



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

**(11) PI 1000113-1 B1**



**(22) Data do Depósito: 18/01/2010**

**(45) Data de Concessão: 24/12/2019**

**(54) Título:** PROCESSO PARA DESEMULSIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO INTEGRADA DE ÁCIDOS GRAXOS E SEUS DERIVADOS COM EMPREGO DE REAGENTES RESIDUAIS E RECUPERAÇÃO SIMULTÂNEA DE ÁLCOOL E RETIRADA DE ÁGUA

**(51) Int.Cl.:** C07C 67/08; C11C 3/00.

**(52) CPC:** C07C 67/08; C11C 3/003.

**(73) Titular(es):** COMPANHIA ESTADUAL DE ÁGUAS E ESGOTOS CEDAE.

**(72) Inventor(es):** MARCOS VINÍCIOS MARQUES FAGUNDES; LUCIANO BASTO OLIVEIRA; LUIZ GUILHERME DA COSTA MARQUES.

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA DESEMULSIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO INTEGRADA DE ÁCIDOS GRAXOS E SEUS DERIVADOS COM EMPREGO DE REAGENTES RESIDUAIS E RECUPERAÇÃO SIMULTÂNEA DE ÁLCOOL E RETIRADA DE ÁGUA. A presente invenção consiste na desestabilização de emulsões de ácidos graxos e água para sua posterior utilização como matéria-prima na reação de esterificação em presença de álcoois de cadeia curta fazendo o aproveitamento como catalisador do ácido remanescente usado na etapa de desemuísificação. Além disso, o processo de esterificação faz uso da destilação simultânea de álcool e água durante a reação de esterificação e, ainda, utiliza a separação de fases do meio reacional com o intuito de remover a fase aquosa e, portanto, favorecer a conversão da esterificação. O uso da presente invenção permite a redução do tamanho dos equipamentos, um menor consumo de energia e reagentes, bem como, um tempo total de processamento mais curto, porém, uma maior conversão em produtos quando é feita a comparação com as técnicas de esterificação atualmente disponíveis. Além disso, ela é capaz de processar matérias-primas com alto índice de acidez, portanto, com difícil ou nenhuma colocação no mercado tais como as presentes na espuma de esgotos e nas caixas de gordura de restaurantes.

“PROCESSO PARA DESEMULSIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO INTEGRADA DE ÁCIDOS GRAXOS E SEUS DERIVADOS COM EMPREGO DE REAGENTES RESIDUAIS E RECUPERAÇÃO SIMULTÂNEA DE ÁLCOOL E RETIRADA DE ÁGUA”.

5 Campo da invenção

A presente invenção consiste na quebra de emulsões estáveis de ácidos graxos e seus derivados através da utilização isolada ou conjunta de processos físicos, bem como, da acidificação do meio seguida de esterificação por catálise ácida. Neste processo são empregadas quantidades controladas de álcool em conjunto com a destilação simultânea de álcool e da água. Este procedimento tem como objetivo permitir a formação de duas fases, uma apolar contendo matéria graxa e álcool e outra polar e mais densa contendo água e álcool a qual é afastada do meio reacional inibindo assim a reação inversa da esterificação que tem a água como um de seus reagentes. Desta forma, nas fases iniciais da reação poder ser utilizado álcool hidratado sendo necessário apenas o uso de álcool anidro nas etapas finais da reação.

Descrição do estado da técnica

Existem várias patentes relacionadas à quebra de emulsões de ácidos graxos com vista a sua posterior esterificação por catálise ácida. Contudo, todas as que foram examinadas utilizam a extração com solvente para separar o ácido graxo da fase aquosa, como exemplo, pode-se citar o pedido de patente PI0301254-9. Por outro lado, as patentes relacionadas à esterificação de ácidos graxos propriamente dita, possuem como estratégia de reação a utilização de álcool como reagente em excesso. Isto é feito com o objetivo de melhorar a conversão de éster, uma vez que o excesso de reagente tende a deslocar o equilíbrio da reação, que é reversível, no sentido de formação dos produtos desejados, como exemplo desta estratégia pode-se citar o pedido de patente PI0500417-9.

Os triglicérides são degradados espontaneamente para formar ácidos graxos e glicerina. Assim, algumas fontes residuais de matéria graxa como a espuma das estações de tratamento de esgotos e a gordura presente nas

caixas retentoras das instalações sanitárias prediais apresentam-se formadas quase que exclusivamente por emulsões de ácidos graxos e água. Já outras, como as borras de refino de óleos vegetais apresentam teor de ácidos graxos tipicamente entre 30% e 70% dependendo do processo e da matéria prima empregada. Frequentemente essas fontes são consideradas rejeitos que tem limitada ou nenhuma aceitação no mercado e, por isso mesmo, apresentam sérios transtornos para a sua disposição final tendo em vista a série de problemas ambientais relacionados a elas.

Tanto os triglicérideos como os ácidos graxos apresentam forte caráter apolar em suas moléculas, por esta razão, possui limitada solubilidade em solventes polares, como, por exemplo, a água. Além disso, apresentam viscosidade relativamente alta. Tais características tornam esses compostos propensos a formar emulsões estáveis com a água. Sobretudo, os ácidos graxos que possuem viscosidades tão altas que se apresentam em sua maioria na forma pastosa a temperatura ambiente. Desta forma, as emulsões aquosas de ácidos graxos têm aspecto sólido, retendo no seu interior diversos tipos de substâncias, como, por exemplo, plásticos e papel entre outras, desde que, estas estejam disponíveis no meio, como é o caso, por exemplo, das caixas de gordura e da espuma de esgotos.

Como a presença de água inibe a reação de esterificação, uma vez que a mesma é reagente da reação inversa, a qual está em equilíbrio reversível com a de esterificação, a quebra de emulsão aquosa é imprescindível para que possa ocorrer o processo desejado. Essa quebra tem sido realizada pela extração da matéria graxa com um solvente apolar imiscível na água, mas com baixa viscosidade. Desta forma, a solução apolar resultante também apresenta baixa viscosidade o que permite a coalescência das gotículas de água dispersas na emulsão e a conseqüente separação das fases. Uma fase rica em ácidos graxos dissolvidos no solvente apolar e outra aquosa mais densa na parte inferior.

Existem duas variantes para o processo de extração com solvente, o primeiro utiliza a extração contínua no processo conhecido como Soxhlet e o outro a

extração em batelada através da agitação rápida seguida da decantação lenta para a separação das fases. O primeiro processo tem a vantagem de sempre utilizar solvente livre de soluto, uma vez que o mesmo é destilado continuamente e devolvido ao processo. Isto garante uma maior capacidade de extração, contudo, com um custo energético maior. Já o segundo consome menos energia e utiliza equipamentos mais simples, porém, tem um rendimento menor. Em ambas as variantes, após a separação das fases polar e apolar, o solvente é separado da matéria graxa por meio de destilação. Portanto, é necessário que o solvente tenha boa volatilidade para que a separação possa ocorrer eficientemente.

