



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

(11) BR 112015008526-1 B1



(22) Data do Depósito: 16/11/2012

(45) Data de Concessão: 24/09/2019

(54) Título: PROCESSO DE HIDROESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS

(51) Int.Cl.: C10L 1/02; C12P 7/64; C07C 51/09; C07C 67/08.

(73) Titular(es): PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. / PETROBRÁS; UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ.

(72) Inventor(es): DONATO ALEXANDRE GOMES ARANDA; YORDANKA REYES CRUZ; GISEL CHENARD DÍAZ; LEONARDO BRANTES BACELLAR MENDES; RAFAEL RICHARD JOÃO.

(86) Pedido PCT: PCT BR2012000479 de 16/11/2012

(87) Publicação PCT: WO 2014/082143 de 05/06/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/04/2015

(57) Resumo: PROCESSO DE HIDROESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS Refere-se a presente invenção a preparação de compostos de ésteres de ácidos carboxílicos, biodiesel (B) a partir de microalgas, para a utilização como biocombustível em ignição por compressão. O objetivo é alcançado por meio de um processo de hidroesterificação de biomassa úmida de microalgas (MU), o qual compreende uma etapa de hidrólise e uma etapa de esterificação por catálise heterogênea. A biomassa úmida de microalgas (MU) é resultante de um processo de concentração de cultivo e é hidrolisada diretamente em uma coluna de hidrólise (20). Após a hidrólise são obtidos ácidos graxos (C), água (A) e glicerina bruta (G). Os ácidos graxos (C) são esterificados por destilação reativa em presença de um catalisador heterogêneo impregnado (I).

PROCESSO DE HIDROESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção encontra seu campo de aplicação dentre os processos para a preparação de compostos de ésteres de ácidos carboxílicos a partir de microalgas, para a utilização como biocombustível em ignição por compressão.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] Os ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos, biodiesel, são produzidos a partir de óleos vegetais e gordura animal, através de diversos processos. Dentre estes processos, destaca-se a transesterificação usando um álcali, por exemplo, KOH, como catalisador. Este processo gera altos níveis de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos em curto tempo de reação. Por essa razão, é o processo mais utilizado comercialmente para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e de gordura animal.

[003] Um dos maiores problemas encontrados na produção de biodiesel pelo método da transesterificação está na aquisição das matérias-primas, que devem ser de baixa acidez e baixo teor de umidade, característica de óleos refinados a partir de plantas oleaginosas, o que restringe o método a uma pequena gama de matérias-primas, sendo estas na sua maioria de custo elevado.

[004] Além disso, o processo é desenvolvido na presença de catalisadores alcalinos homogêneos, que apesar de favorecer elevados rendimentos, provocam a formação de sabão no produto e uma difícil etapa de separação entre éster e glicerina.

[005] Em outro processo, a hidrólise seguida de esterificação, conhecido também por hidroesterificação, se insere neste contexto como uma alternativa ao processo convencional, de transesterificação, para a produção de biodiesel.

[006] A hidrólise ácida favorece a completa transformação dos triacilglicerídeos, presentes em óleos de baixa acidez, em ácidos graxos livres, que podem ser esterificados para formar ésteres. A hidrólise pode também ser realizada a partir de qualquer matéria-prima como óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, óleos de frituras e até borras ácidas de refino de óleos vegetais, independente do teor de ácidos graxos livres e da umidade encontrados.

[007] Estudos indicam que microalgas, ricas em lipídios, apresentam potencial para a utilização como matéria-prima na produção de biocombustíveis.

[008] As microalgas pertencem a um grupo composto por centenas de espécies, que constituem a base da cadeia trófica, fixam uma grande quantidade de dióxido de carbono ao mesmo tempo em que produzem e sustentam o oxigênio atmosférico.

[009] Valores de produtividade da ordem de 50 mil litros de óleo/hectare-ano a partir de algas são comuns na literatura, cerca de quinze vezes maior do que a partir da palma, oleaginosa de maior produtividade. As aplicações desses óleos são inúmeras, porém, destaca-se que óleos provenientes de microalgas são semelhantes aos óleos vegetais e de peixes e podem ser considerados como potenciais substitutos de produtos de petróleo.

