



## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2017 018235 5

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 48031918000124

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Rua Quirino de Andrade, 215

**Cidade:** São Paulo

**Estado:** SP

**CEP:** 01049-010

**País:** Brasil

**Telefone:** 11 56270217

**Fax:** 11 56270103

**Email:** auin@unesp.br

## Dados do Pedido

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR HIDROESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÃO SUBCRÍTICA  
**Resumo:** É descrito um processo de obtenção de biodiesel por hidroesterificação em condição subcrítica a partir de óleo bruto de palma (*Elalis guineenses*) e/ou óleos e gorduras residuais oriundas de processos industriais e atividades urbanas ou domésticas, a fim de aumentar a produção de biodiesel no contexto da matriz energética nacional.

**Figura a publicar:** 1

## Dados do Procurador

---

### Procurador:

**Nome ou Razão Social:** Sérgio Victor Mastrorocco

**Numero OAB:** 296946SP

**Numero API:** 1705

**CPF/CNPJ:** 02990560823

**Endereço:** Rua Voluntários da Pátria, 2525, 7º andar - Santana

**Cidade:** São Paulo

**Estado:** SP

**CEP:** 02401-000

**Telefone:** (11) 2639-7200

**Fax:** (11) 2973-5032

**Email:** sergio@mastrorocco.com.br

## Dados do Inventor (72)

---

### Inventor 1 de 3

**Nome:** LETÍCIA KAREN DOS SANTOS

**CPF:** 39855352807

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Física:** Estudante de Pós Graduação

**Endereço:** Avenida Fuad Chade, N° 182 - Jd. Roberto Selmi Dei

**Cidade:** Araraquara

**Estado:** SP

**CEP:** 14806-370

**País:** BRASIL

**Telefone:** (11) 562 70217

**Fax:** (11) 562 70103

**Email:** auin@unesp.br

### Inventor 2 de 3

**Nome:** DANILO LUIZ FLUMIGNAN

**CPF:** 83451749149

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Física:** Professor do ensino superior

**Endereço:** Avenida Bonfim Paulista, N° 30 – Apto 1010 - Residencial Guarapari  
- Jardim Califórnia

**Cidade:** Araraquara

**Estado:** SP

**CEP:** 14801-017

**País:** BRASIL

**Telefone:** (11) 562 70217

**Fax:** (11) 562 70103

**Email:** auin@unesp.br

### Inventor 3 de 3

**Nome:** JOSÉ EDUARDO DE OLIVEIRA

**CPF:** 34880607800

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Física:** Professor do ensino superior

**Endereço:** Avenida Circular Gastão Vidigal, 784 - Fonte

**Cidade:** Araraquara

**Estado:** SP

**CEP:** 14802-408

**País:** BRASIL

**Telefone:** (11) 562 70217

**Fax:** (11) 562 70103

**Email:** auin@unesp.br

### Documentos anexados

---

Tipo Anexo	Nome
Comprovante de pagamento de GRU 200	gru inpi e comprovante de pagto.pdf
declaração negativa de acesso	Declaração Letícia_assinada.pdf
declaração negativa de acesso	Declaração Danilo_assinada.pdf
declaração negativa de acesso	Declaração José Eduardo_assinada.pdf
Procuração	procuracao FUNDUNESP para o INPI.pdf
Relatório Descritivo	relatorio descritivo.pdf
Reivindicação	reivindicacoes.pdf
Desenho	desenhos.pdf
Resumo	resumo.pdf

### Acesso ao Patrimônio Genético

---

- Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

### Declaração de veracidade

---

- Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

		001-9		<b>RECIBO DO SACADO</b>	
<b>Local de Pagamento</b> Pagável em qualquer Banco				<b>Vencimento</b> Contra-apresentação	
<b>Código</b> INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial				<b>Agência/Código Cedente</b> 2234-9/333.028-1	
<b>Data do Documento</b> 25/05/2016	<b>Nº documento</b> 1604064883	<b>Spécies do RC</b> RC	<b>Quantidade</b> N	<b>Data Proca.</b> 25/05/2016	<b>Nosso Número</b> 00.000.2.2.16.0406488.3
<b>Use Banco</b>	<b>Carteira</b> 18/027	<b>Spécies</b> RS	<b>Quantidade</b>	<b>Valor</b>	<b>(-) Valor Documento</b> RS 70,00
<b>Número:</b> NN Complementar: Particionamento Arbitrário				<b>(-) Desconto/Abatimento</b>	
<b>Natureza:</b> 10 - Patente de				<b>(-) Outras deduções</b>	
<b>Cod</b> Serviço Partição Vinculada RPI Valor				<b>(+) Mora/Multa</b>	
200 - Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT - RS 70,00				<b>(+) Outras Acréscimos</b>	
OAB: 235031SP Procurador: Leopoldo Campos Zanetti				<b>(-) Valor Cobrado</b>	
<b>Gov. Federal - Guia de Recolhimento da União. GRU - Cobrança</b>				RS 70,00	
<b>Sacado</b> UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO Rua Quirino de Andrade, 215, São Paulo, BR/SP, 01049-010					
<b>Sacador/Avalista</b>				<b>Autenticação mecânica - Controle Cedente</b>	
<i>Corte na linha pontilhada</i>					

		001-9		00199.53637 10000.022169 04064.883210 4 00000000007000	
<b>Local de Pagamento</b> Pagável em qualquer Banco				<b>Vencimento</b> Contra-apresentação	
<b>Código</b> INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial				<b>Agência/Código Cedente</b> 2234-9/333.028-1	
<b>Data do Documento</b> 25/05/2016	<b>Nº documento</b> 1604064883	<b>Spécies do RC</b> RC	<b>Quantidade</b> N	<b>Data Proca.</b> 25/05/2016	<b>Nosso Número</b> 00.000.2.2.16.0406488.3
<b>Use Banco</b>	<b>Carteira</b> 18/027	<b>Spécies</b> RS	<b>Quantidade</b>	<b>Valor</b>	<b>(-) Valor Documento</b> RS 70,00
<b>Instruções:</b>				<b>(-) Desconto/Abatimento</b>	
1. Valores expressos em reais.				<b>(-) Outras deduções</b>	
2. Pagamento em cheque, anotar no verso o Nosso Número.				<b>(+) Mora/Multa</b>	
3. Pagamento via SIAF (OB-FATURA): identificar na 'ob' o Nosso Número.				<b>(+) Outras Acréscimos</b>	
4. Vencimento contra apresentação.				<b>(-) Valor Cobrado</b>	
OAB: 235031SP Procurador: Leopoldo Campos Zanetti				RS 70,00	
<b>Gov. Federal - Guia de Recolhimento da União. GRU - Cobrança</b>					
<b>Sacado</b> UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO Rua Quirino de Andrade, 215, São Paulo, BR/SP, 01049-010					
<b>Sacador/Avalista</b>				<b>Autenticação mecânica - Ficha de Compensação</b>	
<i>Corte na linha pontilhada</i>					

- GRU ÚNICA: a GRU apresentada ao INPI, como comprovante da distribuição, deve ser única. Não utilize cópias desta GRU para outro pagamento.- PAGAMENTO: o pagamento da GRU deve ser providenciado no PRAZO ADMINISTRATIVO, regulamentado em lei ou Ato Normativo próprio.

**FUNDAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DA UNESP Agência: 0239 Conta Corrente: 43-002320-8****DETALHE DO COMPROMISSO**

**Convênio:** 0033-0239-004900019792 **Conta de Débito:** 0239-000130027340  
**Tipo do Documento:** CNPJ **CPF/CNPJ do Fornecedor:**  
**Nome do Fornecedor:** 000009853INPI - INST. NACIONAL  
**No. compromisso banco:** 1022832000100001 **No. compromisso cliente:** 406488/DS1 1011  
**Tipo de Pagamento:** BLQ Outros  
**Código de Barras:** 00199536371000002216904064883210400000000007000  
**Valor Nominal:** 70,00  
**Desc./Abat.:** 0,00 **Juros:** 0,00  
**Data de Vencimento:** 13/06/2016  
**Data de Pagamento:** 13/06/2016  
**Situação:** Efetivado **No. Protocolo:** PGTFORNB13062016900112782  
**No. Lista de Débito:**  
**Autenticação:**

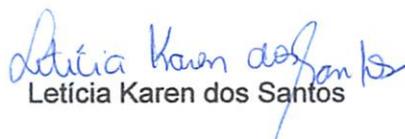
**Valor a Pagar: 70,00****Tipo de Serviço:** Pagamento Fornecedor**Complemento do Tipo de Serviço:****Emitir Aviso:** Não emitir**Central de Atendimento Santander Empresarial** 4004-2125 (Regiões Metropolitanas)  
0800 726 2125 (Demais Localidades)**SAC 0800 762 7777**  
**Ouvidoria 0800 726 0322**[retornar](#)[imprimir](#)

**DECLARAÇÃO NEGATIVA DE ACESSO A RECURSOS DO PATRIMÔNIO GENÉTICO**

**Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR  
HIDROESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÃO SUBCRÍTICA  
**Titular:** Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho"  
**Inventor:** Letícia Karen dos Santos

Eu, inventora abaixo assinada, declaro que o objeto do presente pedido de patente não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do patrimônio genético brasileiro; o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000 ou não se aplica.

Araraquara, 09 de agosto de 2017.

  
Letícia Karen dos Santos

**DECLARAÇÃO NEGATIVA DE ACESSO A RECURSOS DO PATRIMÔNIO GENÉTICO**

**Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR  
HIDROESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÃO SUBCRÍTICA  
**Titular:** Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho"  
**Inventor:** Danilo Luiz Flumignan

Eu, inventor abaixo assinado, declaro que o objeto do presente pedido de patente não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do patrimônio genético brasileiro; o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000 ou não se aplica.

Araraquara, 09 de agosto de 2017.



Prof. Dr. Danilo Luiz Flumignan

**DECLARAÇÃO NEGATIVA DE ACESSO A RECURSOS DO PATRIMÔNIO GENÉTICO**

**Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR  
HIDROESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÃO SUBCRÍTICA  
**Titular:** Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho"  
**Inventor:** José Eduardo de Oliveira

Eu, inventor abaixo assinado, declaro que o objeto do presente pedido de patente não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do patrimônio genético brasileiro; o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000 ou não se aplica.

