



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017022103-2 A2



(22) Data do Depósito: 13/10/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 07/05/2019

(54) **Título:** SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIO-GORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO.

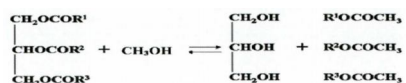
(51) **Int. Cl.:** C07C 67/03; C10L 1/02; C10L 1/12; B01J 23/745; B01J 35/00; (...).

(52) **CPC:** C07C 67/03; C10L 1/026; C10L 1/1233; C10L 2230/04; C10L 2230/22; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI - UFVJM.

(72) **Inventor(es):** BÁRBARA GONÇALVES ROCHA; JOSÉ DOMINGOS FABRIS; ALICE LOPES MACEDO; BÁRBARA RODRIGUES FREITAS; PRISCYLLA CAIRES DE ALMEIDA; LUIS CARLOS DUARTE CAVALCANTE.

(57) **Resumo:** "SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIOGORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO." A presente invenção está relacionada ao processo para produção de biodiesel através da transesterificação de triacilgliceróis, utilizando catalisadores heterogêneos derivados de rejeito mineral magnético rico em magnetita (Fe304), material, aqui, intitulado meramente "magnetita", da mineração de depósitos minerais de apatita. Especificamente, a presente invenção está relacionada a um processo para produção de biodiesel através da transesterificação de triacilgliceróis de bio-óleos ou bio-gorduras com álcool metílico, álcool etílico, ou qualquer outra formação similar de ésteres com alcoóis superiores, utilizando o catalisador heterogêneo diferente dos encontrados tradicionalmente no estado da técnica. O catalisador a que aqui se reivindica consiste em material de magnetita (Fe304), proveniente de rejeito da mineração de fosfato, misturado com óxido de cálcio; a mistura é calcinada a uma temperatura entre 100 °C e 1000 °C.



**SÍNTESE DE ÉSTERES METÍLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE  
ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIO-  
GORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS  
BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO**

**[1] Campo da invenção**

[2] A presente invenção está relacionada ao processo químico de produção de biodiesel *via* transesterificação de triacilgliceróis com alcoóis de cadeia molecular curta (para a produção de biodiesel) ou com alcoóis superiores, por reações catalisadas por catalisadores heterogêneos preparados de materiais do rejeito magnético, aqui denominado simplesmente "magnetita", de minérios de apatita. O catalisador heterogêneo é diferente dos tradicionalmente encontrados no estado da técnica. Trata-se de um material mineral rico em magnetita ( $Fe_3O_4$ ), como a proveniente do rejeito da mineração; na preparação do catalisador, o material da jazida ou do rejeito da mineração de fosfato é misturado com óxido de cálcio e é calcinado a temperatura constante, fixada no intervalo de 100 °C a 1000 °C.

**[3] Fundamentos da invenção**

[4] O interesse na diversificação da matriz energética, por razões econômicas, ambientais e da própria política energética das nações, tem suscitado interesse muito especial em biocombustíveis. O biodiesel surge, pois, como alternativa de destacado valor, sobretudo em substituição, parcial ou, em casos especiais, total ao diesel fóssil. No atual estado da técnica, o processo de produção de biodiesel comumente empregado é baseado na reação de transesterificação de triacilgliceróis de bio-óleos *via* catálise homogênea. O álcool empregado na reação do óleo caracteriza a rota da transesterificação: metílica ou etílica. Quimicamente, o biodiesel compreende uma mistura de ésteres mono-acila de ácidos graxos de cadeia longa (sendo a rota metílica ou etílica, que utiliza o etanol ou o metanol, produz o éster etílico ou metílico de ácidos graxos).

[5] Na rota de síntese convencional de produção do biodiesel por meio da transesterificação de trigliceróis, por exemplo, em bio-óleos ou bio-gorduras, o catalisador formado por uma base de cátion alcalino em solução no meio reacional líquido, assim denominado catálise homogênea, é amplamente usado em escala industrial.

[6] Na catalise heterogênea, as pesquisas envolvendo a produção de biodiesel utilizando catalisadores sólidos têm revelado mecanismos mais complexos e ainda menos claramente elucidados, em suas etapas fundamentais.

[7] Uma das constatações que ilustram tal fato é que, até o momento, não foi encontrada uma propriedade específica dos catalisadores sólidos que apresentasse uma correlação mais direta com seus desempenhos químicos nas reações de síntese de biodiesel. Um enorme número de catalisadores sólidos potenciais tem sido mencionado para essa finalidade. Nem sempre, no entanto, são reportadas considerações mais detalhadas, quanto às estruturas química, cristalina ou morfológica do sólido quimicamente ativo, na reação. Na presente invenção, a caracterização estrutural dos componentes magnéticos do material mineral precursor do catalisador é cuidadosamente abordada.

