



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) PI 0720984-3 A2**



(22) Data de Depósito: 21/12/2007  
(43) Data da Publicação: 18/03/2014  
(RPI 2254)

(51) *Int.Cl.:*  
C11D 15/00

**(54) Título:** PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE  
ESTERÓIS DE UMA FONTE BRUTA CONTENDO  
ÉSTERES DE ESTEROL

**(57) Resumo:**

**(30) Prioridade Unionista:** 20/12/2007 US 11/961,463,  
29/12/2006 US 60/882,611

**(73) Titular(es):** Cognis Ip Management GMBH

**(72) Inventor(es):** Brian P. Thiesen, Joseph J. Falatek, Kenneth  
R. Bicknell, Sang I. Kang

**(74) Procurador(es):** Dannemann ,Siemsen, Bigler &  
Ipanema Moreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2007026147 de  
21/12/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/082570de  
10/07/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE ESTERÓIS DE UMA FONTE BRUTA CONTENDO ÉSTERES DE ESTEROL**".

Referência Cruzada Aos Pedidos Relacionados

5 Este pedido reivindica prioridade de acordo com o 35 U.S.C § 119 do Pedido US Provisório número 60/882.611, depositado em 29 de dezembro de 2006 e de acordo com o 35 U.S.C. § 120 do Pedido US número 11/961.463, depositado em 20 de dezembro de 2007, a total descrição dos mesmos é, por meio deste, aqui incorporada como referência.

10 Antecedente da Invenção

Fitosteróis que ocorrem naturalmente vêm gerando forte interesse na indústria de alimentos funcionais, uma vez que os esteróis de plantas provaram reduzir os níveis da lipoproteína de baixa densidade (LDL), o assim chamado colesterol ruim, nos seres humanos. Os fitosteróis são compostos de plantas com estruturas químicas semelhantes a aquelas do colesterol. Esta similaridade estrutural e funcional dos fitosteróis pode bloquear realmente a absorção do colesterol à base de alimentos na corrente sanguínea. O resultado é que ambos os fitosteróis e o colesterol da dieta são excretados na matéria residual.

20 O piche de talóleo (TOP) é um resíduo não destilado da destilação do talóleo bruto (CTO), que é uma mistura marrom-escuro dos ácidos graxos, resina e substâncias neutras incluindo fitosteróis liberados pela acidulação das espumas de sabão do processo de álcali (sulfato) derivado de processos de polpação da madeira, que são primariamente usados na fabricação de papéis. O TOP típico é conhecido por possuir cerca de 15% esteróis livres e ligados, cerca de 40% de ácidos de resina e graxos ligados, cerca de 10% de álcoois cerosos ligados (C<sub>16-30</sub> álcoois), cerca de 25% de moléculas pesadas e cerca de 10% de outros compostos de terpenóides, esteróis e desconhecidos. Um componente principal de fração neutra, concentrado no TOPO do CTO, é uma classe de compostos conhecidos como fitosteróis, incluindo  $\beta$ -sitoesterol como o componente esterol principal.

30 Existe um grande interesse e esforço na recuperação dos fitoste-

róis e seus derivados de ácidos graxos e outras moléculas biologicamente significativas que são especificamente úteis como suplementos da dieta e como aditivos alimentícios, a fim de reduzir os níveis de colesterol em seres humanos, diminuindo, assim, o risco de doenças cardíacas, de acordo com os estudos clínicos correntes.

Portanto, o interesse e o valor da recuperação dos fitosteróis das fontes de TOP aumentou e a resolução de todos os problemas associados com a recuperação do fitosterol do TOP se tornou de grande interesse. É mais desejável que um processo comercial viável obtenha uma recuperação de alta porcentagem dos esteróis (superior a 70% de recuperação sendo preferível), enquanto obtendo desejavelmente uma pureza do esterol de pelo menos 98%.

Durante a recuperação dos fitosteróis de alta pureza, foi verificado que uma classe de moléculas naturais de álcoois graxos também conhecidos como álcoois cerosos e policosanol, presentes no TOP, cocristaliza com os fitosteróis. Policosanol é uma mistura natural de álcoois graxos ubíquos nas ceras de plantas. O alimento de TOP que foi processado contém álcoois alifáticos comuns nos quais três policosanolis significativos estão presentes, a saber, 1-dodecosanol, 1-tetracosanol e 1-hexacosanol.

