

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 99295

REQUERENTE: SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ S.A., suíça,
industrial e comercial, com sede em Vevey,
Suíça.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE COMPOSTOS
INSAPONIFICÁVEIS"

INVENTORES: Raymond Bertholet

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Suíça, 23 de Outubro de 1990, sob o nº 3382/90-7.



Descrição referente à patente de invenção de SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ S.A., suíça, industrial e comercial, com sede em Vevey, Suíça, (inventor: Raymond Bertholet, residente na Suíça) para "PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE COMPOSTOS INSAPONIFICÁVEIS"

D E S C R I C Ã O

A presente invenção refere-se a um processo para a obtenção de compostos insaponificáveis provenientes de ceras naturais de origem animal ou vegetal.

A saponificação de uma cera permite a obtenção de duas fracções principais, cuja composição precisa depende da composição da cera, mas que contém principalmente:

- sais de ácidos gordurosos geralmente hidrossolúveis para a fracção saponificável,
- compostos orgânicos de cadeia aberta (C_{22} - C_{34}) como os álcoóis alifáticos, insolúveis em água, para a fracção insaponificada.

Alguns dos compostos contidos na fracção insaponificada, chamados, de acordo com a presente invenção, compostos insaponificáveis, podem revelar-se particularmente interessantes, como se apresentam ou após isolamento e purificação, por exemplo como substância nutritiva para as plantas.

Assim, conhece-se, por exemplo, pela patente de invenção GB 2105 699, a saponificação de uma cera vegetal numa mistura de benzeno-etanol, a evaporação dos solventes após a saponificação e em seguida a extracção do resíduo, com o auxílio de um solvente orgânico não miscível em água, podendo



utilizar-se um composto, como se apresenta, em solução aquosa ou em combinação com um emulsionante, como substância nutritiva para as plantas. Um tal processo necessita no entanto da utilização de grandes quantidades de solventes variados, o que pode colocar problemas de custo e/ou de segurança ao nível de uma exploração industrial.

A presente invenção tem como objectivo proporcionar um processo que permite a obtenção de compostos insaponificáveis provenientes de ceras naturais, sendo o referido processo simples e de fácil realização, mesmo ao nível de uma exploração industrial, visto que utiliza apenas um único solvente, em quantidades moderadas, durante toda a realização.

A presente invenção tem portanto como objectivo um processo segundo o qual se saponifica uma cera desengordurada num solvente orgânico não miscível em água na presença de um álcali, acidifica-se a mistura saponificada até um pH de 2,5-4,0, pela adição de uma solução aquosa de ácido, separa-se a fase aquosa, adiciona-se um hidróxido de metal alcalino-terroso à fase orgânica, separam-se os eventuais insolúveis formados e evapora-se o solvente a fim de obter os compostos desejados.

Na descrição da invenção que se segue, as porções são indicadas em percentagens em peso.

Para a realização do processo de acordo com a invenção, saponifica-se uma cera desengordurada num solvente orgânico não miscível em água e na presença de um álcali.

Pode-se assim saponificar qualquer cera apresentando de preferência um conteúdo elevado em compostos insaponificáveis, e um fraco conteúdo de ácidos gordurosos insaturados. Pode utilizar-se, por exemplo, uma cera de origem vegetal como uma cera de farelo de arroz, uma cera de carnaúba ou uma cera de candelila, ou uma cera de origem animal, a cera de abelha, por exemplo.



O presente processo é igualmente aplicável a uma cera contendo principalmente ácidos gordos insaturados, como o óleo de Jojoba.

A cera deve ser previamente desengordurada, ou seja, separada dos glicéridos, em particular dos triglicéridos, que poderia conter no estado natural.

A saponificação é efectuada num solvente orgânico não miscível em água e susceptível de dissolver as ceras a saponificar e o álcali, assim como os insaponificáveis desejados. Utiliza-se, de preferência, um solvente cujo ponto de ebulição não seja demasiado baixo, de preferência superior a 75-80°C, a fim de poder aquecer suficientemente o meio reaccional e hidrolisar completamente as ceras.

