



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00547**

(22) Data de depozit: **25/07/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2020 BOPI nr. 1/2020

(71) Solicitant:
• **SOLVAGROMED S.R.L., STR.CARPAȚI
NR.8, MEDIAȘ, SB, RO**

(72) Inventatori:
• **RĂPĂ MARIA, ALEEA GORNEȘTI NR.3,
BL.52, SC.1, AP.2, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GĂLAN ANA MARIA, ȘOS.SĂLAJ, NR.349,
BL.1, SC.A, ET.5, AP.46, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;**
• **BLĂJAN OLIMPIU, STRADA TEILOR
NR.11, MEDIAȘ, SIBIU, RO**

(54) **COMPOZIȚII DE BIOFLUIDE DE UNGERE ȘI RĂCIRE
PENTRU OPERAȚII DE PRELUCRARE A METALELOR
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

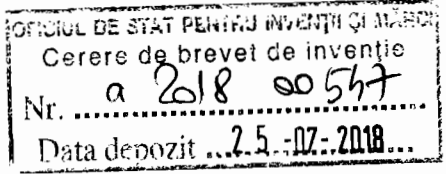
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de biofluid de ungere și răcire pentru operații de prelucrare a metalelor și la un procedeu de obținere a acesteia. Compoziția, conform invenției, este constituită în procente masice din 60...68% amestec de esteri etilici ai acizilor grași, 2...4% lactat de etil, 18...20% mucilagii provenite de la rafinarea uleiurilor vegetale și 10...18% surfactanți uzuali. Procedeu, conform invenției, constă în transesterificarea/esterificarea simultană a unui amestec de

ulei vegetal uzat și acid lactic, în cataliză enzimatică cu 5% lipază imobilizată, la temperatura de 35°C cu alcool etilic, timp de 24 h și condiționarea produsului brut cu o compoziție pe bază de mucilagii de la rafinarea uleiului vegetal și surfactant de tip alcool etoxilat-propoxilat C10-C16.

Revendicări: 2





DESCRIEREA INVENTIEI

COMPOZITII DE BIOFLUIDE DE UNGERE SI RACIRE PENTRU OPERATII DE PRELUCRARE A METALELOR SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Diversitatea proceselor de prelucrare mecanică este foarte mare (de exemplu, laminare, forjare, presare la cald, îndoire, ștanțare, tăiere, filare, etc.) și impune din ce în ce mai mult alegerea unor abordări particularizate prin obținerea unor fluide de ungere si racire adecvate. În prezent fluidele de prelucrare conțin o mare diversitate de agenți chimici specializați, destinați realizării efectului de lubrifiere în diferite condiții de prelucrare, prin faptul ca asigura puterea necesara pentru prelucrarile mecanice si impiedica uzura matritelor, a echipamentelor de taiere. În plus, ele oferă în mod frecvent proprietăți de inhibare a ruginirii metalelor prelucrate.

Cei mai comuni lubrifianți utilizați in fluidele de prelucrări metalice sunt uleiurile, agentii tensioactivi și săpunurile, aceștia fiind în general produși obtinuti din petrol. Utilizarea lubrifianților traditionali conduce la contaminarea atat a solului, cat și a aerului [1] afectand plantele, animale si locuitori. Din acest motiv, in ultima vreme, există un mare interes pentru utilizarea de surse alternative de materii prime pentru producerea biofluidelor de ungere si racire care sa fie biodegradabile, nepericuloase pentru mediul înconjurător și mai sigure pentru operatori.

In ultimul timp, uleiurile vegetale s-au dovedit a fi surse alternative de materie primă adecvate pentru obtinerea biolubrifiantilor, deoarece sunt biodegradabile, usor accesibile, netoxice si au un cost scazut fata de uleiurile sintetice [2]. Acestea au o volatilitate foarte scăzută datorită greutateii moleculare mari a moleculei de triacilglicerol și a intervalului îngust de variație a vâscozității cu temperatura. Legăturile esterice asigură o lubrifiere inerentă și permit uleiurilor să adere la suprafețele metalice. Mai mult, uleiurile vegetale au o capacitate de solubilizare mai mare pentru contaminanți și aditivi decât fluidele pe bază de uleiuri minerale. In condiții standard de testare (de exemplu, metoda de testare OCED 301D), un ulei vegetal tipic se poate biodegrada până la 80% dioxid de carbon și apă în 28 de zile, comparativ cu 25% sau mai puțin rata de biodegradare pentru lichidele tipice de lubrifiere pe bază de petrol [US6291409B1/2001]. Vâscozitatea si lubrifierea sunt esențiale pentru determinarea calității filmului biolubrifiant.