Conforme descrito doravante, a invenção refere-se a este problema e obtém o rendimento e pureza desejados dos fitosteróis de TOP prevalecendo sobre os álcoois graxos e outras impurezas indesejáveis e descreve a fabricação dos ésteres de fitosterol correspondentes usando reagentes de acilação diferentes.

A Patente US número 6.465.665 revela um processo para obtenção, entre outros, de esteróis de TOP no qual o processo obtém purezas de esterol de 95-96%. Vide Exemplos 3 e 4. Esta patente revela um processo contínuo para a recuperação de esteróis de misturas de matéria neutra obtidas de espumas de sabão de licor negro de talóleo bruto (CTO) ou piche de talóleo, compreendendo as etapas de uma série de destilações usando uma coluna de retificação, condensador e caldeira de recozer de película fina, de modo a formar uma primeira das quatro frações compreendendo

álcoois alifáticos de cadeia longa, concentrado de esteróis e ésteres, concentrado de esteróis e ésteres de esterol, dependendo dos estágios de destilação. Então, a terceira fração foi recristalizada de uma mistura de solvente de hidrocarboneto, álcool alifático de cadeia curta e água. O resíduo do líquido principal foi reciclado como a mistura de matéria neutra da primeira alimentação.

A EP 1250350B1 descreve uma estrutura cristalina compósita compreendendo um fitosterol ou um derivado do mesmo e um fitoestanol ou um derivado do mesmo, preparado por dissolução de um fitosterol ou derivado esterificado do mesmo, purificado de sua fonte e um fitoestanol ou derivado do mesmo purificado de sua fonte em um solvente em uma temperatura ambiente ou temperatura acima da ambiente, porém, inferior ao ponto de fusão do solvente, resfriamento do solvente para permitir formação de cristal; e filtração e lavagem dos cristais assim formados; onde a estrutura possui um endoderma de compósito simples conforme determinado usando calorimetria diferencial de varredura.

Permanece como desejável a provisão de um processo que obtenha níveis de pureza mesmo maiores de esteróis recuperados do TOP. Conforme discutido doravante, o processo da presente invenção provê tais níveis de pureza maiores e desejáveis dos esteróis.

#### Breve Sumário da Invenção

A invenção provê um processo para recuperação dos esteróis a partir de uma fonte bruta contendo esteróis livres e seus ésteres, o processo compreendendo:

- (a) saponificação da fonte bruta contendo ésteres de esterol para formar esteróis livres;
- (b) extração dos esteróis livres de (a) com um solvente orgânico para render um extrato de um concentrado de esterol bruto contendo cerca de 70 a 80% de esteróis em peso e álcoois graxos;
- (c) remoção dos álcoois graxos presentes no extrato a uma quantidade de 7% ou menos de álcoois graxos que permanecem no extrato;
- (d) cristalização do extrato de (c) com uma mistura de solvente

de um solvente C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> hidrocarboneto presente em uma quantidade de 60 a 99% em peso da mistura, um C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> álcool inferior presente em uma quantidade de cerca de 0,1 a 20% em peso da mistura e água presente em uma quantidade de cerca de 0,1 a 20% em peso da mistura, para formar esteróis cristalizados; e

(e) recuperação dos esteróis cristalizados de (d) a uma pureza de pelo menos ou superior a 98%.

Outra concretização da invenção é dirigida à esterificação dos esteróis cristalizados obtidos pelo processo da invenção em ésteres de esterois com um agente de acilação para render ésteres de esterois de pureza superior a cerca de 98%.

Outro aspecto da invenção é que o concentrado de esterois bruto obtido pela etapa de extração da presente invenção pode ser adicionalmente tratado por cristalização ou destilação e cristalização.

Em uma concretização da invenção, a fonte bruta contendo ésteres de esterois dos quais os esteróis desejados são obtidos, é o TOP, que é o resíduo não destilado obtido do processo de destilação do CTO.

Por meio da invenção, os esteróis, especificamente  $\beta$ -sitosterol, são obtidos com rendimentos de ou superiores a 70% e de pelo menos 98%, preferivelmente superiores a 98,5% de pureza na forma cristalina. Os esteróis obtidos, de acordo com a presente invenção, podem ser esterificados nos ésteres de esterois para uso como suplementos de dieta e como aditivos aos produtos alimentícios e bebidas.

