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

(21) **PI0901166-8 A2**

* B R P I 0 9 0 1 1 6 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 27/03/2009
(43) Data da Publicação: 16/11/2010
(RPI 2080)

(51) Int.Cl.:
C11C 3/14

(54) Título: **PROCESSO DE ISOMERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS DE ORIGEM VEGETAL OU ANIMAL EMPREGANDO SISTEMAS MULTIFÁSICOS**

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): Crestina Susi Consorti, Guilherme de Lemos Pinto Aydos, Gunter Ebeling, Jairton Dupont

(57) Resumo: PROCESSO DE ISOMERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS DE ORIGEM VEGETAL OU ANIMAL EMPREGANDO SISTEMAS MULTIFÁSICOS. A presente invenção trata da produção de ácidos graxos conjugados como o ácido linoléico conjugado (CLA), não limitante, através da isomerização de ácidos graxos poliinsaturados presentes em diversos óleos e gorduras de origem vegetal ou animal e seus derivados, utilizando, como catalisadores, complexos de metais de transição dissolvidos em líquidos iônicos do tipo sal quaternário de amônio ou fosfônio em sistemas mono e multifásicos.

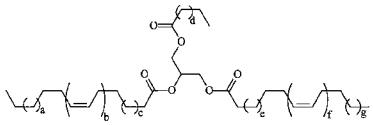

Figura 1. Estrutura básica dos glicerídeos derivados dos ácidos graxos contendo vários graus de insaturação.

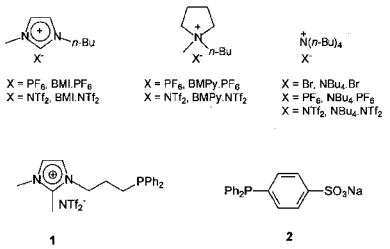

Figura 2. Exemplo de líquidos iônicos e ligantes tipo fosfinas ionofílicas (estruturas **1** e **2**) empregados nos processos de isomerização.

PI0901166-8

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

"PROCESSO DE ISOMERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS DE ORIGEM VEGETAL OU ANIMAL EMPREGANDO SISTEMAS MULTIFÁSICOS"

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção trata da produção de ácidos graxos conjugados como o ácido linoléico conjugado (CLA), não limitante, através da isomerização de ácidos graxos poliinsaturados presentes em diversos óleos e gorduras de origem vegetal ou animal e seus derivados, utilizando, como catalisadores, complexos de metais de transição dissolvidos em líquidos iônicos do tipo sal quaternário de amônio ou fosfônio em sistemas mono e multifásicos.

ESTADO DA ARTE

O interesse tecnológico na obtenção de ácidos graxos e seus ésteres derivados com duplas ligações conjugadas obtidos através de processos de isomerização de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, contendo glicerídeos derivados de diferentes ácidos graxos está intimamente associado às suas aplicações como óleos secantes, lubrificantes, base de medicamentos e devido a suas propriedades biológicas. Em particular, o termo ácido linoléico conjugado (CLA) designa coletivamente diversos isômeros conjugados do ácido linoléico, dos quais os isômeros 9-cis,11-trans e 10-trans,12-cis são os mais estudados. Estes últimos isômeros mostraram-se biologicamente ativos, em testes com animais e com linhagens de células humanas, na inibição de câncer mamário, de cólon e de estômago; na prevenção de doenças coronarianas e na redução de tecido adiposo (P. R. O`Quinn *et al.*, Anim. Health Res. Rev., 2000, 1, 35; L. D. Whigham *et al.*, Pharmacol. Res., 2000, 42, 503). Os CLAs são formados naturalmente, em pequenas quantidades, no trato digestivo de animais ruminantes, como resultado da isomerização enzimática promovida pela bactéria *Butyrivibrio fibrisolvens* sobre ácidos graxos poliinsaturados.