Araraquara, 09 de agosto de 2017.

  
José Eduardo de Oliveira

**PROCURAÇÃO**

Por este instrumento, a **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"**, autarquia estadual de regime especial, criada pela Lei nº 952 de 30/01/1976, com sede na Rua Quirino de Andrade, 215, Centro, CEP 01049-010, São Paulo/SP, inscrita no CNPJ do MF sob o nº 48.031.918/0001-24, doravante designada simplesmente **UNESP**, neste ato, representada por seu Magnífico Reitor, de acordo com o Art. 34, I de seu Estatuto, Prof. Dr. **SANDRO ROBERTO VALENTINI**, brasileiro, professor universitário, portador do RG nº 10.289.419-X SSP/SP, inscrito no CPF/MF sob o nº 083.891.058-02, ou quem legalmente o substitua, nomeia e constitui seus procuradores, **1) LEOPOLDO CAMPOS ZUANETI**, brasileiro, advogado, devidamente inscrito na Ordem dos Advogados do Brasil Seção de São Paulo sob o número 235.031; **2) SÉRGIO VICTOR MASTROROCCO**, brasileiro, advogado, devidamente inscrito na Ordem dos Advogados do Brasil Seção de São Paulo sob o número 296.946, e **3) VITOR GARCIA KOPP**, brasileiro, engenheiro, portador do RG nº 36.688.444-X SSP/SP, inscrito no CPF/MF sob o nº 375.214.338-07, outorgando-lhes poderes para representá-la perante o Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI, para o fim de requerer e processar direitos de propriedade intelectual, tais como patentes de invenção, de modelos de utilidade, desenhos industriais, registros de marcas de produto, de serviço, coletivas ou de certificação, de indicações geográficas, cultivares, direitos de autor, de programas de computador e mantê-los em vigor com amplos e ilimitados poderes para assinar petições, autorizações para cópia, termos de cessão de direitos, acordos de gestão e compartilhamento de propriedade intelectual, documentos diversos relacionados ao processo administrativo de proteção de direitos de propriedade industrial, incluindo, mas não se limitando aos documentos já utilizados pelo INPI, bem como àqueles que vierem a ser adotados e utilizados para instrução processual de patentes, modelos de utilidades, marcas, desenhos industriais e programas de computador, pagar taxas, retribuições, impostos, fazer prova de uso das invenções patenteadas ou das marcas registradas, efetuar pagamentos e receber restituições, dando as respectivas quitações, apresentar oposições, recursos, réplicas, desistir, renunciar, anotar, averbar contratos de licença e transferências de tecnologia, elaborar notificações extrajudiciais, requerer prorrogação dos prazos de proteção, fazer declarações, opor, protestar, impugnar, recorrer, pedir reconsideração, manifestar-se sobre oposições e recursos, obter vista de processos, cumprir exigências, apresentar defesas escritas ou orais, desistir, replicar, transigir, receber, juntar e retirar documentos, requerer caducidade e contestar pedido de caducidade, requerer e contestar nulidade administrativa e licença compulsória, preencher qualquer tipo de formalidade, requerer anotação e averbação de cessão, alterações de nome e de sede, proceder à publicação de editais de chamamento para instruir, elaborar, firmar e acompanhar contratos de transferência de tecnologia e/ou licenciamento com exclusividade ou não, e praticar para o fim mencionado todos os atos necessários perante as autoridades administrativas competentes no Brasil em benefício da Outorgante.

Este instrumento é válido até 30 de junho de 2018.

São Paulo, 27 de junho de 2017.



**SANDRO ROBERTO VALENTINI**

## PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR HIDROESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÃO SUBCRÍTICA

### CAMPO DA INVENÇÃO

**[001]** A presente patente de invenção descreve um processo de obtenção de biodiesel através do processo de hidroesterificação via condição subcrítica utilizando óleo de palma (*Elalis guineenses*) e/ou óleos e gorduras residuais (OGR).

### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

**[002]** O biodiesel vem se consolidando como uma alternativa atraente na produção de biocombustíveis, como sucedâneo ao diesel mineral, devido às suas características físico-químicas, com aplicações na matriz energética veicular (através da queima direta em motores automotivos) e/ou elétrica (através da queima direta para cogeração de energia em motores estacionários). Entretanto, o maior problema encontrado na produção de biodiesel pelo processo convencional (via transesterificação) está na aquisição de matérias-primas, que devem possuir acidez e teor de umidade reduzidos, características próprias dos óleos vegetais refinados, gerando um custo elevado e inviabilizando o uso de diversas oleaginosas.

**[003]** Ainda, no processo de transesterificação, a presença de sabão age como um tensoativo, criando microemulsões que evitam a separação de fases biodiesel/glicerina. Essas microemulsões diminuem o rendimento do processo, pois sequestram triglicerídeos para sua fase.

**[004]** A transesterificação também pode ser realizada em condições supercríticas, sendo conduzida em níveis de pressão e temperatura, além da pressão crítica e da temperatura crítica do agente de alcoólise (metanol ou etanol). As vantagens deste processo são a

obtenção de rendimentos elevados sem a utilização de catalisador, tempo reduzido de reação e a maior simplicidade na purificação.

**[005]** Os óleos e gorduras residuais (OGRs), resultantes de atividades domésticas e comerciais e processos industriais, têm ganhado grande enfoque como matérias primas para a produção de biocombustíveis. As vantagens do uso do óleo vegetal como combustível em relação ao diesel são: líquido natural; renovável; alto teor energético; baixo conteúdo de enxofre; baixo conteúdo de compostos aromáticos e biodegradabilidade (MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.).

**[006]** No entanto, os óleos vegetais *in natura*, apesar de energeticamente favoráveis como combustíveis, conduzem a sérios problemas operacionais nos motores do ciclo diesel. Além da alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel), inicialmente reconhecida como a maior causa para a má atomização e da baixa volatilidade, os óleos vegetais apresentam desvantagens, como a combustão incompleta, formação de depósito de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometendo a durabilidade do motor, além da formação de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol (KNOTHE, G. et al. *Manual do biodiesel*. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p.).

**[007]** Uma metodologia inovadora para uso de óleos brutos e OGR poderia ser o processo de hidroesterificação que permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros) sem pré-tratamento. Essas matérias-primas são transformadas em

biodiesel com bom rendimento, independentemente da acidez e da umidade que possuem. Este é um grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação, que gera sabões, afetando o rendimento das unidades produtoras e dificultando a separação biodiesel/glicerina.

**[008]** A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de uma etapa de esterificação. Na etapa de hidrólise é obtido alto teor de ácidos graxos livres, sendo a água um dos reagentes (FREIRE, D. M. G.; SOUZA, J. S.; CAVALCANTE-OLIVEIRA, E. A. Biotechnological methods to produce biodiesel. In: PANDEY, A. et al. (Ed.). Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes. Amsterdam: Elsevier, 2011. Chap. 13, p. 311-337.). Após a hidrólise, a glicerina é removida e os ácidos graxos gerados são então esterificados com um álcool. O biodiesel é gerado com elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e envolvem um elevado consumo de compostos químicos. Na reação também se obtém, como subproduto, a água, que retorna para o processo de hidrólise (Encarnação, Ana Paula Gama. Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica - Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007. 144f. (Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química – 2007).

**[009]** O documento JP2007009017 descreve um processo de produção de biodiesel por hidroesterificação utilizando condições subcríticas da água e metanol, temperatura de 270°C e pressão de 20 MPa. Os resultados demonstraram que é possível produzir mais que 90% (m/m) de ácidos graxos com 60 minutos de reação na etapa da

hidrólise, e 94% (m/m) de éster com 40 minutos na reação de esterificação, sem a adição de nenhum catalisador.

**[010]** Sousa et al. (SOUSA, J. S. de et al. Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 65, n. 1/4, p. 133-137, Aug. 2010) extraíram um extrato enzimático da semente de pinhão manso para utilizar na produção de biodiesel por hidroesterificação. As lipases extraídas foram utilizadas como catalisadores nas reações de hidrólise do óleo de palma bruto e refinado, óleo de oliva, resíduo ácido, óleo de mamona bruto, óleo de pinhão manso, óleo de macaúba e sebo animal. Para todos os óleos, a conversão em ácidos graxos foi maior que 90% em duas horas de reação de hidrólise. Na esterificação dos ácidos graxos foi utilizado um catalisador heterogêneo  $Nb_2O_5$ . O processo de hidroesterificação utilizando a combinação de catalisador enzima/químico produziu um biodiesel de alta qualidade, semelhante ao obtido por transesterificação alcalina tradicional, com teores de ésteres maiores que 97%.

**[011]** Cavalcanti e Oliveira (CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D. A. et al. study of soybean oil hydrolysis catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* lipase and its application to biodiesel production via hydroesterification. Enzyme Research, v. 2011, 2011. doi:10.4061/20111618692.) estudaram o processo de produção de biodiesel por meio da utilização da lipase *Thermomyces lanuginosus* - Novozymes na reação de hidrólise do óleo de soja combinado com o catalisador  $Nb_2O_3$  na reação de esterificação. A lipase demonstrou ótima atividade e converteu 89% dos triacilgliceróis em ácidos graxos.

Na etapa de esterificação 92% dos ácidos graxos foram convertidos em éster.

**[012]** Talukder et al. (TALUKDER, M. M. R.; WU, J. C.; CHUA, L. P. L. Conversion of waste cooking oil to biodiesel via enzymatic hydrolysis followed by chemical esterification. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2016-2019, Mar. 2010) estudaram o uso de óleo residual para a produção de biodiesel por hidroesterificação utilizando catálise enzimática para a hidrólise e química para esterificação. A lipase de *Candida rugosa* hidrolisou 99% do óleo após 10 h. de reação. Os ácidos graxos foram convertidos em biodiesel por esterificação química usando Amberlyst 15 com uma conversão de 99% em biodiesel obtida após 2 horas.

