



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

CARTA PATENTE Nº BR 102015031954-1

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 102015031954-1

**(22) Data do Depósito:** 18/12/2015

**(43) Data da Publicação Nacional:** 03/10/2017

**(51) Classificação Internacional:** B01J 31/22; C07C 67/03; C07C 69/003; C10L 1/233; C10L 1/30; C10L 9/10.

**(52) Classificação CPC:** B01J 31/2226; C07C 67/03; C07C 69/003; C10L 1/233; C10L 1/301; C10L 9/10; C10L 2200/029; C10L 2200/0469; C10L 2230/04; C10L 2290/54.

**(54) Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS , EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES

**(73) Titular:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, -. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: RUA JOÃO NEGRÃO , 280 2º ANDAR, CURITIBA, PR, BRASIL(BR), 80010200

**(72) Inventor:** FERNANDO WYPYCH; CLAUDINEY SOARES CORDEIRO; LUIZ PEREIRA RAMOS; ALIGIA ARRUBIA USEDA.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 18/12/2015, observadas as condições legais

**Expedida em:** 11/02/2020

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES.**

Campo da Invenção

[001]. A tecnologia se aplica a processos de interesterificação.

Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[002]. A presente invenção refere-se ao uso de carboxilatos lamelares, de metais divalentes e trivalentes ( $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Sn^{+2}$  ou  $La^{+3}$ ), como catalisadores heterogêneos para reações de interesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, empregando aceto de metila e/ou etila (doravante representados por "acetato de (m)etila"), para a produção de uma variedade de produtos (ésteres graxos e triacetina). Os carboxilatos utilizados são derivados de ácidos graxos saturados ou insaturados, com número de átomos de carbono da cadeia variando de  $n = 6$  a 22. Comparando-se com o método tradicional de obtenção de ésteres graxos, que é a transesterificação em meio alcalino de triacilgliceróis, o emprego destes catalisadores permite a simplificação do processo de produção dos ésteres graxos supracitados a partir da mistura de triacilgliceróis (oriundos de óleos e/ou gorduras), carboxilato metálico e aceta de (m)etila. O método possibilita ainda a diminuição das operações unitárias do processo, principalmente aquelas envolvidas na separação e/ou reciclagem do catalisador e purificação de produtos e coprodutos. Vale ressaltar que o coproduto glicerina (produzido no processo clássico de

transesterificação) é obtido quimicamente modificado, ou seja, na forma triacetina, evitando a necessidade de processos complementares.

#### Descrição da abordagem do problema técnico

[003]. A maioria dos processos desenvolvidos para a fabricação de monoésteres alquílicos (biodiesel), a partir da transesterificação de óleos e gorduras ou a partir da esterificação de ácidos graxos, utiliza a catálise homogênea alcalina e ácida, respectivamente, como rota tecnológica. Estes processos, além de dificultarem a separação entre os produtos de reação e o catalisador, necessitam de várias operações unitárias, especialmente a lavagem do produto formado visando à remoção de impurezas que incluem o próprio catalisador. Com a utilização dos catalisadores acima propostos (carboxilatos metálicos), o processo de separação ocorre por uma simples filtração e/ou centrifugação, permitindo assim o seu reuso ou a sua reciclagem. Outra vantagem é a ação do catalisador que ocorre em meio "fundido, esfoliado ou na forma de um líquido iônico", o que permite uma maior efetividade na reação, levando a obtenção de produtos de elevada pureza e, além disso, levando a obtenção da glicerina já quimicamente modificada, na forma triacetina. Isto agrega valor ao processo, pois, evita a necessidade de outros processos para beneficiamento da glicerina.

#### Descrição detalhada da Invenção

[004]. A presente invenção refere-se ao uso de catalisadores heterogêneos em reações de interesterificação de triacilgliceróis visando à obtenção de monoésteres alquílicos e triacetina. Os

catalisadores são fundamentalmente baseados em carboxilatos lamelares de metais divalentes e trivalentes ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$  ou  $\text{La}^{+3}$ ), derivados de ácidos graxos saturados ou insaturados, com número de átomos de carbono na cadeia variando de  $n = 6$  a 22. Os catalisadores acima descritos são adicionados ao meio de reação na proporção de até 20% em massa em base seca, antes ou após tratamento térmico a temperaturas entre 50 e 150°C. Para a produção de monoésteres alquílicos e triacetina, o sistema de reação contendo o catalisador, acetato de (m)etila e o óleo e/ou gordura, em qualquer proporção, são submetidos a reações conduzidas por tempos variados em reatores, pressurizados ou não, a temperaturas entre 40 e 200°C. O emprego de sistemas heterogêneos facilita a separação entre o catalisador e os produtos da reação e permite reutilizá-lo após secagem e/ou tratamento com solventes ou reciclá-los após tratamento adequado. Os catalisadores ainda poderão ser reutilizados sem purificação ou ativação prévia após separação dos mesmos do meio de reação.