Embora seja uma forma de separar a matéria graxa da água, a utilização da extração a solvente traz uma série de problemas para o processo como um todo. O primeiro deles está relacionado à dificuldade de recuperação do mesmo da matéria graxa, pois devido à existência da lei de Raoult, o ponto de ebulição da mistura binária contendo ainda parte do solvente volátil passa a ser próxima do ponto de ebulição dos ácidos graxos, em alguns casos, superior a 350° Celsius. Esta temperatura é suficiente para a ocorrência de diversas reações laterais indesejáveis, além disso, representa um forte consumo de energia para o processo de recuperação. Outro importante problema que merece ser comentado refere-se à captura de uma parcela do solvente na fase aquosa devido à presença de substâncias emulsionantes que estão presentes naturalmente nos óleos e são adicionadas propositalmente em alguns casos, como nas pias de cozinha das casas, na forma de detergentes e sabões para facilitar o carreamento da matéria graxa na fase aquosa. Essas substâncias têm a capacidade de gerar mistelas apolares dispersas na fase polar. Este fato dificulta bastante a recuperação do solvente na fase aquosa. Outro importante problema da extração com solvente volátil está relacionado à efeitos ambientais, dos quais dois deles merecem ser citados. O primeiro se refere ao fato de que os solventes orgânicos são classificados como poluentes hídricos. Isto torna problemática a disposição final do rejeito aquoso do processo, pois o mesmo, como já foi mencionado, é contaminado com solvente orgânico,

normalmente o hexano. O outro efeito refere-se à perda do solvente para a atmosfera, pois o mesmo contribui para o processo do “smog fotoquímico”, justamente um dos pontos fracos do biodiesel, um combustível que pode ser obtido a partir da esterificação dos ácidos graxos, uma vez que diversos estudos tem relacionado o uso do biodiesel com o aumento das emissões de NOx, o outro reagente essencial para que possa ocorrer o “smog fotoquímico” cujas conseqüências são tão nocivas para as metrópoles. Por último pode ser mencionado, que a utilização de solventes inflamáveis aumenta bastante a preocupação com o risco de incêndio e explosão, bem como, os investimentos necessários a sua prevenção e combate quando necessário.

Uma vez preparada à matéria prima, isto é, extraída a matéria graxa da emulsão aquosa e dos demais contaminantes como pedaços de plásticos e papel, a esterificação propriamente dita pode ser efetuada. A esterificação por catalise ácida emprega temperaturas tipicamente entre 60° e 90° Celsius e tempo de reação entre 3 horas e 7 horas. Além disso, adota-se como forma de melhorar a conversão dos reagentes em produto o uso de excesso de álcool que em alguns pedidos de patentes chega à razão de até 10/1 como a PI0500333-4, ou até mais, como o pedido de patente PI0301254-9 que preconiza até 15/1 como forma eficiente de proceder à conversão. Contudo, mesmo diante de todo este excesso estequiométrico de álcool a conversão em éster no pedido de patente PI0301254-9 é de cerca de 60%. Este percentual é bem inferir ao expresso na resolução da ANP 007/2008 que passou a exigir teor de éster mínimo de 96,5% para que o combustível possa ser enquadrado como biodiesel no Brasil.

Além de não atingir mais a especificação para biodiesel exigida no Brasil, a adoção de excesso de álcool tão grande na rota por catalise ácida, conduz a diversos inconvenientes no processo, o primeiro deles se refere à necessidade de reatores grandes o suficiente para conter toda a massa reacional, o que provoca um aumento no custo dos equipamentos. Outro inconveniente que pode ser citado está relacionado com o aumento de consumo de energia necessário para aquecer a massa reacional a temperatura

de reação, assim como, a energia adicional necessária para a recuperação do álcool em excesso que é efetuada por meio de destilação. Além disso, a recuperação do álcool é feita após o termino da reação, ao invés de ser realizada simultaneamente com a esterificação, o que poderia garantir uma  
5 redução no tempo total do processo, bem como, no consumo final de energia.

Vale mencionar que a adoção do excesso de álcool é justificada por dois fatores. Um deles é que á época dos depósitos das patentes mencionadas acima não havia uma especificação quanto ao teor mínimo de éster no combustível para que o mesmo pudesse ser enquadrado como biodiesel, o que  
10 só veio a ocorrer em 2008. O outro fator refere-se ao fato de que esta é a maneira mais usual de se aumentar à conversão sem a necessidade de retirar á água do meio reacional, a qual é formada com o desenvolvimento da própria reação e tende a reverter o processo em direção à formação dos reagentes.

#### Sumário da invenção

15 A presente invenção tem como objetivo o aproveitamento da matéria graxa de alto índice de acidez, seja ela obtida naturalmente, seja ela produzida a partir da hidrólise de glicerídeos por processos térmicos, enzimáticos ou qualquer outro, em reações de esterificação com álcoois de cadeia curta, ou mais especificamente, até oito átomos de carbono, por catálise ácida sem o  
20 emprego de solventes orgânicos inflamáveis, prejudiciais à saúde e ao meio ambiente na extração da matéria-prima. Ao invés disso, se disponibiliza a matéria graxa para o processo de esterificação através da quebra da emulsão aquosa por intermédio da utilização conjunta ou isoladamente de processos físicos de desemulsificação, tais como, uso de microondas de 2,4 GHz a 2,5  
25 GHZ com tempo de exposição dentre 0,01 minuto a 120 minutos, de ultra-som com frequência entre 15Khz a 10Mhz, da aplicação de campo elétrico com uso de corrente contínua ou alternada de 10V/cm a 10KV/cm, da utilização de solução saturada de eletrólito, como, por exemplo, o NaCl dentre outros, ou  
30 ainda, do processo químico de redução do pH do meio reacional utilizando o próprio catalisador ácido da reação de esterificação o qual pode ser residual deste que tenha capacidade reacional para quebrar a emulsão, ainda que,

auxiliado por outros processos de separação das fases emulsionadas. Este procedimento é mais competitivo economicamente, e ambientalmente mais adequado.

Além disso, a estratégia usualmente empregada de se utilizar excesso de álcool como forma de deslocar a reação de esterificação no sentido dos produtos é substituída na presente invenção pelo emprego de quantidades menores de álcool como reagente. Isto garante a utilização de equipamentos menores, menor consumo de energia e menor tempo total de processamento, ao mesmo tempo em que aumenta a conversão da reação. Isto é possível porque na abordagem tradicional o excesso de álcool, que é relativamente miscível na matéria graxa e totalmente miscível na água age solubilizando as substâncias presentes de modo a se ter uma única fase homogênea. Desta maneira, a água que é formada no decorrer da reação tende a agir como reagente na reação inversa o que prejudica a conversão da reação de formação dos produtos desejados, principalmente, no momento em que se faz a recuperação do álcool em excesso após o final da reação. Isso porque a recuperação do álcool é feita por destilação, como os álcoois mais usados nos processos de esterificação são o metanol e o etanol, os quais são mais voláteis que a água, acaba ocorrendo um aumento do teor de água no meio reacional favorecendo o deslocamento da reação reversível no sentido inverso ao da esterificação.

Por outro lado, ao se empregar quantidades menores de álcool, o mesmo não consegue solubilizar em uma única fase as substâncias polares e apolares desde que elas estejam presentes em quantidades significativas em relação a quantidade de álcool. Assim sendo, com o decorrer da reação há a formação de água e o desaparecimento de álcool que é decorrente do seu consumo na própria reação, bem como, da sua retirada através da destilação da mistura líquida mais volátil, ou seja, o álcool e a água, provocando, desta maneira, a separação do meio reacional em duas fases, uma apolar rica em matéria graxa e álcool e outra polar rica em água e álcool. A destilação é importante porque nos momentos iniciais da reação é desejável uma

quantidade razoável de álcool para facilitar o seu choque com as moléculas de ácidos graxos, do contrário a reação passa a ocorrer de maneira muito lenta, além disso, nos momentos iniciais a quantidade de água no meio reacional é insignificante. Assim, para os casos em que a água for menos volátil que o álcool empregado, a destilação provoca um enriquecimento de água no meio reacional permitindo a separação das fases num dado momento. Ao se conseguir a separação das fases, a fase aquosa é decantada rapidamente se for interrompida a agitação, uma vez que existe uma grande diferença de densidade entre as fases, assim como, baixa viscosidade no meio reacional, sobretudo, nas temperaturas próximas as de reação, e então, uma nova etapa de reação pode ser reiniciada repetindo-se o ciclo com o afastamento da fase aquosa do meio reacional.