**[013]** Rocha et al. (ROCHA, L. L. L. et al. Production of biodiesel by a two-step niobium oxide catalyzed hydrolysis and esterification. *Letters in Organic Chemistry*, v. 7, n. 7, p. 571-578, Oct. 2010) utilizaram óxido de nióbio na hidroesterificação de biodiesel proveniente de soja e mamona com rendimento de hidrólise de 83% para mamona e 85% para soja. Os ácidos graxos obtidos do processo de hidrólise foram esterificados obtendo conversão de 88% para mamona e 85% para soja.

**[014]** Segundo Rocha et al. (ROCHA, L. L. L. et al. Production of biodiesel by a two-step niobium oxide catalyzed hydrolysis and esterification. *Letters in Organic Chemistry*, v. 7, n. 7, p. 571-578, Oct. 2010), a grande vantagem da hidroesterificação se comparada a transesterificação é que o ácido graxo livre passa a não ser uma limitação em termos de especificação (controle de qualidade) de matéria-prima, tornando-se possível a utilização de uma matriz com elevada acidez, como óleos e gorduras residuais e óleos brutos, sem

a necessidade de pré-tratamento da matéria-prima, produzindo ao final um glicerina de alta pureza (livre de sais).

**[015]** Evilácio (EVILÁCIO, L. T. Produção de biodiesel através de hidroesterificação do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) via catálise heterogênea ácida. 2011. 88 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011) também cita vantagens que asseguram um processo químico com menor custo e com eliminação de etapas de purificação.

**[016]** O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas. No Brasil, em que pese a imensa extensão territorial, associada às excelentes condições edafoclimáticas para prover uma grande variedade de produção de matérias-primas, ainda se verifica a produção do biodiesel utilizando a semente de soja que sofre influência direta no processo desta matéria-prima, não tornando o biodiesel competitivo no mercado quando comparado ao preço do óleo diesel, de forma que o Brasil não atingirá, até 2024, a meta de substituir completamente o diesel mineral pelo combustível B100 para atender toda a frota nacional. O teor atual obrigatório é 8% (v/v) de biodiesel em diesel (B8), e até 2019 será de 10% (v/v) com o incremento de 1 % a cada 12 meses, sendo facultativo o uso de teores maiores de biodiesel ao diesel.

**[017]** Portanto, a fim de aumentar a produção de biodiesel no contexto da matriz energética nacional, é objeto da presente invenção um processo de obtenção de ésteres metílicos (biodiesel) através do processo de hidroesterificação via condição subcrítica a partir de óleo de palma (*Elalis guineenses*) e/ou óleos e gorduras residuais (OGR) oriundas de processos industriais, e atividades urbanas e domésticas.

## SUMÁRIO

**[018]** A patente de invenção descreve um processo de obtenção de biodiesel a partir de óleo de palma e/ou óleos e gorduras residuais (OGR) que atende a Resolução ANP de controle de qualidade para o uso automotivo veicular ou na queima direta para cogeração de energia elétrica ou mecânica.

**[019]** A patente de invenção descreve um processo de obtenção de biodiesel a partir de óleo de palma e/ou óleos e gorduras residuais (OGR) que permite obter teores de ácidos graxos acima de 90%.

**[020]** A patente de invenção descreve um processo de obtenção de biodiesel a partir de óleo de palma e/ou gorduras residuais que permite obter teores de éster metílicos em torno de 98%.

**[021]** A patente de invenção descreve um processo de obtenção de biodiesel a partir de óleo de palma e/ou gorduras residuais que provê ácidos graxos e glicerol com alta pureza como coprodutos do processo.

## BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

**[022]** A figura 1 apresenta diagrama esquemático das etapas do processo de produção de biodiesel por hidroesterificação, utilizando óleo de palma e/ou óleos e gorduras residuais (OGR).

**[023]** A figura 2 apresenta a molécula de um triacilglicerol.

**[024]** A figura 3 apresenta o gráfico de efeitos versus distribuição normal para o planejamento  $2^4$  - hidrólise de óleo de palma bruto.

**[025]** A figura 4 apresenta o gráfico da influência dos efeitos das variáveis do planejamento  $2^4$  em conversão dos ácidos graxos livres do óleo de palma bruto.

[026] A figura 5A apresenta a superfície de resposta em função da conversão percentual de ácidos graxos livres para a reação de hidrólise do óleo de palma bruto.

[027] A figura 5B apresenta a curva de contorno em função da conversão percentual de ácidos graxos livres para a reação de hidrólise do óleo de palma bruto.

[028] A figura 6 apresenta o gráfico de contorno com caminho ascendente de maior inclinação.

[029] A figura 7 apresenta o gráfico de efeitos versus distribuição normal para o planejamento  $2^4$  - hidrólise de gorduras residuais.

[030] A figura 8 apresenta o gráfico da influência dos efeitos das variáveis do planejamento  $2^4$  em conversão dos ácidos graxos livres das gorduras residuais.

[031] A figura 9A apresenta o gráfico de resposta prevista *versus* resposta experimental e a figura 9B apresenta o gráfico de resíduo para hidrólise de gorduras residuais.

[032] A figura 10A apresenta a superfície de resposta em função da conversão percentual de ácidos graxos livres para a reação de hidrólise de gorduras residuais e a figura 10B apresenta a curva de contorno em função da conversão percentual de ácidos graxos livres para a reação de hidrólise de gorduras residuais.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

[033] A palma (*Elalis guineenses*) vive em conjunto com espécies nativas e é ideal para ser cultivada em áreas degradadas. Destaca-se entre as demais culturas de espécies oleaginosas por sua alta capacidade de produção de óleo por unidade de área plantada. O rendimento médio do óleo de palma alcança níveis que variam de 3 a 5 toneladas por hectares/ano, , o que é 10 vezes maior que a

produtividade da soja (RIOS, S. D. A. et al. Recursos genéticos de palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jacq.) e caiuaé (*Elaeis oleifera* (H. B. K.) Cortes). Documentos/Embrapa Amazônia Ocidental, n. 96, 2012. Disponível em:

[https://www.embrapa.br/amazoniaocidental/busca-de-publicacoes/-/publicacao/949588/recursos-geneticos-de-palma-deoleo-elaeis-guineensis-jacq-e-caiuae-elaeis-oleifera-h-b-k-cortes\)](https://www.embrapa.br/amazoniaocidental/busca-de-publicacoes/-/publicacao/949588/recursos-geneticos-de-palma-deoleo-elaeis-guineensis-jacq-e-caiuae-elaeis-oleifera-h-b-k-cortes)).

**[034]** Além do potencial produtivo da espécie, o custo de produção do óleo de palma é inferior ao das outras principais oleaginosas (ZIMMER, Y. Cost competitiveness of major oilseeds versus palm oil. In: PALM OIL INTERNATIONAL PALM OIL CONGRESS, 2009, Kuala. [Proceedings]. [S.l.]: MPOB, 2009. Disponível em [http://www.ufop.de/files/3013/9290/2410/OZimmer\\_oilseeds\\_2009.pdf](http://www.ufop.de/files/3013/9290/2410/OZimmer_oilseeds_2009.pdf))

**[035]** Em 2014, o Brasil produziu cerca de 370 mil toneladas de óleo de palma. Entretanto, o óleo bruto proveniente do fruto da palma possui elevado teor de água e alto índice de acidez, o que torna inviável o seu uso *in natura* logo, é necessário que passe por um processo de refino para que se adeque à resolução de óleos vegetais da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, RDC nº 270, 2005) (AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RCD nº 270, 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleo vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 22 set. 2005. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/R\\_DC\\_n\\_270.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/R_DC_n_270.pdf?MOD=AJPERES)> e possa ser comercializado (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE ÓLEO DE PALMA. História. Disponível em: <http://www.agropalma.com.br/quem-somos/a-agropalma>).

**[036]** Além da ampla possibilidade de cultivo e maior potencial de produção por área e, a palma fornece um óleo com uma composição química que permite a produção de um biodiesel com propriedades físicas e combustíveis semelhantes às propriedades do óleo diesel. O ácido graxo mais abundante no óleo de palma é o ácido palmítico (C16:0 aproximadamente 40%), seguido do ácido oleico (C18:1, aproximadamente 43%). O óleo de palma praticamente não possui ácido linolênico (C18:3). A ausência de ácido linolênico garante ao biodiesel do óleo de palma boa estabilidade oxidativa e, assim, boa estabilidade na estocagem (KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. In: SAHA, B. C.; WOODWARD, S. (Ed.) Fuels and chemicals from biomass. Washington, DC: American Chemical Society, 1997. Chap. 10, p. 172-208. (ACS symposium series, v. 666).).

**[037]** Para fins de simplificação, o termo “matéria graxa” compreende a triacilglicerídeos e ácidos graxos.

**[038]** O processo de obtenção de biodiesel a partir de óleo de palma e/ou óleos e gorduras residuais (OGR), objeto da presente invenção, compreende uma etapa inicial de hidrólise do óleo de palma e das gorduras residuais em condição subcrítica (primeira etapa), gerando ácidos graxos livres com alta pureza (teores maiores que 90% m/m), e uma fase aquosa rica em glicerol de grau farmacêutico, sem contaminação com álcool ou catalisador básico.

**[039]** Em um reator hidrotérmico de alta pressão e temperatura é introduzida a água e a matéria graxa, na razão molar entre 50:1 a 100:1, dita mistura é submetida à temperatura entre 200 a 250°C e

pressão autógena de 40 bar  $\pm$  5 (39,47 atm), entre 30 a 120 minutos e agitação constante de 700 a 1000 rpm (reação de hidrólise).

**[040]** Ao término da reação de hidrólise, a mistura é mantida em repouso para a separação das fases de ácidos graxos e a fase aquosa.

**[041]** A conversão dos triacilgliceróis do óleo residual em ácidos graxos livres é de  $95,6 \pm 0,5$  % (m/m), e do óleo de palma bruto é de  $86,4 \pm 1$  % (m/m).

**[042]** Em uma segunda etapa, os ácidos graxos livres obtidos na primeira etapa são aquecidos a 65°C com agitação de 250 rpm. Após a temperatura ser atingida, é adicionado o catalisador (na concentração de 1,0%) e o reagente, em uma razão molar de 1:3 (reagente:ácidos graxos). Esta mistura é submetida à temperaturas de 60°C a 70°C durante 60 minutos.

**[043]** O catalisador é preferentemente ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**[044]** O reagente é preferentemente álcool metílico.