[010] Pelo menos há mais de 50 anos a idéia da utilização de óleos provenientes de microalgas para produção de combustível tem sido referenciada. Processos fermentativos de biomassa de algas para produção de metanol e etanol estão entre os primeiros usos.

[011] Estudos efetivos sobre a capacidade de microalgas servirem como matéria-prima para produção de biodiesel são escassos e essa linha de investigação está ainda se iniciando, necessitando de um grande esforço de Pesquisa e Desenvolvimento.

[012] No entanto, o elevado consumo de energia, fundamentalmente nas

etapas de concentração e secagem da biomassa, unido à deficiente informação relativa às técnicas de extração do óleo, são fatores limitantes na aplicação da biomassa de algas para a produção de biodiesel, principalmente do ponto de vista da sustentabilidade e da viabilidade econômica das tecnologias disponíveis.

[013] O documento US 2011/0092725 A1 descreve um processo para hidrólise de óleos e gorduras, o qual é apresentado como um pré-tratamento para uma etapa de esterificação por catálise heterogênea em reator de leito fixo, visando à produção de biocombustíveis, detergentes, sabões ou solventes. Pode-se utilizar como matéria-prima gordura animal, óleo vegetal, óleo acidificado, óleo de cozinha reciclado e/ou óleo de algas. Quando se utiliza óleo de algas ocorre necessariamente uma etapa de preparação da biomassa, na qual ocorre a extração do óleo para a subsequente utilização no processo.

[014] O documento US 2009/0081742 A1 apresenta equipamento e processo para a produção de biocombustível a partir de óleo de algas. Após a concentração da biomassa, processa-se a ruptura (hidrólise) das células para a extração do óleo.

[015] Esse óleo extraído é alimentado em um equipamento, que recebe também etanol ou alternativamente metanol, onde ocorre uma reação de produção de biodiesel e glicerina. Esta mistura de biodiesel e glicerina é, então, conduzida para processos de separação e posterior purificação.

[016] O documento US 2011/0189741 A1 apresenta um processo para a extração de lipídios de algas e a sua transesterificação para a produção de biodiesel. Ultrassom é aplicado como agente de ruptura das paredes das células das algas.

[017] O óleo é extraído e após reação de transesterificação, é gerado biodiesel em mistura com glicerina. Esta mistura de biodiesel e glicerina é então, conduzida para processos de separação e posterior purificação.

[018] Do que foi possível depreender dos exemplos representativos do

estado da técnica expostos acima, a preparação de compostos de ésteres de ácidos graxos a partir de microalgas apresenta um campo para múltiplas variações dentro do conceito inventivo.

[019] De acordo com documentos aqui expostos, os processos descritos caracterizam-se por possuírem uma etapa de preparação da biomassa, composta pela extração do óleo, de modo a permitir sua utilização nesses processos, e podem gerar o biodiesel misturado com glicerina, necessitando mais uma etapa de separação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[020] É objetivo da presente invenção um processo para a produção de biodiesel a partir de biomassa úmida de microalgas.

[021] O objetivo é alcançado por meio de um processo de hidroesterificação de uma biomassa de microalgas que compreende uma etapa de hidrólise e uma etapa de esterificação por catálise heterogênea. Utiliza-se como matéria-prima uma biomassa de microalgas úmida, resultante de um processo de concentração de cultivo, a qual é diretamente hidrolisada em uma coluna de destilação. São obtidos: água e glicerina na base da coluna, e ácido graxo no topo.

[022] Os ácidos graxos são esterificados em uma segunda coluna de destilação reativa, denominada coluna de esterificação, empregando um catalisador de óxido de nióbio impregnado com ácido fosfórico e um reagente que pode ser escolhido entre metanol e etanol.

[023] Após a esterificação é obtido metil- ou etil-éster com elevada pureza. O próprio álcool presente neutraliza a acidez.

[024] O processo da presente invenção apresenta como produto final um biodiesel com elevado grau de pureza e, adicionalmente, por não apresentar etapas de lavagem, o processo não gera grande quantidade de efluentes ou um elevado consumo de compostos químicos coadjuvantes.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[025] As características do processo de hidroesterificação para a

produção de biodiesel a partir de biomassa úmida de microalgas, objeto da presente invenção, serão mais bem percebidas a partir da descrição detalhada que se fará a seguir, a mero título de exemplo, associada aos desenhos abaixo referenciados, os quais integram o presente relatório.

