

OBTENÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS DE SACAROSE A PARTIR DO ÓLEO DAS SEMENTES DE *Carica papaya* L.

Alberto Carlos BERNARDI*
Wagner VILEGAS*
Alvaro CABRERA*
Gilberto Luiz POZETTI*

■ RESUMO: Das sementes de *Carica papaya* L. extraiu-se óleo que após purificação reagiu com sacarose na presença de catalisador químico. Dessa reação de transesterificação obtiveram-se ésteres graxos de sacarose que foram separados e purificados por partição e, posteriormente, cromatografia em coluna de sílica-gel. Os ésteres obtidos foram analisados e caracterizados por espectrometria de massa, RMN-¹H e RMN-¹³C.

■ PALAVRAS-CHAVE: Óleo *Carica papaya* L.; reação de transesterificação; ésteres graxos de sacarose; monoésteres.

Introdução

Ésteres graxos de sacarose são misturas de derivados esterificados de sacarose com ácidos graxos. Esses produtos apresentam propriedades tensoativas e, devido a tais características, têm grande aplicação no mercado. Além dessas propriedades, são biodegradáveis, não-irritantes e atóxicos.

A obtenção dos ésteres graxos de sacarose deve-se à reação em que a sacarose se combina com os ésteres graxos constituintes dos óleos vegetais. Até recentemente, tais ésteres eram produzidos principalmente pela França, Inglaterra e Japão, dentre os quais este último se destaca por utilizá-los em grande escala para fins alimentares.^{2,16}

Nenhum outro tensoativo apresenta versatilidade de uso tão vasta quanto os ésteres graxos de sacarose,⁸ ou seja, utilização em alimentos,³ em produtos farmacêuticos,¹ em cosméticos¹⁰ e também na produção de tintas e vernizes.⁹

* Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

Neste trabalho procura-se desenvolver tecnologia para a produção de ésteres graxos de sacarose empregando-se plantas oleaginosas de uso pouco comum, nativas ou introduzidas. Sendo o Brasil grande produtor de açúcar e rico em plantas oleaginosas, como também grande produtor mundial de óleos vegetais, possui enorme potencial a ser explorado quanto a industrialização e comercialização desses derivados sucoquímicos.⁴ Existem alguns processos descritos na literatura para a preparação desses produtos em que se usam pressão controlada e solventes apropriados.^{3,11} Porém, utilizou-se o processo preconizado por Parker et al.,¹² o qual se caracteriza por não usar solventes e por trabalhar em temperatura abaixo do ponto de fusão da sacarose e em pressão ambiente.

Material e método

As sementes de *Carica papaya* L., limpas, estabilizadas e secas, foram cedidas por indústria de produtos alimentares. Foram trituradas e submetidas à extração com n-hexano em Soxhlet⁸ e, após a extração, o solvente foi separado usando-se evaporador rotatório tipo Buchi. Obteve-se 35% de óleo bruto. Foram purificados 100 g de óleo por cromatografia em coluna de sílica-gel, usando-se como solvente n-hexano e mistura de n-hexano/acetato de etila em gradiente.¹⁴ O óleo purificado pelo processo descrito foi empregado na preparação dos ésteres graxos de sacarose conforme Parker et al.¹²

Triturou-se açúcar cristal em moinho de bola e passou-se em tamiz de 60 mesh. Adotou-se o mesmo procedimento para o carbonato de potássio anidro. Ambos foram colocados em estufa e secos por 48 horas a 45°C. A vidraria usada no processo também foi seca em estufa a 120°C por duas horas e mantida em dessecador. Misturou-se 62 g de óleo das sementes de *Carica papaya* L. com 26,4 g de sacarose e 11,6 g de carbonato de potássio anidro, e aqueceu-se a mistura a 125°C, em banho de óleo com temperatura controlada, usando-se a agitação mecânica de 1500 rpm durante quatro horas. Foram retiradas alíquotas de mistura reacional de hora em hora para análise cromatográfica com a finalidade de acompanhar o desenvolvimento da reação. A cromatografia em camada delgada comparativa foi desenvolvida usando-se placas de sílica-gel G ativas a 110°C por 30 minutos. Como fase móvel, foram usadas as seguintes misturas solventes:

- tolueno:acetato de etila:etanol (2:1:1) (v/v/v);¹⁷
- diclorometano:metanol:ácido acético (80:20:1) (v/v/v);¹⁵
- uréia-ácido fosfórico 85%-butanol saturado de água (1:4,5:48) (p/v/v);¹⁷
- vapores de iodo.¹⁵

Para purificação do produto bruto, dissolveu-se a massa obtida em n-butanol e lavou-se a fase orgânica com solução de cloreto de sódio a 5% por três vezes em funil

de separação. A seguir, a fase orgânica foi tratada com desidratante químico e destilada em evaporador rotatório. Como essa massa, de acordo com a análise cromatográfica, é constituída de monoésteres e diésteres de sacarose, procurou-se separá-los por cromatografia em coluna empacotada com 2 g do produto e 40 g de sílica-gel 60. Usou-se inicialmente a mistura DCM-MeOH (85:15) coletando-se frações de 50 ml. Da fração 6 até a fração 10 usou-se a mistura DCM-MeOH (1:1); para as frações 11 e 12 (3:7) e da fração 13 até a fração 18, MeOH puro.