**[045]** Após o término da reação química, é realizada a separação das fases, por decantação ou centrifugação, sendo obtida uma fase aquosa e uma fase de ésteres metílicos (biodiesel) com pureza maior que 98% m/m que segue para um processo de secagem.

**[046]** A água residual obtida nesta etapa pode realimentar a primeira etapa do processo.

## **CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MATÉRIA PRIMAS** (óleo de palma bruto e do OGR)

**[047] Teores de ácidos graxos livres, índices de acidez e teores de umidade**

**[048]** Ácidos graxos livres e umidade são prejudiciais para o bom desempenho do processo de produção do biodiesel. Meher, Sagar,

Naik (2006) sugerem que a quantidade de acidez presente nos óleos e gorduras para a produção de biodiesel via transesterificação por catálise alcalina seja inferior a 3 mg NaOH/g.

**[049]** Conforme indicado na Tabela 1, a acidez determinada nas amostras de óleo de palma bruto e do óleo residual está em quantidades superiores a 3 mg NaOH/g, quantidade suficiente para comprometer o desempenho da reação de transesterificação por catálise alcalina.

**[050]** Tabela 1 - Índice de acidez do óleo vegetal determinado conforme AOCS Ca 5a-40, que consiste na determinação do teor de ácidos graxos e acidez a partir de uma reação de titulometria.

Óleo	Ácidos graxos livres [% (m/m)]	Índice de Acidez
Palma bruto	2,34 ± 0,02	4,65 ± 0,05 mg NaOH/g
OGR	3,37 ± 0,02	6,70 ± 0,07 mg NaOH/g

**[051]** As palmeiras possuem uma enzima hidrolítica no interior do seu fruto, essa enzima não é desativada imediatamente após colheita e quando sua estrutura externa é danificada para a extração do óleo, rapidamente ocorre a hidrólise dos óleos, dando origem a ácido graxo livre e diacilglicerídeo (GIBON, V.; DE GREYT, W.; KELLENS, M. Palm oil refining. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 109, n. 4, p. 315-335, Apr. 2007.). Por essa razão os óleos provenientes dos frutos de palmeiras apresentam, normalmente, acidez elevada sendo que a presença de água favorece essa ação enzimática.

**[052]** O OGR apresenta índice de acidez e teor de ácidos graxos livres elevados, resultantes do processo da degradação hidrolítica que ocorre nos triacilgliceróis em função da sua exposição à água dos

alimentos durante as frituras, e às elevadas temperaturas envolvidas nos procedimentos de fritura.

### **[053] Teores de água**

**[054]** Os teores de água determinados nas amostras de óleo de palma e residual são demonstrados na Tabela 2 e apresentam valores superiores ao limite indicado para a reação de transesterificação por catálise básica, segundo Kusdiana e Saka (2004) 34, pois uma pequena quantidade de água 0,1% (m/m) pode interferir significativamente nos rendimentos de produção de ésteres e favorecer a reação de saponificação.

**[055]** Tabela 2 - Teor de água nas amostras determinado conforme ASTM D6304.

<b>Óleo</b>	<b>Teor de água [% (m/m)]</b>
Palma bruto	1,50 ± 0,01
OGR	2,01 ± 0,01

**[056]** Assim, os valores apresentados nas análises de índice de acidez e teor de umidade indicam que essas matérias-primas (óleo de palma bruto e OGR) são de baixa qualidade, não sendo adequadas à produção de biodiesel via transesterificação por catálise alcalina. Óleos e gorduras com elevados teores de ácidos graxos livres em reações com catalisadores alcalinos levam à ocorrência de reações secundárias, diminuindo o rendimento de biodiesel. O alto teor de água favorece a transformação dos triacilgliceróis em ácidos graxos livres, seguida por saponificação. Desta forma, a hidroesterificação é indicada para a produção de biodiesel com essas matérias-primas.

### **[057] Determinação e quantificação de ácidos graxos**

**[058]** A cromatografia a gás com detector de ionização por chama (CG-DIC) é um método indicado para determinar e quantificar os

ácidos graxos que compõem um óleo, uma gordura ou um de seus derivados (perfis composicionais). A composição média em ácidos graxos do óleo de palma bruto e do OGR foi determinada através da análise do seu perfil composicional, conforme apresentado na Tabela 3.

**[059]** Tabela 3 - Perfil composicional dos óleos obtido por CG-DIC determinado conforme ISO 12966.

Ácidos graxos	Massa Molar /g/mol	Porcentagem m/m	
		Óleo de Palma	Óleos residuais
Ácido Láurico (C12:0)	200,32	0,21	nd
Ácido Mirístico (C14:0)	228,38	0,72	0,20
Ácido Palmítico (C16:0)	256,43	40,59	12,43
Ácido Estearico (C18:0)	284,48	4,45	4,37
Ácido Oleico (C18:1)	282,47	43,26	26,43
Ácido Linoleico (C18:2)	280,45	9,71	47,14
Ácido Linolênico (C18:3)	278,44	0,23	4,31
Outros		0,83	5,12
Massa Molar média/g/mol		268,75	270,05
Massa molar do triacilglicerol /g/mol		847,24	851,14

nd= não detectado

**[060]** As massas molares médias dos ácidos carboxílicos de cadeia longa e a massa molar dos triacilgliceróis (Figura 2) do óleo de palma e OGR foram calculadas através das Equações 1 e 2, utilizando as porcentagens de ácidos graxos obtidas por CG - DIC.

**[061]** Equação 1:  $[(3 \times MMM) + 41]$

**[062]** Equação 2:  $\sum[(Mi - MH) \times Zi]$

**[063]** Onde:

**[064]** MMTG = massa molar do triacilglicerol;

**[065]** MMM = massa molar média dos ânions carboxilatos de cadeia longa;

**[066]**  $M_i$  = massa molar do ácido graxo  $i$ ;

**[067]** MH = massa molar de um hidrogênio;

**[068]**  $Z_i$  = porcentagem do ácido graxo.

**[069]** A massa molar média calculada para os triacilgliceróis do óleo de palma foi de 847,24 g/mol, e para os do OGR foi de 851,14 g/mol (**Tabela 3**), juntamente com as massas molares médias de 268,75 g/mol e 279,05 g/mol, respectivamente.

**[070]** Obtidas as massas molares médias estima-se que somente estão disponíveis 847,25 g/mol de triacilgliceróis de óleo de palma e 851,14 g/mol de triacilgliceróis de OGR para participarem da reação de hidrólise. Deste modo, para os cálculos da razão molar água:óleo, variável do planejamento experimental da hidrólise, foram considerados esses valores.

**[071]** Observa-se na Tabela 3 que o ácido palmítico (C16:0) e o ácido oleico (C18:0) contribuem em 84% para a composição do óleo bruto de palma, enquanto no OGR, os ácidos palmítico (C16:0), oleico (C18:0) e linoleico (C18:2) contribuem em 86% na composição.

#### **[072] Reação de Hidrólise - Óleo de Palma Bruto**

**[073]** Na Tabela 4 são apresentados os experimentos para a reação de hidrólise do óleo de palma bruto correspondentes ao planejamento fatorial completo  $2^4$  (Experimentos 1 a 16) e cinco experimentos em réplicas, no ponto central (Experimentos 17 a 21), bem como seus resultados. Na penúltima coluna são apresentadas as respostas em porcentagem m/m dos ácidos graxos convertidos na reação da hidrólise e na última coluna da tabela é apresentada a acidez.

**[074]** Tabela 4 - Matriz de experimentos e resultados para as reações de hidrólise do óleo de palma

Ensaio	Codificadas				Reais				Ácidos graxos (% m/m)	Índice de Acidez /mg NaOH.g-1
	X <sub>RM</sub>	X <sub>TH</sub>	X <sub>HH</sub>	X <sub>AH</sub>	RM <sub>H</sub>	T <sub>H</sub>	H <sub>H</sub>	A <sub>H</sub>		
1	-1	-1	-1	-1	50	200	30	700	9,9	19,6
2	1	-1	-1	-1	100	200	30	700	16,5	32,7
3	-1	1	-1	-1	50	250	30	700	64,0	127,3
4	1	1	-1	-1	100	250	30	700	41,0	82,6
5	-1	-1	1	-1	50	200	120	700	30,7	61,2
6	1	-1	1	-1	100	200	120	700	36,7	73,1
7	-1	1	1	-1	50	250	120	700	79,9	159,0
8	1	1	1	-1	100	250	120	700	84,7	168,2
9	-1	-1	-1	1	50	200	30	1000	9,7	19,3
10	1	-1	-1	1	100	200	30	1000	10,4	20,7
11	-1	1	-1	1	50	250	30	1000	57,3	114,0
12	1	1	-1	1	100	250	30	1000	60,3	168,3
13	-1	-1	1	1	50	200	120	1000	34,3	68,3
14	1	-1	1	1	100	200	120	1000	51,3	101,9
15	-1	1	1	1	50	250	120	1000	80,2	159,5
16	1	1	1	1	100	250	120	1000	86,4	172,1
17	0	0	0	0	75	225	75	850	62,4	124,1
18	0	0	0	0	75	225	75	850	60,9	121,2
19	0	0	0	0	75	225	75	850	60,7	120,8
20	0	0	0	0	75	225	75	850	62,3	124,0
21	0	0	0	0	75	225	75	850	61,0	121,3

**[075]** Onde: RM = Razão molar; TH = Temperatura (°C); HH = Tempo (min.); AH = Velocidade de agitação/rpm

**[076]** Na Tabela 5 é apresentada a análise estatística dos resultados mostrados na Tabela 4, tendo sido calculados os valores dos efeitos principais e de suas interações para a reação de hidrólise do óleo de palma bruto em função da conversão em porcentagem de ácidos graxos.