Folosirea directă a uleiurilor vegetale ca biofluide industriale prezintă dezavantaje datorită slabei stabilități oxidative și termice, datorată prezenței grupărilor acilice; prezența lanțului de glicerină în ulei dă naștere unui beta-hidrogen terțiar, care este instabil din punct de vedere termic. Modificarea chimică a uleiurilor vegetale prin reacții precum epoxidarea, esterificarea și acetilarea legăturilor duble constituie o metodă promițătoare pentru creșterea stabilității oxidative și termice a acestora, îmbunătățirea temperaturii de inflamabilitate și a vâscozității [3, 4].

Biolubrifianții conțin esteri alchilici ai acizilor grași care au 22-26 atomi de carbon. Esterii etilici ai acizilor grași se obțin prin reacția de transesterificare / esterificare în cataliză chimică (catalizatori acizi/bazici lichizi/solizi) sau enzimatică a trigliceridelor acizilor grași din uleiuri vegetale/animale. Transesterificarea în mediu alcalin este cea mai folosită metodă pentru producerea de esteri ai acizilor grași în industrie [5], dar această metodă are unele dezavantaje precum conținutul ridicat în acizii grași liberi din uleiuri (42,5%), ceea ce duce la formarea de săpunuri, reducând astfel randamentul și complicând procesul de separare. Catalizatorii acizi pot fi utilizați pentru uleiurile cu conținut ridicat de acizii grași liberi, dar viteza de reacție este mai mică și separarea glicerinei rezultate ca produs secundar ridică probleme tehnice [6]. Spre deosebire de cataliza alcalină/acidă, cataliza enzimatică diminuează problemele inerente asociate cu utilizarea unui catalizator alcalin / acid, având următoarele avantaje:

- se pot utiliza ca materii prime uleiuri cu conținut ridicat de acizi grași liberi
- nu conduce la formare de săpunuri
- glicerina rezultată este de puritate ridicată
- procesul de producție este simplificat
- consumul de energie este redus
- enzima poate fi separată și reciclată în mai multe reacții de transesterificare

Se cunoaște din literatura [Brevet US20110091946A1/2008] un proces enzimatic de obținere a esterilor acizilor grași din uleiuri vegetale care cuprinde următoarele etape: a) obținerea unui acid gras prin hidroliza enzimatică a uleiurilor vegetale; b) reacția acidului gras cu un alcool gras selectat dintre alcool capricic, alcool caprilic, alcool izoamilic, alcool lauric, alcool miristic, lorol (amestec 70:30 alcool lauric și alcool miristic), alcool cetilic, alcool stearic, alcool cetostearilic 70:30 amestec de alcool cetilic și alcool stearilic), sorbitol, sorbitan, glicerină, poliglicerină, alți polioli și amestecuri ale acestora, în prezența unei enzime, la o temperatură de 40 - 80 °C; c) agitarea soluției de reacție; d) îndepărtarea apei din mediul de reacție; e) filtrarea la

vid a soluției menționate pentru obținerea esterului gras. Esterii grași obținuți prin procedeul prezentei invenții pot fi utilizați în prepararea compozițiilor cosmetice.

Pentru îmbunătățirea proprietăților biolubrifiante ale uleiului vegetal se utilizează aditivi speciali, cum ar fi: antioxidanți, modificatori de viscozitate, inhibitori de coroziune, emulgatori și inhibitori de hidroliză [7].

Se cunosc din brevetul [JP2004051758A/2002] o compoziție de ulei de lubrifiere pe baza de ulei mineral, un conținut ridicat de sulf de cel puțin 200 ppm, un compus care cuprinde oxomolibden sulfura de ditiocarbamat sau oxomolibden sulfura de ditiofosfat în cantitate de 20-500 ppm molibden și un antioxidant. Dezavantajul compozițiilor pentru fluidele de ungere și racire pe baza de uleiuri minerale se referă la următoarele: îndepărtarea reziduurilor necesită solvenți organici care contaminatează mediul înconjurător și pun în pericol sănătatea și securitatea operatorilor, costuri ridicate ale instalațiilor și echipamentelor.