#### Descrição Detalhada da Invenção

O termo "alta pureza", conforme usado aqui, deve ser entendido como englobando uma pureza de esterois obtida por meio do processo da presente invenção de pelo menos 98% e, preferivelmente, superior a 98,5%. A fração de TOP contendo ésteres de esterois é submetida à saponificação, a saponificação hidrolisando os ésteres de esterois e outros derivados de esterois em esteróis e sais de sódio de ácidos graxos e ácidos de resina. A fração saponificada pode, então, ser extraída com um solvente orgânico, de modo a formar fases aquosas e orgânicas. A extração do solvente pode ser realiza-

da uma ou mais vezes, caso desejado, para maximizar a recuperação do esterol. A extração pode ser realizada a temperaturas de cerca de 50 a 80°C.

Um solvente apropriado para a extração pode ser selecionado de solventes orgânicos imiscíveis em água, tais como, hexano, heptano, acetato de etila, dicloreto de etileno (EDC) e misturas dos mesmos. O solvente preferido é EDC.

As fases orgânicas resultantes, contendo os esteróis, podem então ser combinadas e concentradas, de modo a obter concentrado de esterol bruto (TOP-SC) de cerca de 25 a 40% de concentração de esterol em peso, tipicamente cerca de 35% com AV 3,6 e SV 17,7. Em uma concretização da invenção, TOP-SC pode sofrer duas etapas de cristalização separadas.

O TOP-SC pode sofrer uma primeira cristalização com um solvente, preferivelmente dicloreto de etileno, para obter uma fração de esterol de cerca de 70 a 80% de pureza de esterol.

Os esteróis cristalizados obtidos de TOP-SC contêm cerca de 5-15% de álcoois graxos, tipicamente cerca de 10%, que podem então ser adicionalmente tratados tanto por destilação fracional ou simples para remover a mistura de álcoois graxos como destilados leves, resultando em um resíduo de esterol bruto com 85-95% de concentração de esterol. Preferivelmente, os ácidos graxos são removidos a uma quantidade de 7% ou menos, permanecendo no resíduo de esterol.

De modo a obterem uma pureza de pelo menos ou superior a 98%, os esteróis residuais podem ser cristalizados com uma mistura de solvente de um solvente de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> hidrocarboneto, um C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alanol inferior e água a uma temperatura de cerca de 50 a 70°C. Razões em peso apropriadas dos componentes da mistura de solvente para cristalização dos esteróis podem variar de 60 a 99,8% em peso do hidrocarboneto, cerca de 0,1 a 20% em peso do alanol inferior e cerca de 0,1 a 20% em peso de água.

Taxas especificamente apropriadas em peso da mistura de solvente podem ser, por exemplo, cerca de 80 a 98% do solvente de hidrocar-

boneto, cerca de 1 a 10% de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> alcanol e cerca de 1 a 10% de água.

O solvente hidrocarboneto pode ser um hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificada de 1 a 10 átomos de carbono. Heptano, incluindo uma mistura de C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> heptanos, é especificamente apropriado para uso na  
5 invenção.

O alcanol inferior da mistura de solvente pode ser um C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alcanol, preferivelmente metanol.

Assim, solventes especificamente preferidos e suas taxas em peso da mistura de solvente para uso na invenção para cristalização de esteróis a uma pureza de pelo menos 98% podem ser compreendidos de cerca  
10 de 80 a 99% de heptanos, cerca de 0,5 a 10% de metanol e cerca de 0,5 a 10% de água.

Outros exemplos não limitantes apropriados dos solventes para uso na invenção podem incluir n-propanol, isopropanol, acetona, MEK, acetato de etila, cicloexano, etanol e misturas com água dos mesmos.  
15

Os esteróis residuais após redução das partículas leves recozidas são dissolvidos nos heptanos em temperatura elevada (55-75°C). Sob a formação de uma solução de esteroil homogênea, o metanol aquoso (0,1-10% em peso) é adicionado com agitação para precipitar os esteróis nos  
20 solventes misturados. A solução aquecida é resfriada a uma temperatura de cerca de 20 a 25°C, com agitação, para promover a cristalização dos esteróis.

A quantidade de solvente para esteróis pode variar de cerca de 400 a 1.200% da quantidade de esteróis em peso, preferivelmente de cerca  
25 de 500 a 700% em peso.