De preferência são utilizados o butanol ou o pentanol. O álcali utilizado é qualquer álcali susceptível de saponificar uma cera, o hidróxido de potássio, por exemplo. A saponificação pode ser efectuada a 95-120°C, sob agitação constante, durante 1 a 2 horas.

A mistura saponificada é em seguida acidificada até um pH de 2,5-4,0, por exemplo, pela adição de uma solução aquosa de um ácido forte, como o ácido sulfúrico.

Podem-se adicionar nomeadamente 75-100 porções de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 3-6%, a 100 porções de mistura saponificada.

Pode-se homogeneizar a mistura acidificada durante 10-20 minutos, a uma temperatura de 75-85°C a fim de obter uma acidificação completa, e em seguida deixar decantar a fim de que as fases aquosa e orgânica se separem.

Separa-se a fase aquosa, que contém, entre outros, o sal de ácido forte, formado no momento da acidificação assim como o ácido em excesso.



Quanto à fase orgânica, ela contém, entre outros, os compostos insaponificáveis desejados assim como os ácidos gordos saturados e insaturados.

Adiciona-se à fase orgânica um hidróxido de metal alcalino-terroso de modo a formar os sais metálicos dos referidos ácidos gordos livres.

De preferência, escolhe-se o hidróxido de metal alcalino-terroso de modo que os sais de ácidos gordos formados sejam insolúveis no solvente orgânico utilizado.

Pode nomeadamente utilizar-se os hidróxidos de bário ou de magnésio, e de preferência o hidróxido de cálcio.

Pode-se, por exemplo, misturar 2 a 4 porções de hidróxido a 100 porções de fase orgânica, deixar a mistura reagir durante 1 a 3 horas a 79-90°C sob agitação constante, a fim de que os sais metálicos dos ácidos gordos se formem e em seguida separar os eventuais solúveis formados por filtragem a quente, a 70-90°C.

Verificou-se que uma só porção dos sais de ácidos gordos se precipitavam, principalmente os sais de ácidos saturados, ficando geralmente os sais de ácidos insaturados em solução, com os compostos insaponificáveis desejados, na fase orgânica.

Separam-se os eventuais insolúveis formados, por exemplo por filtragem a quente, em seguida evapora-se o solvente orgânico, a fim de obter os compostos insaponificáveis desejados.

Pode-se em seguida recrystalizar estes compostos, num solvente apropriado, de modo a separar, entre outros, os sais de ácidos gordos que não se precipitaram.



Os exemplos que se seguem ilustram mais detalhadamente o processo de acordo com a invenção.

EXEMPLO 1

Prepara-se uma mistura compreendendo 100 gr de ceras de farelo de arroz, 30 gr de hidróxido de potássio a 85% e 1 litro de butanol-1.

Coloca-se a mistura sob azoto e aquece-se a 100-105°C durante cerca de 60 minutos, mantendo uma agitação constante de 60 rotações por minuto.

Adiciona-se à mistura saponificada uma solução aquosa compreendendo 750 ml de água e 25 gr de ácido sulfúrico a 98%.

Mantém-se a mistura sob agitação constante, durante 5 minutos, a uma temperatura de cerca de 80°C, a fim de que a acidificação seja completa.

Deixa-se em seguida decantar a mistura, formando-se assim duas fases, uma fase aquosa na parte inferior e uma fase orgânica em flutuação.

Separa-se a fase aquosa que apresenta um pH de cerca de 3 e coloca-se a fase orgânica de reserva. Adicionam-se 30 gr de hidróxido de cálcio à fase orgânica e mantém-se a mistura a cerca de 80°C e sob agitação constante durante 60 minutos. Os sais de cálcio dos ácidos gordos saturados presentes na fase butanólica precipitam-se sob a forma de cristais castanho claro.

Adiciona-se à mistura um suporte de filtragem sob a forma de 40 gr de celite e agita-se durante 5 minutos a 80°C.

Filtra-se a fase butanólica a quente e lava-se o resíduo com 100 ml de butanol-1 a 80°C.