[005]. Os exemplos descritos a seguir (1 ao 6) discorrem sobre métodos de síntese dos catalisadores, caracterização dos sólidos catalíticos antes e após o uso em reações de interesterificação, produção de monoésteres graxos e triacetina por interesterificação do óleo de soja com acetato de metila e, finalmente, sobre métodos de caracterização dos monoésteres graxos e da triacetina obtidos ao final do processo.

[006]. Exemplo 1: Métodos de síntese - Os carboxilatos de metais divalentes e trivalentes podem ser sintetizados por precipitação química de várias formas, utilizando diferentes ácidos graxos e diferentes tipos de metais, a partir da neutralização de um

ácido graxo com uma solução alcoólica de um sal inorgânico contendo o metal de interesse ou a partir da reação do respectivo óxido com o ácido graxo. Os carboxilatos assim obtidos são lavados com etanol e água e secos em estufa à vácuo até peso constante.

[007]. Exemplo 2: Métodos de caracterização – Os métodos analíticos fundamentais para a caracterização do catalisador correspondem à espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e à difratometria de raios X (DRX). Resultados destes procedimentos de caracterização (IVTF e DRX) foram inseridos neste exemplo para uma amostra de estearato de zinco comercial (EZ). Vale ressaltar que, embora o presente exemplo se utilize de um carboxilato comercial, este carboxilato poderia ser sintetizado como conforme os procedimentos descritos no “Exemplo 1” deste documento. Os resultados de DRX foram obtidos em um aparelho Shimadzu, XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\alpha = 0,15418 \text{ nm}$ ), operando a 40 kV e 30 mA, velocidade de varredura foi de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  de 4 a 60 em  $2\alpha$  ( $^\circ$ ). A caracterização por IVTF foi realizada em um aparelho Bomem Michelson MB100. As pastilhas de brometo de potássio foram preparadas após mistura de 1% da amostra de teste com KBr seco e prensadas a oito toneladas. As análises foram realizadas no modo de transmissão, na faixa de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 16 varreduras. O desenho 1 apresenta o DRX das amostras de EZ antes da utilização na reação de interesterificação metílica do óleo de palma. O padrão de difração típico de materiais lamelares cujo espaçamento basal foi de  $41,36 \text{ \AA}$ , um valor intermediário entre o do palmitato ( $38,11 \text{ \AA}$ ) e o estearato ( $42,57 \text{ \AA}$ ) de zinco. Tal valor é característico para este composto comercial, cuja

composição em ácidos graxos é centrada nos ácidos palmítico e esteárico. A análise por IVTF do EZ antes das reações de interesterificação evidenciou um espectro típico de carboxilatos metálicos (desenho 2). Foram observadas bandas em 2850 e 2910  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de C-H em grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ , e em 1400 e 1445  $\text{cm}^{-1}$ , relativas às deformações angulares destas mesmas ligações C-H. Em 1520  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma banda referente à deformação axial assimétrica de O-C-O (ânions carboxilatos).

[008]. Exemplo 3: Reações de Interesterificação – As reações foram conduzidas em um reator pressurizado dotado de agitação mecânica. A quantidade de catalisador utilizado em cada experimento foi fixada em 15% em massa em relação à massa de material graxo utilizado em cada experimento. Os experimentos foram conduzidos à temperatura de 175°C. A pressão dentro do vaso de reação correspondeu à pressão de vapor do componente mais volátil presente no meio. Em todos os experimentos, a rotação do motor foi fixada em 600 rpm (rotações por minuto). Após adicionados ao reator, o catalisador e os reagentes e foram aquecidos à temperatura desejada e o sistema foi mantido sob temperatura constante e agitação por 2 h. Após este período, a reação foi interrompida e o reator foi resfriado. O tempo de resfriamento foi de aproximadamente 20 min. A separação do catalisador do meio foi efetuada por centrifugação e o acetato de metila utilizado em excesso estequiométrico foi retirado por destilação à pressão reduzida. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa (CG).