Obtiveram-se espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C (Bruker AC 400, D₂O, TMS, ppm) e espectros de massa pelo método de injeção direta (espectrômetro HP 5970).

Para comparar os resultados obtidos no processo de transesterificação, usou-se padrão de monopalmitato de sacarose de origem alemã (EGA-CHEMIE-KG).

Resultado e discussão

Usando-se o método preconizado por Parker et al.,¹² conseguiram-se resultados satisfatórios na obtenção de ésteres graxos de sacarose a partir do óleo das sementes de *Carica papaya* L. Manteve-se a mistura sob aquecimento em banho de óleo com temperatura controlada e agitação mecânica de 1500 rpm durante quatro horas. Durante a reação, observou-se a formação de espuma e o material reagente adquiriu coloração âmbar. Verificou-se que a viscosidade da mistura aumenta a partir da metade da reação e, no final dela, forma-se um produto semi-sólido que torna difícil a agitação. Constatou-se, por meio de cromatografia em camada delgada com uso de padrão, que a partir da terceira hora de reação já se observa a formação do monoéster e após a quarta hora forma-se também o diéster, este em menor proporção.

Como nessa reação formam-se os ésteres graxos de sacarose, restando, no meio, óleo e sacarose que não reagiram, bem como outros produtos secundários, recorreu-se ao processo preconizado por Pipel¹³ para purificar os ésteres formados. Este processo consiste em dissolver o produto bruto em n-butanol e, a seguir, tratar a solução com cloreto de sódio a 5% (p/v). A fase orgânica, depois de tratada com desidratante químico, foi concentrada a pressão reduzida. Desta maneira obteve-se produto mais puro, mas, no entanto, trata-se ainda de mistura de monoéster e diéster. Para separá-los usou-se cromatografia em coluna de sílica-gel G 60. Empregou-se, inicialmente, mistura de DCM-MeOH (85:15) e, depois, (1:1), (3:7) e MeOH puro, coletando-se frações de 50 ml. Por meio de cromatografia em camada delgada verificou-se que as frações 7 a 11 eram constituídas de monoésteres, cujo rendimento foi da ordem de 20%. O óleo das sementes de *Carica papaya* L. é composto de mistura de ácidos graxos, dos quais cerca de 75% correspondem ao ácido oléico.⁷ Na realidade, o monoéster formado corresponde a mistura de ésteres com predominância de monooleato de sacarose.

A análise dos espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C, comparando com a literatura,⁵ forneceu os resultados expressos nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 - Dados de RMN-¹H do monoéster de sacarose (D₂O, 400 MHz, TMS ppm)

Região (ppm)	Interpretação
0,6	- CH ₃
0,9 - 1,5	- CH ₂ - CH ₂ -
1,8 - 2,3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \end{array}$
3,2 - 4,0	- COH
5,1 - 5,3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{H} \\ \text{= CH} \end{array}$
	(anomérico)

Tabela 2 - Dados de RMN de ¹³C do monoéster de sacarose (D₂O, 400 MHz, TMS, ppm)

Carbonos	Deslocamento químico	Carbonos	Deslocamento químico
C1	175,0	C3'	76,0
C2	34,1	C4'	74,9
C3	24,8	C5'	82,1
C4-C7	29,5	C6'	63,4
C8	34,1	C1''	92,0
C11	31,9	C2''	71,7
C12-C16	29,5	C3''	73,0
C17	22,6	C4''	70,0
C18	14,0	C5''	73,0
C1'	63,4		
C2'	103,4	C6''	61,1

A análise do espectro de massas mostrou as fragmentações indicadas na Figura 1, confirmando a estrutura do produto obtido.

