



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

(21) BR 10 2012 009727-3 A2



(51) Int.Cl.:

C10M 177/00
C07C 67/03
C10M 129/70

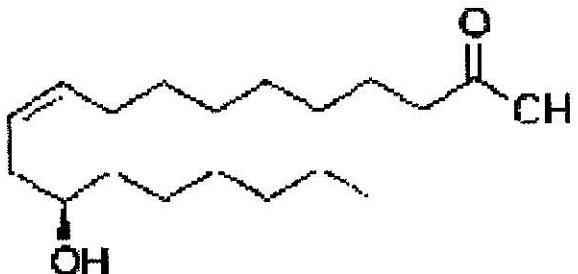
(22) Data de Depósito: 26/04/2012
(43) Data da Publicação: 03/12/2013
(RPI 2239)

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DE BIODIESEL METÍLICO E BIOLUBRIFICANTE OBTIDO PELO REFERIDO PROCESSO

(73) Titular(es): Petroleo Brasileiro S.A. - Petrobras, UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

(72) Inventor(es): Alberto Cláudio Habert, DENISE MARIA GUIMARÃES FREIRE, Jose Andre Cavalcanti Da Silva, Valéria Ferreira Soares

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DE BIODIESEL METÍLICO E BIOLUBRIFICANTE OBTIDO PELO REFERIDO PROCESSO. A presente invenção descreve um processo para a produção de biolubrificante a partir de biodiesel metílico de mamona (ricinoleto de metila) e/ou de biodiesel metílico de pinhão-manso (mistura de oleato e linoleato de metila) bem como seus respectivos produtos.



**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR
DE BIODIESEL METÍLICO E BIOLUBRIFICANTE OBTIDO PELO
REFERIDO PROCESSO**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção descreve um processo para a produção de biolubrificante a partir de biodiesel metílico de mamona (ricinoleato de metila) e/ou de biodiesel metílico de pinhão-manso (mistura de oleato e linoleato de metila) bem como os produtos: óleo básico tri-oleato de metilolpropano e tri-ricinoleato de metilolpropano obtidos pelos respectivos
10 processos.

ESTADO DA TÉCNICA

A Mamona ou Rícino é a semente oriunda da mamoneira (*Ricinus communis L.*), uma euforbiácea. O principal produto derivado desta planta é o óleo de mamona, também conhecido como óleo de rícino.

15 O Brasil é o terceiro maior plantador e produtor de mamona, perdendo apenas para Índia e China. O óleo de mamona ou óleo de rícino apresenta em sua composição cerca de 90% de ácido ricinoléico, o que o diferencia de todos os outros óleos vegetais.

O ácido ricinoléico (figura 1A) é um ácido graxo constituído por 18
20 átomos de carbono possuindo uma dupla ligação entre o carbono 9 e 10 e uma hidroxila no carbono 12 de sua cadeia.

Não existe outro óleo vegetal produzido comercialmente com esta
25 característica. Tal característica estrutural confere ao referido óleo alta viscosidade e solubilidade em álcool em temperaturas que podem variar de 0°C a 30°C.

A partir do óleo de mamona, obtém-se a matéria-prima denominada biodiesel metílico.

O pinhão-manso se constitui em uma oleaginosa rica em ácidos
30 oléicos e linoléicos, da qual se pode produzir biodiesel. O ácido oléico (figura 1B) também é um ácido graxo constituído por 18 átomos de

carbono possuindo uma dupla ligação no carbono 9. Entretanto não possui a hidroxila no carbono 12.

O ácido linoléico é um ácido graxo insaturado com 18 carbonos possuindo duas insaturações.

5 Assim como a mamona, o pinhão-manso apresenta grande potencial como matéria-prima para a síntese de biolubrificantes, com a grande vantagem de ambos não serem comestíveis, ou seja, não competem com o uso alimentício, como ocorre com a soja, canola, girassol e outras oleaginosas.

10 A seguir, são citados alguns documentos relacionados a esta tecnologia. Entretanto, todos possuem diferenças em relação ao processo e aos compostos que são objetos desta invenção.