[8] Ma, F. and Hanna, M.A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* 70 (1999), descrevem genericamente a reação de transesterificação da seguinte forma: Utiliza-se metanol, ou alternativamente etanol, na presença de catalisadores homogêneos para gerar ésteres de cadeia longa e glicerina como mostra a equação química na Figura 1. Um processo convencional de produção de biodiesel engloba a sequência operacional, de acordo com a Figura 2.

[9] Levando em consideração que os ésteres produzidos apresentam uma viscosidade dinâmica menor do que a do o óleo bruto, esse parâmetro pode ser empregado para aferição do progresso e da extensão da reação de transesterificação. Lembrando que o óleo diesel convencional, derivado de petróleo, tem viscosidade menor do que a dos óleos vegetais, a redução da viscosidade do bio-óleo pode ser uma importante razão para se utilizar a reação de transesterificação, pela separação do glicerol do biocombustível.

[10] A mineração de fosfato no território brasileiro gera grande quantidade de rejeito magnético, que fica estocado em forma de pilhas, no entorno da mina. Além do impacto visual, esse rejeito, se mal acondicionado, pode acarretar erosões e deslizamentos, ocasionando impactos ambientais desastrosos e, muitas vezes, irreversíveis.

[11] Com o objetivo de juntar essas duas vertentes, da ciência e do desenvolvimento tecnológico, o novo processo é baseado na ação catalítica da magnetita, que será misturada ao óxido de cálcio, na preparação do catalisador, levado à calcinação, sobre a transesterificação de triacilgliceróis de bio-óleos. É indicado para a produção industrial de biodiesel. Entre a operação unitária descrita na Figura 2, na etapa 2 da sequência operacional, e na etapa 3, deverá ser incluída a etapa de preparo e adição do novo catalisador heterogêneo, obtido após ativação térmica, associada ou não a cominuição e, eventualmente, aglomeração (Figura 3).

#### [12] **Descrição detalhada da invenção**

[13] A presente invenção trata de um processo de transesterificação de triacilgliceróis em bio-óleos ou bio-gordura, para a produção de ésteres de ácidos graxos, com um catalisador sólido, em reator para produção contínua ou em bateladas, temperatura de reação de transesterificação de 15 °C a 65 °C, para tempos de reação que podem, mais tipicamente, variar de 10 min a 3 h. O processo compreende as seguintes etapas:

[14] a. Bio-óleo ou bio-gordura em quantidade suficiente para o processo de transesterificação;

[15] b. Misturar o catalisador sólido calcinado previamente com óxido de cálcio de tal forma que se estabeleçam reações de transesterificação, sob pressão autógena do sistema e agitação suficiente no reator fechado, durante o tempo necessário, preferencialmente de 30 min a 4 h, sob temperatura constante fixada entre 15 °C e 65 °C;

[16] c. Separar o catalisador sólido;

[17] d. Separar a glicerina formada.

[18] A invenção pressupõe ainda um método para preparação de um novo catalisador sólido para transesterificação, que compreende um óxido sólido, suportado em outro óxido sólido, em qualquer proporção destes. Um óxido sólido é o rejeito magnético, rico em magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a ser suportado em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ).

[19] O novo catalisador pode ser preparado através do procedimento descrito a seguir:

[20] Procedimento de preparo do catalisador magnetita com óxido de cálcio:

[21] a. Misturar 2 g de magnetita em pequenos grãos e 2 g de pó de óxido de cálcio;

[22] b. Homogeneizar por agitação no ultrassom por 3 ciclos de 8 min;

[23] c. Calcinar em mufla à temperatura desejada (fixada entre 100 °C e 1000 °C) por 4 h, ou por tempo próximo a esse.

[24] O catalisador usado na reação de transesterificação deve seguir o procedimento padrão citado anteriormente. Observou-se que qualquer proporção em massa  $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{CaO}$  produz biodiesel, com eficiência química, alterando apenas o rendimento e o tempo para completar a reação de transesterificação. Observou-se também que somente o material rico em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , calcinado nas mesmas condições, não tem propriedades catalíticas na reação de produção do biodiesel. O  $\text{CaO}$  calcinado usado separadamente, nas mesmas condições, tem ação catalítica, ainda que bem abaixo do mínimo de rendimento químico de 97%, preconizado pelas normas da ANP, e sofre grande lixiviação durante a reação e na separação da fase sólida.

[25] O processo supramencionado transforma triacilgliceróis de bio-óleos e de bio-gorduras em mono-ésteres de ácido graxos e apresenta eficiência satisfatória para a obtenção de produtos de pureza adequada.