Para o caso dos álcoois com pontos ebulição muito próximos da água ou superiores, tais como, o n-propanol, o n-butanol, o séc-butanol e o iso-butanol a retirada de água pode ser feita apenas com a destilação dos mesmos sem a necessidade de separação das fases. Embora, também se possa fazer a retirada de água nas situações em que se utilize álcoois mais voláteis apenas com a destilação, esse processo exige o emprego de grande quantidade de álcool e energia, uma vez que o álcool é evaporado em uma velocidade superior ao da água, sendo necessário, portanto, se adicionar mais álcool, deste modo, é preferível que se utilize o fenômeno da separação de fase conjuntamente com a destilação para esses casos. Uma importante vantagem deste procedimento é que ele permite que se utilize álcool hidratado nas primeiras etapas do processo o que simplifica bastante a recuperação do álcool, sobretudo no caso do etanol. A utilização de álcool hidratado nas etapas iniciais do processo de esterificação é outra importante contribuição desta invenção. Além disso, esta estratégia permite a utilização eficiente do etanol em substituição ao metanol, este último, o álcool mais utilizado pelos processos vigentes. Ocorre que o etanol é menos perigoso que o metanol, além disso, o etanol é produzido preferencialmente por processos biológicos o que confere

um caráter ambientalmente mais adequado ao éster obtido, pois o álcool utilizado é produzido a partir de fontes renováveis.

Descrição detalhada da invenção.

A primeira etapa da presente invenção consiste na separação da matéria graxa dos demais contaminantes com intuito de torná-la adequada ao processo de esterificação. Algumas fontes de matéria graxa, como as provenientes das caixas de gorduras domésticas ou dos decantadores primários das estações de tratamento de esgotos possuem teor de acidez de cerca de 100%, já outras como as borras de refino de óleos vegetais possuem teores típicos da ordem de 30% a 70%. O aumento do teor de acidez está relacionado ao processo natural de degradação dos glicerídeos em ácidos graxos. Assim, quanto mais degradada a matéria-prima maior o teor de acidez. Dentre os mecanismos que conduzem a essa degradação podem ser citados a rancidez oxidativa que está relacionada à reação com o oxigênio do ar e a rancidez hidrolítica relacionada a enzimas que degradam o glicerídeo em meio aquoso. Quanto maior o teor de acidez maior a viscosidade da matéria graxa e, portanto, maior a propensão de formar emulsões estáveis com solventes polares, em especial, a água.

Assim, é comum a formação de emulsões de água e matéria graxa com teores de água que variam entre 40% e 80% com aspecto sólido e aprisionando em seu interior outros materiais como pedaços de madeira, papel, plásticos, até objetos de densidade bastante elevadas como areia, pequenas pedras e metal. Nestas condições a emulsão não se presta para ser utilizada no processo de esterificação, portanto, esses contaminantes precisam ser separados da matéria graxa.

A estabilidade dessas emulsões é devida principalmente a dois fatores. O primeiro deles se refere a alta viscosidade da matéria graxa, que aumenta sensivelmente com a proporção de ácidos graxos presentes. Já o segundo fator está relacionado a ocorrência de substâncias emulsificantes que atuam na interfase da água com a matéria graxa. Esses emulsificantes encontram-se naturalmente presente nos óleos vegetais e até mesmo no petróleo, além

disso, são adicionados propositalmente em alguns casos, como nas pias de cozinha para facilitar o carregamento da matéria graxa. Basicamente a maioria dos emulsificantes possuem em sua molécula uma parte polar que tem afinidade com a água e uma parte apolar com afinidade com a fase graxa.

- 5 Desta maneira eles formam misturas isolando a fase dispersa da fase dispersante.

Assim sendo, uma forma de quebrar a estabilidade de emulsões de matéria graxa com água é aquecer a emulsão até que a viscosidade da matéria graxa se reduza a ponto de permitir o movimento das partículas de água que  
10 vão se encontrando para formar partículas maiores e possa ocorrer a separação das fases. Contudo, frequentemente o aquecimento sozinho não é suficiente para quebrar a emulsão devido à presença de agentes emulsificantes. Por este motivo podem ser usados outros métodos isolados ou em conjunto para permitir a separação das fases. Um deles é o uso de  
15 equipamento de ultra-som para desestabilizar a emulsão, neste caso se utiliza frequências de ondas de som que variam de 15 KHz até mais de 10 MHz. Outra forma de se separar as fases é se fazendo uso de microondas eletromagnéticas com frequência entre 2,4GHz e 2,5 GHz. Também se pode empregar o uso de campo elétrico com pulsos de corrente contínua ou com  
20 corrente alternada apresentando frequências até 10 KHz com gradiente de tensão de até 10KV/cm. A agitação mecânica pode contribuir para a separação das fases, mas ela é particularmente problemática quando se emprega agitadores que giram sobre seu próprio eixo. Isto porque fios de cabelo, farrapos de pano e outros materiais com formato semelhante agarram ao eixo  
25 prejudicando a agitação. Nesses casos a agitação hidráulica ou por ar comprimido pode ser bastante útil, podendo ser empregadas em conjunto ou isoladamente com agitação mecânica preferencialmente quando esta utilizar agitadores tipo garfo de dois dentes, onde a parte em contato com a emulsão não gira sobre seu próprio eixo. Além desses e de outros processos físicos,  
30 também se pode usar agentes químicos para a desemulsificação. Dentre eles, o uso de uma solução aquosa saturada de eletrólito ou, ainda, o uso de ácidos

fortes, tais como, os ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico, sulfônico, metano-sulfônico, tolueno-sulfônico entre outros para atacar a parte polar do agente emulsificante.

5 A parte polar do agente emulsificante geralmente é formada por uma ligação com caráter iônico entre um átomo de carbono e um elemento químico fortemente eletropositivo. Assim, uma forma de despolarizar esta parte do emulsificante é substituir esse elemento eletropositivo pela reação com um ácido forte de modo que possa se formar um sal iônico mais estável termodinamicamente que o sal orgânico originalmente presente. O resultado  
10 desta reação é a formação de um sal iônico geralmente solúvel no meio aquoso e um composto apolar insolúvel na água e incapaz de formar misturas. Nessas condições, ou seja, temperatura alta o suficiente para reduzir a viscosidade da matéria graxa e pH baixo o suficiente para despolarizar o emulsificante, a separação das fases pode ocorrer. É interessante observar  
15 que boa parte dos agentes emulsificantes é formada por sais de ácidos graxos, assim, com a regeneração do ácido orgânico, além de se quebrar a emulsão, se obtém uma parcela adicional de matéria-prima para a esterificação com a vantagem extra de melhorar o rendimento das etapas de purificação que são necessárias após a reação de esterificação propriamente dita.

