

Esterificação de ácidos graxos catalisada por haletos de cobre. Obtenção de Tocoferóis e Fitoesteróis a partir do DDOS.

Miguel J. Dabdoub*(PQ)¹, Márcia A. Rampin(PQ)¹, Mirian C. França(PQ)¹, Carolina R. Hurtado(PQ)² e Gabriela R. Hurtado*(PQ)³

¹Depto de Química, Fac. Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP. E-mail: migjodab@usp.br

²Instituto Embraer, R. Francisco Vitor Cesar Leite 9800, Eugênio de Melo, CEP 12247-901, São José dos Campos, SP.

³Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS, Centro de Ciências Exatas, Cidade Universitária, Campo Grande, MS, Brasil, CEP 79070-900; e-mail: gabihurt@yahoo.com

Palavras Chave tocoferóis, fitoesteróis, ésteres

Introdução

A vitamina E natural é dextrógira ("D"), de maior atividade biológica e por consequência de maior valor de mercado do que a vitamina E sintética ("D, L")¹. Os destilados desodorizados dos óleos vegetais (DDOV) obtidos na última etapa do refino, pela passagem de vapor d'água durante a destilação sob alto vácuo, são uma fonte importante de tocoferóis (vitamina E) assim como de fitoesteróis livres ou na forma de ésteres (FASEs) e também de hidrocarbonetos, principalmente o esqualeno. Os DDOV contém principalmente AGLs (de 50 a 75%)² que devem ser obrigatoriamente removidos para agregar valor aos produtos citados. Tocoferóis e fitoesteróis podem ser comercializados e utilizados na forma isolada ou como uma mistura concentrada. Os métodos conhecidos na literatura para separar os AGLs dos tocoferóis e fitoesteróis empregam condições drásticas e são extremamente trabalhosos, além de interferirem nas estruturas químicas de alguns desses componentes¹. Por exemplo, a esterificação em meio ácido, comumente usada, provoca a hidrólise e desidratação dos FASEs resultando na formação de hidrocarbonetos esteroideais.

Resultados e Discussão

Neste trabalho desenvolveu-se uma reação inédita de esterificação do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS) catalisada por CuCl_2 visando a produção de biodiesel e que permitiu o seu isolamento através de destilação sob alto vácuo. Este processo resulta ainda na obtenção de uma fração concentrada de esqualeno e outra contendo os α , β , γ e δ tocoferóis além dos FASEs do campesterol, estigmasterol e β -sitosterol, sem nenhuma alteração estrutural. Essas substâncias foram identificadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS) e RMN ¹H. O DDOS foi empregado como matéria prima e reagido com metanol e CuCl_2 (4% de catalisador em relação a massa de matéria prima). Após cerca de 140 minutos do início da reação, observou-se o seu final através da CCD. Ao desligar

a agitação, observou-se a separação espontânea da mistura reacional, formando uma fase com o catalisador e outra contendo os produtos de interesse. Esta fase foi tratada com uma solução alcalina, seguida da lavagem com água e secagem sob vácuo. O produto resultante (50 mL) foi submetido à destilação fracionada sob vácuo (5mmHg), coletando frações destiladas em diferentes faixas de temperatura: (1) 80-195°C (V:31mL), (2) 196-210°C (V:4mL), (3) 210-237°C (V:5mL), (4) 237-250°C (9mL). Após 24h em repouso, observou-se a separação espontânea de uma pequena fase superior na fração 4, sendo esta mais rica em hexahidrofarnesol. Essas frações foram analisadas através do CG/MS (tabela 1).

Tabela 1. Composição determinada por CG/MS das frações obtidas na destilação da reação de DDOS com CuCl_2 e metanol.

Composto	fração 1	fração 2	fração 3	fração 4 fase de cima	fração 4 fase de baixo
hexahidrofarnesol	---	---	---	7,29	3,78
Ésteres metílicos	93,94	65,71	40,81	---	---
Esqualeno	0,43	8,99	15,72	---	---
Tocoferóis	---	0,92	8,07	13,19	13,37
Ésteres de fitoesteróis	---	1,33	19,7	53,23	55,64
Fitoesteróis	---	0,33	1,58	2,22	2,64

A completa transformação dos AGLs em biodiesel ocorre sem nenhuma interferência negativa das outras substâncias presentes, sendo obtido com um elevado grau de pureza, 93,94%. Além de uma fração enriquecida com o esqualeno (15,72%) e outra, concentrada de ésteres de fitoesteróis e tocoferóis.

Conclusões

Por terem sido empregadas condições brandas e muito seletivas, isolou-se os ésteres desejados e não ocorreu nenhuma modificação ou degradação das estruturas químicas dos outros componentes, obtidos, que são de grande interesse industrial.

¹ Gunawan, S.; e Ju, Y-H. *Separ. Purif. Rev.* **2009**, *38*, 207.

² Kasim, N. S.; Gunawan, S.; Yuliana, M.; Ju, Y-H. *Separ. Sci. Technol.* **2010**, *45*, 2437.