**[077]** Tabela 5 - Valores dos efeitos principais e suas interações para a conversão em porcentagem de ácidos graxos do óleo de palma bruto

	Óleo de palma	Porcentagem
--	---------------	-------------

<b><i>RM<sub>H</sub></i></b>	2,68	0,39
<b><i>T<sub>H</sub></i></b>	44,31	69,11
<b><i>H<sub>H</sub></i></b>	26,90	25,47
<b><i>A<sub>H</sub></i></b>	3,31	0,39
<b>Interações</b>		
<b><i>RM<sub>H</sub> T<sub>H</sub></i></b>	-4,89	0,84
<b><i>RM<sub>H</sub> H<sub>H</sub></i></b>	5,84	1,20
<b><i>RM<sub>H</sub> A<sub>H</sub></i></b>	4,06	0,58
<b><i>T<sub>H</sub> H<sub>H</sub></i></b>	0,26	0,00
<b><i>T<sub>H</sub> A<sub>H</sub></i></b>	0,34	0,00
<b><i>H<sub>H</sub> A<sub>H</sub></i></b>	1,72	0,10
<b><i>RM<sub>H</sub>T<sub>H</sub>H<sub>H</sub></i></b>	1,93	0,13
<b><i>RM<sub>H</sub> T<sub>H</sub> A<sub>H</sub></i></b>	2,79	0,27
<b><i>RM<sub>H</sub> H<sub>H</sub> A<sub>H</sub></i></b>	-0,96	0,03
<b><i>T<sub>H</sub> H<sub>H</sub> A<sub>H</sub></i></b>	-4,38	0,67
<b><i>RM<sub>H</sub> T<sub>H</sub> H<sub>H</sub> A<sub>H</sub></i></b>	-5,16	0,94

[078] Onde: RMH = Razão molar; TH = Temperatura/°C; HH = Tempo/min.; AH = Velocidade de agitação/rpm

### [079] Análise da conversão dos triacilglicerol do óleo de palma bruto em ácidos graxos livres

[080] Através do gráfico de probabilidade normal *versus* os efeitos (valores de z), foram analisados os efeitos mais significativos para a conversão de triacilgliceróis em ácidos graxos livres (figura 3). Claramente foi observado que na reação de hidrólise do óleo de palma bruto, os efeitos principais para conversão de ácidos graxos livres foram temperatura ( $T_H$ ) e Tempo ( $H_H$ ). Neste gráfico observa-se que os efeitos desprezíveis são normalmente distribuídos, com média zero e variância  $\sigma^2$  que se situam ao longo da linha reta e tendem a se aglomerar ao redor de zero, enquanto os efeitos significativos  $T_H$  e  $H_H$  estão situados distantes e seus efeitos não tendem a zero.

[081] Na figura 4 são apresentados os gráficos das variáveis em função da conversão (%) de ácidos graxos livres produzidos. Nota-se que as variáveis que mais interferem na conversão dos triacilgliceróis em ácidos graxos livres são a temperatura ( $T_H$ ) e o tempo ( $H_H$ ).

Observa-se que, com o aumento dessas variáveis (nível +1), a solubilidade do óleo em água aumenta e, conseqüentemente, favorece a conversão dos triacilgliceróis em ácidos graxos. A razão molar é um fator importante para essa reação, pois, o deslocamento do equilíbrio da reação tenderá na direção dos reagentes com o aumento da concentração do glicerol. Essa variável se manteve estável em todos os níveis estudados não apresentando influência na produção de ácidos graxos, o que demonstrou que as escolhas dos níveis trabalhou com excesso de água e, como observado por Alenezi et al. (ALENEZI, R. et al. Continuous flow hydrolysis of sunflower oil for biodiesel. Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects, v. 32, n. 5, p. 460-468, Jan. 2010.), um sistema mais diluído favorece o deslocamento químico termodinâmico no sentido dos produtos.

**[082]** A agitação também não se apresentou como um efeito significativo, visto que a agitação é importante para o estágio inicial da reação, porém, com o aumento da temperatura, o sistema trabalha em condições subcríticas, não sofrendo a influência da agitação, registrando pressão autógena de 40 bar (39,47 atm).

**[083]** Na Tabela 6 é apresentada a equação de regressão (Equação 3) ajustada e os valores dos coeficientes de regressão ao nível de confiança de 95%, calculados para as conversões percentuais em ácidos graxos livres, obtidas a partir das reações de hidrólise do óleo de palma bruto, para a região experimental.

**[084]** Equação 3:  $\%AGL = 61,45 + 23,14T_H + 12,45H_H - 15,35T^2$

**[085]** Tabela 6 - Equação da regressão para a reação de hidrólise do óleo de palma bruto

Coeficiente da	Coeficientes $\pm$ intervalo de	Intervalo
----------------	---------------------------------	-----------

equação		confiança		de confiança
$b_0$	61,45	56,67	66,27	2,28
$b_1 (T_H)$	23,14	20,33	25,94	1,32
$b_2 (H_H)$	12,45	9,65	12,25	1,32
$b_{11} (T^2)$	-15,35	-20,94	-9,77	2,63

**[086]** Com o modelo proposto é possível visualizar a superfície de resposta gerada (figuras 5A e 5B), a qual permite a definição das condições mais adequadas que maximizam as respostas. De acordo com os resultados, as maiores conversões percentuais em ácidos graxos livres para o óleo de palma bruto são obtidas nos níveis superiores das variáveis Temperatura ( $T_H$ ) e Tempo ( $H_H$ ).

**[087]** Em tais circunstâncias, onde o sistema ainda não atingiu o ponto ótimo da superfície de resposta, pode ser utilizado o método da ascendência de maior inclinação, que é mover-se sequencialmente ao longo de um caminho em direção ao máximo da resposta, como demonstrado na figura 6. Dessa forma, novos ensaios foram propostos com o objetivo de encontrar o maior rendimento de conversão percentual em ácidos graxos livres para a hidrólise do óleo de palma bruto, utilizando somente as variáveis significativas: temperatura ( $T_H$ ) e tempo ( $H_H$ ). Os pontos de caminho da ascendência foram calculados utilizando a razão entre os coeficientes  $b_1(T_H)/b_2(H_H)$ , apresentados na Tabela 6.

**[088]** Na Tabela 7 podem ser observadas as condições dos novos experimentos realizados e a resposta obtida em conversão percentual em ácidos graxos livres.

**[089]** Tabela 7 - Condições experimentais e resposta dos experimentos de caminho de ascendência para a hidrólise do óleo de palma bruto

Experimento	Temperatura /°C	Tempo /min.	Ácidos graxos (%)
1	225	75	61,5

2	250	120	87,0
3	255	165	91,1
4	263	210	91,5
5	270	255	92,0

**[090]** Nos experimentos 3 ao 5, a conversão para ácidos graxos aumentou de forma estável em comparação ao experimento 2. Os mesmos experimentos apresentaram conversão média de ácidos graxos de 91,5%. Isso indica que o aumento da temperatura e do tempo pode proporcionar conversões maiores que 86,5% de triacilgliceróis em ácidos graxos.

### **[091] Reações de Hidrólise - (OGR)**

**[092]** Na Tabela 8 são apresentados os experimentos para a reação de hidrólise do OGR correspondentes ao planejamento fatorial completo  $2^4$  e cinco experimentos de réplica no ponto central, bem como seus resultados. Na penúltima coluna são apresentadas as respostas em porcentagem (m/m) dos ácidos graxos convertidos na reação da hidrólise e na última coluna da tabela a acidez.

**[093] Tabela 8** - Matriz de experimento e resultados para a reação de hidrólise do OGR

Ensaio	codificadas				Reais				Ácidos graxos %m/m	Índice de Acidez /mg NaOH. g-1
	X <sub>RM</sub>	X <sub>TH</sub>	X <sub>HH</sub>	X <sub>AH</sub>	RM <sub>H</sub>	T <sub>H</sub>	H <sub>H</sub>	A <sub>H</sub>		
1	-1	-1	-1	-1	50	200	30	700	7,2	14,3
2	1	-1	-1	-1	100	200	30	700	6,9	13,8
3	-1	1	-1	-1	50	250	30	700	47,9	94,7
4	1	1	-1	-1	100	250	30	700	59,1	117,76
5	-1	-1	1	-1	50	200	120	700	28,7	57,1
6	1	-1	1	-1	100	200	120	700	33,0	65,2
7	-1	1	1	-1	50	250	120	700	81,4	162,0
8	1	1	1	-1	100	250	120	700	90,7	181,2
9	-1	-1	-1	1	50	200	30	1000	5,2	10,3
10	1	-1	-1	1	100	200	30	1000	10,6	21,2
11	-1	1	-1	1	50	250	30	1000	59,2	117,7

12	1	1	-1	1	100	250	30	1000	79,3	158,0
13	-1	-1	1	1	50	200	120	1000	33,2	66,1
14	1	-1	1	1	100	200	120	1000	32,8	65,6
15	-1	1	1	1	50	250	120	1000	89,5	178,0
16	1	1	1	1	100	250	120	1000	95,8	190,5
17	0	0	0	0	75	225	75	850	49,5	98,3
18	0	0	0	0	75	225	75	850	49,4	98,2
19	0	0	0	0	75	225	75	850	49,4	98,2
20	0	0	0	0	75	225	75	850	50,5	99,9
21	0	0	0	0	75	225	75	850	50,9	102,7

[094] Onde: RM = Razão molar;  $T_H$  = Temperatura/°C;  $H_H$  = Tempo /min.;  $A_H$  = Velocidade de Agitação/rpm

[095] A análise estatística dos efeitos principais e suas interações para a reação de hidrólise do óleo de palma e do OGR em função da conversão em porcentagem de ácidos graxos é apresentada na Tabela 9.

[096] Tabela 9 - Valores dos efeitos e suas interações para a conversão percentual de ácidos graxos do OGR

	OGR	%
$RM_H$	7,01	1,24
$T_H$	55,68	78,44
$H_H$	26,20	17,37
$A_H$	6,33	1,01
<b>Interações</b>		
$RM_H T_H$	4,74	0,57
$RM_H H_H$	-2,13	0,11
$RM_H A_H$	0,87	0,02
$T_H H_H$	1,76	0,08
$T_H A_H$	4,83	0,59
$H_H A_H$	-1,96	0,10
$RM_H T_H H_H$	-1,78	0,08
$RM_H T_H A_H$	0,62	0,01
$RM_H H_H A_H$	-2,78	0,20
$T_H H_H A_H$	-2,61	0,17
$RM_H T_H H_H A_H$	-0,17	0,00

[097] Onde: RMH = Razão molar;  $T_H$  = Temperatura/°C;  $H_H$  = Tempo/ min.;  $A_H$  = Velocidade de Agitação/rpm

[098] **Análise da conversão dos triacilgliceróis do OGR em ácidos graxos livres**

**[099]** A partir do gráfico de probabilidade normal *versus* os efeitos (valores de z), foi possível analisar os efeitos mais significativos para a conversão de triacilgliceróis em ácidos graxos livres (Figura 7). Nitidamente, observa-se que na reação de hidrólise do OGR, os efeitos mais significativos para conversão em ácidos graxos livres foram temperatura ( $T_H$ ) e tempo ( $H_H$ ). O mesmo resultado foi observado para o óleo de palma bruto.