Os cristais de esteroil podem ser isolados por filtração e lavados, por exemplo, com heptanos. A lavagem dos cristais de esteroil pode também ser realizada com uma mistura de heptanos/metanol/água.

Outra concretização da invenção é direcionada à destilação da fração TOP-SC para obter um concentrado de esteroil intermediário (TOP-SCD) de cerca de 40 a 70% de esteróis em peso, a destilação removendo as  
30 partículas pesadas recozidas que são consideradas como sendo ácidos gra-

xos oligomerizados e/ou ácidos de resina e compostos cerosos.

Os esteróis brutos podem ser destilados em um processo de dois estágios. Na primeira etapa, uma coluna de fracionamento e um evaporador de película limpa como uma caldeira de recozer podem ser utilizados. 5 Uma fração de recozimento baixo (até 20% da alimentação) pode ser removida por fracionamento a vácuo. Em uma segunda etapa, o resíduo da primeira etapa pode ser destilado em um evaporador de passagem curta sob vácuo de < 100 Pa (1 mbar) para formar uma fração esterol purificada a ser cristalizada. A fração de destilado é > 90% da alimentação.

10 A fração destilada de TOP-SCD obtida conforme descrito acima, pode, então ser tratada para cristalizar os esteróis para recuperação em um rendimento alto e pureza alta com uma mistura de solvente de hidrocarboneto, alcanol inferior e água, conforme descrito acima.

De acordo com a presente invenção, os esteróis, especificamente 15  $\beta$ -sitosterol, podem ser obtidos com rendimentos de pelo menos 70% e pureza de pelo menos 98%, preferivelmente superior a 98,5% de uma fonte bruta contendo ésteres de esterol. Especificamente, os esteróis de rendimento e pureza descritos acima podem ser obtidos da fração TOP de CTO obtida de processos de polpação da madeira.

20 Os esteróis obtidos de acordo com a presente invenção a partir do TOP podem, então, ser convertidos nos ésteres fitosteróis correspondentes usando reagentes de acilação, tais como, ácidos graxos, anidridos de ácido graxo e haletos de ácido graxo, os quais agentes de acidulação são bem conhecidos na arte e que podem ser selecionados de acordo com o 25 éster esterol desejado. Os ésteres de esterol correspondentes são apropriados para uso nos suplementos de dieta e como aditivos aos produtos alimentícios e bebidas.

#### Concretização Preferida do Processo da Invenção

A presente invenção provê a recuperação dos fitosteróis de 30 TOP, tipicamente de fontes nas quais os esteróis são, em sua maior parte, ligados em uma mistura de compostos graxos e de resina. Os ésteres esteróis e outros derivados funcionais podem ser saponificados em um metanol

aquoso alcalino forte, rendendo  $\text{pH} > 12$  ao final da saponificação. As substâncias neutras, incluindo os esteróis presentes na solução de sabão resultante, podem então ser extraídas com EDC, e seu concentrado cristalizado para prover esteróis brutos com uma pureza de 70-80% de esteróis. Os esteróis brutos podem então ser destilados em um processo de dois estágios de modo a obter um corte do núcleo. Na primeira etapa, compreendendo uma coluna de fracionamento e um evaporador de película limpa como caldeira de recozer, uma fração de recozimento baixa (até 20% da alimentação) pode ser removida por fracionamento a vácuo. Em uma segunda etapa, o resíduo da primeira etapa pode ser destilado em um evaporador de passagem curta sob vácuo de  $< 100 \text{ Pa}$  (1 mbar) para formar uma fração de estero

10 rol purificado a ser cristalizada. A fração do destilado é  $> 90\%$  da alimentação. O destilado (ou o G100) pode então ser dissolvido em um alcano, preferivelmente uma mistura de hexanos e heptanos, a  $60\text{-}70^\circ\text{C}$  e misturado com metanol aquoso no qual a quantidade de metanol e água varia de 0-3% da quantidade dos alcanos, preferivelmente 1,5% de metanol e 1,5% de água.

15 A mistura pode então ser resfriada a cerca de  $20\text{-}30^\circ\text{C}$ . De modo a aperfeiçoar a pureza e cor, a torta de filtro pode ser lavado com uma quantidade apropriada de mistura de alcano/metanol/água, seguido por secagem dos bolos de estero

20 l. Os bolos de estero possuem  $>98,5\%$  de pureza de estero como o produto final.