#### [26] Exemplos

[27] As reações foram realizadas em reator fechado por bateladas de 100 mL a 300 mL, sob pressão autógena do sistema, agitação mecânica de 300 rpm e razão molar óleo:metanol de 1:100, 1:30 e 1:20 de óleo ou gordura.

[28] Exemplo 1

[29] Reação de transesterificação utilizando a mistura do componente mineral rico em  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$  calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h, ou por tempo próximo a esse.

[30] Condição reacional:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , por 3 h, em etapa única, razão molar 1:100.

[31] Mistura reacional:

[32] a. 0,30 g de óleo de soja;

[33] b. 10,85 g de metanol;

[34] c. 0,30 g catalisador formado pelo componente mineral rico em  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$  (calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h);

[35] d. Conversão final em ésteres metílicos = 99,99%.

[36] Exemplo 2

[37] Reação de transesterificação utilizando o componente mineral rico em  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$  calcinados a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h.

[38] Condição reacional:  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 h, em etapa única, razão molar óleo:metanol 1:20.

[39] Mistura reacional:

[40] a. 0,56 g catalisador formado pelo componente mineral rico em  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$  (calcinado a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ );

[41] b. 6,04 g metanol;

[42] c. 6,28 g óleo de soja

[43] d. Conversão final em ésteres metílicos = 99,98%.

[44] Exemplo 3

[45] Reação de transesterificação utilizando catalisador formado pelo componente mineral rico em  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$  calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h.

[46] Condição reacional:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , por 3 h, razão molar óleo:metanol 1:30.

[47] Mistura reacional:

[48] a. 0,3 g catalisador formado pelo componente mineral rico em  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$ , calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ;

[49] b. 3,264 g metanol;

[50] c. 3,0 g óleo de soja

[51] d. Conversão final em ésteres metílicos = 97,2%.

[52] **Descrição detalhada das Figuras:**

[53] **Figura 1** – Reação de transesterificação: reação de um tri éster (triacilglicerol) com um álcool (metanol) resultando em triálcool (glicerol) e outro éster (biodiesel).

[54] **Figura 2** – Descrição das seis etapas do processo convencional de produção de biodiesel.

[55] **Figura 3** - Descrição das seis etapas correspondentes do processo de produção de biodiesel, com o catalisador heterogêneo sólido.

## REIVINDICAÇÕES

1. "SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIOGORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO" caracterizado por materiais produzidos a partir de rejeitos magnéticos da mineração de fosfato, que sejam previamente processados, para constituir catalisadores capazes de interagir com moléculas que contenham pares de elétrons livres, da estrutura molecular das espécies químicas substratos, preferencialmente destinados à produção de biodiesel.
2. "SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIOGORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO" considerando a reivindicação 1, caracterizado por materiais formados pelo componente mineral rico em  $Fe_3O_4$ , com adição de  $CaO$ , a serem utilizados em diferentes proporções equivalentes em massa  $Fe_3O_4:CaO$ , entre 5:95 e 95:5, preferencialmente 50:50;
3. "SÍNTESE DE ÉSTERES METÁLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIOGORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO" considerando as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelas misturas sólidas formadas necessitarem de um tratamento térmico em temperaturas entre  $100^{\circ}C$  e  $1000^{\circ}C$ ,



formando materiais com características químicas de interagir com pares de elétrons livres, atuando, pois, como um ácido de Lewis;

4. "SÍNTESE DE ÉSTERES METÍLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIOGORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO" considerando as reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo produto proveniente de rejeito de mineração de fosfato ser utilizado como catalisador de reações cujo mecanismo envolva a ação de ácidos de Lewis;

5. "SÍNTESE DE ÉSTERES METÍLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIOGORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO" considerando a reivindicação 4, caracterizado pela mistura sólida catalítica a ser usada em reações de esterificação de ácidos graxos livres ou em transesterificação de triacilgliceróis, para a produção de ésteres etílicos ou metílicos, ou de alcoóis superiores, dos ácidos graxos.

6. "SÍNTESE DE ÉSTERES METÍLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIOGORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO", caracterizado por considerar os significativos valores de magnetização espontânea e magnetização de saturação do catalisador heterogêneo, em razão do componente

mineral magnético, a magnetita, constitui ainda reivindicação do processo qualquer alternativa de separação do sólido da mistura líquida da reação ou do efluente com um campo magnético, que seja gerado por dispositivo de um ímã permanente ou por um eletro-ímã, de uma bobina alimentada por uma corrente elétrica.