20 A temperatura necessária para permitir a coalescência das gotículas depende da composição específica da matéria graxa presente. Contudo, os valores frequentemente estão dentro da faixa de 50° a 85° Celsius. Diversas são as formas em que se pode fazer este aquecimento, entre elas, a chama direta, o aquecimento elétrico, o uso de fluidos térmicos e até a energia solar  
25 devido às baixas temperaturas envolvidas. Além desses, também se pode fazer o aproveitamento do calor disponibilizado por outros processos, como o liberado na etapa de destilação do produto esterificado que será examinado mais adiante, ou ainda, o calor oriundo da queima de biogás usado para secar o lodo nas estações de tratamento de esgotos, ou, o proveniente da queima do  
30 metano em aterros sanitários, bem como, de qualquer outra fonte de calor disponibilizada por processo industrial. Devido às temperaturas relativamente

baixas exigidas no processo de separação das fases, o aquecimento é uma etapa bem simples e, como se pode deduzir, pode ser feito por condução, convecção e irradiação.

Da mesma forma, a quantidade de ácido necessário para se  
5 despolarizar os agentes emulsificantes depende da concentração dos mesmos. Essa concentração depende ainda da matéria graxa, dos seus contaminantes e, sobretudo, da força e da qualidade do ácido empregado. Isto porque, podem-se utilizar ácidos residuais ou mesmo oriundos do rejeito de processos industriais. Assim sendo, só o caso específico poderá determinar com  
10 segurança o volume de solução ácida a ser empregado. Para os casos onde se utilizar ácidos fortes concentrados essa concentração fica entre 1% e 25% em peso da emulsão.

Uma vez feito o aquecimento e a acidificação do meio com um ácido forte, começa a ocorrer a coalescência das gotículas da fase dispersa e a  
15 conseqüente separação das fases. Neste ponto, deve-se deixar a emulsão decantar por um período que varia entre uma e vinte quatro horas a uma temperatura entre 50° a 85° Celsius. O tempo de decantação vai depender da viscosidade, da densidade média da matéria graxa que está sendo separada e do grau de aproveitamento que se pretende atingir no processo de decantação.  
20 Como forma de acelerar a separação das fases pode ser utilizada uma centrifuga. Neste ponto pode-se fazer o peneiramento das impurezas da fase graxa. A malha da peneira vai depender do tamanho médio das impurezas, já que elas variam muito conforme a origem da matéria-prima empregada, contudo, se verificou que a utilização de filtros complica sobre maneira o  
25 processo sem conduzir a uma melhora no rendimento final, sendo, portanto, totalmente dispensáveis. Da mesma forma, a utilização de trituradores ou moinhos em uma etapa anterior a quebra da emulsão não mostraram uma melhora no processo. A fração do ácido remanescente na fase apolar deve ser aproveitada como parte do catalisador da reação de esterificação e a fração da  
30 fase aquosa pode ser neutralizada com um reagente básico que também pode ser residual se o catalisador empregado for do tipo homogêneo. Neste caso é

particularmente interessante a utilização de água de lavagem do processo de transesterificação pela rota básica, isto, é claro, quando houver a disponibilidade de triglicérides para ser processado no mesmo local. Essa abordagem permite economia de reagentes de neutralização, bastando para  
5 isso, que se racionalize o uso do equipamento, alternando reações de esterificação com catálise ácida para matérias-primas com alto teor de acidez com transesterificação com catalise básica para aquelas fontes com baixa acidez. Alternativamente, pode-se também utilizar soluções básicas oriundas de rejeitos de outros processos industriais, ou na falta deles, reagentes  
10 comerciais de neutralização, entre eles, o NaOH, o KOH, o  $\text{Ca(OH)}_2$ , o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , o  $\text{CaCO}_3$  e a amônia

A desemulsificação pode ser feita de forma contínua ou em batelada. No primeiro caso devem-se utilizar centrífugas acopladas a peneiras com malhas adequadas ao tamanho dos contaminantes presentes na matéria-prima  
15 específica. Já no processo em batelada, a melhor forma de se fazer à separação das fases é fazendo-se verter a matéria graxa por um vazadouro na parte superior do vaso através do aumento da pressão interna do equipamento. Isto pode ser conseguido com a injeção de água sob pressão no seu interior, ou com a expansão de um êmbolo ou qualquer outro equipamento que permita  
20 o aumento do volume do ar comprimido dentro do vaso de desemulsificação, sem, contudo, deixar o ar escapar para a parte superior onde se deseja verter a matéria graxa desemulsificada. Desta forma, se consegue aumentar a pressão interna do vaso, expulsando assim a matéria-prima pelo vertedouro, ao mesmo tempo em que se faz o peneiramento da mesma sob pressão.

A desemulsificação ácida freqüentemente libera mau cheiro, este problema pode ser mitigado com o uso de chaminés altas, ou com a passagem dos gases exalados por filtros desodorizadores ou por qualquer outro método de desodorização disponível. Uma vez separada de seus contaminantes e acidificada, a matéria graxa estará pronta para o processo de esterificação.  
30 Podem ocorrer duas situações distintas, a primeira consiste na presença de matéria graxa com 100% de acidez. Neste caso procede-se a esterificação

como será mostrado mais adiante. A segunda consiste na existência de mono, di e triglicérides misturados aos ácidos graxos. Nesta situação pode-se optar por duas rotas distintas, A primeira delas é hidrolisar os glicerídeos presentes convertendo-os em ácidos graxos para depois seguir normalmente a rota de esterificação. A segunda se refere à esterificação dos ácidos graxos, para em seguida, transesterificar os glicerídeos presentes utilizando a catalise básica. No primeiro caso, todo o processo ocorre em meio ácido, contudo há um maior consumo de energia. No segundo caso, se gasta menos energia mais há um maior consumo de reagentes, uma vez que parte do catalisador básico é utilizado para neutralizar o catalisador ácido. A escolha de uma ou outra variante dependerá do teor de acidez. Uma presença de triglicérides superior a 50% favorece a opção pela transesterificação, uma presença menor favorece a opção pela reação de hidrólise.

A esterificação com catálise ácida propriamente dita pode ser realizada independentemente da forma como a matéria graxa foi separada dos seus contaminantes, ou seja, ela pode ter sido extraída com solventes ou por qualquer outro método de separação. A sua fonte de origem pode ser variada tais como espuma de esgotos, caixas de gordura, rejeito de processamento industrial, rejeito de processamento agrícola, rejeitos urbanos e borras de refino de óleo. Também pode ser obtida da hidrólise térmica, enzimática ou por catalise química de óleos vegetais novos ou usados, tais como, soja, canola, colza, palma, dendê, amendoim, girassol, algodão, oliva, coco, babaçu, canola, milho, mamona e pinhão manso, bem como, de gorduras de origem animal, como por exemplo, sebo bovino, suíno, caprino, ovino e eqüino, óleo de peixe e gordura de galinha, pato e peru.

Contudo, se ela tiver sido obtida pela quebra da emulsão com o uso de ácido forte, este ácido presente na matéria graxa pode ser aproveitado como catalisador no processo de esterificação ao qual pode ou não ser adicionado mais ácido conforme as condições específicas da reação. Uma maior concentração de catalisador favorece a velocidade da reação e a separação da fase aquosa da fase orgânica pelo aumento da densidade e do caráter polar da

mesma. Contudo, também favorece a ocorrência de reações laterais indesejáveis como as de polimerização, condensação e desidratação entre outras. Tipicamente as concentrações do catalisador devem ficar entre 0,01% a 25% em peso da matéria graxa a ser esterificada. Preferencialmente no intervalo de 0,05% a 10%. Dentre os ácidos adequados para o processo podem ser citados os catalisadores homogêneos como o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, o ácido fosfórico, o ácido sulfônico, o ácido metano-sulfônico e o ácido tolueno-sulfônico entre outros. Também podem ser utilizados catalisadores heterogêneos que possuam estabilidade térmica e acidez de Brønsted e/ ou Lewis nas condições de realização da reação como, por exemplo, o cloreto de cálcio, o cloreto férrico, o cloreto de zinco, o sulfato férrico, a zircônia sulfatada, o ácido nióbico e as zeólitas desde que possuam o hidrogênio como cátion de troca. Nas etapas iniciais do processo, o catalisador a exemplo do álcool empregado, pode ter qualidade inferior. Isto viabiliza o uso de catalisadores residuais ou oriundos de rejeito de outros processos industriais.