Os exemplos que se seguem são ilustrativos da presente invenção e não devem ser interpretados como limitando o escopo da presente invenção.

#### 25 Exemplo 1: Recuperação do Estero do TOP

A. Concentrado de Estero do TOP (TOP-SC): Piche de talóleo (326,7 g; 94,7 SV, 34,8 AV e 14,27% em peso de esteróis) são saponificados com cáustico a 50% (67,9 g) em metanol aquoso a 50% a  $85^\circ\text{C}$  por 1 hora e meia com agitação em um reator enjaquetado 2-I. Água doce (330 g)

30 foi adicionada à mistura e a mistura resultante foi extraída com dicloreto de etileno (EDC, 900 mL x 4) a  $60\text{-}65^\circ\text{C}$ . As camadas de EDC combinadas foram transferidas para um frasco de fundo redondo e concentradas em vácuo

para obter os esteróis brutos (116,8 g). Análise de GC mostrou o concentra-  
do de esterol bruto como sendo 33,9% com o seguinte perfil de esterol de  
brassicasterol, 0,27; campesterol, 2,59; ergostanol, 0,52; estigmasterol, 0,38;  
 $\beta$ -sitosterol, 26,43; estigmastanol, 3,70 (%). Álcoois cerosos principais como  
5 impurezas constituem 0,97% de C22-OH, 6,27% de C24-OH e 1,80% de  
C26-OH.

B. Cristalização do Concentrado de Esterol: O concentrado de  
esterol (114,8 g) foi dissolvido em EDC (201,8 g) e aquecido a 80°C para  
dissolução completa. A mistura foi então tratada com metanol aquoso (4,84  
10 g). A solução resultante foi mantida em um refrigerador por algumas horas  
por toda a noite. Os sólidos de esterol foram filtrados em um funil Büchner e  
lavados cuidadosamente com EDC frio a 0-5°C. A torta de esterol úmido foi  
colocada em um forno a vácuo e seco para fornecer 41,87 g de esteróis de  
TOP brutos (GENEROL®400), variando de 70-80% de pureza do esterol  
15 com AV 1,3 e SV 3,3. Álcoois cerosos de C22, C24 e C26 álcoois estavam  
presentes em níveis de 0,77%, 6,18% e 2,43%, respectivamente.

C. Cristalização de G400: Heptanos (100,0 g) foram carregados  
a um cristalizador de laboratório enjaquetado duplo. Esteróis de TOP brutos  
de 70-90% de pureza foram adicionados de modo a obter uma solução de  
20 10-20%, preferivelmente, de 12%. A temperatura foi elevada para 60-65°C  
com agitação. Uma vez que os esteróis foram dissolvidos, a solução foi man-  
tida na mesma temperatura por 10 minutos de modo a garantir a homoge-  
neidade da solução de esterol em heptanos. Então, uma mistura de MeOH e  
água (1,1, peso/peso) na faixa de 0,1-5,0% dos solventes totais de hepta-  
25 nos/MeOH/água foi adicionada a 60-65°C. Uma razão preferida de hepta-  
nos/metanol/água é de (92-99)/(0,5-4,0)/(0,5-4,0) por % em peso. A mistura  
resultante foi resfriada para 25°C a uma taxa de 2°C/minuto e a pasta de  
esterol mantida por 5 minutos na mesma temperatura. A pasta de esterol foi  
filtrada sob vácuo (500-700 mmHg) e a torta enxaguada com heptanos. A  
30 torta foi transferida em um disco de cristal para secagem a 60-70°C (20-40  
mbar) por 5-10 horas. Análise GC dos esteróis secos mostrou 86,7% de pu-  
reza (6,3%, campesterol; 1,0%, ergostanol; 1,0%, estigmasterol; 69,5%,  $\beta$ -

sitosterol; 9,0%, estigmastanol) com quase 10% de álcoois cerosos como a classe principal de impurezas.

5 D. Destilação de G400: Para reduzir os álcoois cerosos, GENEROL®400 foi destilado para obter um corte de núcleo pela remoção de um corte anterior e um corte residual.