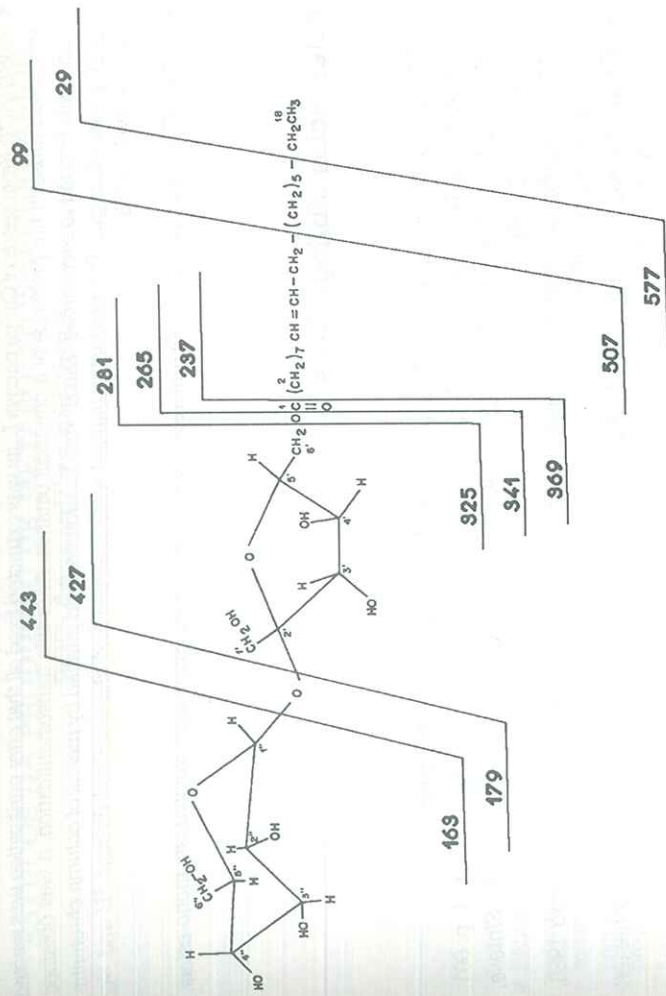


FIGURA 1 - Fragmentação do monoéster de sacarose, obtido do óleo de sementes de Carica papaya L. M⁺ = 606 m/z (intensidades não registradas)

Conclusão

Dos resultados obtidos conclui-se que o uso do óleo das sementes de Carica papaya L. abre nova perspectiva, como matéria-prima, na obtenção de ésteres graxos de sacarose.

Agradecimento

Agradecemos: 1. à Nestlé de Araraquara, que, na pessoa do então gerente desta fábrica, Sr. Arnaldo Bernardi, possibilitou-nos a realização desse trabalho fornecendo-nos as sementes de Carica papaya L., limpas, estabilizadas e secas; 2. ao Prof. Dr. Gabriel Liabrès, da Universidade de Liège - Bélgica, pelos espectros RMN-¹H e ¹³C.

■ **ABSTRACT:** From seeds of *Carica papaya L.* its was extracted fixed oil that after purification was reacted with saccharose in the presence of a chemical catalyst. After this transesterification, it was obtained fatty acids bonded to saccharose. These were fractionated and purified by means of column chromatography over silica gel. The products obtained were analysed and characterized through 1H and ^{13}C NMR as well as MS.

■ **KEYWORDS:** *Carica papaya L.* oil; transesterification; fatty acids esters from saccharose; mono-esters.

Referências bibliográficas

1. BLAUG, S. M., EBERSMAN, D. S. *J. Pharm. Sci.*, v. 53, n. 1, p. 35, 1964.
2. CASADIO, S. *Tecnologia farmacêutica*. 2. ed. Milano: Cisalpino-Gliardica, 1971. v. 1, p. 601.
3. DEXHEIMER, M. A., MARTINELLI, M. A., MESQUITA, L. M., FRANCO, S. B. *Síntese*, v. 2, p. 12, 1982.
4. JMT. Unidade de Programa de Suetroquímica. Programa de Suetroquímica. Versão 1986. Rio de Janeiro, 1986. p. 58.
5. KALINOWSKI, H. O., BERGER, S., BRAUN, S. *Carbon 13 NMR Spectroscopy*. Chichester: John Wiley, 1988.
6. KOLLONISTH, V. *Sucrose Chemical*. New York: The International Sugar Research Foundation, 1970. p. 265.
7. LASSOUDIÈRE, A. *Fruits*, v. 24, p. 501, 1969.
8. MATOS, F. J. A., ALENCAR, J. W., CRAVEIRO, A. A., MACHADO, M. I. L. *Química Nova*, v. 15, p. 181, 1992.
9. METANOR. Desenvolvimento de Mercado e Assistência Técnica (SEDEM). Tintas. São Paulo: Metanor/Copenor, 1985. 30p.
10. OSIPOW, L., SNELL, F. D., YORK, W. C., FINCHLER, A. *Ind. Eng. Chem.*, v. 48, n. 9, p. 1462, 1956.
11. OSIPOW L., SNELL, F. D., FINCHLER, A. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 34, p. 185, 1957.
12. PARKER, K. J., KHAN, R. A., MUFTI, K. S. *Grã-Bretanha*. 1.399.053. Process for the production of surface active agents comprising sucrose esters. v. 14, 1975.
13. PIPEL, N. *Research*, London, v. 12, p. 68, 1959.
14. POZETTI, G. L. *Rev. Bras. Farm.*, v. 6, p. 31, 1981.
15. STAHL, E. *Thin Layer Chromatography*. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1969. p. 87.
16. WALCKER, C. E. *Cereal Foods World*, v. 29, n. 5, p. 284, 1984.
17. WEISS, T. J., MONA BROWN, H. J., ZERINGUE JR., FEUGE, R. O. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 48, n. 4, p. 145, 1971.

Recebido em 16.8.1993.
Aceito em 22.10.1993.