Basicamente a esterificação com catalise ácida possui como etapa lenta da reação a formação do íon carbônio, também conhecido como carbocátion. Uma vez formado, este íon reage rapidamente com qualquer reagente nucleófilo presente no meio reacional tornando possível a ocorrência de diversas reações paralelas. Além disso, o íon carbônio sofre rearranjo para formar íons mais estáveis o que torna a situação ainda mais complexa. Assim, a utilização de concentrações baixas de catalisador, bem como, de temperaturas tendem a diminuir a ocorrência de reações paralelas, conduzindo tornam a reação principal mais lenta. Ligações duplas nos ácidos graxos insaturados são particularmente problemáticas, pois as mesmas são altamente nucleófilas devido à configuração dos orbitais p que deixam os elétrons altamente disponíveis para o ataque eletrófilo do íon carbônio. Assim sendo, reações de polimerização e condensação intermolecular, bem como, o ataque intramolecular da ligação dupla produzindo a ciclização da cadeia carbônica podem ocorrer. A temperatura mais alta, pode ainda ocorrer a condensação do

álcool para formar éter, ou mesmo, a reação de desidratação para formar oleofinas com geração de ligações duplas tão indesejáveis neste meio reacional. A alta reatividade do íon carbônio é a principal responsável pelo caráter reversível da reação de esterificação, pois o éster formado como produto pode ser protonado novamente para formar o íon carbônio, e, como este reage com qualquer nucleófilo presente no meio reacional, ataca a água para regenerar o ácido graxo original, uma vez que o oxigênio da água possui pares de elétrons desemparelhados na camada de valência disponíveis para o ataque eletrófilo. Assim, quanto maior a concentração de água no meio maior a ocorrência da reação inversa e, portanto, menor a conversão da reação de esterificação. Desta maneira, é imprescindível a redução da concentração de água na reação. Isto pode ser conseguido com a utilização de um grande excesso de álcool, ou, no caso da presente invenção, com a retirada por destilação com base nos efeitos previstos pela lei de Raoult do álcool conjuntamente com a água, seguida da separação de duas fases no meio reacional, a apolar rica em matéria graxa e a polar rica em água para o caso em que se utilizarem álcoois mais voláteis que a água.

Para se obter a separação de fases na reação de esterificação com catalise ácida, é necessário que não se utilize grande excesso de álcool como se faz tradicionalmente neste tipo de reação. Ao contrário, devem ser utilizadas concentrações baixas de álcool, entre 0,01 moles e 3,0 moles de álcool para cada mol médio de matéria graxa empregada. No limite, pode-se também fazer a adição contínua de álcool através da adição sem interrupção de quantidades bem pequenas de álcool. Embora a adição contínua de álcool em pequenas vazões diminua o consumo de mesmo e de energia. A velocidade de reação é bastante reduzida devido a menor probabilidade de ocorrência de choques entre as moléculas reagentes. Por outro lado, para que possa haver separação de fase é necessário que a fase polar esteja saturada com água o que pode ser conseguido com a evaporação simultânea do álcool com a água. No caso de álcoois com ponto de ebulição mais baixo que a água como é o caso do metanol, etanol, iso-propanol, e terc-butanol, a destilação torna o vapor mais

rico em álcool e a fase líquida mais rica em água, desta forma, pode ocorrer à separação em duas fases do meio reacional. Devido à baixa viscosidade dos ésteres formados e a grande diferença de densidade, a decantação da fase aquosa ocorre entre 1 minuto e 20 minutos quando se interrompe a agitação.

- 5 Separada a fase aquosa, a mesma pode ser afastada do meio reacional e posteriormente encaminhada para um processo de recuperação do álcool presente. Feito isto, uma nova etapa de esterificação pode ser reiniciada. Se o reator possuir aquecimento de fundo, a agitação mecânica pode ser substituída pela agitação hidráulica, uma vez que a fase aquosa é mais densa, porém, tem
- 10 ponto de ebulição mais baixo que o éster formado, assim como o ácido graxo ainda não reagido. Isto faz com que se formem bolhas do fundo do reator que sobem à superfície promovendo a agitação do meio reacional. A temperatura de destilação é um importante indicador da composição da fase volátil e, portanto, da separação das fases do meio reacional, assim, os seguintes
- 15 intervalos de temperatura devem ser observados de modo a interromper o aquecimento e permitir a decantação da fase aquosa caso a reação esteja se processando a pressão atmosférica. Para o metanol, a água se separa quando a temperatura se encontra entre 69° e 78° Celsius, o que corresponde a uma concentração de água na solução aquosa entre 30% e 70% de fração de molar
- 20 de água, o que pode ser verificado pelo simples exame do “diagrama de fase Txy metanol e água” disponível nas publicações sobre destilação de soluções contendo dois líquidos miscíveis. No caso do etanol as temperaturas recomendadas devem ficar entre 83° e 92° Celsius. Vale lembrar que o azeótropo etanol e água é quebrado pelo meio reacional da esterificação por
- 25 catalise ácida. Para o iso-propanol o intervalo deve ser entre 86° e 93° Celsius. Para o terc-butanol também deve ser de 86° e 93° Celsius. A escolha da temperatura exata para interromper a agitação deve ser feita tendo em vista o compromisso entre o consumo de reagente e energia com o tempo de reação. Para os álcoois com temperatura de ebulição muito próxima a da água ou
- 30 superior, a retirada de água pode ser conduzida somente com a destilação da mistura água e álcool simultaneamente com a reação de esterificação. Embora

seja possível a retirada de água apenas com a destilação mesmo para os álcoois mais voláteis que a água, devido à lei de Raoult, a parte líquida vai se tornando cada vez mais rica em água. Isto faz com que seja necessária a utilização de grandes quantidades de álcool e energia para que se possa  
5 conseguir retirar toda a água presente sem comprometer a grau de conversão da reação. Desta forma, é preferível se fazer a retirada de água combinando-se a destilação para arrastar a água contida no vapor ao mesmo tempo em que se enriquece a proporção de água em relação ao álcool permitindo-se assim a separação do meio reacional em duas fases quando, então, pode-se proceder  
10 a decantação e separação da fase aquosa.

Evidentemente, a reação de esterificação pode ser realizada a temperatura inferior a da atmosfera através do uso de uma bomba de vácuo ou, a pressões superiores a mesma com o uso de vasos pressurizados. Neste caso, a gama de temperaturas descritas acima vai variar. Assim sendo,  
15 pressões mais baixas diminuem a velocidade da reação, bem como, a ocorrência de reações paralelas devido à queda de temperatura, por outro lado, o uso de pressões elevadas tem o efeito contrário. A agitação pode ser mecânica, hidráulica ou por ar comprimido, tanto atuando em conjunto como separadamente. O sistema de aquecimento para o processo tem  
20 características semelhantes àqueles exibidos para a desmulsificação, inclusive com temperaturas próximas nas reações à pressão atmosférica. Contudo, em reações de esterificação com sistemas pressurizados a temperatura pode subir bastante.