O ácido linoléico ou seus ésteres derivados de alcoóis de cadeia curta, principalmente linoleato de metila e de etila, podem ser submetidos à isomerização em diversas condições reacionais. A metodologia mais empregada é a isomerização alcalina, em alta temperatura. Um exemplo de aplicação recente (A. Westfechtel, US 7.241.910, "*Processes for Producing Conjugated Linoleic Acid*", Cognis Deutschland GmbH., 2007) descreve a isomerização de linoleato de etila com etóxido de etila, entre 110-125 °C. O CLA correspondente é obtido após etapa de saponificação com hidróxido de potássio e neutralização com ácido fosfórico. Também foram bastante investigados os processos de catálise homogênea com metais de transição, que são baseados principalmente em complexos de ródio (W. J. DeJarlais *et al.*, J. Am. Oil Chem. Soc., 1971, 48, 157; H. Singer *et al.*, Fette Seifen Anstrichmittel 1972, 74, 193; H. Singer *et al.*, DE 2.049.937, "*Isomerisierungsverfahren*", Henkel & Cie. GmbH., 1972; H. Singer *et al.*, Fette Seifen Anstrichmittel 1977, 4, 147; A. Basu *et al.*, J. Am. Oil Chem. Soc.; 1986, 63, 1444; A. Basu *et al.*, EP 0.160.544, "Isomerization Catalysts for Manufacture of Conjugated Polyunsaturated Fatty Acid Derivatives", Indian Explosives Limited, 1985; R. C. Larock *et al.*, J. Am. Oil Chem. Soc.; 2001, 78, 447) e rutênio (P. Pertici *et al.*, J. Mol. Catal. A: Chem., 1999, 144, 7; R. T. Sleeter, US 5.719.301, "Method of Conjugating Double Bonds in Drying Oils", Archer Daniels Midland Co., 1998; S. Krompiec *et al.*, Pol. J. Appl. Chem., 1998, 42, 43; R. C. Larock *et al.*, J. Am. Oil Chem. Soc.; 2001, 78, 447 e a "Process For Conjugating Carbon-Carbon Double Bonds In Oils, WO 2004/016350 A1).

Entretanto, na maioria destes processos a separação/purificação dos produtos e a recuperação dos catalisadores de metais nobres é muito difícil.

Não foram encontrados no estado da técnica e da arte processos eficientes de isomerização de ésteres derivados de ácidos graxos, associados com líquidos iônicos, de forma a efetuar a conjugação das duplas ligações separadas por grupos metilênicos de ácidos graxos presentes em óleos vegetais ou animais. No processo descrito pela presente patente ainda é possível, facilmente recuperar o catalisador e reutilizá-lo em reações

futuras assim como limitar as reações de transesterificação e a contaminação geralmente associados aos métodos descritos até então.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve o processo de isomerização de ácidos graxos poliinsaturados contidos em óleos e gorduras de origem vegetal ou animal em presença de compostos de metais de transição associados ou não a ácidos de Lewis presentes no meio do líquido iônico.

Os óleos e gorduras de origem vegetal ou animal doravante descritos no presente relatório tipicamente compreendem misturas de diversos compostos, tais como triacilglicerídeos, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, ácidos graxos livres e seus ésteres alquílicos, fosfolipídios, sendo os triacilglicerídeos os principais componentes da mistura. Os triacilglicerídeos são derivados de ácidos graxos contendo diferentes graus de insaturação, podendo variar de 0 a 5 duplas ligações, e tamanho de cadeia, contendo de 4 a 30 átomos de carbono, e podem ser representados pela fórmula descrita na Figura 1, em que a, b, c, d, e, f e g são iguais ou diferentes e podem assumir valores de 0 a 27.

Líquidos iônicos são compostos de fórmula geral $A^+ X^-$ em que A^+ representa um cátion amônio quaternário ou um fosfônio quaternário, e X^- representa todos os ânions suscetíveis de formar um sal líquido com esses cátions na temperatura de reação. Esses ânions podem ser: cloreto, brometo, iodeto, tetracloroindato, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroantimonato, fluoroarsenato, hexafluorotantalato, trifluorometanossulfonato, fluorossulfonato, tetracloroaluminato, bis(trifluorometanossulfonil)imidato, diclorocuprato e ânions das famílias dicianamidas, percloratos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, carbonatos, carboxilatos e silicatos não limitantes (Figura 2). Os cátions podem ser do tipo 1,3-dialquilimidazólio, tetra-alquilamônio, alquilpiridínio, alquilpirrolidínio, tetra-alquilfosfônio (Figura 2). Na presente invenção, preferencialmente são usados os liquidos iônicos BMI.NTf_2 (em que BMI é o cátion 1-butil-3-metilimidazólio e NTf_2 é o ânion bis(trifluorometanossulfonil)imidato), BMPy.NTf_2 (em que BMPy é o cátion N,N-butil-metilpirrolidínio e NTf_2 é o ânion bis(trifluorometanossulfonil)imidato), ou o brometo de tetra-n-butilamônio (NBu_4.Br).