Se cunosc din brevetul [US9771538B2/2013] compoziții de biolubrifianți care se obțin din reacția trigliceridelor nesaturate ale unui ulei natural, acid gras sau derivat cu un substrat adecvat, cum ar fi anhidrida maleică, urmată de o neutralizare neapoasă a succinatului vegetal în prezența unei baze anorganice adecvate, cum ar fi hidroxidul de litiu sau carbonat de litiu.

Dezavantajul acestei compoziții se referă la prețul de cost al catalizatorului.

Se cunoaște din brevetul [US6583302B1/2002] o metodă de modificare a trigliceridelor uleiului de soia cu ulei de soia epoxidat și catalizator de tip acid percloric 70% pentru obținerea diesterilor, prin una sau două etape de reacție, pentru utilizarea ca lubrifiant și fluid hidraulic. Compoziția finală este prietenoasă mediului înconjurător și se caracterizează prin stabilitate termică și oxidativă și proprietăți de performanță la temperaturi mici.

Dezavantajul compoziției de lubrifiant se referă la utilizarea acidului percloric care necesită măsuri de protecție pentru echipamente și operatori.

Se cunoaște din brevetul [US20070004599A1/2005] o metodă pentru prepararea biolubrifianților prin reacția uleiului vegetal sau animal cu un alcool în prezența unui catalizator de tip cianură a unui metal tranzitional cu Zn sau Fe, la o temperatură în domeniul de 150 °C până la 200 °C, timp de 3-6 ore.

Dezavantajul compozițiilor de biolubrifianți se referă la folosirea materiilor prime scumpe, care poate reprezenta 70-80% din costul total de producție.

Fluidele de ungere si racire ecologice pentru prelucrari metalice, obținute prin aditivarea solventilor ecologici cu surfactanți neionici polietoxilați, prezintă un grad ridicat de biodegradabilitate, ceea ce conduce la încadrarea în noile reglementări referitoare la protecția mediului. Comparativ cu celelelalte produse similare ce se găsesc pe piață, **fluidele de ungere și răcire ecologice** prezintă o bună stabilitate în timp, o bună capacitate de ungere și răcire iar cel mai important aspect face referire la faptul că nu prezintă acțiuni negative asupra sănătății umane și a mediului înconjurător.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenția constă în propunerea unor biofluide ecologice de ungere si racire, sub forma de emulsii stabile, constituite din amestecuri de esteri etilici ai acizilor grasi si esteri etilici ai acidului lactic cu mucilagii provenite de la rafinarea uleiurilor vegetale si surfactant, in proportie de 60 68 % esteri etilici ai acizilor grasi; 2....4 % lactat de etil; 18.....20 % mucilagii provenite de la rafinarea uleiurilor vegetale și 10....18 % surfactanti, care prezinta următoarele avantaje:

- materiile prime utilizate (uleiuri vegetale uzate, acidul lactic, mucilagiile si surfactantii) sunt provenite din resurse naturale regenerabile, care nu pun în pericol protecția mediului înconjurător și securitatea consumatorilor;
- se valorifica fluxurile secundare din industria agroalimentara (uleiurile uzate si mucilagiile de la rafinarea uleiurilor vegetale);
- se propune un procedeu de obtinere simplu si fara emisii;
- produsul este complet biodegradabil si nu conduce la obtinerea de ape reziduale cu incarcare poluanta;
- se prelungeste durata de utilizare a echipamentelor și creste productivitatea muncii;
- se micșoreaza consumurile energetice ale echipamentelor prin reducerea forțelor necesare prelucrării;
- se asigura protecția anticorozivă a pieselor prelucrate;

Formularile de biofluide de ungere si racire pe bază de amestecuri de esteri etilici ai acizilor grasi, lactat de etil, mucilagii si surfactanti, conform invenției, înlătură dezavantajele produselor cunoscute, prin aceea că sunt constituite dintr-un amestec format din: esteri etilici ai acizilor grasi 60-68 %, lactat de etil 2-4 %, mucilagii 18-20 % și surfactanti 10-18 %, procentele fiind exprimate în procente în greutate.