**[0100]** Na figura 8 é apresentado o gráfico das variáveis pela resposta, conversão percentual em ácidos graxos livres produzidos na hidrólise de OGR. Nota-se que as variáveis que mais interferem na conversão dos triacilgliceróis em ácidos graxos livres são temperatura ( $T_H$ ) e tempo ( $H_H$ ), enquanto os efeitos razão molar e agitação não proporcionaram o aumento significativo da produção de ácidos graxos livres. O mesmo é observado para o óleo de palma bruto.

**[0101]** O ajuste do novo modelo, utilizando somente os efeitos significativos Temperatura ( $T_H$ ) e o Tempo ( $H_H$ ) é demonstrado na Tabela 10 pela ANOVA (*Analysis of Variance*). A análise do Teste F demonstra que o modelo de regressão para a reação de hidrólise do OGR foi significativa, visto que os valores calculados de  $F_{cal.}$  (MQR/MQRes.) (198,86) são superiores ao F tabelado (3,55), com 95% de confiança para a primeira e segunda variância. É importante observar que o valor do coeficiente de determinação  $R^2$  diminuiu (0,9567), porém o modelo continua confiável e consistente, não havendo a necessidade de um novo ajuste.

**[0102]** Foi realizado o teste de curvatura, a fim de analisar se os efeitos quadráticos eram significativos. A diferença entre  $\bar{y}_f - \bar{y}_c = -1,80$  é um valor pequeno, indicando que não há evidência de curvatura da resposta na região de exploração, e que os fatores que

exibem efeitos principais significativos podem ser explicados de forma linear.

**[0103] Tabela 10** - Análise da variância para o novo modelo calculado para reação de hidrólise do OGR

Parâmetro	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F calc.	F. tab.
Regressão	15141,64	2	7570,818	198,8619	3,55
Resíduos	685,2733	18	38,07074		
Total	15826,91	20	791,3455		
Erro Puro	651,17	16	40,69813	0,418978	
Falta de ajuste	34,10327	2	17,05164		
Varição explicada (R <sup>2</sup> )	0,956702	R	0,978111		
Máx. variação explicada (R <sup>2</sup> )	0,958857	R máximo	0,979212		

**[0104]** O gráfico de resposta previsto pelo modelo *versus* resposta experimental é mostrado na figura 9. Nota-se que o modelo proposto apresenta boa concordância com as respostas reais. Isso somente é possível quando os valores dos desvios padrões dos parâmetros estão numa ordem de grandeza inferior aos mesmos. Se essa proximidade ocorre, o ajuste do modelo aos dados obtidos experimentalmente é satisfatório (CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-papers, 2003. 260 p). Foi observado, através do gráfico de resíduos, que estes são homocedásticos, podendo ser concluído que o modelo está bem ajustado, não apresentando tendência e seguindo uma distribuição normal.

**[0105]** Na Tabela 11 é apresentada a equação da regressão ajustada (Equação 4) e os valores dos coeficientes de regressão ao nível de confiança de 95%, calculados para as conversões percentuais de

ácidos graxos livres, obtidas a partir das reações de hidrólise do OGR para a região experimental.

**[0106]** Equação 4:  $\%AGL=48,10+27,83T_H+13,11H_H$

**[0107]** Tabela 11 - Equação da regressão para a reação de hidrólise do OGR

Coeficiente da equação		Coeficientes $\pm$ intervalo de confiança		Intervalo de confiança
$b_0$	48,10	45,28	50,93	2,82
$b_1 (T_H)$	27,83	24,60	31,07	3,24
$b_2 (H_H)$	13,11	9,87	16,34	3,24

**[0108]** **Análise da superfície de resposta para a reação de hidrólise OGR**

**[0109]** Com o modelo proposto, pode ser representada graficamente a superfície de resposta, conforme mostrado nas figuras 10A e 10B, que permite a definição das condições mais adequadas que maximizam as respostas. De acordo com os resultados, as maiores conversões percentuais em ácidos graxos livres para o OGR são obtidas nos níveis superiores das variáveis temperatura ( $T_H$ ) e tempo ( $H_H$ ), da mesma forma que para o óleo de palma bruto.

**[0110]** Em busca de detalhar o experimento, assim como no planejamento de hidrólise do óleo de palma bruto, para o OGR também foram propostos novos ensaios utilizando o método da ascendência de maior inclinação, como demonstrado na Tabela 12.

**[0111]** Tabela 12 - Condições experimentais e resposta dos experimentos de caminho de ascendência para a hidrólise do OGR

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Ácidos graxos (%)
1	225	75	49,0
2	250	120	95,8
3	255	165	97,6
4	263	210	98,2
5	270	255	98,5

**[0112]** A partir do experimento 3 da Tabela 12 observa-se que o rendimento aumentou de forma estável, indicando que o ascendente de maior inclinação está muito próximo da região explorada. As reações de hidrólise para a produção de ácidos graxos livres para os dois óleos estudados obtiveram melhores resultados em condições subcríticas, uma vez que em condições ambientais a água e óleo são pouco solúveis devido a suas diferenças de polaridade.

**[0113]** Desse modo, pode-se considerar que as maiores produções percentuais de ácidos graxos livres, obtidos a partir do planejamento fatorial na reação de hidrólise do óleo de palma bruto, foi de 86,4% e e de 95,8% para o OGR, obtida quando utilizadas: temperatura de 250°C e tempo de 120 minutos, conforme apresentado na tabela 13.

**[0114]** O planejamento de ascendência demonstrou que é possível atingir porcentagens de conversões maiores, com o aumento da temperatura e do tempo, entretanto, devido às limitações do reator de bancada, não foi possível explorar melhor essas variáveis.

**[0115]** Tabela 13 - Condições ótimas na reação de hidrólise do ORG e óleo de palma bruto

Óleo	Condições			
	Temperatura	Tempo	Razão Molar	Agitação
<b>Palma Bruto</b>	250°C	120 min.	100:1	700 rpm
<b>OGR</b>	250°C	120 min.	100:1	700 rpm

**[0116]** Conforme apresentado na Tabela 14, pode-se observar que na síntese de produção de ésteres metílicos (biodiesel) por hidroesterificação não há geração de efluentes ou resíduos. Toda água gerada no processo de esterificação pode ser consumida pelo processo de hidrólise e, o glicerol obtido na primeira etapa não contém contaminações com álcool, sabões ou catalisadores, tornando-se um coproduto de alta qualidade.

**[0117]** Tabela 14 - Comparativos das quantidades de reagente e volumes na reação e na etapa de lavagem das diferentes rotas para produção de biodiesel

Rota	Metanol/ mL	Catalisador/g	Tempo de reação /min.	T/°C	Etapas de lavagem			Rendimento (m/m)	
					Solução de HCl 5%	Solução de NaOH	H <sub>2</sub> O/ mL	Óleo de Palma Bruto	OGR
Hidroesterificação	40,6	0,900 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	65 ± 5	-	-	200 <sup>a</sup> 50 <sup>b</sup>	74,32	79,82
Transesterificação Alcalina	25,7	0,900 KOH	60	65 ± 5	40mL	40mL	200	39,47	60,43
TDSP	63	0,500 KOH 0,90 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130	65 ± 5	-	-	200 400 <sup>c</sup>	32,69	70,40

**[0118]**<sup>a</sup> Na primeira etapa da hidroesterificação - hidrólise

**[0119]**<sup>b</sup> Na reação de esterificação dos Ácidos Graxos Livres (AGL) - do óleo de palma bruto

**[0120]**<sup>c</sup> Na reação de TDSP - Processo de transesterificação em duas etapas (do inglês *Transesterification Double Step Process*) do óleo de palma bruto.

**[0121]** Foram realizadas análises da qualidade dos ésteres metílicos produzidos, através de ensaios acreditados para o biodiesel que são: massa específica, viscosidade cinemática, índice de acidez, teor de água, teor de éster, glicerina livre e total, mono-, di- e triacilglicerol e teor de metanol, conforme especificado na Resolução ANP N° 45, de 25 de outubro de 2014, cujos resultados são apresentados na Tabela 15.

**[0122]** Nesta Tabela 15, o biodiesel produzido a partir das matérias primas de baixa qualidade por hidroesterificação atendeu as especificações de qualidade. O teor de éster, que é o parâmetro fundamental, foi 99,1% de ésteres metílicos para os AG provenientes do óleo de palma bruto, e 98,0% para os AG provenientes do OGR. A

maioria das propriedades físico-químicas encontraram-se dentro dos limites estabelecidos, exceto para os ésteres metílicos obtidos a partir das rotas comparativas. Nenhuma das amostras apresentou teor de água dentro da especificação da ANP que estabelece 200 mg/kg, evidenciando que o método escolhido para a secagem do biodiesel não foi eficiente. Deste modo, para adequar o produto à Resolução, é necessário prolongar o tempo de secagem em estufa, ou utilização de outros métodos de secagem como uso de um agente secante, ou resina de troca iônica comuns nos processos industriais.

**[0123]** Para o biodiesel obtido por hidroesterificação, o teor de glicerol total apresentou valor superior ao limite de especificação, isto se deve ao fato que ocorreu uma reação secundária; as moléculas de mono- e diacilglicerídeos remanescentes nos ácidos graxos foram transesterificadas pela rota ácida. Uma forma de enquadrar esse parâmetro seria a adição de uma etapa de lavagem com água para retirada dos resíduos de mono-; diacilglicerídeos e glicerol. A fase aquosa retirada da etapa de lavagem do biodiesel é rica em mono-; e diacilglicerídeos que não reagiram, logo, poderiam retornar para a etapa de hidrólise para a formação de ácidos graxos, entretanto estudos desse reaproveitamento e da otimização da etapa de esterificação ainda são necessários.