Como catalisadores do processo descrito na presente patente, podem ser utilizados compostos de metais de transição, preferencialmente compostos de metais da família da platina bem como ródio e rutênio nas suas diversas formas, a saber: sais inorgânicos como cloretos, acetatos, acetilacetonatos de Rh(I), Rh(II), Rh(III), Ru(II) ou Ru(III). Compostos organometálicos ou de coordenação contendo hidretos de metais de transição ou seus precursores associados ou não a ligantes fosfinas ionofílicas ou carbenos. O sistema catalítico ora descrito pode estar associado a ácidos de Lewis, preferencialmente haletos metálicos hidratados ou não como, por exemplo, $SnCl_2$, $AlCl_3$, $InCl_3$, CuCl e $PbCl_2$.

Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos pode ser conduzido misturando-se o complexo de metal de transição na concentração de 20 a 2000 ppm preferencialmente de 100 a 1000 ppm na presença ou não de fosfinas de estrutura tipo **1** da Figura 2 e ácidos de Lewis, líquido iônico, co-solvente e substrato orgânico contendo ligações duplas separadas por grupos. O processo de isomerização é conduzido na faixa de temperatura de 20 a 200 °C preferencialmente entre 60 a 80 °C podendo ocorrer na faixa de tempo de 30 minutos a 48 horas preferencialmente entre 2 e 24 horas. O Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos descrito nesta invenção pode ,ou não, reutilizar a fase iônica contendo o catalisador para isomerizar novas cargas de substrato.

O sistema catalítico descrito pode utilizar, ou não, co-solvente hidrocarbonetos, álcoois alifáticos, dióis, polióis e etilenoglicol monoalquiléteres.

Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia em fase gasosa (CG), utilizando um cromatógrafo Agilent 6820 equipado com coluna capilar (DB-17–0,25 mm; 25 m S 0,32 mm) e/ou ressonância magnética nuclear (NMR). A composição molar dos ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos foi determinada por CG em comparação com a literatura (Martin, C. A.; Visentainer, J. V.; De Oliveira, A. N.; De Oliveira, C. C.; Matsushita, M.; De Souza, N. E. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008,** *19*, 117-122) e contém a seguinte proporção: ácido palmítico (14%),

esteárico (4%), oléico (23%), vacênico (2%), linoléico (51%) e linolênico (6%). As misturas reacionais foram diluídas com diclorometano e injetadas diretamente no cromatógrafo. A quantidade inicial de palmitato de metila foi usada como padrão interno de CG para a determinação da conversão e rendimento. Os produtos foram identificados por co-injeção de amostras autênticas de 9*cis*,11*trans*, 10*trans*,12*cis*, 9cis,11cis e 9*trans*,11*trans* ésteres linoléicos metílicos conjugados.

Os espectros de massa foram obtidos em um espectrômetro de massas Shimadzu QP2010 equipado com coluna DB5-MS empregando o método de derivatização com 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MTAD) conforme descrito na literatura (Christie, W. W.; Dobson, G.; Adlof, R. O. *Lipids* **2007,** *42*, 1073-1084 e Dobson, G. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1998,** *75*, 137-142).

A presente invenção pode ser mais bem compreendida pelos seguintes exemplos não limitantes.

