁻¹ a 403 K y 2,0 MPa H₂, y obtuvieron, en condiciones de reacción óptimas, el 98,7 % de selectividad al sorbitol, con conversión de la glucosa del 91,4 %.

Doluda *et al.*⁽³¹⁾ y Aho *et al.*⁽³⁵⁾ destacaron también la desactivación de los catalizadores, que pueden ser causados por sinterización de las partículas de Ru. Sin embargo, los materiales presentaron ventajas en el uso en reactores continuos, con menores pérdidas de catalizador y mejor transferencia de masa. Li, Liu y Wu⁽³⁶⁾ justificaron el declive de rendimiento observado en catalizadores de rutenio soportados en carbono (elaborados a partir de residuos de yuca carbonizados) debido a la sinterización de las partículas de Ru y la adsorción de productos en la superficie del catalizador.

Después del análisis anterior, se verifica que los catalizadores de Ru soportados en carbono presentaron elevadas actividades catalíticas y selectividades al sorbitol. Los catalizadores comerciales de Ru/C han sido reportados con muy buena estabilidad, con desactivación lenta relacionada con la sinterización por migración de partículas de Ru. Los soportes carbonáceos, junto con la adición de promotores metálicos al Ru favorecen el efecto

spillover de H₂, aumentando la actividad del catalizador. Aunque el costo del catalizador de rutenio es mayor que el de Ni-Raney, los dos catalizadores se han utilizado comercialmente.

Soportes Óxidos

Buscando alternativas a los catalizadores comerciales, los soportes óxidos surgen como una opción, ya que tienen mayor durabilidad durante el proceso de hidrogenación de la glucosa. La síntesis de catalizadores soportados en óxidos también presenta ventajas por no necesitar de técnicas más avanzadas en su estructuración como se observó anteriormente en algunos materiales a base de carbono. En la tabla 4 se muestran algunos ejemplos de la utilización de este tipo de soportes.

Tabla 4- Catalizadores de rutenio soportado en óxido para hidrogenación de glucosa

Catalizador	T(K)	P (MPa)	Ensayo Catalítico (%)*	Ref.
Ru/(SiO ₂ ,Al ₂ O ₃ ,TiO ₂ ,C)	353 y 393	8 y 12	Discontinuo: Ru: 8-71 (C)/30-91 (S)/3-64 (R) Continuo: Ru: 99,9 (C)/99 (S)/98,9 (R)	[0]
Ru/Al ₂ O ₃	393	16	99-100 (C)/99 (S)	[0]
Ru/NiO-TiO ₂	393	5,5	88-96,5 (C)/88- 97,5 (S)/87-93 (R)	[0]

*C – Conversión, S – Selectividad y R – Rendimiento

Kusserow, Schimpf y Claus⁽³⁷⁾ hicieron un estudio comparativo entre el Al₂O₃, el TiO₂ y el SiO₂. Los tres óxidos presentaron formación de subproductos que impactaron directamente en la selectividad al sorbitol al usar reactores discontinuos. Sin embargo, al probar los mismos materiales en reactores continuos a 373 K y 8,0 MPa H₂, la conversión y la selectividad fueron ≥99 %. El mismo resultado fue encontrado por Arena⁽³⁸⁾, usando Al₂O₃ como soporte a 393 K y 16,0 MPa de H₂. Con el fin de disminuir el impacto de la producción de subproductos, Mishra *et al.*⁽³³⁾ añadieron NiO al proceso de síntesis del catalizador de Ru/TiO₂, obteniendo estructuras más estables que permitieron un aumento en la formación del sorbitol.

Los catalizadores soportados en óxidos presentaron dificultades que causaron disminución de la actividad catalítica del material, de la estabilidad mecánica y del rendimiento al sorbitol. Largos tiempos de residencia provocaron la formación de aglomerados de partículas y el crecimiento del tamaño de la partícula de rutenio. Además, causaron sensibilidad al envenenamiento por adsorción de subproductos, hierro y azufre.⁽³⁸⁾ A pesar de la desactivación presentada por los catalizadores, el uso de óxidos como soporte es favorecido por el bajo costo del material, como Al₂O₃ y SiO₂ y el uso de técnicas de preparación más simples como impregnaciones utilizando sales precursoras. También se puede analizar que tales soportes proporcionaron la ventaja de ser usado en sistemas continuos, teniendo buenos resultados para la hidrogenación, mostrando pequeños cambios fisicoquímicos después de largos tiempos en reacción TOS (*time on stream*).