Evapora-se o butanol contido na fase butanólica sob pressão reduzida, num evaporador rotativo, rodando a 60 rotações por minuto, a 70°C. Obtêm-se assim 60 gr de um produto em bruto que se apresenta sob a forma de uma cera castanha friável, contendo ainda resíduos de butanol. Pode-se recrystalizar o produto bruto, por exemplo por dissolução da cera num litro de etanol a 94%, a uma temperatura de 70-80°C, com agitação durante 30 minutos e filtragem a quente a 70°C seguida de evaporação sob pressão reduzida do etanol.

Obtêm-se assim 52,5 gr de um produto final que se apresenta sob a forma de um pó castanho claro.

O quadro que se segue apresenta a composição do produto final assim obtido, determinada por cromatografia em fase gasosa - espectro de massa (GC/MS):

<u>Quadro 1</u>	<u>%</u>
Ácidos gordos residuais,	5,8
dos quais	
- ácido palmítico (C 16:0)	1
- ácido beénico (C 22:0)	1
- ácido lignocérico (C 24:0)	1,8
Alcoóis,	90
dos quais	
- Octacosanol (C 28)	12
- triacontanol (C 30)	22
- dotriacontanol (C 32)	18
- tetratriacontanol (C 34)	15
Outros (dos quais alceno, alqueno, esterol e lactona)	4,2

O presente processo permite portanto obter, com um rendimento da ordem dos 53%, os compostos desejados que são principalmente alcoóis gordos de cadeia aberta (C₁₆ a C₃₀).

EXEMPLO 2

Procedendo-se de um modo idêntico ao descrito no Exemplo 1, extraem-se os insaponificáveis de uma cera de carnaúba e de uma cera de candelila.

Obtêm-se os resultados seguintes:

	Cera de carnaúba	Cera de Candelila
Rendimento final	53,1%	53,2%
Ácidos gordos residuais	3,8%	7,4%
Alcoóis	90,0%	88,0%
Alcoóis principais	C ₂₈ -C ₃₄	C ₂₈ -C ₃₄

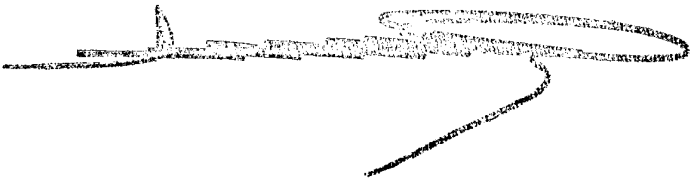
O presente processo permite portanto obter os compostos desejados, com um rendimento da ordem dos 53%, a partir de diversas ceras.

EXEMPLO 3

Prepara-se uma mistura compreendendo 100 gr de óleo de Jojoba, 30 gr de hidróxido de potássio e 1 litro de butanol, que se saponifica de um modo idêntico ao descrito no exemplo 1.

Após a saponificação, adiciona-se à mistura 750 ml de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 3%, agita-se durante 5 minutos a 80°C e deixa-se decantar.

Separa-se a fase aquosa que apresente um pH de cerca de 3, adiciona-se 30 gr de hidróxido de cálcio à fase orgânica e mantém-se uma agitação constante a 80°C, durante 60 minutos.



Não se observa formação e precipitação de sais de ácidos gordos, o que se deve provavelmente ao facto de, sendo os ácidos contidos no óleo de Jojoba principalmente ácidos gordos insaturados, os respectivos sais serem solúveis no butanol.

Filtra-se a quente a fase orgânica e evapora-se o butanol sob pressão reduzida, a 70°C.

Obtêm-se 106 gr de um produto em bruto, que se apresenta sob a forma de um óleo que contém os compostos desejados, assim como os sais dos ácidos gordos presentes.

A fim de eliminar estes sais de ácidos, dissolve-se o produto bruto em 1000 ml de acetona a 50°C e agita-se durante 30 minutos.

Os sais dos ácidos gordos ainda presentes precipitam-se sob a forma de cristais castanho claro.