EXEMPLO 1 ***Experimentos de isomerização empregando*** **$RuHClCO(PPh_3)_3$**

$RuHClCO(PPh_3)_3$ (19 mg, 0,02 mmol), fosfina com estrutura **1** da Figura 2 (12 mg, 0,02 mmol) e $BMI.NTf_2$ (1 g) foram carregados em um Schlenk. Após a mistura ser agitada com ajuda de agitador magnético por 10 min a temperatura ambiente, ésteres metílicos do óleo de soja (1,5 mL, 1,36 g, ~2,35 mmol) foram adicionados e o sistema bifásico formado foi mantido sob agitação a 80 °C por 24h. O óleo isomerizado foi removido da mistura reacional por simples decantação (fase superior contém os produtos e os reagentes eventualmente não convertidos e a fase inferior consiste na fase iônica com o catalisador). A fase iônica é reciclada pela simples adição de mais substrato.

Tabela 1. Isomerização dos ésteres metílicos de óleo de soja pelo complexo $RuHClCO(PPh_3)_3$[a] associados ou não a ligantes em líquidos iônicos.

Exp.	Líquido Iônico	Ligante	Rendimento nos isômeros (%)[d]				Ru (ppm)[e]
			cis, trans	*cis*,*cis*	*trans*, trans	não-conjugados	
1	-	-	21	3	53	23	

2	$BMI.NTf_2$	-	20	2	50	28	165
3[b]	$BMI.NTf_2$	-	21	3	44	32	
4	$BMI.NTf_2$	**1** (4 eq)	0	0	0	0	
5	$BMI.NTf_2$	**1** (1 eq)	25	4	51	20	98
6	$BMPy.NTf_2$	**1** (1 eq)	20	2	52	26	117
7[c]	$BMI.NTf_2$	**1** (1 eq)	25	2	54	19	

[a]Condições reacionais: $RuHClCO(PPh_3)_3$ (19 mg, 0,02 mmol), ligante (12 mg, 0,02 mmol), líquido iônico (1 g), ésteres metílicos de óleo de soja (1,5 mL), 80 °C 24 h. [b]Reação realizada com linoleato de metila 99%. [c]Reação realizada a 100 °C. [d]Rendimento obtido por CG. [e]Determinado por ICP-AES da fase orgânica.

Tabela 2. Reciclabilidade das reações de isomerização de ésteres metílicos de óleo de soja pelo complexo $RuHClCO(PPh_3)_3$[a]

Exp.	ciclo	Ligante	Rendimento nos isômeros (%)[b]				Ru (ppm)[c]
			cis, trans	*cis*, *cis*	*trans*, trans	não-conjugados	
8	1° ciclo		20	2	50	28	165
9	1° reciclo		22	2	43	33	
10	2° reciclo		2	-	3	-	
11	1° ciclo	**1** (1 eq)	20	2	50	28	98
12	1° reciclo	**1** (1 eq)	21	2	45	30	55
13	2° reciclo	**1** (1 eq)	2	-	3	-	14

[a]Condições reacionais: $RuHClCO(PPh_3)_3$ (19 mg, 0,02 mmol), ligante (12 mg, 0,02 mmol), $BMI.NTf_2$ (1 g), ésteres metílicos de óleo de soja (1,5 mL), 80 °C 24 h. [b]Rendimentos obtidos por CG. [c]Determinado por ICP-AES da fase orgânica.

EXEMPLO 2 ***Experimentos de isomerização empregando*** $RhCl(PPh_3)_3$.

Num frasco tipo Schlenk foram adicionados sucessivamente $RhCl(PPh_3)_3$ (10 mg, 0,01 mmol) $BMPy.NTf_2$ (500 mg) ou $NBu_4.Br$ (500 mg), ésteres metílicos derivados do óleo de soja (1,5 mL, 1,36 g, ~2,35 mmol), EtOH (3 mL), e $SnCl_2$ (8 mg, 0,04 mmol). A mistura reacional homogênea assim formada foi mantida sob agitação a 60 °C. Após 24 h o etanol foi removido sob pressão reduzida gerando uma mistura bifásica. O óleo isomerizado foi removido da mistura reacional por simples decantação (a fase superior contém os produtos e os reagentes eventualmente não convertidos e a fase inferior iônica contem os metais). A fase iônica é reciclada pela simples adição de mais substrato e a fase orgânica analisada por CG.