Procedeul de obținere a biofluidelor de ungere si racire, **conform invenției, constă în**

sinteza concomitentă, într-o singură etapă, a amestecurilor de esteri etilici ai acizilor grași și ai acidului lactic, prin transesterificarea trigliceridelor și a acidului lactic, în cataliza enzimatică (lipaza imobilizată pe suport acrilic - Novozima-435) cu alcool etilic, după următorul mod de lucru:

Uleiul uzat, pretratată prin filtrare, și acidul lactic, se încarcă în vasul de reacție, se adaugă o cantitate mică de apă (2% raportată la cantitatea de ulei) și se agită cca. 30 min pentru a obține o emulsie semi-stabilă apă-in-ulei care îi creează enzimei un micro-mediu optim pentru reacție. Se adaugă apoi lipaza imobilizată (5% față de cantitatea de ulei și acid lactic) sub agitare, la 35°C. Se încălzește conținutul vasului de reacție la 35°C și se continuă agitarea minim 30 min pentru o bună dispersie a enzimei în mediul de reacție. Se adaugă apoi alcoolul etilic sub agitare, în flux continuu, lent, timp de 8-12 ore. Cantitatea de alcool etilic necesară corespunde unui raport molar etanol/ulei și acid lactic 4:1. Adăugarea controlată a etanolului este necesară pentru a menține în mediul de reacție o concentrație mică de alcool necesară protejării enzimei. Se continuă agitarea la 35°C timp de 24 ore. În acest timp are loc reacția de transesterificare/esterificare și se formează esterii etilici ai acizilor grași, esterul etilic al acidului lactic și glicerina. După terminarea reacției, conținutul balonului este filtrat pentru a separa enzima imobilizată în vederea recuperării și a recirculării într-o nouă sarcină. Filtratul este trecut într-o palnie de separare și se lasă la decantat cca. 3 ore, timp în care se delimitează două straturi, un strat superior care conține în cea mai mare parte esteri etilici ai acizilor grași și ai acidului lactic – **biofluidul de ungere și racire** - și un strat inferior limpede alcătuit în principal din **glicerina**.

Randamentul de transesterificare/esterificare în cataliza enzimatică prin tehnologia elaborată este de 80-85%.

Conform analizelor chimice efectuate, **biofluidul de ungere și racire** obținut conține cca. 90% amestec de esteri etilici ai acizilor grași și ai acidului lactic, 4% alcool etilic, 2-3% acizi grași liberi și max. 3% amestec de mono-, di- și tri-gliceride.

Pentru realizarea formulărilor de biofluide de ungere și racire sub formă de emulsii stabile se utilizează mucilagiile și surfactanții în raport masic de 1:1 și respectiv 2:1; mucilagiile sunt produse secundare provenite de la rafinarea uleiurilor vegetale; ca surfactanți se utilizează: alcoolul etoxilat-propoxilat C10-C16 și polioxietilen 7 lauril eter (EMPILAN KBE7).

Se prezintă în continuare 2 exemple de realizare a invenției:

Exemplu nr. 1

Intr-un balon de reactie de 1000 ml, prevazut cu condensator de reflux, agitator mecanic si termometru, se introduce 95 de grame ulei vegetal uzat, 5g acid lactic si 2 g apa si se agita cca. 30 min pentru a obtine o emulsie semi-stabila apa-in-ulei care ii creeaza enzimei un micro-mediul optim pentru reactie. Se adauga apoi 5 g lipaza immobilizata pe suport acrilic sub agitare, la 35°C. Se incalzeste continutul vasului de reactie la 35°C si se continua agitarea minim 30 min pentru o buna dispersie a enzimei in mediul de reactie. Se adauga apoi 24 g alcool etilic sub agitare, in flux continuu, lent, timp de 8-12 ore; dupa care se continua agitarea la 35 °C pana la 24 ore. In acest timp are loc reactia de transesterificare/esterificare si se formeaza esterii etilici ai acizilor grasi, esterul etilic al acidului lactic si glicerina. Dupa terminarea reactiei, continutul balonului este filtrat pentru a separa enzima immobilizata in vederea recuperarii si a recircularii intr-o noua sarja. Filtratul este trecut intr-o palnie de separare si se lasa la decantat cca. 3 ore, timp in care se delimiteaza doua straturi, un strat superior care contine in cea mai mare parte esterii etilici ai acizilor grasi si ai acidului lactic – **biofluidul ecologic** - si un strat inferior limpede alcatuit in principal din **glicerina**.

Randamentul de transesterificare/esterificare in cataliza enzimatica prin tehnologia elaborata este de 80-85%. **Biofluidul ecologic** obtinut (**80 g**) contine cca. 90% amestec de esterii etilici ai acizilor grasi si ai acidului lactic, 4% alcool etilic, 2-3% acizi grasi liberi si max.3% amestec de mono-, di- si tri-gliceride.