[009]. Exemplo 4: Métodos de caracterização dos produtos de reação – As análises de caracterização dos produtos das

reações foram realizadas por CG em cromatógrafo Shimadzu® GC-7AG com detector de ionização de chama, utilizando para separação dos componentes uma coluna Agilent CP9078 (15 m x 0,32 mm de diâmetro interno e filme de 0,45  $\mu\text{m}$ ). O gás de arraste utilizado foi  $\text{H}_2$  em um fluxo de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , enquanto que o volume de injeção foi de  $1 \mu\text{L}$ . As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas em  $380^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ , com uma programação de aquecimento de  $50^\circ\text{C}$  até  $400^\circ\text{C}$ , até a eluição total dos componentes. A identificação de cada composto foi realizada por comparação dos tempos de retenção de padrões cromatográficos (veja a tabela 1).

Tabela 1

**Tabela 1.** Conversão em ésteres metílicos em diferentes tempos de reação.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo (horas)</b>	<b>% de conversão EZ</b>	<b>% de conversão Branco</b>
<b>R 1</b>	1	$4,53 \pm 0,7$	-
<b>R 2</b>	2	$9,33 \pm 2,7$	-
<b>R 3</b>	4	$20,67 \pm 2,0$	-
<b>R 4</b>	6	$29,40 \pm 3,2$	-
<b>R 5</b>	10	$42,69 \pm 2,7$	$5,72 \pm 0,2$

Temperatura=  $175^\circ\text{C}$ , Agitação= 600 rpm, Razão molar (RM) óleo:acetato de 1:24, Concentração do catalisador= 15 % em relação à massa do óleo.

[010]. Exemplo 5: Resultados das reações de interesterificação – Os resultados apresentados na Tabelas 1 atestam que o EZ possui atividade na reação de interesterificação do óleo de soja refinado (OSR) com acetato de metila. Todos os experimentos foram conduzidos sob as mesmas condições de reação (temperatura =  $175^\circ\text{C}$ , agitação = 600 rpm, razão molar óleo: acetato de metila 1:24 e, concentração do catalisador = 15

% em relação à massa do óleo), porém, as reações foram realizadas com diferentes intervalos de tempo. Observa-se que a conversão em ésteres metílicos é maximizada com o aumento do tempo de residência dos materiais graxos no reator.

[011]. Exemplo 6: Resultados obtidos na caracterização do catalisador após o uso – O desenho 3 mostra o DRX para o EZ após o uso como catalisador nas reações de interesterificação. O espaçamento basal foi de 41,38 Å, compatível com a estrutura desse composto. No espectro de IVTF (desenho 4), foram observadas bandas em 2830 e 2910  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de C-H em grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ , as bandas em 1400 e 1480  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas às deformações angulares de ligações C-H. Em 1510  $\text{cm}^{-1}$  foi observada uma banda referente à deformação de ânions carboxilatos. A banda em 1720  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a possível contaminação com ácido graxo livre.

#### Descrição dos Desenhos

[012]. Desenho 1 - Difratoograma de raios x do estearato de zinco antes das reações de interesterificação.

[013]. Desenho 2 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do estearato de zinco antes das reações de interesterificação.

[014]. Desenho 3 - Difratoograma de raios x do estearato de zinco após as reações de interesterificação.

[015]. Desenho 4 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do estearato de zinco (EZ) após as reações de interesterificação.

## REIVINDICAÇÕES

**1- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES**, caracterizado pelo uso de carboxilatos metálicos lamelares cuja fórmula geral seja  $M^{y+}(\text{carboxilato})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , onde  $M^{y+}$  é um cátion metálico de metais divalentes e trivalentes ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$  ou  $\text{La}^{+3}$ ) e carboxilato é um ânion derivado de ácidos graxos saturados ou insaturados, com número de átomos de carbono na cadeia variando de  $n = 6$  a  $22$  e  $z$  variável.

**2- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES**, DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 1, caracterizado pela produção de ésteres graxos e triacetina a partir da interesterificação de triacilgliceróis, oriundos de óleo de biomassa de microalgas, óleos vegetais (soja, babaçu, amendoim, milho, pinhão manso, dentre outros) e/ou gorduras animais (suína, bovina e de aves e peixes, dentre outras) e óleo de descarte (oriundos da cocção de alimentos, do refino de óleos vegetais, de caixas de gorduras e de unidades de tratamento de esgoto, dentre outras) com acetato de (m)etila.

**3- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES**, DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 1, caracterizado pelo catalisador obtido pela neutralização de uma solução do ácido carboxílico de interesse, com hidróxido em etanol, em

proporção estequiométrica, seguido da adição de uma solução aquosa de um sal solúvel contendo o cátion de interesse, ou o óxido correspondente, para a subsequente obtenção do carboxilato metálico sólido.

**4- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES, DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 1,** caracterizado pelo catalisador ser gerado *in situ* durante a esterificação do ácido graxo de interesse, adicionando-se ao meio de reação um hidroxissal lamelar (HSL), um hidróxido duplo lamelar (HSL) ou um óxido ou reação de um sal inorgânico que contenham o cátion de interesse.