Tabela 3. Isomerização de ésteres metílicos e etílicos do óleo de soja pelo complexo $RhCl(PPh_3)_3$[a]

Exp.	Substrato, Líquido Iônico	Ligante	Rendimento nos isômeros (%)[b]				TE(%)[c]	Rh (ppm)[d]
			9*cis*, 11trans	10*cis*,12 *trans*	9*cis*,11 *cis*	9*trans*,11*trans*		
14	éster metílico		43	45	5	5	17	
15	éster metílico, $NBu_4.Br$		41	43	6	7	0	33
16	éster metílico, $NBu_4.PF_6$		41	42	2	2	1	
17	éster metílico, $NBu_4.NTf_2$		43	45	3	5	60	
18	éster metílico, $BMI.PF_6$		2	2	<1	<1	29	
19	éster metílico, $BMI.NTf_2$		41	44	5	5	65	130
20	éster metílico, $BMPy.PF_6$		7	7	5	<1	35	
21	éster metílico, $BMPy.NTf_2$		38	40	5	3	66	
22	éster etílico, $BMPy.NTf_2$		41	43	4	4		43
23	éster etílico, $MBPy.NTf_2$ EtOH/hexano 1:1		12	13	3	1		
24	éster etílico, $MBPy.NTf_2$ EtOH/hexane 1:2		2	2	<1	<1		
24	éster etílico, EtOH (0,25 mL), $MBPy.NTf_2$		3	2	<1	<1		
25	éster etílico, $MBPy.NTf_2$	**2** (1 eq)	39	42	5	4		21
26	éster etílico, $MBPy.NTf_2$	**1** (0,4 eq)	39	42	5	4		23
27	éster etílico, $MBPy.NTf_2$	**1** (0,7 eq)	40	43	5	4		7
28	éster etílico, $MBPy.NTf_2$	**1** (1 eq)	38	40	4	4		3

[a]Condições reacionais: $RhCl(PPh_3)_3$ (10 mg, 0,01 mmol) $SnCl_2$ (8 mg, 0,04 mmol), ligante (6 mg, 0,01 mmol), biodiesel (1,5 mL), EtOH (3 mL), líquido iônico (500 mg) 60 °C, 24 h a $RhCl(PPh_3)_3$ (15 mg, 0,016 mmol) $SnCl_2$ (15 mg, 0,08 mmol), [b]Rendimentos obtidos por CG. [c]TE= transesterificação. [d]Determinado por ICP-AES da fase orgânica.

Os experimentos 29 a 36 (Tabela 4) mostram que o sistema catalítico pode ser reciclado e que a contanimação da fase orgânica com Rh não varia muito com a presença de ligante extra (Experimentos 29 e 31).

Tabela 4. Reciclabilidade das reações de isomerização de ésteres metílicos de óleo de soja pelo complexo $RhCl(PPh_3)_3/NBu_4.Br$[a]

Exp.	ciclo	Ligante	Rendimento nos isômeros (%)[b]				Rh (ppm)[c]
			9*cis*, 11trans	10*trans*, 12*cis*	9cis, 11cis	9*trans*, 11*trans*	
29	1° ciclo	**1** (1 eq)	32	34	5	2	31
30	1° reciclo		26	27	5	2	
31	1° ciclo	-	41	43	6	7	33
32	1° reciclo		41	43	5	7	
33	2° reciclo		41	43	5	5	
34	3° reciclo		39	41	5	4	
35	4° reciclo		18	19	3	2	
36	5° reciclo		8	9	1	1	

[a]Condições reacionais: $RhCl(PPh_3)_3$ (10 mg, 0,01 mmol) $SnCl_2$ (8 mg, 0,04 mmol), ligante (6 mg, 0,01 mmol), ésteres metílicos de óleo de soja (1,5 mL), EtOH (3 mL), $NBu_4.Br$ (500 mg), 60 °C, 24 h. [b]Rendimentos obtidos por CG. [c]Determinado por ICP-AES da fase orgânica.