[026] A Figura 1 é uma representação esquemática do processo de hidroesterificação de acordo com a presente invenção.

[027] A Figura 2 é uma representação da estabilidade oxidativa do biodiesel produzido a partir da microalga "Monoraphidium contortum".

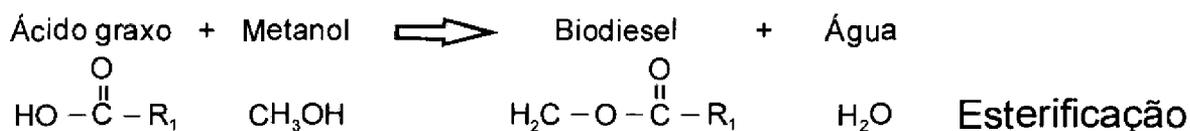
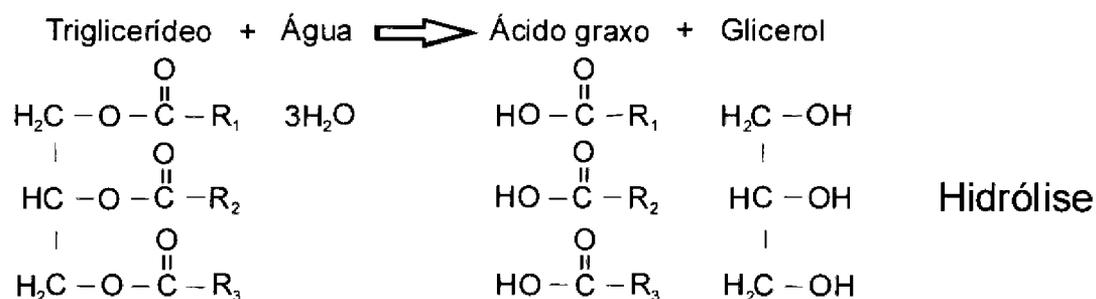
[028] A Figura 3 é uma representação de um perfil cromatográfico dos ácidos graxos resultantes da hidrólise da biomassa de microalgas.

[029] A Figura 4 é uma representação de um perfil cromatográfico dos ésteres/biodiesel resultantes da esterificação da biomassa de microalgas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[030] Refere-se a presente invenção a produção de biodiesel (B) a partir de biomassa úmida de microalgas (MU) por meio de um processo de hidroesterificação de acordo com uma concretização preferida da invenção, que pode ser acompanhado com o auxílio da Figura 1.

[031] As reações envolvidas no processo são representadas a seguir:



[032] Assim, o processo da invenção compreende as seguintes etapas:

- uma primeira etapa de hidrólise na qual ocorre a reação química entre a biomassa úmida de microalgas (MU) e a água no estado vapor (V), gera como produtos glicerina bruta (G) e ácidos graxos

(C) e que, por sua vez, compreende os seguintes passos:

- alimentar biomassa úmida de microalgas (MU) por meio de uma primeira linha de alimentação (1) a um equipamento de troca térmica (100) para aquecimento por meio de vapor (V) proveniente de fonte externa a este equipamento de troca térmica (100), por meio de uma primeira linha de vapor (3);
- introduzir a biomassa úmida de microalgas (MU) aquecida no fundo de uma coluna de hidrólise (20), por meio de uma segunda linha de alimentação (2) proveniente do equipamento de troca térmica (100);
- introduzir vapor (V) no topo da coluna de hidrólise (20) para que a reação de hidrólise aconteça e resulte em glicerina bruta (G) e ácido graxo (C), por meio de uma segunda linha de vapor (4) proveniente do equipamento de troca térmica (100);
- retirar no topo da coluna de hidrólise (200) ácido graxo (C), por meio de uma primeira linha de produto (5);
- retirar no fundo da coluna de hidrólise glicerina bruta (G), por meio de uma segunda linha de produto (6);
- introduzir em um separador (300) a glicerina bruta (G) proveniente da segunda linha de produto (5) para que água (A) seja separada;
- reciclar a água (A) separada no separador (300) por meio de uma primeira linha de reciclo (8) para o equipamento de troca térmica (100) onde esta água (A) é transformada em vapor (V) e reintroduzida na coluna de hidrólise (200) junto com o vapor (V) proveniente de fonte externa;
- retirar glicerina comum (G1) do separador (300) por meio de uma terceira linha de produto (7); e
- uma segunda etapa de esterificação na qual ocorre a reação química entre os ácidos graxos (C) produzidos na primeira etapa

de hidrólise e um reagente (R) que pode ser escolhido entre metanol (M) e etanol (E), resultando na produção de biodiesel (B) e água (A) e que, por sua vez, compreende os seguintes passos:

- alimentar pelo topo de uma coluna de esterificação (400), o ácido graxo (C) produzido durante a etapa de hidrólise e transportado pela primeira linha de produto (5);
- introduzir pelo fundo da coluna de esterificação (400), por meio de uma terceira linha de alimentação (10) proveniente de fonte externa um reagente (R) para que em presença de um catalisador heterogêneo impregnado (I) presente no interior da coluna de esterificação (400), a reação de esterificação aconteça e resulte em biodiesel (B) e água (A);
- reciclar a água (A) produzida durante a reação de esterificação para o equipamento de troca térmica (100), por meio de uma segunda linha de reciclo (9) no topo da coluna de esterificação (400), onde esta água (A) é transformada em vapor (V) e reintroduzida na coluna de hidrólise (200) junto com o vapor (V) proveniente de fonte externa;
- retirar pelo fundo da coluna de esterificação (400) por meio de uma quarta linha de produto (11) biodiesel (B) produzido.

[033] A biomassa úmida de microalgas (MU) empregada como matéria prima é resultante de um processo de concentração de um cultivo de microalgas preferencialmente por centrifugação, produzindo ao final uma biomassa úmida de microalgas (MU) com uma concentração em uma faixa entre 4% a 20% e um teor lipídico em uma faixa entre 20% e 29%.

[034] A hidrólise da biomassa úmida de microalgas (MU) é realizada de forma direta em uma coluna de hidrólise (200), com uma temperatura de reação em uma faixa entre 180°C e 300°C durante um tempo que varia na faixa entre 0,5 h e 2 horas.

[035] A hidrólise compreende uma reação química entre a biomassa de

algas úmida e água, sendo obtidos ácidos graxos e glicerina bruta. A hidrólise gera um produto de elevada acidez. O produto da hidrólise, os ácidos graxos (C), possui acidez superior a 99%.

[036] Desta forma, em vez de diminuir a acidez por meio de um refino do óleo extraído, a hidrólise aumenta propositadamente a acidez da matéria-prima.

[037] Os ácidos graxos (C) saem da coluna de hidrólise (200) a uma temperatura de aproximadamente 260°C.

[038] A reação de esterificação é realizada sob uma temperatura que varia na faixa entre 110°C e 250°C, durante um tempo que varia na faixa entre 0,5 h a 2 horas. O reagente (R) empregado na reação de esterificação preferencialmente é metanol (M).

[039] O catalisador heterogêneo impregnado (I) presente no interior da coluna de esterificação (400) é um catalisador de óxido de nióbio impregnado com ácido fosfórico, que o diferencia em relação aos catalisadores utilizados na técnica anterior.

[040] A razão molar entre o metanol (M) e os ácidos graxos (C) na reação de esterificação encontra-se em um valor que varia na faixa entre 1,0 a 4,0.

[041] A reação de esterificação ocorre simultaneamente a uma destilação no interior da coluna de esterificação (400), de modo que a reação é continuamente deslocada, podendo-se atingir conversões quase que completas.

[042] O metil (ou etil) éster produzido apresenta elevada pureza, pois o álcool neutraliza a acidez presente e não existe a possibilidade de contato entre o biodiesel (B) e a glicerina comum (G1), pois esta última é removida previamente durante a etapa de hidrólise, o que evita a necessidade de etapas de lavagem do biodiesel (B).

[043] O processo da presente invenção permite o emprego de qualquer matéria-prima graxa, como por exemplo, gordura animal, óleo vegetal, óleo

de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros, para a produção de biodiesel (B), independente da acidez e da umidade que possuam.

[044] Apenas água é gerada como subproduto e é conduzida para o processo de hidrólise. É produzido desta forma um biodiesel de elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem.