Soportes Zeolíticos y Sílices Mesoporosas Ordenadas

En la tabla 5 se observa que, al utilizar soportes zeolíticos y tamices moleculares mesoporosos (MCM), de estructuras ordenadas y bien definidas, es posible emplear presiones menos severas en comparación con los soportes óxidos y de carbono, presentados anteriormente. Así, es posible continuar avanzando en la síntesis de materiales orientados al alcance de mejores selectividades y conversiones.

Tabla 5- Catalizadores de rutenio soportado en zeolita/mcm para la hidrogenación de glucosa

Catalizador	T(K)	P (MPa)	Ensayo Catalítico (%)*	Ref.
Ru/MCM-41	393	3	100 (C) / 92,13 (S)	[0]
Ru/MCM-48	353-393	2,5	89,5 (C) / 100 (S)	[0]
Ru:Ni/MCM-48	393-413	2,5	70 (C) / 93-100 (S)	[0]
Ru/ZSM-5	343-403	4	62,3-99,6 (C) / 21,8-99,2 (S)	[0]
(Ir,Ru,Pd,Rh)/BEA	453	1,6	5-100 (C) / 50-100 (S)	[0]

*C – Conversión y S – Selectividad

Zhang *et al.* ⁽²⁹⁾ utilizaron la MCM-41, con arreglo hexagonal de poros unidireccionales, impregnada con rutenio y reducida a partir del método con formaldehído. El material exhibió alta actividad catalítica y estabilidad con pequeñas pérdidas a cada ciclo, presentando conversiones de hasta 100 %. Sin embargo, se verificó que el rendimiento al sorbitol disminuyó debido a la formación de isómeros y alcoholes menores, como etilenglicol y propilenglicol.

Romero *et al.* ⁽³²⁾ propusieron la utilización del rutenio soportado en MCM-48, que permitió una mejor difusión de las moléculas de glucosa. Los resultados de conversión alcanzaron el 89 % y la selectividad del 100 % con una buena estabilidad en el reuso del catalizador, además de establecer una cinética de pseudo primer orden para la reacción de conversión de la glucosa. Romero, Nieto-Márquez y Alonso ⁽⁵⁾ utilizaron diferentes proporciones de Ni y percibieron que, con la adición de rutenio, hubo menor reducción al estado metálico. Esto influyó directamente en la selectividad al sorbitol, llegando al 100 %. Sin embargo, la conversión de glucosa fue de apenas 70 %.

El estudio de materiales de silicio y aluminio como soportes fue expandido para el uso de las zeolitas, las cuales presentan estructuras cristalinas y alta estabilidad térmica. Guo *et al.* ⁽⁶⁾ verificaron que el empleo de catalizadores de rutenio con soporte de zeolita ZSM-5 resultó en altas dispersiones sin uso de moldes, que permitió rendimiento del 99,2 %. Negoj *et al.* ⁽⁷⁾ realizaron experimentos utilizando zeolitas beta a altas temperaturas (453 K), probando Ir, Pd, Rh y Ru como fase activa para la conversión de la glucosa. Según los autores, la selectividad del catalizador está relacionada con mayor ancho de la banda d, lo que explica que el catalizador de iridio fue el más selectivo al sorbitol, entre los probados (Ir > Ru > Rh >

Pd). Sin embargo, se ha comprobado que el Ru es la mejor fase activa para la conversión de la glucosa, debido a la mayor generación de protones en los sitios ácidos, obteniéndose conversión del 100 % y rendimiento del 72,8 % al sorbitol con ese metal.

Estos materiales también se destacaron por la alta estabilidad mecánica, que los protege contra la sinterización, permitiendo la mejor dispersión de los metales en la estructura, mejor difusión del sustrato⁽³²⁾ y reuso tras procesos de regeneración simples.⁽⁶⁾ No obstante, poseen gran sensibilidad a la desactivación por adsorción y acumulación de productos.⁽²⁹⁾ Además, la necesidad de emplear agentes controladores para formar las células unitarias puede resultar en costos impeditivos para aplicación comercial en la hidrogenación de la glucosa.