**[0124]** Com a preparação pela rota convencional de transesterificação via catálise alcalina e TDSP, para efeito de comparação, utilizando as etapas de um processo padrão de produção de biodiesel, não foi possível produzir um biodiesel (ésteres metílicos) dentro da especificação, demonstrando dessa forma a dificuldade de se trabalhar com essas matérias-primas de baixa qualidade. Para que fosse possível a utilização desse tipo de matéria-prima, seria

necessário introduzir uma etapa de pré-tratamento do óleo e novas operações na etapa de purificação, o que representa um aumento dos gastos na produção e a geração de uma maior quantidade de efluentes e resíduos com baixo valor agregado e com características potenciais de contaminantes do meio ambiente.

**[0125]** A partir dos resultados das preparações para efeito de comparação, pode-se confirmar o potencial da hidroesterificação para a produção de biodiesel como uma alternativa promissora, utilizando matérias-primas de baixa qualidade, proporcionando um aumento significativo na produção de biocombustíveis e atendendo os mais importantes princípios da sustentabilidade em todo o processo de produção

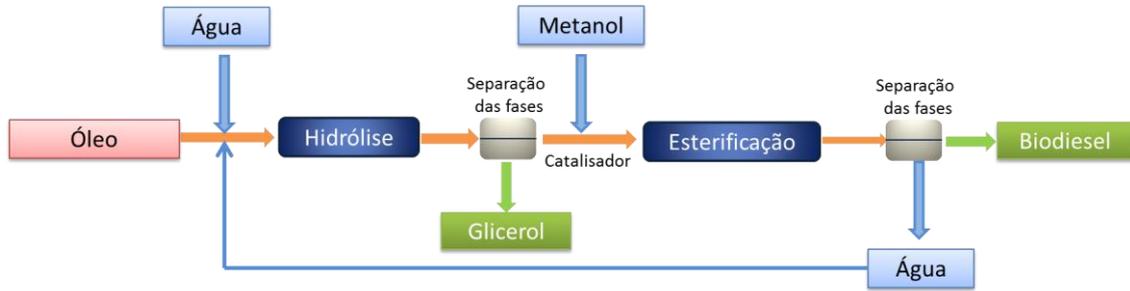
**[0126]** Tabela 15 - Caracterização do biodiesel metílico obtido por hidroesterificação, comparando com as rotas de Transesterificação alcalina e TDSP

Característica	Unidade	Limite	Rota					
			Hidroesterificação		Transesterificação		TSDP	
			OGR	palma	OGR	Palma	OGR	Palma
Aspecto	-	LII	Límpido	Límpido	Límpido	Com impurezas	Límpido	Límpido
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	895,04 ± 0,00	877,15 ± 0,00	910,39 ± 0,01	909,60 ± 0,00	898,85 ± ,00	918,84 ± 0,01
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm/s <sup>2</sup>	3,0 a 6,0	6,0 ± 0,0	5,8 ± 0,0	13,9 ± 0,0	37,2 ± 0,0	9,5 ± 0,0	37,8 ± 0,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200	236,73 ± 0,03	212,56 ± 0,05	578,87 ± 0,02	674,02 ± 0,09	302,19 ± ,01	417,51 ± 0,02
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	98,0 ± 0,5	99,1 ± 0,3	57,6 ± 0,2	58,0 ± 0,3	94,9 ± 0,7	18,4 ± 0,5
Índice de acidez, máx.	mgKOH/g	0,5	0,07 ± 0,01	0,30 ± 0,0	0,23 ± 0,03	26,96 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,01
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,01	*	*	0,05 ± 0,01	*
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,76 ± 0,01	0,49 ± 0,03	*	*	1,23 ± 0,03	*
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	0,98 ± 0,02	0,55 ± 0,02	*	*	1,35 ± 0,00	*
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	1,57 ± 0,01	0,49 ± 0,01	*	*	1,78 ± 0,02	*
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	0,08 ± 0,01	0,05 ± 0,02	*	*	1,96 ± 0,06	*
Metanol, máx.	% massa	0,2	0,0 ± 0,00	0,17 ± 0,01	0,0 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,0 ± 0,00	0,26 ± 0,03

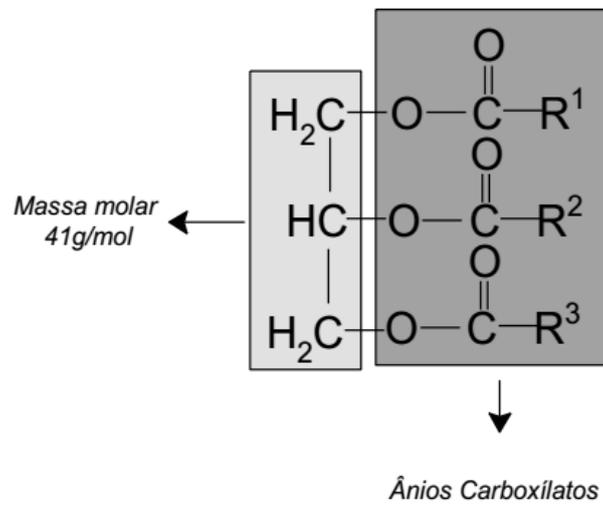
\*Os resultados apresentaram valores superiores ao limite de calibração da norma técnica

**REIVINDICAÇÕES:**

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR HIDROESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÃO SUBCRÍTICA caracterizado por compreender:
  - a) Hidrólise de uma mistura de óleo bruto de palma e/ou óleos e gorduras residuais à temperatura entre 200 a 250°C e pressão autógena de 40 bar  $\pm$  5 (39,47 atm), entre 30 a 120 minutos e agitação constante de 700 a 1000 rpm.;
  - b) Aquecimento para esterificação dos ácidos graxos obtidos na etapa anterior à temperatura de 60 com agitação de 250 rpm;
  - c) Adição de 1,0% de catalisador e reagente em uma razão molar de 1:3 (reagente:ácidos graxos), dita mistura submetida à temperatura de 60°C a 70°C durante 60 minutos.
2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR HIDROESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÃO SUBCRÍTICA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador ser preferentemente ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
3. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR HIDROESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÃO SUBCRÍTICA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do reagente ser preferentemente álcool metílico.



**Figura 1**



**Figura 2**

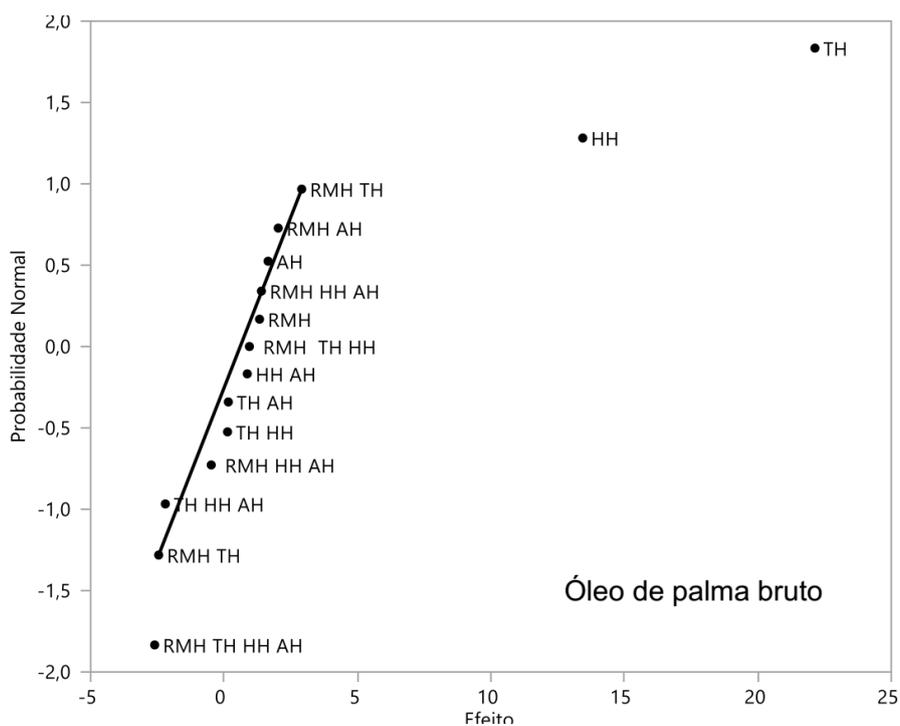


Figura 3

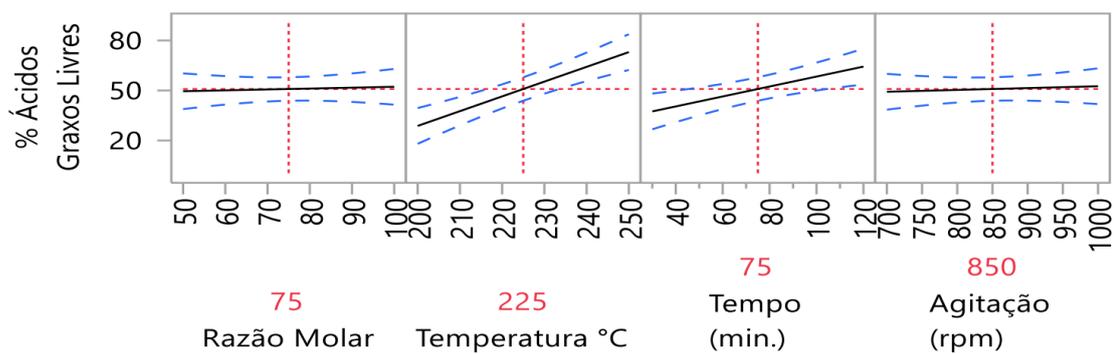
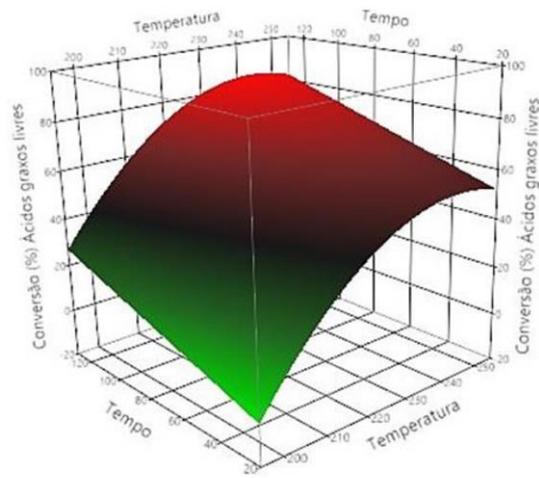
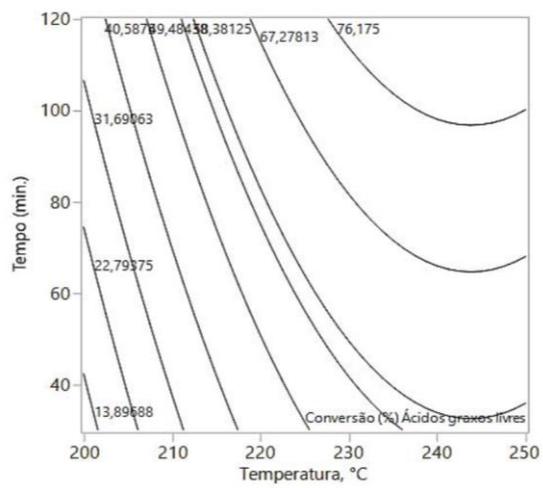