O pedido de patente brasileiro PI 0520104-7 se refere a um processo de preparação de uma mistura de biocombustível 15 compreendendo uma fração de alquil éster de ácido graxo e pelo menos uma fração de glicerina contendo substituintes formando mono e/ou diglicerídeos e/ou triglicerídeos e também a um dispositivo para a preparação da referida mistura. A fração de glicerina corresponde a pelo menos 1% em peso da mistura de combustível. A mistura de 20 biocombustível pode ser usada como combustível em motores a diesel sem aquecimento adicional, e/ou pode ser adicionada a uma mistura de combustível diesel convencional.

O referido pedido de patente apresenta aplicação diferente da proposta pela presente invenção uma vez que o uso do óleo de mamona é 25 para a produção de biocombustível enquanto que nessa invenção é para produção de biolubrificante.

As reações químicas, apesar de serem reações de transesterificação, apresentam condições reacionais, matérias-primas e catalisadores diferentes.

30 O pedido MU 8902161-4 refere-se ao uso de óleo de pinhão manso,

extraído de suas sementes e purificado, em substituição aos óleos naftênicos e parafínicos, derivados de petróleo, como fluido isolante para transformadores de alta tensão.

O referido pedido apresenta aplicação distinta da presente invenção.

- 5 Na presente invenção, é abordada a síntese de lubrificantes a partir do biodiesel de pinhão-manso, e não de um óleo isolante. Além disso, nesse documento o foco é apenas a extração e purificação do óleo vegetal e posterior mistura com aditivos, enquanto que na presente invenção há reação química.
- 10 A publicação de 2006 (Silva, J. A. C.; Desenvolvimento de um Lubrificante Biodegradável a partir de Ésteres do Biodiesel da Mamona, Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), descreve um procedimento para a síntese de biolubrificantes a partir do biodiesel etílico de mamona através de catálise química. Neste caso, a 15 matéria-prima apesar de ser oriunda da mamona, utiliza um biodiesel etílico e o catalisador é químico enquanto que na presente invenção o biodiesel é metílico e a catálise é enzimática. Além disso, as condições reacionais de processo são diferentes das condições do processo dessa invenção como, por exemplo, a ausência de água.
- 20 A tecnologia desenvolvida e descrita na presente invenção apresenta como principal benefício o fato que os biolubrificantes obtidos a partir do biodiesel metílico da mamona e do biodiesel metílico de pinhão-manso são biodegradáveis.
- 25 O processo para obtenção de biolubrificantes obtidos a partir do biodiesel metílico de mamona e do biodiesel metílico de pinhão-manso, por via enzimática, apresenta ainda:
- 30 a) Alta seletividade das enzimas;
b) Rendimentos elevados na conversão dos ésteres;
c) Condições mais brandas de reação, evitando a degradação dos reagentes e produtos;

- d) Menor consumo energético em função das temperaturas reduzidas;
- e) Biodegradabilidade do catalisador; e
- f) Facilidade de recuperação do catalisador enzimático.

5 Ou seja, os biolubrificantes obtidos a partir do biodiesel metílico de mamona e do biodiesel metílico de pinhão-manso, por via enzimática, representam novos produtos e processos que são importantes e responsáveis pela diversificação da linha de lubrificantes já existentes no mercado.

10 **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

As figuras 1A, 1B e 1C mostram os ácidos ricinoléico, oléico e linoléico, respectivamente, nas suas fórmulas estruturais.

15 A figura 2 mostra a reação de transesterificação do ricinoleato de metila (A) com trimetilolpropano (TMP) em presença de catalisador enzimático (C).

A figura 3 mostra a reação de transesterificação do oleato de metila (B) com trimetilolpropano (TMP) em presença de catalisador enzimático (C).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

20 A produção de biolubrificantes a partir de biodiesel metílico de mamona (ricinoleato de metila) e de biodiesel metílico de pinhão-manso (mistura de oleato e linoleato de metila) proposta na invenção ocorre via catálise enzimática e tem como etapa principal a reação de transesterificação do biodiesel com um álcool polihidroxilado, com 25 posterior purificação e separação do produto: metanol (D) e biolubrificante (E, F).

