

TOURNESOLEATE 2 : PREPARATION DES MILIEUX REACTIONNELS DE FORMULATION DE GRAISSES LUBRIFIANTES A BASE D'HUILE DE TOURNESOL OLEIQUE ADDITIONNE *IN SITU* D'OLEATE D'ALKYLE ET D'OLEATE METALLIQUE

Corinne Dufaure, Zéphirin Mouloungui* et Luc Rigal,
ENSCT - Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - UMR INRA,
route de Narbonne 118, 31077 - Toulouse Cedex 4, France
Fax : +33 5 62 88 57 30 ; e.mail : zmouloungui@ensct.fr

Résumé :

En extrudeur bi-vis BC21, les graines de tournesol oléique sont alimentées ainsi que le 2-éthylhexanol et une base solide (NaOH, LiOH). Les actions thermique, mécanique et chimique combinée dans l'enceinte du réacteur bi-vis contribuent à la mise en œuvre des opérations d'extraction et de transformation de l'huile de graines de tournesol oléique. Il en résulte la formation d'un milieu réactionnel constitué d'huile oléique résiduaire d'oléate de 2-éthylhexyle, et d'oléate métallique. Les proportions de ces constituants varient selon la force de la base solide.

En raison de la stabilité chimique de l'huile oléique, stabilité thermique et chimique de l'oléate de 2-éthylhexyle et des propriétés surfactives de l'oléate métallique, ces formulations sont prédestinées au secteur des graisses lubrifiantes.

Abstract :

Sunflower seed, 2-ethylhexanol and solids bases (NaOH, LiOH, EtONa) are introduced in twin-screw extruder BC-21. The sunflower oil is extracted by the synergy of thermal, mechanical and chemical actions in the reactor. The resulting filtrate is a mixture of high-oleic oil 2-ethylhexyl sunflowerate and metallic sunflowerate. The proportion of these constituents is depending to the strong basic sites of the basic catalysts.

The formulations are predestined to the field of lubricating greases owing to the chemical stability of the sunflower oil, the thermal and hydrolytic stability of the 2-ethylhexyl sunflowerate and potential properties of the alkali metal sunflowerate as solids thickeners salts.

* Auteur à qui toute correspondance doit être adressée

Introduction :

Depuis les années 1980, l'intérêt pour les lubrifiants biodégradables est croissant à l'échelle européenne (1,2). L'engouement vers le développement de ces produits relève de trois raisons principales :

- environnementales : une prise de conscience de plus en plus forte pour la sauvegarde de la nature milite en faveur des produits écologiquement acceptables,
- la gestion de l'espace rural cherche à limiter les intrants polluants y compris les huiles perdues des machines agricoles, forestières susceptibles de polluer les nappes d'eau souterraine,
- la diversification des utilisations des productions agricoles par la recherche des nouvelles applications industrielles.

Le domaine des graisses lubrifiantes est par excellence celui qui peut conjuguer performance et écologie (3). En effet une graisse lubrifiante est généralement constituée de trois composés principaux :

huile de base : 65 - 95 %

épaississant : 5 - 35 %

additifs : 0 - 10 %

Les huiles de base sont réparties en deux groupes ; huile naturelle et huile synthétique. L'huile naturelle englobe les huiles minérales et les esters naturels.

Les épaississants et les additifs utilisés dans les graisses lubrifiantes peuvent tirer leur origine des huiles végétales. Les savons d'acides gras sont d'excellents gélifiants. Un exemple bien connu dans la profession est l'acide 12-hydroxystéarique dérivé de l'huile de ricin qui donne un savon en présence de la lithine que l'on rencontre dans plus de 50 % du tonnage des graisses produites dans le monde (4). Quelques esters de TMP (trioléate de TMP et tri-isoestearate de TMP) sont d'excellents additifs antiusure recommandés à cause de leur bonne stabilité thermique et à l'oxydation des formulations des graisses lubrifiantes.

L'huile de tournesol oléique est une matière végétale que nous avons choisie avec l'objectif de formuler une graisse où elle rentre aussi bien comme huile de base, composants d'épaississants ou additifs.