A tabela 1, a seguir, mostra quatro cortes de núcleo de G400 (segunda coluna) com diferentes cortes anterior e residual e os resultados (última coluna) de sua cristalização a partir do sistema de heptanos/metanol/água mencionado anteriormente. O corte de núcleo da Destilação IV fornece a maior pureza do esterol, sugerindo que o corte anterior pro-  
10 fundo (23,5%) reduziu o nível de álcoois cerosos.

Tabela 1. Cortes de Núcleo das Destilações de GENEROL®400

	g/100 mg de alimentação			% de esteróis		
	corte anterior	corte de núcleo	corte residual	corte anterior	corte de núcleo	corte residual
destilação I	11,36	78,9	9,75	58,72%	87,31%	32,13%
destilação II	12,6	76,83	10,57	59,64%	89,07%	43,26%
destilação III	15,01	74,65	10,33	61,16%	85,77%	33,05%
destilação IV	23,49	69,34	7,16	73,11%	88,86%	34,94%

	gm esteróis/100g de alimentação				Pureza
	corte de destilado	corte de núcleo	corte residual	total	método GC
destilação I	6,67	68,89	3,13	78,69	97,71%
destilação II	7,51	68,43	4,57	80,52	97,65%
destilação III	9,18	64,03	3,41	76,62	98,68%
destilação IV	17,17	61,62	2,50	81,29	99,32%

E. Efeito da Concentração de Álcool Ceroso na Pureza do Esterol Acabado:

15 1-Docosanol n-C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>OH (Aldrich), selecionado do composto modelo para álcoois cerosos totais de C<sub>18-30</sub>-OH, foi cravejado com um produto de esterol puro (>99%) em uma quantidade variando de 6-10% conforme mostrado na Tabela 2. O efeito da concentração de 1-docosanol presente na alimentação na pureza dos esteróis cristalizados é resumido na Tabela 2, o que demonstra que menos ou 7% do álcool graxo forneceram resultados satisfatórios

com esteróis de pureza alta (>98,5%) e menos de 0,2% de álcoois graxos. A última coluna na tabela 2 indica a temperatura final da cristalização, conforme descrito no exemplo 1C, sugerindo que a temperatura de cristalização final influenciou a pureza do esterol do produto acabado. Foi verificado que tanto a manutenção da cristalização por um período prolongado quanto em temperatura mais baixa fez com que os álcoois graxos precipitassem, abaindo a pureza total do esterol.

Tabela 2. Efeito da Concentração de Álcool Graxo na Pureza do Esterol

1% de 1-docosanol	produto cristalizado		temperatura final
	purezas do esterol	1-docosanol	°C
10,0	94,81	4,16	27
8,0	98,05	0,96	27
7,0	98,99	0,19	30
6,0	98,99	0,1	27

Com base nos resultados da tabela 2, o sistema solvente de cristalização atual de heptanos/metanol/água, uma alimentação com < 7% de álcoois graxos seria apropriada para cristalização para obter a alta pureza do esterol.

A composição típica dos esteróis cristalinos produzida pelo processo atual possui o seguinte perfil de esterol:

Produto acabado, cristalizado (GENEROL® 867F)		
esteróis totais	% de área	99,0 minutos
colesterol	% de área	0,0 – 1,0
brassicasterol	% de área	0,0 – 2,0
campesterol	% de área	0,0 – 15,0
campestanol	% de área	0,0 – 5,0
estigmasterol	% de área	0,0 – 2,0
β-sitosterol	% de área	60,0 – 85,0
β-sitostanol	% de área	0,0 – 15,0
Δ5-Avenasterol	% de área	0,0 – 2,0
outros esteróis	% de área	0,0 – 5,0

"Outros esteróis" são a soma de colestanol, 24-metilenocolesterol, Δ7-campesterol, Δ5,23-estigmastadienol, clerosterol e

$\Delta 4,24$ -estigmastadienol.

E. Ésteres de esterol: Três agentes de acilação a-c devem ser empregados na esterificação dos esteróis:

- 5 a: ácido oleico (ou ácidos graxos)  
 b: anidrido oléico (ou anidridos de ácido graxo)  
 c: cloreto de oleila (ou cloretos de acila graxa)

F.a. Esterificação com Ácido Oléico (ou  $C_{2-30}$  ácidos graxos):

10 Esteróis cristalinos com >98,5% de pureza são tratados com 1,0-1,5 mols de ácido oléico (ou  $C_{2-30}$  ácidos graxos) a 120-300°C, preferivelmente 180-250°C, enquanto removendo água de subproduto em vácuo, preferivelmente 0,013 kPa – 1,33 kPa (0,001 – 10 torr), para prover um oleato de esterol de alta pureza ou ésteres graxos (>98,5%).