El uso de nuevos materiales como soportes catalíticos y la presencia de partículas de Ru estabilizadas posibilitan el perfeccionamiento de las propiedades de los catalizadores. Una gran dispersión del metal activo y estructuras de poros mayores permiten el aumento de la difusión de los reactivos y la interacción con el sitio activo. Sin embargo, la utilización de composiciones inorgánicas en el catalizador y resinas con carácter ácido-básico viabiliza la lixiviación y formación de subproductos, que pueden llevar a la disminución de la actividad catalítica por envenenamiento del catalizador.⁽³¹⁾

Producción de sorbitol a partir de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica

Los productos químicos de mayor valor agregado obtenidos a partir de la biomasa presentan alto grado de funcionalidad química, siendo capaces de sustituir aquellos resultantes de las fuentes no renovables, en el ambiente de una biorrefinería. Estas tienen como objetivo realizar el procesamiento de la biomasa mediante transformaciones físicas, químicas y/o biológicas. Para cada tipo de biomasa, se puede encontrar diferentes composiciones químicas. La biomasa lignocelulósica está constituida básicamente por carbohidratos (principalmente celulosa y hemicelulosa), lignina, proteínas y grasas. Este hecho permite la diversificación de las fuentes de materias primas y posibilita la formación de nuevos productos con características más sostenibles y menos tóxicas para el medio ambiente.^(2,32) Debido a la alta disponibilidad de biomasa lignocelulósica, la producción de glucosa a partir de esta fuente puede ser utilizada como materia prima para la producción sorbitol, que posee una amplia aplicación desde el uso como materia prima como también productos de bienes de consumo.

La utilización de la biomasa de lignocelulósica como fuente de carbohidratos (hexosas) para la producción de sorbitol requiere varias etapas de procesamiento hasta llegar a la celulosa. Además, precisa de condiciones de temperaturas más altas, medios de reacción y catalizadores más ácidos bajo altas presiones de H₂ (tabla 6). Estas reacciones se denominan hidrogenólisis o hidrogenación hidrolítica. En este tipo de reacción, la primera etapa constituye la hidrólisis de la cadena polimérica, formada por una estructura cristalina rígida

con enlaces β (1,4)-glucosídicos de la glucosa. Esta etapa se caracteriza por ser determinante para la tasa de reacción, para que el material pueda ser hidrogenado a sorbitol en la segunda etapa.⁽³⁹⁾

Tabla 6-Conversión catalítica directa en sorbitol a partir de celulosa

Pretratamiento	Catalizador	T (K)	P (MPa)	Ensayo Catalítico (%) *	Ref.
ACLC ¹	Ni/ZSM-5, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , BT ² , TiO ₂ , KG ³	513	4	100(C) /24,5-82,1 (R)	[0]
ST ⁴ /MB ⁵	Ru/AC ⁶ , GIT ⁷ , GEN ⁸ , P80 ⁹ , XG ¹⁰ , HY ¹¹ , Al ₂ O ₃ , CNT ¹²	478	5	>75(C) /15,5-60,9 (S)	[0]
ST ⁴	MCM-48	503	2 (N ₂)	9,8–14,1 (R)	[0]

*C - Conversión; S - Selectividad y R – Rendimiento.

¹Agua Caliente Comprimida (ACLC); ²Bentonita (BT); ³Kieselguhr (KG); ⁴Sin Tratamiento Prévio (ST); ⁵Molino de Bolas (MB); ⁶Carbón activado (AC); ⁷Grafito (GIT); ⁸Grafeno (GEN); ⁹Carbón negro (P80); ¹⁰Carbón xerogel (XG); ¹¹Zeolita Y (HY); ¹²Nanotubos de Carbono (CNT, por su sigla en inglés)

Liang *et al.*⁽⁴⁰⁾ utilizaron agua caliente comprimida en el tratamiento de la celobiosa para la producción de sorbitol y otros hexitoles, junto a catalizadores de níquel soportados. Obtuvieron rendimientos mayores de esos productos, justificados por el efecto sinérgico existente en los sitios ácidos/básicos de los soportes que favorecen el aumento de estos valores y la disminución de la formación de subproductos.

Ribeiro *et al.*⁽³⁹⁾ ampliaron el estudio de reacciones a partir de la celulosa, utilizando rutenio soportado en diferentes fuentes de carbono, alúmina y zeolita HY. Obtuvieron conversiones mayores que el 75 % para todos los catalizadores, sin previo tratamiento de la celulosa cristalina, en 5 h de reacción. La zeolita HY fue la que presentó menor actividad, mientras que Ru/P80, Ru/XG y Ru/Al₂O₃ mostraron las mayores actividades. En términos de selectividad, el Ru/CNT fue el que exhibió mejores resultados (alrededor del 60 %), mientras que la zeolita HY mostró la menor selectividad. Según los autores, esto fue debido a la desactivación del catalizador a temperaturas superiores a 433K. Comprobaron además que la actividad catalítica es dependiente de la distribución del tamaño de las partículas. Al realizar un pretratamiento de la celulosa con molinos de bolas, el tiempo de la conversión completa fue reducido a 1 hora, manteniendo los valores de selectividad para catalizadores de Ru/AC y Ru/CNT.

