

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

(21) PI0803361-7 A2



(22) Data de Depósito: 30/06/2008
(43) Data da Publicação: 09/03/2010
(RPI 2044)

(51) Int.Cl.:
B01D 11/04 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA A PURIFICAÇÃO DE ESTOLIDES PARA USO COMO LUBRIFICANTES**

(73) Titular(es): Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRAS

(72) Inventor(es): Bauer Costa Ferreira, Danielle de Oliveira Rosas, Denise Diniz Leite

(57) Resumo: PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA A PURIFICAÇÃO DE ESTOLIDES PARA USO COMO LUBRIFICANTES. É descrito um processo para a purificação de estolides para seu posterior uso como lubrificante. Esse processo de purificação compreende a remoção de ácidos graxos livres presentes no estolide por extração líquido-líquido utilizando como solvente um álcool, preferencialmente o etanol ou o metanol, onde o índice de acidez total do estolide após a purificação é menor do que 1 mg KOH/g de amostra, o que lhe confere características de estabilidade oxidativa próprias para seu emprego como lubrificante.



PI0803361-7

PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA A PURIFICAÇÃO DE ESTOLIDES PARA USO COMO LUBRIFICANTES CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção se insere no campo de processos contínuos para a purificação de estolides para uso como lubrificantes. Mais especificamente, o processo compreende a remoção de ácidos graxos livres residuais presentes no estolide por extração líquido-líquido, de forma a diminuir o seu índice de acidez total e consequentemente aumentar a sua estabilidade à oxidação.

10 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Óleos lubrificantes têm como função primordial reduzir o atrito entre partes que possuem movimento relativo entre si, através da formação de uma película fluida de superfície, além de proteger as partes contra a corrosão, auxiliar na vedação e na transferência de calor entre as superfícies de contato. Usualmente, tais lubrificantes são preparados a partir da mistura de óleos minerais ou sintéticos com aditivos diversos, sendo os óleos de origem mineral aqueles obtidos por processos de destilação e refino do petróleo e os sintéticos aqueles obtidos por um processo de síntese usando matéria prima diferente da primeira.

Os óleos de origem mineral, não são facilmente degradados ou absorvidos pelo meio ambiente, o que despertou especial interesse nos últimos anos para as vantagens que as substâncias derivadas de óleos de origem vegetal possuem, tal como a biodegradabilidade e menor toxicidade. Entretanto, estes óleos possuem baixa estabilidade térmico-oxidativa e hidrolítica e para melhoria destas propriedades, os ácidos graxos que compõem os óleos vegetais devem ser sujeitos a modificações na cadeia carbônica.

Estolides são derivados de óleos vegetais que têm se mostrado como uma nova promessa para aplicação como lubrificantes, devido principalmente, a suas excelentes propriedades a baixas temperaturas,

sendo o ponto de fluidez um dos melhores indicadores de tais propriedades. O ponto de fluidez é a menor temperatura em que o óleo ainda flui livremente por ação da gravidade, após resfriamento em condições padronizadas, sendo extremamente importante quando o 5 lubrificante precisa atender a requisitos de viscosidade a baixa temperatura.

Estolide é um nome genérico para oligômeros lineares de poliésteres de ácidos graxos, em que a hidroxila de um ácido graxo hidroxilado é esterificada pela carboxila de outra molécula de ácido graxo.

10 A patente **US 5,380,894** descreve um processo para a síntese de estolides através da reação entre um ou mais ácidos graxos insaturados em presença de um catalisador, usualmente argila e água, em faixa de temperatura entre 230°C a 250°C e pressão inicial na faixa entre 200 kPa (30psi) a 415 kPa (60 psi). Os estolides assim produzidos podem ser 15 utilizados como lubrificantes, graxas, plastificantes e tintas para impressão, assim como em cosméticos.

A patente **US 6,018,063** é referente a uma família de estolides derivados do ácido oléico e caracterizados por suas propriedades superiores quando utilizados como lubrificantes. Dentre estas 20 propriedades, destacam-se: seu alto índice de viscosidade, o que evita a utilização de aditivos que poderiam causar problemas relacionados à estabilidade; sua alta estabilidade à oxidação quando comparada a óleos vegetais ou fluidos derivados destes; e seu baixo ponto de fluidez, que permite sua utilização como lubrificante mesmo a baixas temperaturas.