Pentru utilizarea biofluidului ecologic ca agent de ungere si racire pentru prelucrari metalice, acesta este formulat ca emulsie stabila prin adaugarea de 30 g amestec mucilagii de la rafinarea uleiului si a unor surfactanti de tip alcool etoxilat-propoxilat C10-C16 (raport masic de 1:1). Se amesteca solutia rezultata timp de 30 minute. Biofluidul ecologic de ungere si racire are viscozitatea la 40 °C de 625,75 cSt, temperatura de inflamabilitate de 74 °C si lubrificitatea de 222 µm fiind corespunzator pentru aceasta utilizare industriala.

Exemplul nr 2.

La cantitatea de 80 g biofluid ecologic, obtinut conform Exemplului nr. 1, se adauga 30 g amestec (2:1) format din mucilagiile provenite de la rafinarea uleiului vegetal cu surfactantul de tip polioxietilen 7 lauril eter si se amesteca timp de 30 minute. Biofluidul ecologic de ungere si racire pentru prelucrari mecanice are viscozitatea la 40 °C de 17,754 cSt, temperatura de

inflamabilitate de 48 °C si lubrificitatea de 186 µm fiind corespunzator pentru utilizare industriala.

Metode de testare si rezultate obtinute

Densitatea la 20°C s-a determinat conform ASTM D854.

Viscozitatea la 40°C si respectiv la 60°C s-a determinat conform ASTM D 445 – 17.

Temperatura de inflamabilitate s-a determinat conform ASTM D 93.

Lubrificitatea s-a determinat conform ASTM D6079-11.

Coroziunea pe lama de otel (OL45) s-a determinat conform ASTM D 130.

Compozitia în procente în greutate a biofluidelor de ungere si racire este prezentată în Tabelul 1 iar proprietățile fizico-mecanice si chimice sunt redade în Tabelul 2.

Tabelul 1 – Compoziția biofluidelor ecologice obținute conform Exemplelor 1 si 2

	Compoziție, % în greutate				
	Amestec de esteri etilici ai acizilor grasi	Lactat de etil	Mucilagii stabilizate	Alcool etoxilat propoxilat C10-C16	Polioxietilen 7 lauril eter
Exemplul 1	60	4	18	-	18
Exemplul 2	68	2	20	10	-

Tabelul 2 – Caracterizarea formularilor de fluide de ungere si racire

	Densitate la 20°C (kg/m ³)	Viscozitate la 40°C (cSt)	Viscozitate la 60°C (cSt)	Temperatura de inflamabilitate (°C)	Lubrificitate (µm)	Coroziune pe lama de otel (OL45) (mm/an)
Exemplul 1	0,9328	625,75	22,83	74	222	3,604·10 ⁻⁴
Exemplul 2	0,9207	17,754	9,677	48	186	2,69·10 ⁻³

COMPOZITII DE BIOFLUIDE DE UNGERE SI RACIRE PENTRU OPERATII DE PRELUCRARE A METALELOR SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

REVENDICĂRI

1. Biofluide ecologice de ungere si racire, caracterizate prin aceea că, sunt constituite dintr-un amestec de esteri etilici ai acizilor grasi, in proportie de 60...68 %; lactat de etil in proportie de 2...4 %; mucilagii provenite de la rafinarea uleiurilor vegetale in proportie de 18...20 % și surfactanti in proportie de 10...18 %.
2. Procedeu de obținere intr-o singura etapa, fara separarea si purificarea produselor intermediare, a biofluidelor de ungere si racire definite la revendicarea 1, constand in transesterificarea/esterificarea simultana, cu randament de 80-85%, a amestecului de ulei vegetal uzat si a acidului lactic, in cataliza enzimatice cu lipaza imobilizata in proportie de 5% fata de cantitatea de ulei si acid lactic, la o temperatura de 35 °C, cu alcool etilic in raport molar de 4:1 fata de cantitatea de ulei si acid lactic, timp de 24 ore si conditionarea produsului brut obtinut prin adaugarea unei compozitii (1:1 – 2:1) pe baza de mucilagii provenite de la rafinarea uleiului vegetal si surfactant de tip alcoolul etoxilat-propoxilat C10-C16 si respectiv polioxietilen 7 lauril eter (EMPILAN KBE7).