La biomasa lignocelulósica no compete con la producción de alimentos, se encuentra disponible en gran cantidad y está distribuida globalmente. Para hacer un uso correcto de las principales ventajas que ofrece esta fuente, es necesario aún la evolución de los procesos de aprovechamiento para hacerlos viables. Se observa, por lo tanto, que la obtención de sorbitol industrialmente a partir de residuos lignocelulósicos es todavía un desafío, ya que genera varios subproductos y presenta rendimientos bajos.

Conclusiones

El sorbitol, importante aditivo en las industrias de cosméticos, farmacéutica y alimentos, presenta una demanda creciente en los últimos años. Su uso como materia prima en la producción de biopolímeros abre perspectivas para su consumo en nuevas áreas, estimando un CAGR en torno al 5 % entre 2017-2022. La tecnología involucrada en la producción de sorbitol a partir de la hidrogenación de la glucosa utiliza catalizador de Ni-Raney, bien establecido en el mercado debido a su bajo costo. Sin embargo, la lixiviación del hace necesario un proceso de purificación del producto, generando costos adicionales a la producción. Los catalizadores de rutenio, a pesar de tener más alto costo, han sido utilizados como sustitutos, pues presentan alto rendimiento y estabilidad, permitiendo más ciclos de reutilización del material. Procesos continuos y nuevas configuraciones de reactores pueden propiciar el uso económico de catalizadores más caros y efectivos en la producción de sorbitol. El empleo de materiales lignocelulósicos como fuente de glucosa no compite con la producción de alimentos, pero sigue siendo un gran desafío. La obtención de catalizadores activos y selectivos en la transformación directa de residuos de biomasa en sorbitol debe ser optimizada, disminuyendo etapas en el proceso productivo para que esta fuente pueda sustituir al jarabe de maíz.

Agradecimientos

Los investigadores agradecen a la Universidad Federal de Bahía (UFBA) y la Universidad Salvador (UNIFACS) por el apoyo continuo a esta investigación. Los autores también agradecen a la Fundación de Amparo a la Pesquisa del Estado de Bahia (FAPESB) por las becas y al Instituto Brasileño de Tecnología y Regulación (IBTR) por el apoyo financiero.

Referencias bibliográficas

1. MARQUES, C. *et al.* "Sorbitol Production from Biomass and Its Global Market". En: *Platform Chemical Biorefinery: Future Green Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2016, pp. 217-227. ISBN: 978-0-12-802980-0.
2. OCHOA GÓMEZ, J. R.; RONCAL, T. "Production of Sorbitol from Biomass". En: FANG, Z.; SMITH Jr, R. L.; QI, X. (Ed.). *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources*. Singapur: Springer, 2018, pp. 265-310. ISBN: 978-981-10-4171-6.
3. KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. "Synthesis and utilization of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass". *Green Chemistry*. 2013, **15**(7), 1740-1763. ISSN: 1463-9262.