25 Nos casos acima descritos, o estolide gerado apresenta duplas ligações em sua estrutura. Sabe-se, entretanto, que seu maior tamanho de cadeia permite melhor distribuição eletrônica das cargas da molécula, estabilizando as duplas ligações. Além disso, a molécula de ácido graxo adicionada à estrutura do éster original tende a se comportar como uma 30 ramificação, gerando uma molécula com formato semelhante ao de um

novelos de lã, o que dificulta o acesso do oxigênio às duplas ligações da estrutura, e consequentemente aumenta a estabilidade à oxidação.

A síntese de estolides a partir de ácidos graxos gera um produto com grande quantidade de ácidos graxos livres residuais e 5 consequentemente alto índice de acidez total (IAT).

Na literatura especializada, os processos utilizados para a remoção dos ácidos graxos residuais envolvem a destilação a vácuo, em equipamento de destilação vertical, a temperaturas de aproximadamente 200°C e pressões da ordem de 10 Pa (0,1mbar). Entretanto, um dos 10 problemas enfrentados quando da utilização de tal processo de purificação é a formação de epóxidos ou ácidos carboxílicos de menor cadeia, provenientes da oxidação das duplas ligações presentes nos ácidos graxos livres, e que são altamente instáveis.

Isbell et al., em seu artigo “Purification of meadowfoam monoestolide from polyestolide” (Industrial Crops and Products, v.15, 145-154 (2002)) descreve outros processos de purificação de estolides, dentre eles a destilação molecular. Este tem como objetivo a separação de *mono* e *poliestolides*, para uso posterior dos monoestolides na formulação de cosméticos, já que estes possuem coloração adequada para tal uso.

20 Portanto, não há hoje disponível no estado da técnica um processo de purificação de estolides que envolva sistemas simples e econômicos para a remoção de ácidos graxos residuais de estolides tais como o processo descrito a seguir.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

25 A presente invenção trata da purificação de estolides por remoção de ácidos graxos livres residuais por um processo de extração líquido-líquido contínuo, com o uso de um álcool de baixo peso molecular como solvente.

O processo contínuo de extração líquido-líquido promove o contato 30 íntimo de um solvente polar e de uma carga contendo estolides e ácidos

graxos livres residuais, em concentrações entre 15% a 25% m/m, o que lhe confere um IAT de 30 mg KOH/g a 50 mg KOH/g de amostra. O solvente polar, preferencialmente um álcool de cadeia curta, mais preferencialmente o metanol ou etanol, remove os ácidos graxos livres de maneira que o estolide final apresente valor de IAT menor do que 1mg KOH/g.

Uma das vantagens de se utilizar o processo de extração líquido-líquido na purificação de estolides, quando comparado aos processos disponíveis no estado da técnica, tal como a destilação, é o uso de baixas temperaturas, o que evita a formação de produtos indesejáveis provenientes da decomposição ou degradação térmica de estolides e de ácidos graxos, que ocorrem usualmente em temperaturas superiores a 200°C.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo contínuo de extração líquido-líquido descrito a seguir tem como objetivo a remoção de ácidos graxos livres residuais presentes em uma carga contendo estolides.

A extração líquido-líquido é um processo de separação que envolve a transferência de massa entre dois líquidos imiscíveis baseado na distribuição de um soluto entre as duas fases e a miscibilidade parcial dos líquidos. A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente, da razão entre as fases e do número de extrações.

Esta metodologia compreende etapas simples, onde se pode utilizar uma variedade de solventes, os quais fornecem uma ampla faixa de solubilidade e de seletividade.

Em geral, a escolha de um solvente para um determinado processo de extração líquido-líquido deve obedecer aos seguintes critérios:

a) Sua densidade deve ser tal que permita a separação por gravidade entre duas fases imiscíveis do processo;

30 b) Deve solubilizar de forma seletiva o composto que se deseja

extrair;

c) Deve ser inerte, de modo a não reagir com as substâncias a serem extraídas;

5 d) Deve possuir, preferencialmente, um baixo ponto de ebulição, de forma a permitir a sua recuperação e o isolamento do composto desejado;

Dentre os critérios acima, o de maior importância para a escolha do solvente é a sua afinidade pelo composto que se deseja extraír, isto é, sua seletividade, que neste caso está relacionada, sobretudo a sua polaridade e por consequência à sua solubilidade.

10 Os ácidos graxos são moléculas grandes, formadas por uma parte polar (carboxila) e outra apolar (cadeia carbônica). Esta estrutura permite sua solubilidade tanto em solventes polares como em solventes apolares. Por outro lado, nos estolides formados pela união de ácidos graxos, as carboxilas de ácido estão esterificadas, o que confere à molécula menor 15 polaridade e menor afinidade por solventes polares.