REAÇÃO COM BIODIESEL METÍLICO DE MAMONA

30 A reação é realizada em reatores do tipo batelada, termostatizados e com agitação de 700 rpm. A remoção do álcool formado como subproduto é feita sob vácuo de 0,01 bar (1 kPa) para o aumento da

conversão da reação.

Uma mistura de Trimetilolpropano (TMP) (5% - 12% em p/p em relação à massa do biodiesel mais TMP) e água, na proporção de 1% - 11% em p/p em relação à massa do biodiesel mais TMP, é inicialmente 5 adicionada ao reator. Uma vez que o TMP esteja solubilizado na água, adiciona-se o ricinoleato de metila, na proporção de 77% - 94% em p/p em relação à massa do biodiesel mais TMP).

A mistura reacional é aquecida na temperatura que pode variar entre 40°C e 55°C, para então se adicionar a lipase, na proporção de 1% - 4% 10 em p/p em relação à massa da mistura de biodiesel mais TMP. O sistema é agitado a 700 rpm e é feito vácuo de 0,01 bar (1 kPa).

Ao término da reação, o reator é descarregado e a mistura é filtrada e centrifugada para separação da enzima, e armazenada em freezer, na temperatura de -10°C.

15 A conversão do reagente (ricinoleato de metila) em produtos foi calculada com base no desaparecimento do mesmo, que é acompanhado através de cromatografia líquida (HPLC).

Algumas reações foram realizadas à pressão de 1 bar (1×10^5 Pa). No entanto, o processo ocorre na faixa de pressões compreendida entre 20 0,01 bar e 1 bar (10^3 e 10^5 Pa).

O metanol (D) formado é recolhido, no decorrer do processo, através de um sistema de condensação de gases. A separação do metanol do meio reacional aumenta a conversão do processo.

A figura 2 ilustra a reação de transesterificação do ricinoleato de 25 metila (A) com o TMP, em presença do catalisador enzimático (C) obtendo metanol (D) e o óleo básico lubrificante Tri-ricinoleato de metilolpropano (E).

Podem-se utilizar os seguintes alcoóis: TMP, os alcoóis neopentilglicos e pentaeritritol.

30 Como catalisadores enzimáticos (C) utilizam-se as seguintes

lipases: *Candida rugosa* (Lipomod 34P – Biocatalysts); *Candida antarctica* (Novozym 435 – Novozymes) e *Rhizomucor miehei* (Lipozym IM RM – Novozymes). Todas estas enzimas são comerciais, sendo a Novozym e a Lipozym imobilizadas.

- 5 As propriedades físico-químicas das lipases e suas respectivas atividades hidrolíticas, fornecidas pelos fabricantes, estão nas Tabelas 1, 2 e 3 abaixo.

Tabela 1: Propriedades típicas da enzima Lipomod 34P (Biocatalysts).

TABELA 1	
PROPRIEDADES	VALORES
Atividade	115.000 Lipase U/g (típica) 65.000 Esterase U/g (aproxim.)
Fonte Biológica	<i>Candida rugosa</i>
Forma	Pó branco
pH de operação	5 - 8
Temperatura de operação	40°C - 55°C

- 10 Tabela 2: Propriedades típicas da enzima Novozym 435 (Novozymes).

TABELA 2	
PROPRIEDADES	VALORES
Atividade	10 000 Lipase U/g (típica)
Fonte Biológica	<i>Candida antarctica</i>
Forma	Granulado imobilizado
pH de operação	-
Temperatura de operação	-

Tabela 3: Propriedades típicas da enzima Lipozym IM RM (Novozymes).

<u>TABELA 3</u>	
PROPRIEDADES	VALORES
Atividade	150 Esterase U/g (aproxim.)
Fonte Biológica	Rhizomucor miehei
Forma	Granulado Imobilizado
pH de operação	-
Temperatura de operação	-

REAÇÃO COM BIODIESEL METÍLICO DE PINHÃO MANSO

A reação é realizada em reatores do tipo batelada com agitação de 5 700 rpm. Reatores estes com 50 mL de volume e termostatizados. Quando a remoção do álcool formado como subproduto se faz necessário, o sistema é colocado sob vácuo de 0,01 bar (1 kPa) para consequente aumento da conversão.