4. HOFFER, B.W. *et al.* "The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol". *Applied Catalysis A: General*. 2003, **253**(2), 437-452. ISSN: 0926-860X.
5. ROMERO, A.; NIETO MÁRQUEZ, A.; ALONSO, E. "Bimetallic Ru: Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d-glucose into sorbitol". *Applied Catalysis A: General*. 2017, **529**, 49-59. ISSN: 0926-860X.
6. GUO, X. *et al.* "Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts". *Chinese Journal of Catalysis*. 2014, **35**(5), 733-740. ISSN: 1872-2067.
7. NEGOI, A. *et al.* "The hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol over M (Ru, Ir, Pd, Rh)-BEA-zeolite catalysts". *Catalysis Today*. 2014, **223**, 122-128. ISSN: 0920-5861.
8. GLOBAL MARKET INSIGHTS. Sorbitol Market Size, Industry Analysis Report, Regional Analysis (U.S., Germany, UK, Italy, Russia, China, India, Japan, South Korea, Brazil, Mexico, Saudi Arabia, UAE, South Africa), Downstream Platform Application Development Potential, Price Trend, Competitive Landscape & Forecast, 2016 – 2023 [consulta: 07 de junio de 2018]. Disponible en: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/sorbitol-market>
9. NEZZAL, A. *et al.* "Polymorphism of sorbitol". *Journal of Crystal Growth*. 2009, **311**(15), 3863-3870. ISSN: 0022-0248.
10. YANG, W.; XU, H. "Industrial Fermentation of Vitamin C". En: VANDAMME, E. J.; REVUELTA, J. L. (Eds). *Industrial Biotechnology of Vitamins, Biopigments, and Antioxidants*, Weinheim: Wiley-VCH, 2016, pp. 161-192. ISBN: 978-3-527-33734-7.
11. LI, H.; HUNEULT, M. A. "Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends". *Journal of Applied Polymer*. 2010, **119**(4), 2439-2448. ISSN: 1097-4628.
12. FURTWENGLER, P. *et al.* "Synthesis and characterization of polyurethane foams derived of fully renewable polyester polyols from sorbitol". *European Polymer Journal*. 2017, **97**, 319-327. ISSN: 0014-3057.
13. ZION MARKET RESEARCH. Sorbitol Market Thriving With Great Speed To Reach USD 1.59 Billion by 2022 [consulta: 19 de octubre de 2018]. Disponible en: <https://www.zionmarketresearch.com/news/sorbitol-market>
14. INTERNATIONAL TRADE CENTER. Market Analysis Tools [consulta: 10 de octubre de 2018]. Disponible en: <https://marketanalysis.intracen.org/>
15. CHINA JILIN. Annual Output of 50,000 tons of Sorbitol Project of Baicheng City [consulta: 08 de Julio de 2018]. Disponible en: http://english.jl.gov.cn/Investment/Opportunities/Industry/AgriculturalProductsProcessing/201403/t20140326_1638215.html

16. TRANALYSIS – Trade Information Platform. China’s sorbitol imports and exports from 2013 to 2017 [consulta: 07 de agosto de 2018]. Disponible en: <http://www.tranalysis.com/Blog/Detail/124419>
17. QINHUANGDAO LIHUA STARCH CO. QinhuangdaoLihuaStarch Co [consulta: 02 de agosto de 2018]. Disponible en: <http://www.qhdlihua.net/en/>
18. PT AKR CORPORINDO TBK (Indonesia). Annual Report Laporan Tahunan. Jakarta: Pt Akkr Corporindo Tbk, 2010. 262 p.
19. LOO, F. India’s Kasyap Sweeteners runs sorbitol plants at full rate [consulta: 07 de agosto de 2018]. Disponible en: <https://www.icis.com/resources/news/2017/05/03/10102230/india-s-kasyap-sweeteners-runs-sorbitol-plants-at-full-rate>
20. LIM, A. T. India Gulshan Polyols runs sorbitol unit at 85 % rate. [consulta: 07 de agosto de 2017]. Disponible en: <https://www.icis.com/resources/news/2017/03/21/10089554/india-gulshan-polyols-runs-sorbitol-unit-at-85-rate/>
21. LOO, F. India’s Maize Products runs Ahmedabad sorbitol plant at full rate [consulta: 07 de Agosto de 2018]. Disponible en: <https://www.icis.com/resources/news/2017/05/02/10101901/india-s-maize-products-runs-ahmedabad-sorbitol-plant-at-full-rate/>
22. ICIS - REED BUSINESS INFORMATION. Chemical profile: Sorbitol [consulta: 02 de agosto de 2018]. Disponible en: <https://www.icis.com/resources/news/2007/12/17/9086749/chemical-profile-sorbitol/>
23. RABASSA OLAZÁBAL, G. *et al.* “Procedimiento para la evaluación de oportunidades de negocio en la Industria Azucarera”. *Visión de Futuro*. 2016, **20**(2). ISSN: 1668-8708.
24. ALFONSO, M.; MARSHALL J. “Producción de Fructoligosacaridos-FOS para Diversificar la Planta de Sorbitol”. En: *Diversificación 2017 Memorias*. La Habana: ASCIM, 2017. 473-476.
25. MARKET RESEARCH STORE. Global Ascorbic Acid Market Poised to Surge from USD 820.4 Million in 2015 to USD 1083.8 Million by 2021 [consulta: 08 de agosto de 2018]. Disponible en: <https://globenewswire.com/news-release/2016/08/24/866422/0/en/Global-Ascorbic-Acid-Market-Poised-to-Surge-from-USD-820-4-Million-in-2015-to-USD-1083-8-Million-by-2021-MarketResearchStore-Com.html>
26. CRYSTAL MARKET RESEARCH. Isosorbide Market by Application and End-Use Type-Global Industry Analysis and Forecast to 2022 [consulta: 04 de junio de 2017]. Disponible en: <https://www.crystallmarketresearch.com/report/isosorbide-market>
27. BOUCHOUL, B.; BENANIBA, M. T.; MASSARDIER, V. “Effect of biobased plasticizers on thermal, mechanical, and permanence properties of poly(vinyl chloride)”. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2014, **20**(4), 260-267. ISSN: 1083-5601.