Com a realização da reação de esterificação em diversas etapas, a  
25 velocidade da reação aumenta muito com o inicio de cada nova etapa. Isto ocorre porque a água que inibe a formação dos produtos e reduz a velocidade de reação é retirada no final da etapa anterior. Desta forma, cada ciclo dura entre 10 minutos e 80 minutos em média com conversões entre 40% e 60% em contraste com o processo tradicional que utiliza entre três a sete horas para  
30 cada etapa de reação com rendimentos em torno de 60%. Além disso, parte do álcool é recuperada simultaneamente com a própria reação o que reduz o

tempo total de processamento. Outra vantagem do processo decorrente desta invenção é que se pode utilizar álcool hidratado nas primeiras etapas da reação de esterificação. Isto evita o transtorno de comercializar o álcool hidratado produzido na usina de esterificação ou, então, de ser necessária à construção de unidades produtoras de álcool anidro a partir do álcool hidratado no mesmo local das instalações de esterificação de ácidos graxos. Isto é particularmente problemático para o caso do etanol que forma azeótropo quando a recuperação do álcool ocorre fora do meio reacional de esterificação por catálise ácida. Tipicamente, se consegue conversões de éster satisfatórias quando se utiliza de quatro a sete etapas dependendo das condições de reação empregada, sendo as três últimas obrigatoriamente com a utilização de álcool anidro. Contudo, é possível se utilizar um número menor ou maior de etapas dependendo dos reagentes e do grau de conversão que se deseja. Pode-se ainda se fazer a adição contínua de álcool em pequenas vazões. Também o catalisador pode ter qualidade inferior nas etapas iniciais, desde que, seja adicionado com qualidade adequada nas etapas finais do processo. Vale mencionar que este é o único processo que consegue obter conversões satisfatórias utilizando o etanol como reagente. Isto traz importantes vantagens, pois o etanol é menos perigoso que o metanol, o qual é o principal reagente utilizado pelos processos atualmente vigentes. Além disso, o etanol é produzido predominantemente a partir da biomassa, isso lhe confere um caráter renovável aumentando assim o apelo ambiental do bio-óleo ou biodiesel produzido a partir deste reagente. Contudo, o metanol também pode ter origem renovável, pois ele pode ser obtido pela pirólise do próprio material rejeitado pelo processo de esterificação, ou ainda, ser proveniente da destilação do material esterificado, assim como, de qualquer rejeito orgânico urbano, industrial ou agrícola.

Na adição de álcool a cada nova etapa do processo de esterificação, o mesmo deve ser injetado sob pressão e de preferência a uma temperatura bem inferior ao da massa reacional, de modo que se atinja, no início da reação uma temperatura inferior as temperaturas recomendadas para a interrupção da

agitação do meio. Outra forma de estabelecer o ponto para finalizar etapa da reação é através da utilização de densímetros com densidade intermediária entre a fase polar e a apolar para se verificar a densidade da fase aquosa no fundo do reator os quais podem estar unidos a sensores controladores da reação. Desta forma, o processo de esterificação pode ser conduzido tanto em batelada como de forma contínua.

Para se remover a fase polar do meio reacional pode-se utilizar um dreno abaixo do fundo do reator, fundo este que deve ser inclinado tendo o dreno como o seu ponto de cota mais baixo. Alternativamente é possível se utilizar um reservatório abaixo do fundo do reator sem agitação e, preferencialmente, mantido a uma temperatura ligeiramente mais baixa que o meio reacional de modo a se acumular no seu interior a fase polar decantada. Neste caso este reservatório também poderá ser dotado de uma válvula com densidade intermediária entre a fase apolar e polar de modo a fechar quando o reservatório estiver cheio da fase polar mais densa. Além disso, a comunicação entre o reservatório e o vaso que abriga o meio reacional deve ser pequena para reduzir o contato entre as duas fases quando a válvula estiver aberta. Caso a operação do processo seja contínua, os reatores do tipo mistura perfeita para catalisadores homogêneos ou os de leito fixo para catalisadores heterogêneos podem ser empregados.

O éster produzido pelo processo acima é resfriado a temperatura ambiente e então lavado, com água fria. Caso se tenha utilizado catalisador líquido recomenda-se a utilização de duas a cinco etapas de lavagem, utilizando água pura ou solução aquosa de álcool com teores que variem de 10% a 40% em peso de álcool. O volume de água ou solução alcoólica a ser empregado em cada etapa deve ficar entre 30% e 100% do volume do produto esterificado a ser lavado. Isto permite que seja retirado praticamente todo o catalisador remanescente, bem como, outros contaminantes polares que por ventura possam estar presentes. A água de lavagem deste processo pode ser neutralizada com reagentes comerciais de neutralização, tais como, o NaOH, o KOH, o  $\text{CaCO}_3$ , o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e amônia, ou se utilizar soluções alcalinas

provenientes de outros processos como, por exemplo, água de lavagem da transesterificação por catálise básica, ou oriunda da lavagem de vasos utilizados na produção de leite de magnésia. Se for utilizado catalisador sólido ele pode ser física ou quimicamente suportado, pode ainda, se apresentar de diversas formas, tais como, pó, pastilha, pellet e estrudado. Seja qual for a forma de apresentação, pode ocorrer de ser necessária a sua recuperação por algum processo de separação como a filtração, a decantação e a centrifugação. Dependendo do tipo de catalisador e das condições reacionais o catalisador sólido recuperado tem a possibilidade de ser regenerado.

Terminadas as etapas de esterificação e atingida a conversão em ester desejada, ainda pode permanecer a cor escura e algum odor. Apesar disso, esse éster pode ser utilizado como carga em outros tipos de biodiesel obtidos a partir de óleos vegetais, ou ainda, ser utilizado como bio-óleo, desde que, sofra pelo menos um processo de filtração que pode ser acompanhado de descoloração e/ou desodorização. No entanto, para se retirar a cor escura e o odor remanescente é necessário se fazer a sua purificação com a destilação a vácuo dos ésteres obtidos que deve ser realizado a pressões inferiores a 350 mm Hg e a temperaturas inferiores a 350° Celsius. Estas são as condições limites para se evitar a degradação do produto. Quanto mais drásticas as condições da reação maior a ocorrência de reações indesejáveis. A ausência de catalisador através de uma boa lavagem é importante para se minimizar a ocorrência de reações paralelas como as já mencionadas acima. Com a destilação do produto da reação de esterificação se consegue atender a especificação vigente no Brasil sem a necessidade de misturá-lo a outros tipos de biodiesel. Além disso, pode ser usado como aditivo de combustíveis, solventes, tenso-ativos, intermediários de tenso-ativos e, ainda, como detergentes. No processo de destilação deve-se ter cuidado com a presença de triglicérides os quais geram o glicerol no processo de esterificação que por sua vez sofre degradação a temperaturas superiores a 200° Celsius produzindo acroleína. Portanto, caso se trabalhe com matérias-primas que contenham

glicérideos, o glicerol produzido no processo de esterificação deve ser retirado por decantação antes de se iniciar o processo de destilação.