Os solventes úteis para a presente invenção são, portanto, solventes polares, mais especificamente álcoois de baixo peso molecular, já que extraem seletivamente os ácidos graxos. Dentre os álcoois utiliza-se preferencialmente o metanol e o etanol. Embora o metanol seja mais 20 tóxico que o etanol, o primeiro possui algumas vantagens sobre o segundo. O metanol, devido a sua maior polaridade, apresenta maior afinidade pelos ácidos graxos residuais facilitando a sua remoção.

Além da escolha do solvente, outra variável a ser observada neste processo é a influência da temperatura na solubilidade dos ácidos graxos 25 e do estolide no solvente.

A faixa de temperatura ideal para este processo é de 20°C a 30°C, já que a temperaturas inferiores a 20°C a solubilidade dos ácidos graxos em metanol é menor que 0,1g de ácido graxo para 100g de metanol, o que torna o processo inviável. A temperaturas superiores a 30°C, o estolide é 30 solubilizado no álcool, formando uma única fase com o solvente, o que im-

pede a utilização do processo.

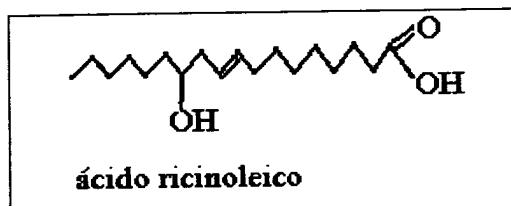
Assim, a presente invenção trata de um processo contínuo de extração líquido-líquido que tem como objetivo remover ácidos graxos livres residuais presentes em uma carga de estolide, de forma a diminuir o 5 índice de acidez total da carga e consequentemente aumentar sua estabilidade à oxidação, dito processo incluindo as seguintes etapas:

- a) Prover uma carga para o processo constituída de estolides, contendo ácidos graxos livres residuais em concentrações variando de 15% a 25% m/m;
- 10 b) Adicionar um solvente polar à carga, preferencialmente um álcool de baixo peso molecular, mais especificamente o metanol ou etanol, na razão de 4:1 (em massa) de carga:álcool, sob agitação., mantendo homogêneo o meio reacional, numa faixa de temperatura de 20°C a 30°C;
- c) Separar as fases: uma fase superior composta pelo solvente e os ácidos graxos extraídos, e uma fase inferior, composta pelo estolide e solvente;
- 15 d) Encaminhar a fase inferior para um destilador a vácuo, operando a pressões variando na faixa entre 350mbar e 390mbar e temperaturas na faixa entre 30°C e 60°C para recuperar o solvente;
- 20 e) Recuperar o solvente, da fase superior, por destilação, para sua posterior reutilização no processo.

O processo se aplica, preferencialmente, a cargas contendo estolides e ácidos graxos livres residuais em concentrações variando na faixa de 15% a 25% em massa, o que lhe confere um IAT de 30 mg KOH/g a 50 mg KOH/g de amostra.

As cargas típicas para utilização no processo compreendem estolides, sintetizados a partir de ácidos graxos de óleos vegetais, tais como o óleo de soja, girassol, canola e mamona, constituídos em sua maior parte por ácidos 30 graxos insaturados.

No caso do óleo de mamona, por exemplo, de 80% a 87% de sua composição é de ácido ricinoléico.



Os ácidos graxos livres residuais a serem removidos no processo aqui descrito são, portanto, ácidos graxos insaturados, que são solúveis 5 em metanol à temperatura ambiente (temperaturas próximas a 25°C).

Para que não haja um consumo excessivo do solvente, devido ao baixo valor da constante de partição, ou seja, da pequena diferença de solubilidade do soluto (ácidos graxos) em ambos os líquidos (estolide e álcool), a extração é realizada no modo contínuo.

10 No modo continuo, o solvente (álcool) está permanentemente em contato com a carga, isto é alcançado através da recirculação do solvente. A recirculação permite a utilização de um mesmo volume de solvente, para um número maior de extrações, aumentando assim a eficiência da separação.

15 A carga contendo estolides após o processo de purificação possui um índice de acidez total menor do que 1 mg KOH/g de amostra, e embora os lubrificantes minerais atualmente disponíveis no mercado possuam uma especificação que define IAT máximo de 0,05 mg KOH/g amostra, a redução significativa dos valores de IAT para tais estolides conforme 20 ilustra a tabela 1 do exemplo 2, demonstram a eficiência do processo de extração aqui descrito.