**5- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 4,** caracterizado pelo fato do catalisador poder ser reutilizado e/ou reciclado de modo quantitativo e eficiente após processos de recuperação, lavagem com solventes orgânicos (para eliminação de materiais adsorvidos na superfície do catalisador) e secagem e/ou ativação por aquecimento ao ar.

**6- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 2,** caracterizado pela variação da temperatura de reação na faixa de 40 a 200° C.

**7- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 2,** caracterizado pela utilização de uma proporção de catalisador entre 1 e 20% (m/m) em base seca, calculada em relação à massa dos triacilgliceróis empregados na reação.

**8- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 2,** caracterizado por tempos de reação de 2 a 48 h em reatores de batelada agitada, pressurizados ou não pressurizados.

**9- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 2,** caracterizado pela utilização da razão molar triacilglicerol (óleo):acetato de (m)etila na faixa de 1:1 a 1:60.

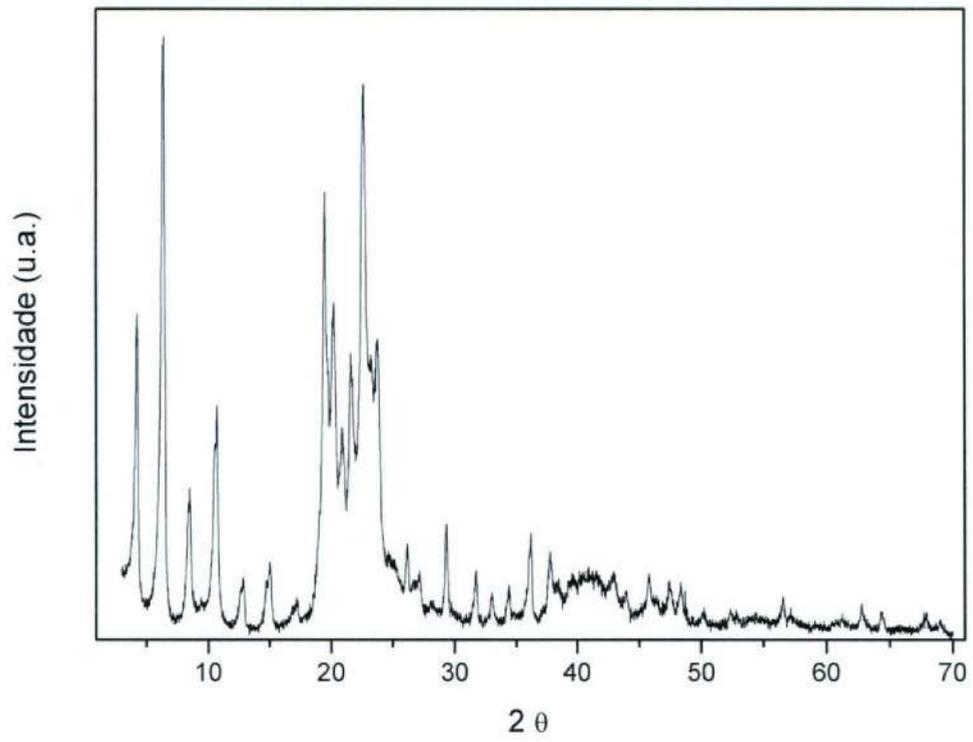
**10- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 2,** caracterizado pela utilização do catalisador no estado sólido o qual poderá se apresenta "fundido, esfoliado ou na forma de líquido iônico" nas condições experimentais.