Dependendo da matéria-prima utilizada, das condições da reação e das de destilação a fração de matéria esterificada e destilada normalmente representa algo entre 50% e 90% do volume total esterificado. Apesar da parte não destilada sofrer certa degradação, ela pode ser aproveitada como fonte de energia no próprio processo, ou ainda, ser comercializada como bio-óleo. O processo de destilação pode ocorrer não só após a ultima etapa de esterificação, mas também entre as elas. Contudo, a lavagem para a retirada do catalisador é de suma importância. Desta forma, a destilação durante as etapas intermediárias apresenta o inconveniente de exigir um consumo maior de catalisador ácido, e, portanto, de reagente de neutralização se o processo ocorrer pela rota da catálise homogênea. Porém, tem como vantagem melhorar imediatamente o cheiro, a cor e as condições de controle da reação. Pode-se ainda usar a destilação para purificar o ácido graxo antes da reação de esterificação. Neste caso, deve se ter especial atenção ao fluido de resfriamento o qual precisa ser cuidadosamente controlado, uma vez que, devido à alta viscosidade dos ácidos graxos, os mesmos podem entupir o condensador. Tanto assim, que na maioria das vezes não é necessário a utilização de qualquer fluido refrigerante para se fazer a condensação, basta apenas o resfriamento decorrente do contato do equipamento com a atmosfera do local. A destilação do ácido graxo antes da esterificação tem a vantagem de evitar os inconvenientes da presença dos contaminantes apolares da matéria graxa tornando as condições de controle da reação mais fáceis, sobretudo com a retirada da cor e do odor logo no início do processo. Além disso, pode-se usar o arraste a vapor com água para auxiliar a destilação á vácuo do ácido graxo.

A descrição apresentada não abrange todas as variações e modificações que podem ser extraídos do conceito inventivo hora apresentado. Tais enumerações seriam por demais longas, e desnecessárias uma vez que elas estariam alcançadas pelo escopo da presente invenção. Sendo assim

esse relatório não deve ser considerado limitante dessas modificações quando elas forem simples e surgirem em consequência direta do conceito aqui apresentado. A mesma consideração deve ser feita a respeito das reivindicações.

## REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA DESEMULSIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO INTEGRADA DE ÁCIDOS GRAXOS E SEUS DERIVADOS COM EMPREGO DE REAGENTES RESIDUAIS E RECUPERAÇÃO SIMULTÂNEA DE ALCOOL E RETIRADA DE ÁGUA caracterizado pelo emprego de relação

5 estequiométrica inferior a 3 moles de álcool para 1 mol de ácido graxo em etapas sucessivas, operado de forma contínua ou em batelada, utilizando destilação simultânea a esterificação de parte do álcool e da água presentes no meio reacional com eventual utilização de reagentes residuais e retirada de água também pela decantação da fase polar que pode ser formada com a redução do teor de álcool no meio reacional devido ao seu consumo na  
10 reação e a sua saída por destilação.

2. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do ácido graxo ser oriundo da espuma de esgotos, das caixas de gordura, de rejeito de processamento industrial, de rejeito de processamento agrícola, de rejeito de processamento urbano, de gordura animal e das borras de refino de óleos vegetais.

15 3. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do ácido graxo ser obtido da hidrólise térmica, enzimática ou por catálise química de mono-, di- e triglicérides oriundos de óleos vegetais novos ou usados, brutos ou refinados, tais como, soja, canola, colza, palma, dendê, amendoim, girassol, algodão, oliva, coco, babaçu, canola, milho, mamona e pinhão manso.

20 4. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do ácido graxo ser obtido da hidrólise térmica, enzimática ou por catálise química de mono-, di- e triglicérides oriundos de gordura animal tais como, sebo bovino, suíno, caprino, ovino e equino, óleo de peixe e gordura de galinha, pato e peru.

25 5. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos ácidos graxos possuírem mais de 6 átomos de carbono.

6. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do material lipídico ser composto por uma mistura de mono-, di- e triglicérides.

7. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do álcool ser o metanol, etanol, isopropanol, terc-butanol.

8. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do álcool ser preferencialmente o metanol e o etanol.

9. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do álcool ser o n-propanol, n-butanol, séc-butanol e o iso-butanol.

5           10. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do álcool utilizado possuir até 8 átomos de carbono.

11. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 10, caracterizado pelo fato do álcool utilizado ser anidro.

10          12. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 10, caracterizado pelo fato do álcool utilizado conter água.

13. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do álcool utilizado ser o metanol proveniente da pirólise do material rejeitado no processo de esterificação.

15          14. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do álcool utilizado ser o metanol proveniente da pirólise do material rejeitado no processo de destilação do material esterificado.

15. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do álcool utilizado ser o metanol proveniente da pirólise de rejeitos orgânicos urbanos, industriais ou agrícolas.

20          16. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por haver destilação do álcool e da água simultaneamente com a reação de esterificação.

17. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela reação de esterificação ser realizada a pressão atmosférica.

25          18. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 17, caracterizado pela reação de esterificação ser realizada a pressão atmosférica utilizando metanol com separação de fases no intervalo de temperatura entre 69° e 78° Celsius.

19. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 17, caracterizado pela reação de esterificação ser realizada a pressão atmosférica utilizando etanol com separação de fases no intervalo de temperatura entre 83° e 92° Celsius.

20. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 17, caracterizado pela reação de esterificação ser realizada a pressão atmosférica utilizando isopropanol com separação de fases no intervalo de temperatura entre 86° e 93° Celsius.

5 21. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 17, caracterizado pela reação de esterificação ser realizada a pressão atmosférica utilizando terc-butanol com separação de fases no intervalo de temperatura entre 86° e 93° Celsius.

22. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela reação de esterificação e a destilação serem realizadas a pressão inferior a atmosfera.

10 23. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela reação de esterificação e a destilação serem realizadas em pressão superior a atmosfera.

24. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por haver álcool insuficiente no meio reacional para manter as substâncias polares e apoiarees solubilizadas em uma única fase homogênea.

15 25. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por formar duas fases líquidas heterogêneas, uma apolar contendo predominante material graxo e álcool e, uma outra, fase polar contendo predominantemente água e álcool.

26. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 25, caracterizado pela decantação e afastamento da fase aquosa do meio reacional.

20 27. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 25, caracterizado pela decantação da fase polar ocorrer em menos de 20 minutos.

28. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com adição limitada de álcool com razão molar em relação ao ácido graxo presente inicialmente na reação entre 0,01 mol e 3 moles.

25 29. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com adição limitada de álcool com razão molar em relação ao ácido graxo presente no início da reação preferencialmente entre 0, 1 mol e 1 mol.

30. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado 5 em etapas sucessivas tendo como ponto de encerramento de cada etapa a retirada de água da fase decantada.

31. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado entre 3 e 20 etapas sendo preferencialmente entre 4 e 7.

32. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 26, caracterizado por cada etapa ter duração entre 10 minutos e 80 minutos.

5            33. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela recuperação do álcool da fase polar decantada.

34. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela adição contínua de álcool.

10          35. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser operado por batelada.

36. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser operado de forma contínua com reatores do tipo mistura perfeita, ou de leito fixo, ou ainda com vasos arrançados em série para cada etapa da reação de esterificação.

15          37. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do tempo espacial em relação a vazão de ácido graxo e volume do catalisador sólido está entre 15 minutos e 180 minutos.

38. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com agitação mecânica entre 30 rpm e 2000 rpm.

20          39. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com agitação hidráulica devido a formação de bolhas no fundo da fase polar mais densa e volátil que a apolar.

40. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com agitação por ar comprimido.

25          41. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado conjuntamente com agitação mecânica e hidráulica.

42. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado conjuntamente com agitação mecânica e por ar comprimido.

43. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado conjuntamente com agitação hidráulica e por ar comprimido.

44. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado em conjunto por agitação mecânica, hidráulica e por ar comprimido.

5 45. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 26, caracterizado pelo fato que a fase decantada é drenada para um reservatório abaixo do reator.

46. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 26, caracterizado pelo reservatório não possuir agitação.

10 47. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 26, caracterizado pelo reservatório possuir uma válvula de passagem única, no caso, de entrada.

48. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 26, caracterizado pelo reservatório ser mantido a uma temperatura inferior a do meio reacional.

49. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 26, caracterizado pelo reservatório possuir um sensor com densidade intermediária entre a fase polar e a apolar.

15 50. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 26, caracterizado pela presença de um dreno a baixo do reator para retirar a fase polar.

51. PORCESSO de acordo com as reivindicações 1, 26 e 27, caracterizado pela fase polar decantada ser destilada para separação do álcool e da água.

20 52. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado a temperatura entre 20° e 200° Celsius.

53. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado preferencialmente a temperatura entre 60° e 120° Celsius.

54. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com aquecimento direto por chama.

25 55. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com aquecimento através de fluido térmico.

56. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com aquecimento elétrico.

57. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com aquecimento solar.

58. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com aquecimento por condução.

5 59. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com aquecimento por convecção.

60. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com aquecimento por irradiação.

10 61. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com microondas com frequência entre 2,4 GHz e 2,5 GHz.

62. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com o aproveitamento do calor rejeitado no processo de destilação do produto esterificado o qual é usado na reação de esterificação.

15 63. PROCESSO de acordo com as reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com o aproveitamento do calor rejeitado no processo de destilação do produto esterificado o qual é usado na desemulsificação da matéria graxa e água.

64. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com o aproveitamento do calor rejeitado na queima do biogás das estações de tratamento de esgotos o qual é usado na reação de esterificação.

20 65. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com o aproveitamento do calor rejeitado na queima do biogás dos aterros sanitários o qual é usado na reação de esterificação.

25 66. PROCESSO de acordo com as reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com o aproveitamento do calor rejeitado na queima do biogás das estações de tratamento de esgotos o qual é usado na desemulsificação da matéria graxa e água.

67. PROCESSO de acordo com as reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com o aproveitamento do calor rejeitado na queima do biogás de aterros sanitários o qual é usado na desemulsificação da matéria graxa e água.

68. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com o aproveitamento do calor rejeitado de outro processo industrial o qual é usado na reação de esterificação.

5 69. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com o aproveitamento do calor rejeitado de outro processo industrial o qual é usado na desemulsificação da matéria graxa e água.

70. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela quantidade de catalisador empregada compreender entre 0,01% e 25% da massa do material a ser esterificado.

10 71. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela quantidade de catalisador empregada compreender preferencialmente entre 0,05% e 10% da massa do material a ser esterificado.

72. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido sulfúrico concentrado.

15 73. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido sulfúrico residual nas primeiras etapas da reação de esterificação.

74. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido sulfônico.

20 75. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido sulfônico residual nas primeiras etapas da reação de esterificação.

76. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido clorídrico concentrado.

77. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido clorídrico residual nas primeiras etapas da reação de esterificação.

25 78. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido fosfórico concentrado.

79. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido fosfórico residual nas primeiras etapas da reação de esterificação.

80. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido metano-sulfônico concentrado.

81. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido metano-sulfônico residual nas primeiras etapas da reação de esterificação.

5 82. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido tolueno-sulfônico concentrado.

83. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido tolueno-sulfônico residual nas primeiras etapas da reação de esterificação.

10 84. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado com ácido na forma de solução líquida.

85. PROCESSO de acordo a reivindicação 1, caracterizado por utilizar água ou solução alcoólica com teores de 10% a 40% em peso de acool.

15 86. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 84, caracterizado pelo uso de duas a cinco etapas de lavagem, cada uma delas empregando um volume entre 30% e 100% em peso do material a ser lavado.

87. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se utilizar como reagente de neutralização da água de lavagem do produto esterificado doses controladas de bases fortes tais como NaOH e KOH.

20 88. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como reagente de neutralização da água de lavagem do produto esterificado bases moderadas tais como carbonato de sódio e carbonato de cálcio.

89. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como reagente de neutralização da água de lavagem do produto esterificado a amónia.

25 90. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como reagente de neutralização da água de lavagem do produto esterificado a água de lavagem da transesterificação de glicerídeos pela rota de catálise básica quando esta disponível.

91. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como reagente de neutralização da água de lavagem do produto esterificado reagentes residuais.

92. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como reagente de neutralização da água de lavagem do produto esterificado soluções básicas obtidas de rejeitos de processo industrial como, por exemplo, a água de lavagem da linha de produção do leite de magnésia.

5 93. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado por catalise heterogénea.

94. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de haver recuperação do catalisador heterogéneo através de processos de separação física tais como a filtração, a decantação e a centrifugação.

10 95. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de haver regeneração do catalisador heterogéneo.

96. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado por catalisadores com estabilidade térmica e química dentro das condições reacionais e possuírem acidez de bronsted e/ou lewis.

15 97. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar catalisadores fisicamente suportados.

98. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar catalisadores quimicamente suportados.

20 99. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar catalisadores sólidos na forma de pó, pastilha, pellet ou extrudado.

100. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar catalisadores sólidos com sítios ácidos disponíveis tais como Sulfato de cálcio, sulfato de bário, sulfato férrico, cloreto de bário, cloreto de cálcio, cloreto de alumínio, cloreto de zinco.

25 101. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como catalisador o ácido nióbico.

102. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como catalisador o ácido polinaftaleno-sulfônico.

103. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como catalisador a zircônia sulfatada.

104. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como catalisador a zircônia dopada com tungstênio.

5        105. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como catalisador zeólitas contendo o íon hidrogénio como cátion de compensação.

106. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto esterificado ser filtrado.

107. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto  
10 esterificado ser usado como bio-óleo ou carga para biodiesel.

108. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da esterificação ser usado como combustível ou aditivo de combustível.

109. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da esterificação ser usado como solventes, como tenso-ativos, intermediários tenso-ativos ou  
15 como detergentes.

110. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da esterificação ser destilado.

111. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da esterificação ser destilado a vácuo com pressão de vapor inferior a 350 mm Hg e  
20 temperatura inferior a 350° Celsius.

112. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da esterificação ser destilado a vácuo com pressão de vapor preferencialmente inferior a 100 mm Hg e temperatura inferior a 350° Celsius.

113. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto de uma  
25 etapa intermediária de esterificação ser destilado a vácuo.

114. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela matéria graxa ser destilada a vácuo antes do processo de esterificação.

115. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da esterificação ser destilado a vácuo com o auxílio de arraste a vapor com água.

116. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da destilação ser usado como combustível ou aditivo de combustível .

5            117. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da destilação ser usado como solventes, como tenso-ativos, intermediários tenso- ativos ou como detergentes.

118. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto da destilação ser usado como combustível ou aditivo de combustível.

10           119. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela fração em massa do produto destilado em relação a matéria graxa esterificada situar-se entre 50% e 90%.

120. PROCESSO de acordo com as reivindicação 1, caracterizado pela fração não destilada ser usada como bio-óleo ou aproveitada como fonte de energia no próprio processo de destilação, de esterificação ou de desemulsificação.

15           121. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso de catalisadores ácidos para reação de misturas de ácidos graxos em presença de álcool dando como produto uma mistura de ésteres.

122. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo éster obtido ser formado por álcoois de menos de 8 átomos de carbono.

20           123. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto obtido ser formado preferencialmente por ésteres metílicos.

124. PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo produto obtido ser formado preferencialmente por ésteres etílicos.

25           125. Processo de acordo com as reivindicação 1, caracterizado pelo fato de utilizar o ácido remanescente na fase polar como parte do catalisador ácido da reação de esterificação.