25 Os exemplos a seguir ilustram a purificação de cargas contendo estolides com impurezas de ácidos graxos, pelo processo de extração líquido-líquido e apresentam dados comparativos de suas características como lubrificantes em relação aos lubrificantes convencionais, sem que os mesmos limitem o escopo da invenção

EXEMPLO 1

Noventa gramas (90 g) de amostra de estolide com IAT = 40mg KOH/g amostra foram acrescentadas a um extrator convencional contendo 1L de metanol. Num balão de destilação foram adicionados 2L de metanol, que 5 submetidos a aquecimento a 64°C, promoveram a destilação do álcool. O álcool após ser liquefeito no condensador misturou-se ao estolide no extrator, solubilizando parte dos ácidos graxos livres. Ao final de 5 horas, a mistura estolide-metanol foi retirada do extrator, e sujeita à destilação a pressão reduzida para remoção do álcool. A destilação é realizada a 10 pressão de 37,3 kPa (373 mbar) e temperatura de 40°C. Após a destilação o índice de acidez do estolide é 0,7 mg KOH/g amostra.

EXEMPLO 2

Comparação das propriedades dos estolides purificados com lubrificantes minerais comerciais.

15 Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades físico-químicas correspondentes aos estolides (IAT= 46mg KOH/g de amostra), estolides purificados (IAT= 1,2 mg KOH/g de amostra) e lubrificantes minerais comerciais (NL GI, NL GII e naftênicos), de modo que se evidencia o aumento da estabilidade a oxidação obtido pela purificação do estolide 20 através de extração líquido-líquido tendo o metanol como solvente.

TABELA 1

	IAT (mg KOH/g)	vis@40°C (10 ⁻⁶ m ² /s) ¹	IV ²	PF ³ (°C)	Estabilidade ⁴ (min)
Estolide ⁵	46	26	192	- 40	22
Estolide ⁶	1,2	46	241	- 52	241
NL GI	< 0,05	29	101	- 6	180
NL GII	< 0,05	30	110	-21	369
Naftênico	< 0,05	20	30	-42	180

¹ Análises de viscosidade, realizadas a 40°C;

² Índice de viscosidade calculado para os fluidos;

³ Ponto de fluidez;

⁴ Teste de estabilidade a oxidação, realizado em bomba rotatória, com 2% de aditivo biodegradável;

⁵ Estolide antes da purificação;

⁶ Estolide após a purificação.

5 Tais resultados demonstram as vantagens do processo de purificação dos estolides por extração líquido-líquido uma vez que conduz a maior valor de estabilidade à oxidação do estolide a ser utilizado como lubrificante, aumentando desta forma o período de tempo necessário entre as trocas de inventário de um lubrificante de em um sistema.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo de extração líquido-líquido para a purificação de estolides para uso como lubrificantes, **caracterizado pelas** seguintes etapas:

- a) Prover uma carga para o processo constituída de estolides, contendo ácidos graxos livres residuais em concentrações variando de 15% a 25% em massa;
 - b) Adicionar um solvente polar à carga, preferencialmente um álcool de baixo peso molecular, mais especificamente o metanol ou etanol, na razão de 4:1 (em massa) de carga:álcool, sob agitação, mantendo homogêneo o meio reacional, numa faixa de temperatura de 20°C a 30°C;
 - c) Separar as fases: uma fase superior composta pelo solvente e os ácidos graxos extraídos, e uma fase inferior, composta pelo estolide e solvente;
 - d) Encaminhar a fase inferior para um destilador a vácuo, operando a pressões variando na faixa entre 350mbar e 390mbar e temperaturas na faixa entre 30°C e 60°C para recuperar o solvente;
 - e) Recuperar o solvente, da fase superior, por destilação, para sua posterior reutilização no processo.
- 20 2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a carga para o processo ter um índice de acidez total variando de 30 mg KOH/g a 50mg KOH/g de amostra.
- 3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** as cargas compreenderem estolides sintetizados a partir de óleos vegetais.
- 25 4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a extração ser efetuada no modo contínuo.
- 5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o índice de acidez total da carga após o processo ser menor do que 1 mg KOH/g de amostra.

RESUMO**PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA A
PURIFICAÇÃO DE ESTOLIDES PARA USO COMO LUBRIFICANTES**

É descrito um processo para a purificação de estolides para seu posterior uso como lubrificante. Esse processo de purificação compreende a remoção de ácidos graxos livres presentes no estolide por extração líquido-líquido utilizando como solvente um álcool, preferencialmente o etanol ou o metanol, onde o índice de acidez total do estolide após a purificação é menor do que 1mg KOH/g de amostra, o que lhe confere características de estabilidade oxidativa próprias para seu emprego como lubrificante.