15 F.b. Esterificação com Anidrido Oléico (ou anidridos de  $C_{2-30}$  ácido graxo): Esteróis cristalinos com >98,5% de pureza são tratados com 0,5-0,75 mols de anidrido oléico (ou anidridos de  $C_{2-30}$  ácido graxo) a 100-300°C, preferivelmente 150-180°C, enquanto formando um subproduto de ácido oléico (ou ácidos graxos), que será adicionalmente reagido para completar a esterificação em temperaturas elevadas, tais como 180-250°C a 0,013 kPa – 1,33 kPa (0,01 - 10 torr), para prover um oleato de esterol de  
 20 alta pureza ou ésteres graxos (>98,5%).

F.c. Esterificação com Ácido Oléico (ou anidridos de  $C_{2-30}$  ácido graxo): Esteróis cristalinos com >98,5% de pureza são tratados com 1,0-1,5 mols de cloreto de oleila (ou cloretos de  $C_{2-30}$  ácido graxo) a 100-300°C, preferivelmente 120-180°C, enquanto removendo um subproduto de HCl em  
 25 vácuo, preferivelmente 0,013 kPa – 1,33 kPa (0,01 – 10 torr), para prover um oleato de esterol de alta pureza ou ésteres graxos (>98,5%).

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para recuperação de esteróis de uma fonte bruta contendo esteróis livres e seus ésteres, o processo compreendendo:

5 (a) saponificação da fonte bruta contendo ésteres de esterol para formar esteróis livres;

(b) extração dos esteróis livres de (a) com um solvente orgânico para render um extrato de um concentrado de esterol bruto contendo cerca de 70 a 80% de esteróis em peso e álcoois graxos;

10 (c) remoção dos álcoois graxos presentes no extrato a uma quantidade de 7% ou menos de álcoois graxos que permanecem no extrato;

(d) cristalização do extrato de (c) com uma mistura de solvente de um solvente C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> hidrocarboneto presente em uma quantidade de 60 a 99% em peso da mistura, um C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alcanol inferior presente em uma quantidade de cerca de 0,1 a 20% em peso da mistura e água presente em uma  
15 quantidade de cerca de 0,1 a 20% em peso da mistura, para formar esteróis cristalizados; e

(e) recuperação dos esteróis cristalizados de (d) a uma pureza de pelo menos ou superior a 98%.

20 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde os álcoois graxos são removidos por destilação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a mistura de solvente de (d) é de cerca de 80 a 98% em peso do solvente de hidrocarboneto, cerca de 1 a 10% em peso de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> alcanol e cerca de 1 a 10% em peso de água.

25 4. Processo de acordo com a reivindicação 3, onde o solvente de hidrocarboneto é compreendido de uma mistura de hexanos e heptanos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3 onde o C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> alcanol é metanol.

30 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde o solvente orgânico de (b) é cloreto de etileno.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a cristalização é realizada a uma temperatura de cerca de 50 a 70°C.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, que compreende, adicionalmente, esterificação dos esteróis cristalizados de (e) com um agente de acilação para formar ésteres de esterol.

5 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde os esteróis cristalizados são recuperados em um rendimento de pelo menos cerca de 70% e pureza de pelo menos cerca de 98%.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde os esteróis cristalizados são recuperados em uma pureza superior a 98,5%.

10 11. Processo de acordo com a reivindicação 9, onde os esteróis cristalizados são esterificados com um agente de acilação para formar ésteres de esterol.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO DE ESTERÓIS DE UMA FONTE BRUTA CONTENDO ÉSTERES DE ESTEROL"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo para obtenção de esteróis apropriados para consumo humano a partir de uma fonte de polpa-  
ção de madeira contendo ésteres de esterol. Os esteróis são obtidos com alto rendimento e pureza. É revelado, especificamente, um processo para  
obtenção dos esteróis com alto rendimento e pureza de piche de talóleo (TOP). Os esteróis obtidos podem ser esterificados em ésteres de esterol  
10 para uso em suplementos de dieta e como aditivos para produtos alimentí-  
cios e bebidas.