## Figuras

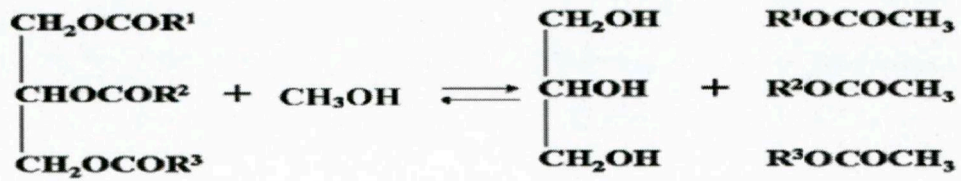


Figura 1

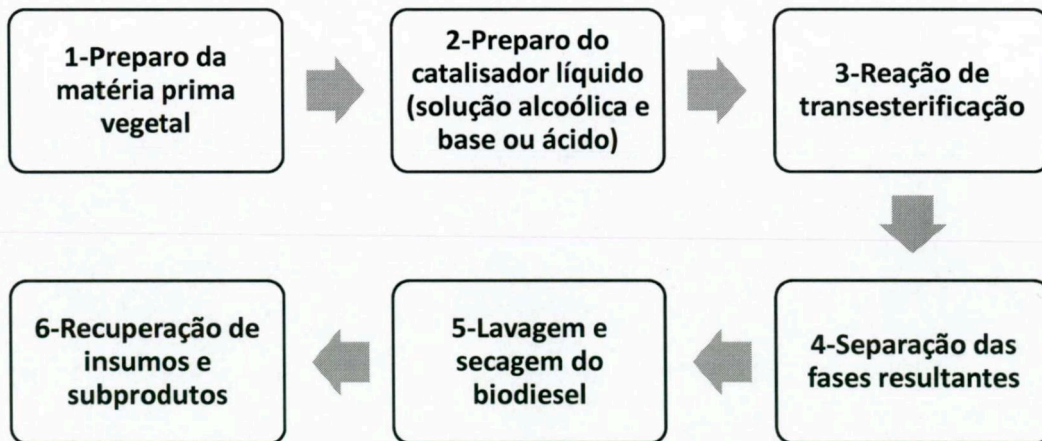
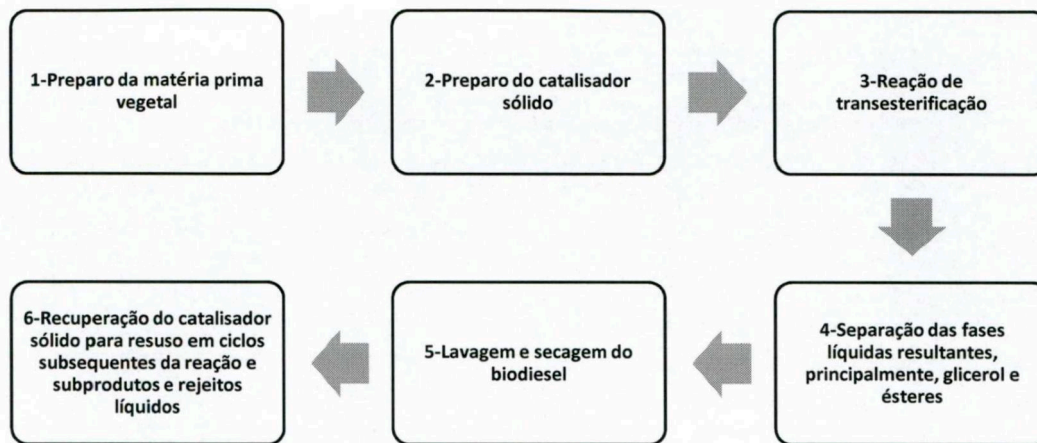


Figura 2

**Figura 3**

## RESUMO

**“SÍNTESE DE ÉSTERES METÍLICOS OU ETÍLICOS (BIODIESEL), OU DE ÁLCOOL SUPERIOR, DE ÁCIDOS GRAXOS, VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM BIO-ÓLEOS OU BIO-GORDURAS, PROMOVIDA POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REJEITOS MAGNÉTICOS DE MINERAÇÃO DE FOSFATO.”**

A presente invenção está relacionada ao processo para produção de biodiesel através da transesterificação de triacilgliceróis, utilizando catalisadores heterogêneos derivados de rejeito mineral magnético rico em magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), material, aqui, intitulado meramente “magnetita”, da mineração de depósitos minerais de apatita. Especificamente, a presente invenção está relacionada a um processo para produção de biodiesel através da transesterificação de triacilgliceróis de bio-óleos ou bio-gorduras com álcool metílico, álcool etílico, ou qualquer outra formação similar de ésteres com alcoóis superiores, utilizando o catalisador heterogêneo diferente dos encontrados tradicionalmente no estado da técnica. O catalisador a que aqui se reivindica consiste em material de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), proveniente de rejeito da mineração de fosfato, misturado com óxido de cálcio; a mistura é calcinada a uma temperatura entre 100 °C e 1000 °C.