Résultats et discussion :

1 - Méthodes d'obtention de tournesololéate d'alkyle et de tournesol oléate métallique

Nous explorons les possibilités de préparation *in situ* de graisses dans le réacteur thermo-mécano-chimique bi-vis par le biais des modifications chimiques partielles des triglycérides des graines de tournesol oléique avec des agents chimiques inorganiques et organiques pour donner des mélanges composés d'huile oléique et d'additifs métalliques (savons) et non métalliques (esters). Les graines de tournesol oléique (teneur en acide oléique > 90 %), 2-éthyl hexan-1-ol hydroxydes alcalins solides (M OH ; M = Li ; Na) ou alcoxyde métallique (ROM ; R = Et ; M = Na) sont les réactifs alimentés dans l'extrudeur bi-vis dans une configuration optimisée (schéma 1). A partir des graines de tournesol oléique, on extrait l'huile oléique (5). C'est le substrat qui réagit *in situ* avec le 2-éthylhexanol pour produire l'oléate de 2-éthylhexyle par transestérification baso-catalysée. Les catalyseurs basiques sont susceptibles de saponifier *in situ* les esters naturels (triglycérides) ou les esters synthétiques (oléate de 2-éthylhexyle) pour fabriquer les oléates métalliques. La transestérification baso-catalysée et la saponification sont les deux modifications chimiques contrôlées ou non contrôlées (6) qui engendrent la formation du tournesololéate d'alkyle (additifs) et celle du tournesololéate métallique (épaississant) (tableau 1).

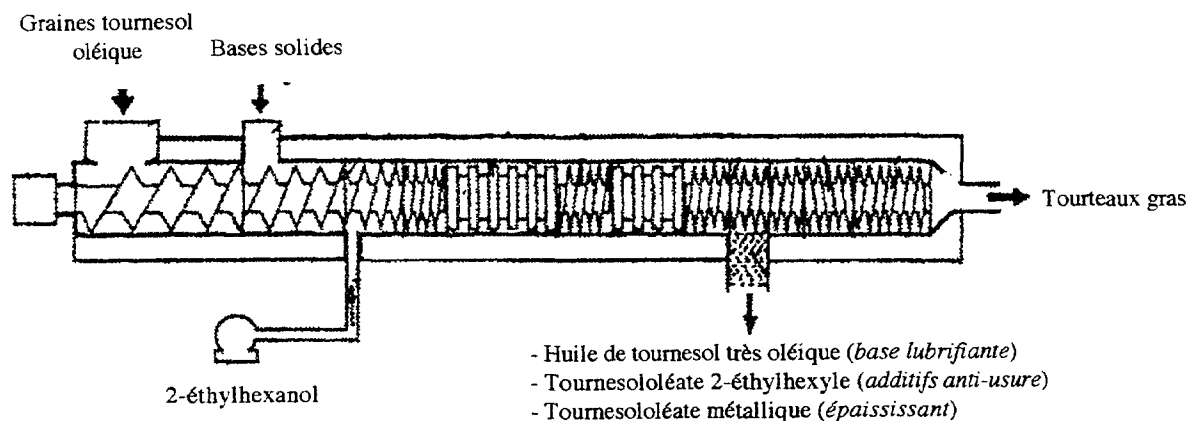


Schéma 1 : Configuration de l'extrudeur bi-vis BC-21 en tant que réacteur chimique et séparateur lors des modifications chimiques (transestérification/saponification) des triglycérides de graines de tournesol catalysées par les bases solides.

Hydroxyde alcalins	Alcoolate métallique	Débit de graine (kg/h)	Rapports massiques		Vitesse de rotation de vis (tr/min)	Température (°C)	Composition massique (%)		
			base/graine	2-EH/graine			TG	TO-2-EH	TOM
NaOH	-	3,0	7	40	300	80	14	17	10
LiOH	-	12,0	0,05	0,53	150	100	89	10	0,6
-	EtONa	11,7	-	0,16	200	80	35	30*	35

Matière première : Graines de tournesol oléique : teneur en huile : 43,5 % ; teneur en acide oléique : 89,5 %

* Le tournesololéate d'éthyle se forme lorsque EtONa est le catalyseur. Sa teneur est de 10 % en masse.

Abréviations : TG : Triglycérides ; TO-2-EH : Tournesololéate de 2-éthylhexyle ; TOM : Tournesololéate métallique

TABLEAU 1 : Formulation en réacteur bi-vis à partir de graines de tournesol oléique

2 - Propriétés physico-chimiques de l'huile oléique exprimée en extrudeur bi-vis et celles de tournesololéate de 2-éthylhexyle

Dans le tableau 2 sont reportés les propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol oléique brute et celles des oléates de 2-éthylhexyle. Les viscosités, indices de viscosité et de température déterminés sur l'huile oléique sont très intéressants. L'insaturation apportée par la chaîne oléique permet de diminuer les viscosités et d'abaisser les points d'écoulement. Ceci est d'autant plus flagrant dans les tournesololéates de 2-éthylhexyle. Le radical alkyl ramifié contribue à maintenir les indices de viscosité et les indices d'acide élevés des tournesololéates. Les tournesololéates de 2-éthylhexyle sont des bons améliorants d'indice de viscosité grâce à leur résistance à l'hydrolyse (tableau 3).