[045] O processo da presente invenção reduz e até mesmo elimina problemas relativos à contaminação de biodiesel produzido por resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e triglicerídeos).

[046] A seguir será apresentado um exemplo que ilustra a eficiência do processo da presente invenção:

EXEMPLO 1

[047] Em uma experimentação do presente processo foi empregada biomassa úmida de microalgas (B) da espécie "Monoraphidium contortum", identificada como MORF-1.

[048] Os ácidos graxos (C), produto da reação da hidrólise dessa biomassa, foi esterificado através da reação com metanol (M) utilizando-se como catalisador óxido de nióbio em pó produzido pela CIA Mineira do Pirocloro de Araxá, CBMM, identificado como HY-340, impregnado com ácido fosfórico, para obtenção do biodiesel (B).

[049] Quando inicialmente se empregou o catalisador puro de óxido de nióbio em pó da CBMM (HY-340) na hidroesterificação "in situ" da biomassa úmida de microalgas (B) foi observado que foram obtidos valores de conversão muito baixos.

[050] Nos testes da presente invenção, preparou-se um catalisador de óxido de nióbio impregnado com ácido fosfórico e foram constatados resultados positivos em termos de valores de conversão.

[051] Para essa impregnação foi preparada uma suspensão adicionando em torno de 3 mL de solução aquosa de aproximadamente 1 mol/L de ácido fosfórico para cada grama de óxido de nióbio.

[052] Essa suspensão permaneceu sob agitação por aproximadamente 48 horas, para posterior centrifugação, secagem e calcinação a uma temperatura em torno de 300°C, durante um intervalo de tempo de duas horas.

[053] A biomassa foi obtida em Fotobiorreator e as reações foram conduzidas em um reator autoclave (batelada) da Parr Instruments Inc. - Modelo 4842 em aço inoxidável.

[054] A biomassa MORF-1, usada como matéria-prima tem como características um teor de umidade entre 80% e 96% e um teor lipídico entre 20% e 29% após centrifugação.

[055] As condições operacionais das reações encontram-se ilustradas na Tabela 1 abaixo:

TABELA 1			
Condições Operacionais	Unidade	Hidrólise	Esterificação
Temperatura	°C	180 - 300	110 - 250
Concentração biomassa	%	4 - 20	-
Concentração Catalisador	%	-	5 - 20
Razão Molar álcool/ácidos graxos	Mol	-	1.0 - 4.0
Tempo de reação	h	0,5 - 2	0,5 - 2
Agitação (RPM)		300 - 700	300 - 700

[056] O éster metílico produzido ou biodiesel (B) da microalga "Monoraphidium contortum" foi caracterizado em relação a alguns

parâmetros exigidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), baseado na Resolução ANP Nº 14, de 11.5.2012, conforme ilustrado na Tabela 2 adiante.

[057] Como podem ser observados, os valores de mono, di e triglicerídeos apresentados na Tabela 2 são inferiores àqueles especificados na resolução ANP. Este fato está associado à obtenção do biodiesel (B) a partir dos ácidos graxos (C) livres resultantes da hidrólise.

[058] Sabe-se que entre os óleos vegetais, a composição em ácidos graxos (C) varia e, desse modo, também suas propriedades físico-químicas, ocorrendo o mesmo com diferentes espécies de microalgas e diferentes condições de cultivo.

TABELA 2			
CARACTERÍSTICA	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO BIODIESEL B-100	BIODIESEL DE MICROALGAS
Teor de éster, % m/m	EN 14103	96,5 min.	99,06
Glicerol livre, % m/m	ASTM-D 6584/EN 14105/14106	0,02 máx.	0,00152
Glicerol total, % m/m	ASTM-D 6584/EN 14105	0,25 máx.	0,0106
Monoglicerídeos, % m/m	ASTM-D 6584/EN 14105	0,80 máx.	0,0310
Diglicerídeos, % m/m	ASTM-D 6584/EN 14105	0,20 máx.	0,0000
Triglicerídeos, % m/m	ASTM-D 6584/EN 14105	0,20 máx.	0,0097
Estabilidade à oxidação a 110°C, h	EN 14112	6 h	4,77 h

[059] A estabilidade à oxidação da amostra obtida conforme a presente

invenção ficou em torno de 4,77 horas, conforme Figura 2. Este resultado se corresponde com os resultados do perfil lipídico desta amostra, que possui elevado teor de ácidos graxos (C) saturados na matéria prima e conseqüentemente alto teor de ésteres saturados na composição do biodiesel (B), aspecto confirmado pela cromatografia que é apresentada nas Figuras 3 e 4. O valor obtido não difere muito dos perfis de ésteres normalmente encontrados em oleaginosas convencionais, com tempo de 6 horas para o padrão de biodiesel (B) de soja. Normalmente, para aumentar a estabilidade à oxidação são adicionados aditivos antioxidantes.