O Trimetilolpropano - TMP (5% - 12% em p/p em relação à massa 10 do biodiesel mais TMP) e a água, na proporção de 1% - 11% em p/p em relação à massa do biodiesel mais TMP são inicialmente adicionados ao reator. A temperatura de reação é entre 40°C e 55°C. A lipase é adicionada quando o reator está na temperatura de reação, na proporção de 1% - 4% em p/p em relação à massa de reagentes: biodiesel mais 15 TMP. É mantida a agitação na velocidade de 700 rpm e a pressão na faixa de 0,01 bar (1 kPa).

Quando a reação termina, o reator é descarregado e a mistura é submetida à filtração e centrifugação, para separar a enzima, sendo armazenada à temperatura de -10°C.

20 A conversão do reagente, oleato de metila, em produtos foi calculada com base no desaparecimento do mesmo que é acompanhado

através de cromatografia líquida (HPLC).

As reações podem ocorrer na faixa de pressões compreendida entre 0,01 bar e 1 bar (10^3 e 10^5 Pa).

O metanol (D) formado é recolhido, no decorrer da reação, através 5 de um sistema de condensação de gases.

A figura 3 ilustra a reação de transesterificação do oleato de metila (B) com o TMP, na presença do catalisador enzimático (C) obtendo metanol (D) e o óleo básico tri-oleato de metilolpropano (F).

Utilizam-se também os alcoóis neopentilglicol e pentaeritritol e os 10 catalisadores enzimáticos acima citados.

Obtêm-se os seguintes resultados:

- Conversão de 80% a 99% do éster (biodiesel de mamona e de pinhão-manso);
- viscosidade do biolubrificante a 100°C: de 6 cSt a 25 cSt;
- 15 - Índice de viscosidade (IV) do biolubrificante: de 120 a 160;
- ponto de fluidez do biolubrificante: de -12°C a -39°C; e
- estabilidade à oxidação (RPVOT) do biolubrificante: 65 minutos.

Comparando os resultados obtidos na presente invenção, com os obtidos por catálise química, há uma grande melhora na conversão uma 20 vez que na catálise química a conversão é de 40% a 50% do éster (biodiesel de mamona e de pinhão-manso).

Os valores de viscosidade (IV) e ponto de fluidez do biolubrificante obtido no processo químico são equivalentes ao do biolubrificante obtido no processo enzimático. Já a estabilidade oxidativa do biolubrificante 25 apresenta melhor resultado quando a catálise é enzimática.

O processo desenvolvido utiliza catalisadores enzimáticos comerciais e condições de processo mais brandas e dessa forma possibilita a obtenção de biolubrificantes com excelentes propriedades físico-químicas e de desempenho, com menor gasto energético, o que 30 torna viável o processo aqui descrito.

REIVINDICAÇÕES

1- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DE BIODIESEL METÍLICO, caracterizado por compreender as etapas de:

5 Adicionar os seguintes componentes, nas respectivas concentrações e ordem, ao reator:

- álcool polihidroxilado em uma faixa de 5% - 12% em p/p em relação à massa do biodiesel mais a massa do álcool;
- água na concentração de 1% - 11% em p/p em relação à massa do biodiesel mais a massa do álcool;
- biodiesel metílico, em uma faixa de concentração de 77% - 94% em relação à massa do biodiesel mais a massa álcool, após o álcool polihidroxilado ser solubilizado na água; e
- catalisador enzimático, na proporção de 1% - 4% em p/p em relação à massa do biodiesel mais a massa do álcool.
- Iniciar a agitação do sistema a 700 rpm;
- Manter a temperatura da reação entre 40°C - 55°C e a pressão entre 0,01 bar - 1 bar (10^3 e 10^5 Pa);
- Acompanhar a cinética da reação através de cromatografia líquida (HPLC);
- Descarregar o reator, após a reação atingir a conversão desejada;
- Filtrar e centrifugar a mistura obtida; e
- Armazenar o produto purificado na temperatura de -10°C para análises adicionais.

25 2- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DE BIODIESEL METÍLICO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do álcool polihidroxilado ser trimetilolpropano (TMP), neopentilglicol ou pentaeritritol.

3- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR

30 DE BIODIESEL METÍLICO, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato do biodiesel metílico ser ricinoleato de metila e/ou oleato de metila e/ou mistura destes reagentes em qualquer proporção.

- 4- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR
5 DE BIODIESEL METÍLICO, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado pelo fato do catalisador enzimático ser uma lipase.
- 5- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR
DE BIODIESEL METÍLICO, de acordo com a reivindicação 4,
caracterizado pelo fato da lipase ser *Candida rugosa*, *Candida*
10 *antarctica* e *Rhizomucor miehei*.
- 6- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR
DE BIODIESEL METÍLICO, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4
e 5, caracterizado pelo fato da reação ser realizada em reatores do tipo
batelada, termostatizados e com agitação de 700 rpm.
- 15 7- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR
DE BIODIESEL METÍLICO, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4,
5 e 6, caracterizado pelo fato da conversão do biodiesel de mamona ou
de pinhão-manso ser de 80% a 99%.
- 8- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR
20 DE BIODIESEL METÍLICO, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4,
5, 6 e 7, caracterizado pelo fato de que quando o álcool polihidroxilado
é trimetilolpropano (TMP) e o biodiesel metílico é ricinoleato de metila,
o produto obtido é tri-ricinoleato de metilolpropano (E).
- 9- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR
25 DE BIODIESEL METÍLICO, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4,
5, 6 e 7, caracterizado pelo fato de que quando o álcool polihidroxilado
é trimetilolpropano (TMP) e o biodiesel metílico é oleato de metila, o
produto obtido é tri-oleato de metilolpropano (F).
- 10- COMPOSTO OBTIDO PELO PROCESSO, conforme definido na
30 reivindicação 8, caracterizado por ser tri-ricinoleato de metilolpropano

(E) e apresentar:

- viscosidade a 100°C de 6 cSt a 25 cSt;
- Índice de viscosidade (IV) de 120 a 160;
- ponto de fluidez de -12°C a -39°C; e
- estabilidade à oxidação (RPVOT) de 65 minutos.

5

11- COMPOSTO OBTIDO PELO PROCESSO, conforme definido na reivindicação 9, caracterizado por ser tri-oleato de metilolpropano (F) e apresentar:

10

- viscosidade a 100°C de 6 cSt a 25 cSt;
- Índice de viscosidade (IV) de 120 a 160;
- ponto de fluidez de -12°C a -39°C; e
- estabilidade à oxidação (RPVOT) de 65 minutos.