Figura 4

**Figura 5A****Figura 5B**

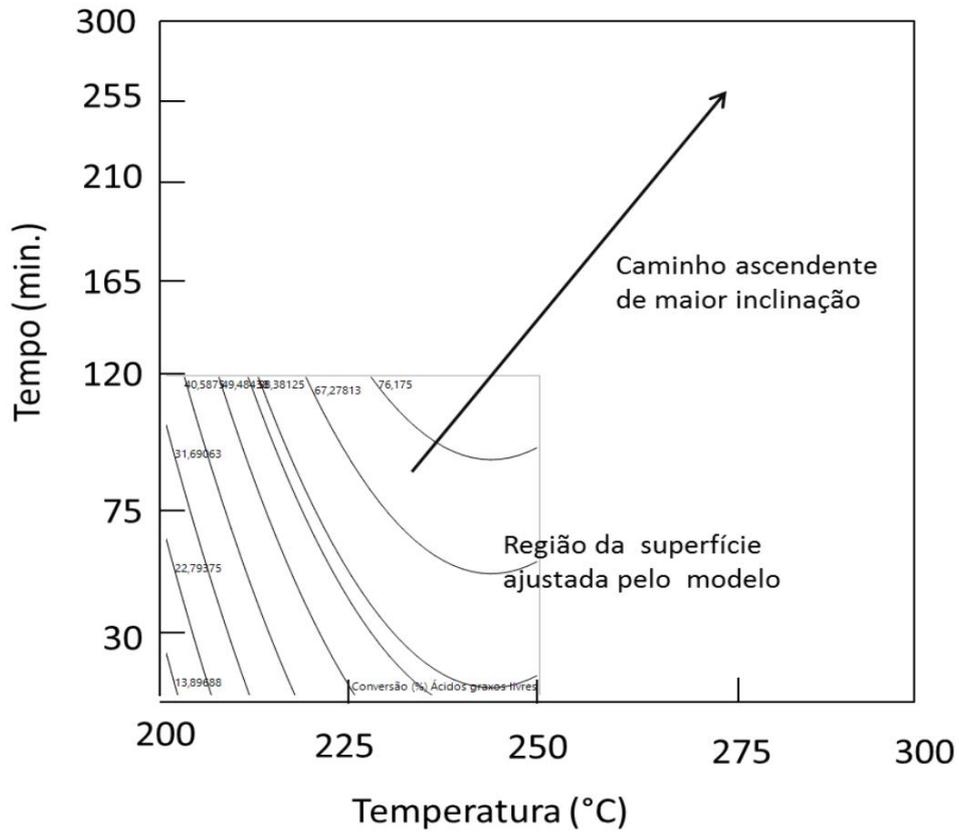


Figura 6

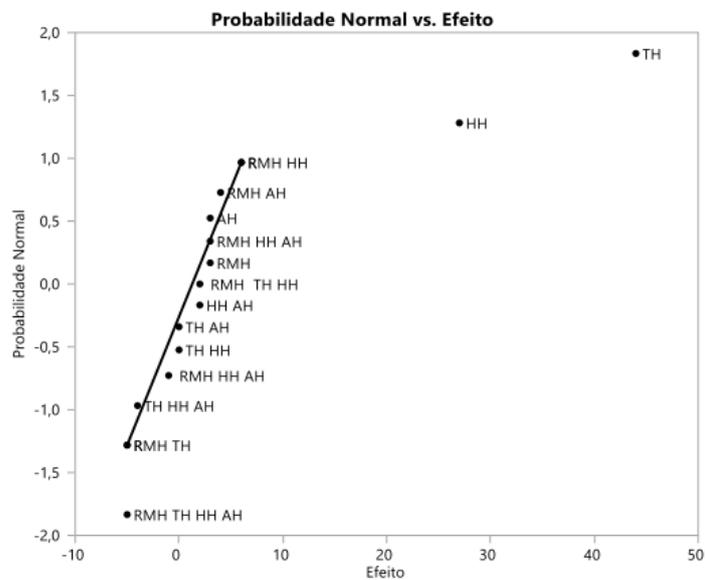
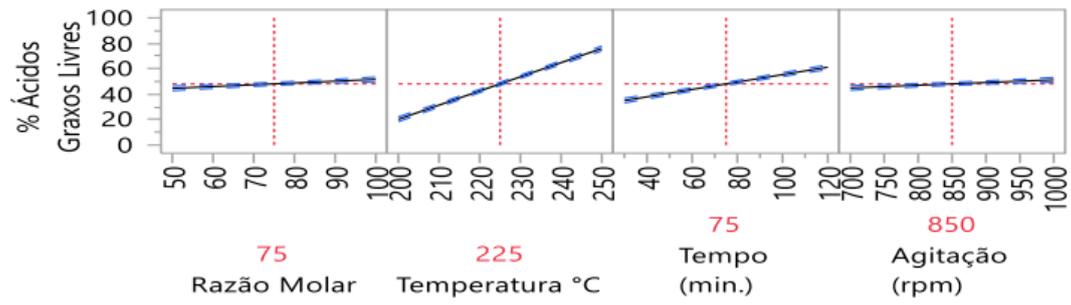


Figura 7

**Figura 8**

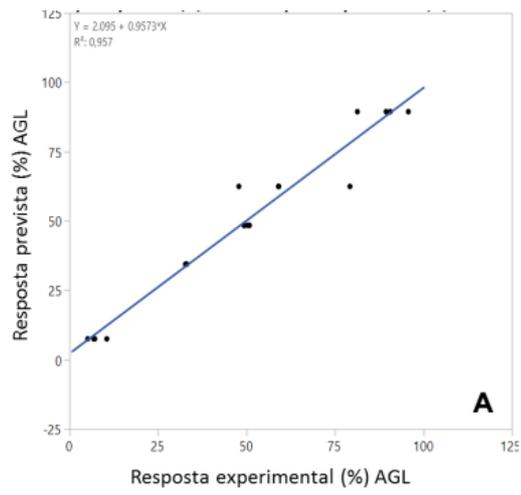


Figura 9A

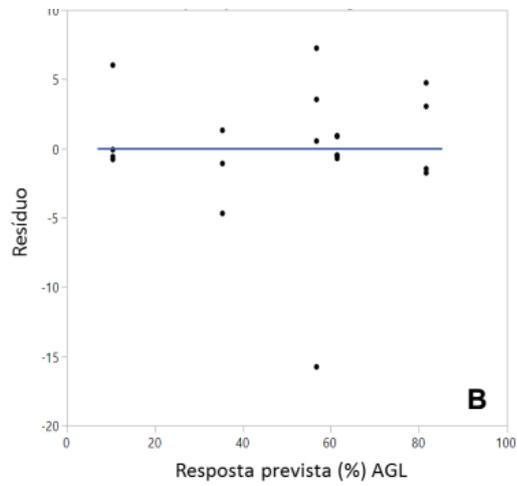
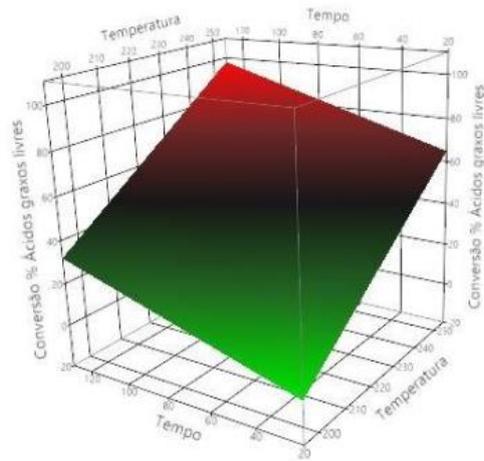
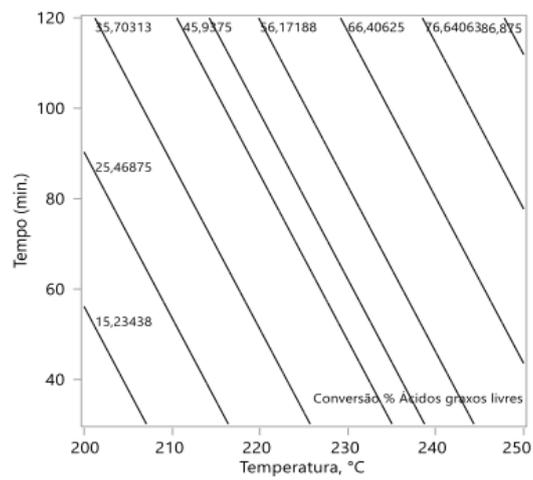


Figura 9B



**Figura 10A**



**Figura 10B**

## **RESUMO**

### **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR HIDROESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÃO SUBCRÍTICA**

É descrito um processo de obtenção de biodiesel por hidroesterificação em condição subcrítica a partir de óleo bruto de palma (*Elalis guineenses*) e/ou óleos e gorduras residuais oriundas de processos industriais e atividades urbanas ou domésticas, a fim de aumentar a produção de biodiesel no contexto da matriz energética nacional.