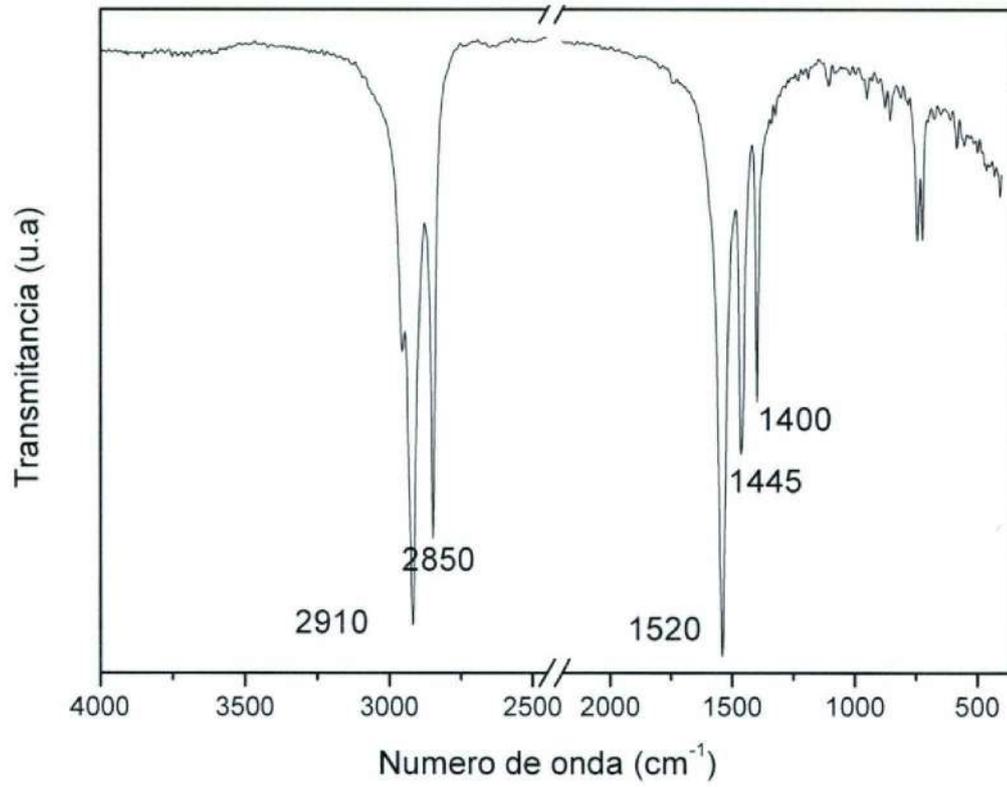
**11- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS**

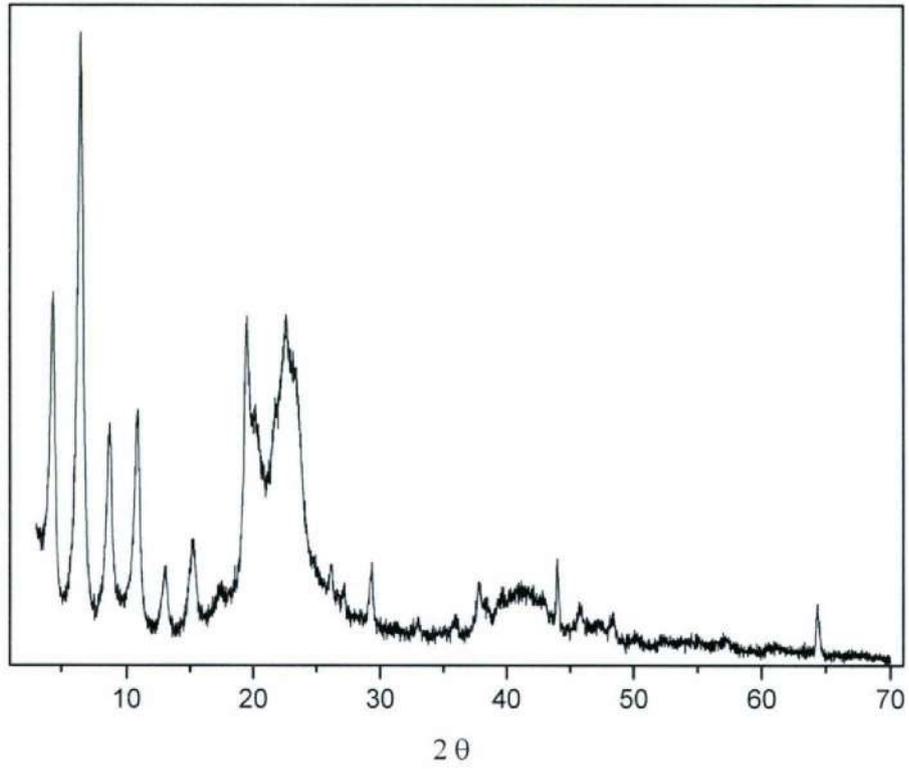
**LAMELARES**, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, 2 E 5, no qual o catalisador sólido é recuperado após utilização, por simples filtração ou por precipitação.

**12- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES**, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES DE 1 A 3, caracterizado pela imobilização do catalisador em material poroso de alta resistência mecânica, para utilização em reatores de leito fixo e fluxo contínuo.

**13- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIACETINA POR INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM ACETATO DE (M)ETILA, EMPREGANDO CARBOXILATOS METÁLICOS LAMELARES**, DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 E 2, caracterizado pelo uso de óleos vegetais e gorduras animais residuais com altos teores de ácidos graxos livres.

**DESENHOS**Desenho 1

Desenho 2

Desenho 3

Desenho 4