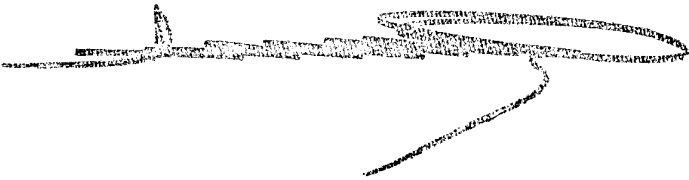
Filtra-se a mistura a 25°C e evapora-se a acetona sob uma pressão reduzida.

Obtêm-se assim 50,2 gr de produto final que se apresenta sob a forma de um óleo de ligeira coloração amarela.

A composição do produto final, determinada por GC/MS é a seguinte:

Ácidos gordos residuais	0,4%
Alcoóis	98,0%
Outros	1,6%

O presente processo permite portanto obter, com um rendimento da ordem dos 50%, os compostos desejados, essencialmente alcoóis gordos monoinsaturados, principalmente o 11-eicosenol e o 13-docosenol que constituem, respectivamente, 33 e 37% dos alcoóis obtidos.



EXEMPLO 4

Prepara-se uma mistura compreendendo 100 gr de óleo de Jojoba, 30 gr de hidróxido de potássio e 1 litro de butanol, que se saponifica de modo semelhante ao descrito no Exemplo 1.

Após a saponificação, adicionam-se à mistura 750 ml de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 3%, agita-se durante 5 minutos a 80°C e deixa-se decantar.

Separa-se a fase aquosa que apresenta um pH de cerca de 3, adiciona-se 70 gr de hidróxido de bário $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ à fase orgânica e mantém-se uma agitação constante a 80°C, durante 30 minutos.

Não se observa formação e precipitação de sais de ácidos gordos, o que se deve provavelmente ao facto de, sendo os ácidos contidos no óleo de Jojoba principalmente ácidos gordos insaturados, os respectivos sais serem solúveis no butanol.

Filtra-se a frio a fase orgânica e evapora-se o butanol sob uma pressão reduzida, a 70°C.

Obtêm-se 80 gr de um produto bruto que se apresenta sob a forma de óleo, que contém os compostos desejados assim como os sais dos ácidos gordos presentes.

A fim de eliminar estes sais dos ácidos, dissolve-se o produto bruto em 500 ml de etanol a 94%, a 25°C e agita-se durante 30 minutos.

Os sais de ácidos gordos ainda presentes precipitam-se sob a forma de cristais beges.

Filtra-se a mistura a 25°C e evapora-se o etanol sob pressão reduzida.

Obtêm-se 48,4 gr de produto final, que se apresenta sob a forma de um óleo que apresenta um conteúdo em sais de bário de ácidos gordos de 2%.

REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a obtenção de compostos insaponificáveis, caracterizado por se saponificar uma cera desengordurada num solvente orgânico não miscível em água, na presença de um alcali, acidificar-se a mistura saponificada até um pH de 2,5-4,0, adicionar-se uma solução aquosa de ácido, separar-se a fase aquosa, adicionar-se um hidróxido de metal alcalino-terroso à fase orgânica, separar-se os eventuais insolúveis formados, e evaporar-se o solvente a fim de obter os compostos desejados.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o hidróxido alcalino-terroso ser o hidróxido de cálcio ou o hidróxido de bário.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o solvente orgânico ser escolhido de entre butanol e pentanol.

A requerente reivindica a prioridade do pedido suíço apresentado em 23 de Outubro de 1990, sob o nº3382/90-7.

Lisboa, 22 de Outubro de 1991



- 10 -



R E S U M O

"PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE COMPOSTOS INSAPONIFICÁVEIS"

A invenção refere-se a um processo para a obtenção de compostos insaponificáveis, que compreende saponificar-se uma cera desengordurada num solvente orgânico não miscível em água, na presença de um alcali, acidificar-se a mistura saponificada até um pH de 2,5-4,0, adicionar-se uma solução aquosa de ácido, separar-se a fase aquosa, adicionar-se um hidróxido de metal alcalino-terroso à fase orgânica, separar-se os eventuais insolúveis formados, e evaporar-se o solvente a fim de obter os compostos desejados.