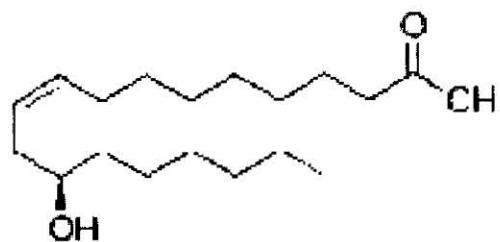


FIGURA 1A

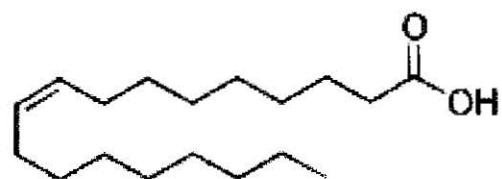


FIGURA 1B

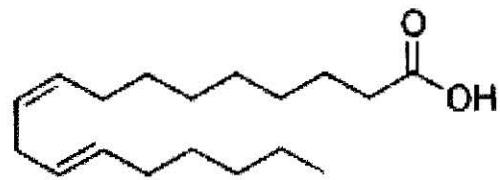
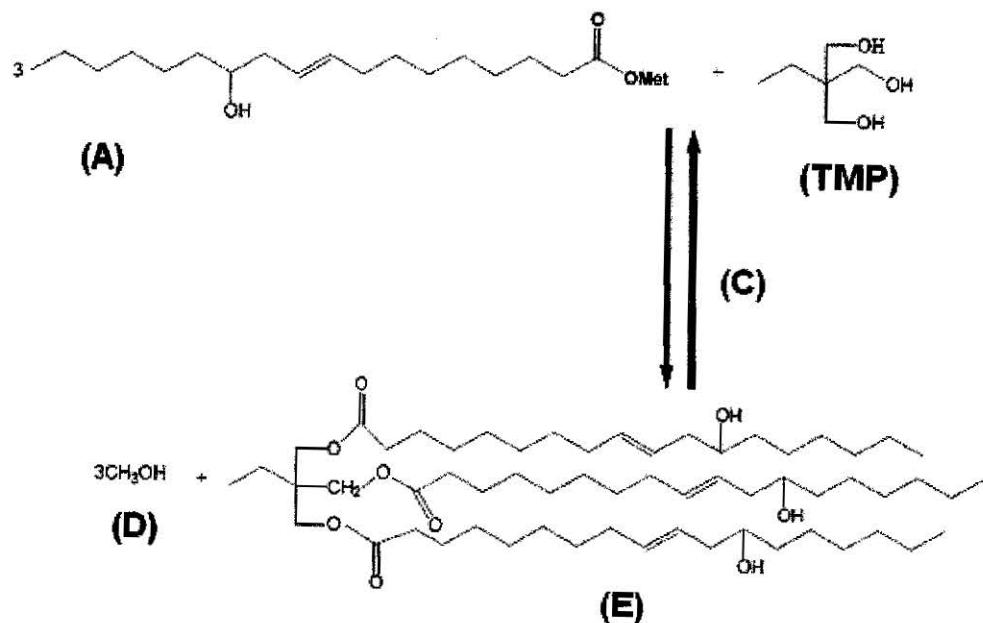
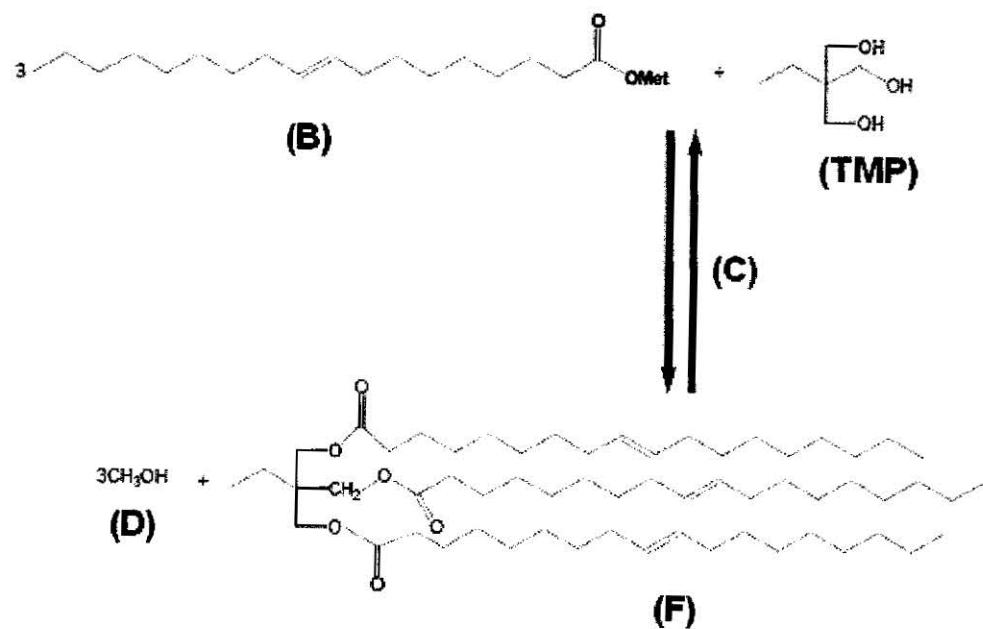


FIGURA 1C

**FIGURA 2****FIGURA 3**

RESUMO

**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR
DE BIODIESEL METÍLICO E BIOLUBRIFICANTE OBTIDO PELO
REFERIDO PROCESSO**

5 A presente invenção descreve um processo para a produção de biolubrificante a partir de biodiesel metílico de mamona (ricinoleato de metila) e/ou de biodiesel metílico de pinhão-manso (mistura de oleato e linoleato de metila) bem como seus respectivos produtos.