



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102018006926-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102018006926-8

(22) Data do Depósito: 05/04/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 22/10/2019

(51) Classificação Internacional: C10G 3/00; C11B 1/04; C11B 1/10; C11C 3/00; C07C 67/08; C10L 1/02.

(52) Classificação CPC: C10G 3/42; C11B 1/04; C11B 1/10; C11C 3/003; C07C 67/08; C10L 1/026.

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS NA PRESENÇA DE SOLVENTE DISPERSOR

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 94877586000110. Endereço: AV. ITÁLIA, KM 8 - CAMPUS CARREIROS - CAIXA POSTAL 474, Rio Grande, RS, BRASIL(BR), 96203-900, Brasileira

(72) Inventor: MARCELO GONÇALVES MONTES D'OCA; PAULO CESAR OLIVEIRA VERGNE DE ABREU; RENATA RODRIGUES DE MOURA; EDNEI GILBERTO PRIMEL; DIEGO DA COSTA CABRERA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 05/04/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 07/06/2022

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



TÍTULO

“PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS NA PRESENÇA DE SOLVENTE DISPERSOR”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] Microalgas são uma fonte de matéria-prima renovável para os biocombustíveis devido à sua alta eficiência fotossintética, elevada produção de biomassa e alto teor lipídico. Além disso, o cultivo de microalgas não precisa de terras aráveis, não compete com a produção de alimentos ou culturas forrageiras, produzindo assim um biocombustível de "terceira geração". Processos a partir de biomassa úmida de microalgas reduzem o gasto energético com a etapa de secagem da biomassa. Entretanto, na transesterificação *“in situ”*, processo mais utilizado atualmente, a conversão da fração lipídica em ésteres é drasticamente afetada pela presença de água na reação, independente da natureza do catalisador ser ácida ou básica, ocorrendo reações concorrentes de hidrólise e saponificação, respectivamente. Embora a produção de biodiesel a partir de microalgas seja promissora, ainda há um grande gargalo tecnológico para a conversão rápida e econômica da fração lipídica de microalgas em biodiesel. Portanto, o uso de biomassa úmida de microalgas para a produção de biodiesel tem sido o foco de vários esforços de pesquisas.

[002] A hidrólise-esterificação tem sido considerada um excelente processo para produção de biodiesel de microalgas. Na literatura é demonstrado que a esterificação de ácidos graxos é mais favorecida do que a transesterificação de triacilgliceróis na presença de elevado teor de água, este fato deve-se a maior solubilidade dos ácidos graxos em álcool, o que remete a hidrólise *“in situ”* de microalgas em pasta como vantajosa frente à transesterificação *“in situ”*.

[003] Com isso, nesta invenção é proposta a síntese de ésteres metílicos de ácidos graxos, biodiesel, a partir de biomassa úmida (pasta) de diferentes espécies de microalgas com o uso da acetona como solvente dispersor empregando como etapa-chave a reação de hidrólise-esterificação. A inovação no processo envolve o uso da acetona como solvente dispersor, que é fundamental para se obter biodiesel em bons rendimentos utilizando a biomassa algácea úmida, através de um processo simples, fácil e robusto, sem o uso de solventes clorados ou outros aditivos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[004] Existem poucos estudos empregando biomassa de microalgas úmidas para produção de biodiesel. A maioria dos processos partem da biomassa em pó a qual é adicionada água até obter o teor de umidade desejado (Velasquez-Orta, 2013; Cao, 2013). Nestes são usados alto volume de solvente e catalisador em relação à massa de microalga, elevada temperatura de reação (Im, 2014; Suh, 2015; Park, 2015).

[005] Como intuito de avaliar os efeitos da inibição da água na transesterificação “*in situ*” foi investigado se a temperatura de secagem da biomassa de microalgas afetaria o rendimento do biodiesel e para reduzir o impacto negativo da umidade na reação de transesterificação “*in situ*” da biomassa úmida de *Chlorella sp.* e *Scenedesmus sp.* A biomassa das microalgas foram submetidas a temperaturas de secagem de 65, 85, 105 °C por 1, 2, 4, 8, 20 ou 32 h para obter biomassa com diferentes teores de umidade. As amostras foram transesterificadas utilizando 1 mL de uma solução a 5 e 10% de H₂SO₄ em metanol, a 90 °C por 30 min de aquecimento e 15 min de agitação. Este estudo mostrou que a presença de umidade maior que 20% em massa na biomassa de microalgas diminuiu significativamente o rendimento de biodiesel quando se emprega o processo de transesterificação “*in situ*” (Sathish, 2014).