	Huile de tournesol oléique brute	Tournesololéate de 2-éthylhexyle (a)	Oléate de 2-éthylhexyle (b)
Viscosité à 40°C (cSt)	38,61	8,30	8,8
Viscosité à 100°C (cSt)	8,51	2,66	2,9
Indice de viscosité	207	177	186
Point d'écoulement (coupe fermée) (°C)	- 19	- 31	- 30
Point éclair (°C)	230	160	195

(a) Mélange d'esters de 2-éthylhexyle issus de la transestérification acido-catalysée de l'huile de tournesol oléique brute (7).

(b) Produit pur commercialisé par FINA sous le nom de Radia 7331 et Radia 7131

TABLEAU 2 : Propriétés physico-chimiques de l'huile oléique exprimée en extrudeur bi-vis et des oléates de 2-éthylhexyle

	Viscosité avant à 40°C (cSt)	Viscosité après à 40°C (cSt)	Changement de viscosité (%)	Acidité totale avant (mgKOH/g)	Acidité totale après (mgKOH/g)	Changement d'acidité totale (mgKOH/g)
Huile oléique	38,38	38,61	+ 0,6	1,64	2,54	+ 0,90
Tournesol oléate de 2-éthylhexyle (a)	8,30	8,31	+ 0,1	1,68	2,06	+ 0,38

(a) Mélange d'esters de 2-éthylhexyle issus de la transestérification acido-catalysée de l'huile de tournesol oléique brute (7)

TABLEAU 3 : Tests d'hydrolyse selon la norme ASTM D2619

Conclusion :

En conséquence l'utilisation de l'huile de tournesol oléique en mélange avec le tournesololéate de 2-éthylhexyle est un bon compromis pour une formulation de graisse lubrifiante constituée de base et additif d'origine végétale.

Etant doué des propriétés surfactives sur interface huile végétale/eau (8), le tournesololéate de 2-éthylhexyle pourra être ajouté en quantité requise avec le tournesololéate métallique de choix pour améliorer en synergie les performances de la graisse lubrifiante totalement végétale (9). Ces mélanges reconstitués donneront sans nul doute des graisses lubrifiantes biodégradables (10).

Références :

- (1) KORFF J., FESSENBECKER A. "Additives for Biodegradable Lubricants", NLGI Spokesman, 1999, 57 (3), 19-107
- (2) FESSENBECKER A., ROEHRS I., PEGNOGLOU R. "Additives for Environmentally Acceptable Lubricants", NLGI Spokesman, 1996, 60 (6), 9
- (3) ROEHRS I., ROBRUCKER T. "Performance and Ecology- Two Aspects of Modern Greases", NLGI Spokesman, 1995, 58 (12), 8-474
- (4) EDGAR S. "Hydroxystearic Acid - A review". Manufacturing Chemist, 1981, 50
- (5) DUFAURE C., MOULOUNGUI Z., RIGAL L. "A Twin-Screw Extruder for Oil Extraction : II. Alcohol Extraction of Oleic Sunflower Seeds". J. Am. Oil Chem. Soc., 199, 76(9), 1081
- (6) DUFAURE C., MOULOUNGUI Z., RIGAL L. "A Twin-Screw Extruder as a Thermo-Mechano-Chemical Reactor for the *in situ* Chemical Modifications of Oleic Sunflower Seed Triglycerides". Ind. Eng. Chem. Res. 2000, soumis
- (7) MOULOUNGUI Z., LACAZE-DUFAURE C., GASET A., RIGAL L. "Process of Production of Alkyl Esters by Transesterification or Alcoholysis", French Patent FR 98/08062 (1998)
- (8) DUFAURE C., MOULOUNGUI Z., "Sunflowerates 1 : Synthesis of Alkyl Oleates by Transesterification of High-Oleic Sunflower Oil with C8 - Alcohols Catalysed by Hydrated H₃PO₄". 15^{ème} Conférence Internationale Tournesol, 12-15 Juin 2000
- (9) WIGGINS G.W. "Biodegradable Vegetable Oils Grease" United States Patent US 5, 595, 965 (Janv. 21, 1997)
- (10) DRESEL W.H. "Biologically Degradable Lubricant Greases Bases on Industrial Crops", Ind. Crops Prod., 2, 1994, 281