28. GLOBAL MARKET INSIGHTS. Polyurethanes (PU) Market Size By Product (Flexible Foams, Rigid Foam, Adhesives & Sealants, Elastomers, Coatings), By Application (Construction, Automotive, Furniture & Interiors, Electronics, Footwear, Packaging), Industry Analysis Report, Regional Outlook (U.S., Germany, Italy, UK, China, India, Japan, Indonesia, Brazil, Saudi Arabia), Bio-based PU Application Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2016-2023 [consulta: 08 de agosto de 2018]. Disponible en: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/polyurethane-PU-market-report>
29. ZHANG, J. *et al.* "Efficient conversion of d-glucose into d-sorbitol over MCM-41 supported Ru catalyst prepared by a formaldehyde reduction process". *Carbohydrate Research*. 2011, **346**(11), 1327-1332. ISSN: 0008-6215.
30. LAZARIDIS, P. *et al.* "D -Glucose hydrogenation/hydrogenolysis reactions on noble metal (Ru, Pt)/activated carbon supported catalysts". *Catalysis Today*. 2015, **257**, 281-290. ISSN: 0920-5861.
31. DOLUDA, V. *et al.* "Evaluation of D-glucose hydrogenation catalysts stability in different reactor systems". *WSEAS Transactions on Biology and Biomedicine*. 2016, **13**, 44-51. ISSN: 2224-2902.
32. ROMERO, A. *et al.* "Conversion of biomass into sorbitol: Cellulose hydrolysis on MCM-48 and d-Glucose hydrogenation on Ru/MCM-48". *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016,**224**, 1-8. ISSN: 1387-1811.
33. MISHRA, D. K. *et al.* "Liquid phase hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over the catalyst (Ru/NiO–TiO₂) of ruthenium on a NiO-modified TiO₂ support". *Catalysis Today*. 2012, **185**(1), 104-108. ISSN: 0920-5861.
34. LIU, J. *et al.* "Bimetallic ruthenium–copper nanoparticles embedded in mesoporous carbon as an effective hydrogenation catalyst". *Nanoscale*. 2013, **5**(22), 11044-11050. ISSN: 2040-3372.
35. AHO, A. *et al.* "Continuous hydrogenation of glucose with ruthenium on carbon nanotube catalysts". *Catalysis Science & Technology*. 2015, **5**(2), 953-959. ISSN: 2044-4761.
36. LI, Z.; LIU, Y.; WU, S. "Efficient Conversion of D-Glucose into D-Sorbitol over Carbonized Cassava Dregs-Supported Ruthenium Nanoparticles Catalyst". *Bioresources*. 2018, **13**(1), 1278-1288. ISSN: 1930-2126.
37. KUSSEROW, B.; SCHIMPF, S.; CLAUS, P. "Hydrogenation of glucose to sorbitol over nickel and ruthenium catalysts". *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2003, **345**(1-2), 289-299. ISSN: 1615-4150.
38. ARENA, B. J. "Deactivation of ruthenium catalysts in continuous glucose hydrogenation". *Applied Catalysis A: General*. 1992, **87**(2), 219-229. ISSN: 0926-860X.
39. RIBEIRO, L. S. *et al.* "Direct conversion of cellulose to sorbitol over ruthenium catalysts: Influence of the support". *Catalysis Today*. 2017, **279**, 244-251. ISSN: 0920-5861.

40. LIANG, G. *et al.* "The hydrogenation/dehydrogenation activity of supported Ni catalysts and their effect on hexitols selectivity in hydrolytic hydrogenation of cellulose". *Journal of Catalysis*. 2014, **309**, 468-476. ISSN: 0021-9517.