REIVINDICAÇOES

"PROCESSO DE ISOMERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS DE ORIGEM VEGETAL OU ANIMAL EMPREGANDO SISTEMAS MULTIFÁSICOS"

1. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** caracterizado pelo processo de isomerização ser realizado na presença de líquidos iônicos.
2. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelos líquidos iônicos poderem ser compostos de fórmula geral $A^+ X^-$ em que A^+ representa um cátion amônio quaternário ou um fosfônio quaternário, e X^- representa todos os ânions suscetíveis de formar um líquido iônico com esses cátions na temperatura de reação.
3. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 e 2 caracterizado por esses ânions poderem ser, cloreto, brometo, iodeto, tetracloroindato, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroantimonato, fluoroarsenato, hexafluorotantalato, trifluorometanossulfonato, fluorossulfonato, tetracloroaluminato, bis(trifluorometanossulfonil)imidato, diclorocuprato e ânions das famílias dicianamidas, percloratos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, carbonatos, carboxilatos e silicatos não limitantes e os cátions poderem ser do tipo 1,3-dialquilimidazólio, tetra-alquilamônio, alquilpiridínio, alquilpirrolidínio, tetra-alquilfosfônio.
4. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 a 3 caracterizado pelo processo de isomerização utilizar preferencialmente os líquidos iônicos BMI.NTf_2 sendo o BMI o cátion 1-butil-3-metilimidazólio e NTf_2 o ânion bis(trifluorometanossulfonil)imidato), BMPy.NTf_2 sendo BMPy o cátion N,N-butil-metilpirrolidínio e NTf_2 o ânion bis(trifluorometanossulfonil)imidato), ou o brometo de tetra-n-butilamônio (NBu_4.Br).

5. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por utilizar uma solução contendo compostos de metais de transição da família da platina, co-solvente orgânico, líquido iônico, ligante ionofílico e substrato orgânico contendo ligações duplas separadas por grupos metilênicos.

6. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 e 5 caracterizado pelos metais de transição da família da platina serem preferencialmente Rh(I), Rh(II), Rh(III), Ru(II) ou Ru(III) utilizados na concentração de 20 a 2000 ppm preferencialmente de 100 a 1000 ppm.

7. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 e 6 caracterizado pelos ditos metais poderem se apresentar nas formas de sais inorgânicos como cloretos, acetatos, acetilacetonatos não limitantes, compostos organometálicos ou de coordenação contendo hidretos associados ou não a ligantes, fosfinas ionofílicas ou carbenos.

8. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 e 5 caracterizado por o processo de isomerização poder, ou não, utilizar ácidos de Lewis preferencialmente haletos metálicos hidratados ou não dos seguintes metais Zn, Fe, Co, Al, In, Sn e Pb não limitante.

9. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 e 8 caracterizado por compreender preferencialmente, $SnCl_2$, $AlCl_3$, $InCl_3$, CuCl e $PbCl_2$ como ácidos de Lewis.

10. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 e 5 caracterizado por

compreender ligantes auxiliares ionofílicos nitrogenados, fosforados e sulfurados contendo fragmentos catiônicos da família tetralquilamônio compreendendo imidazólio, piridínio, pirrolidínio não limitante.

11. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 e 5 caracterizado por o processo de isomerização poder ou não usar co-solvente hidrocarboneto ou álcool alifático tendo de 1 a 18 carbonos na cadeia alquílica, dióis tendo de 2 a 5 átomos de carbono ou polióis tendo de 3 a 6 átomos de carbono ou etilenoglicol monoalquiléteres de fórmula $H(OCH_2CH_2)nOR2$ onde n varia de 1 a 4 e R2 consiste em grupo alquila contendo de 1 a 12 carbonos.

12. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1, 5 e 11 caracterizado pelo co-solvente hidrocarboneto poder ser preferencialmente benzeno, tolueno, xileno, hexano não limitantes e o co-solvente álcool poder ser preferencialmente metanol, etanol, isopropanol.

13. **de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 e 5 caracterizado pelo substrato orgânico contendo ligações duplas separadas por grupos metilênicos consistirem de mono-, di- ou triglicerideos provenientes de óleos vegetais ou graxas animais como, por exemplo, óleos de soja, arroz, linhaça, cártamo, girassol, milho, canola, peixe ou misturas destes.

14. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 e 5 caracterizado pelo substrato orgânico contendo ligações duplas separadas por grupos metilênicos consistirem ésteres alquílicos (onde o grupo alquila contem de 1 a 12 carbonos em cadeias lineares ou ramificadas) derivado de ácidos graxos provenientes de óleos vegetais ou graxas animais como, por exemplo, soja, arroz, linhaça, cártamo, girassol, milho, canola, peixe ou misturas destes.

15. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 a 14 caracterizado por o processo de isomerização poder ocorrer na faixa de temperatura de 20 a 200 °C preferencialmente entre 60 a 80 °C.

16. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 a 15 caracterizado por o processo de isomerização poder ocorrer na faixa de tempo de 30 minutos a 48 horas preferencialmente entre 2 e 24 horas.

17. **"Processo de Isomerização de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal Empregando Sistemas Multifásicos"** de acordo com as reivindicações 1 a 16 caracterizado por o processo de isomerização poder ,ou não, reutilizar a fase contendo o catalisador para isomerizar novas cargas de substrato.

FIGURAS

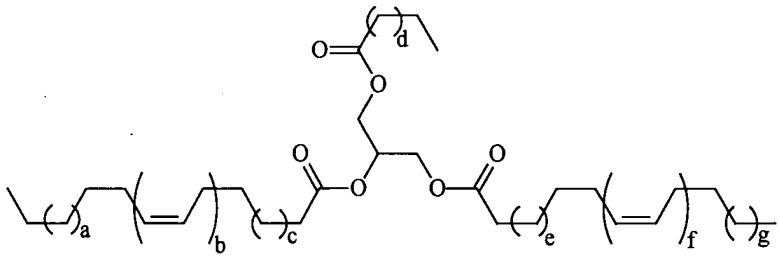

Figura 1. Estrutura básica dos glicerídeos derivados dos ácidos graxos contendo vários graus de insaturação.

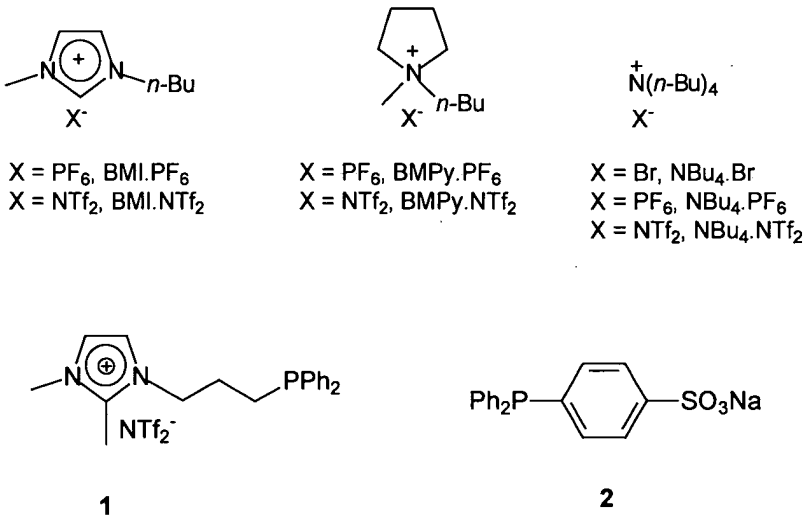

Figura 2. Exemplo de líquidos iônicos e ligantes tipo fosfinas ionofilicas (estruturas **1** e **2**) empregados nos processos de isomerização.

PI0901166-8

RESUMO

"PROCESSO DE ISOMERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS DE ORIGEM VEGETAL OU ANIMAL EMPREGANDO SISTEMAS MULTIFÁSICOS"

A presente invenção trata da produção de ácidos graxos conjugados como o ácido linoléico conjugado (CLA), não limitante, através da isomerização de ácidos graxos poliinsaturados presentes em diversos óleos e gorduras de origem vegetal ou animal e seus derivados, utilizando, como catalisadores, complexos de metais de transição dissolvidos em líquidos iônicos do tipo sal quaternário de amônio ou fosfônio em sistemas mono e multifásicos.