[006] Outros autores também sugerem o pré-tratamento da biomassa úmida como alternativa para viabilizar o processo de produção de biodiesel de microalgas (Chen, 2015; Suh, 2015). Por exemplo, a irradiação por micro-ondas com potência de 350 W por 10 min é aplicada como pré-tratamento visando a ruptura e pré-concentração da pasta de microalga, assim que a mesma é submetida ao pré-tratamento existem as opções de transesterificação “*in situ*”, ou ainda, a extração com adição de hexano e metanol seguido de transesterificação da fração lipídica (Chen, 2015). Cabe salientar que um pré-tratamento é desvantajoso comparado com um processo “*in situ*” que diminui operações unitárias e, portanto, custos do processo.

[007] Enfim, vários trabalhos relatam o efeito negativo da água no rendimento e/ou conversão de lipídeos de microalgas em ésteres graxos por transesterificação “*in situ*” (Song, 2016; Velasquez-Orta, 2013; Cao, 2013; Sathish, 2014) Estudos apontam até como indispensável à secagem da biomassa de microalga antes da produção de biodiesel via por transesterificação “*in situ*” (Ehimen, 2010).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção prevê a síntese de biodiesel de ácidos graxos (FAMES) derivados de diferentes espécies de microalgas, como, por exemplo, *Nannochloropsis oculata*, *Amphora coffeaeformis*, *Chaetoceros gracilis* e *Isochrysis galbana*. obtidos utilizando o processo “*in situ*” de hidrólise-esterificação empregando como solvente dispersor a acetona (**Figura 1**).

[009] A seguir é descrito o procedimento experimental típico para preparar os ésteres graxos. A primeira etapa envolve a hidrólise “*in situ*” da biomassa úmida, de uma pasta úmida de microalga onde adiciona-se o solvente dispersor acetona agitando por

0,5 minutos em vórtex. Logo em seguida é adicionado o solvente extrator hexano e 10% (m/m de biomassa seca) do catalisador ácido. A reação é realizada a 100 °C sob agitação e refluxo por 4 horas. Após a reação, a mistura é filtrada a vácuo em um funil sinterizado para separar a biomassa úmida. As frações orgânicas contendo os ácidos graxos bruto são evaporadas até massa constante para esterificação subsequente. A particularidade e as condições do exemplo mostrado neste procedimento não limita, contudo, a invenção.

[010] Na segunda etapa os ácidos graxos brutos obtidos são submetidos à esterificação na presença de metanol na razão molar 30:1 (álcool:ácido graxo), 20% (m/m de biomassa seca) de catalisador ácido. A reação é realizada a 100 °C sob agitação e refluxo por 1 hora. A mistura reacional é neutralizada com solução de NaOH/metanol e evaporada sob pressão reduzida. O produto bruto é tratado com hexano e a fração solúvel em hexano (contendo os FAMES) é separada da fração aquosa (resíduo) por filtração a vácuo com funil sinterizado, o filtrado é seco com MgSO₄ anidro e o solvente é removido sob pressão reduzida a 60 °C até massa constante. A particularidade e as condições do exemplo mostrado neste procedimento não limita, contudo, a invenção.

[011] O exemplo da obtenção do biodiesel mostrado na Figura 1 é provido para melhor definir a invenção sem, no entanto, limitar a invenção à particularidade desse exemplo.

[012] Embora o relatório ensine os princípios da presente invenção, para fins de ilustração e melhor entendimento, será entendido que a invenção engloba todas as variações de quantidades utilizáveis, adaptações ou modificações dentro do escopo das reivindicações e seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1 – PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS NA PRESENÇA DE SOLVENTE DISPERSOR sem o uso de solventes clorados ou outros aditivos caracterizado por compreender: a obtenção de ésteres graxos metílicos empregando acetona como solvente dispersor e realizado em duas etapas utilizando um processo de hidrólise seguido de esterificação - a primeira etapa envolve a hidrólise “*in situ*” da pasta úmida de microalgas na presença do solvente dispersor acetona, do solvente extrator hexano e de um catalisador ácido, seguida da separação da biomassa úmida e da obtenção dos ácidos graxos brutos - a segunda etapa consiste na esterificação dos ácidos graxos brutos obtidos na primeira etapa para síntese de ésteres metílicos e ocorre na presença de metanol e de um catalisador ácido, seguida de tratamento com hexano e separação da fração solúvel contendo os ésteres metílicos de ácidos graxos.

FIGURAS

Figura 1