[060] Segundo estes dados, a espécie estudada apresentou a seguinte distribuição de ácidos graxos (C): teor de SAFA > PUFA > MUFA

Onde:

SAFA - Ácidos graxos (C) saturados;

MUFA: Ácidos graxos (C) monoinsaturados; e

PUFA: Ácidos graxos (C) polinsaturados.

[061] Observa-se que os maiores valores referem-se aos SAFA's destacando-se o C16:0 (ácido palmítico) e o C11:0 (ácido undecanóico).

[062] Em relação aos PUFA's observou-se elevado teor de C18:3 (ácido linolênico). O segundo PUFA de maior teor foi o C18:2 (ácido linoléico).

[063] Quanto aos MUFA's se destaca o C18:1 (ácido oléico).

[064] Portanto, para o processo da presente invenção, em relação aos processos existentes na técnica, as seguintes vantagens podem ser enumeradas:

- ausência da etapa de secagem da biomassa por liofilização, altamente consumidora de energia; e
- ausência da etapa de extração do óleo da biomassa de microalgas a qual, dependendo do método utilizado, consome reagentes químicos, enzimas ou a combinação de ambos, além de consumir energia no processo de evaporação do solvente, o que gera um custo operacional elevado.

[065] Embora a presente invenção tenha sido descrita em sua forma de realização preferida, o conceito principal que norteia a presente invenção que é uma tecnologia de hidroesterificação para a produção de biodiesel (B) a partir de biomassa úmida de microalgas (MU), se mantém preservado quanto ao caráter inovador, onde aqueles usualmente versados na técnica poderão vislumbrar e praticar variações, modificações, alterações, adaptações e equivalentes cabíveis e compatíveis ao meio de trabalho em questão, sem, contudo se afastar da abrangência do espírito e escopo da presente invenção, que estão representados pelas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1- PROCESSO DE HIDROESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS, caracterizado por compreender:

- uma primeira etapa de hidrólise na qual ocorre a reação química entre a biomassa úmida de microalgas (MU) e a água no estado vapor (V), gera como produtos glicerina bruta (G) e ácidos graxos (C) e que compreende os seguintes passos:
 - alimentar biomassa úmida de microalgas (MU) por meio de uma primeira linha de alimentação (1) a um equipamento de troca térmica (100) para aquecimento por meio de vapor (V) proveniente de fonte externa a este equipamento de troca térmica (100), por meio de uma primeira linha de vapor (3);
 - introduzir a biomassa úmida de microalgas (MU) aquecida no fundo de uma coluna de hidrólise (20), por meio de uma segunda linha de alimentação (2) proveniente do equipamento de troca térmica (100);
 - introduzir vapor (V) no topo da coluna de hidrólise (20) para que a reação de hidrólise aconteça e resulte em glicerina bruta (G) e ácido graxo (C), por meio de uma segunda linha de vapor (4) proveniente do equipamento de troca térmica (100);
 - retirar no topo da coluna de hidrólise (200) ácido graxo (C), por meio de uma primeira linha de produto (5);
 - retirar no fundo da coluna de hidrólise glicerina bruta (G), por meio de uma segunda linha de produto (6);
 - introduzir em um separador (300) a glicerina bruta (G) proveniente da segunda linha de produto (5) para que água (A) seja separada;
 - reciclar a água (A) separada no separador (300) por meio de uma primeira linha de reciclo (8) para o equipamento de troca

térmica (100) onde esta água (A) é transformada em vapor (V) e reintroduzida na coluna de hidrólise (200) junto com o vapor (V) proveniente de fonte externa;

- retirar glicerina comum (G1) do separador (300) por meio de uma terceira linha de produto (7); e
- uma segunda etapa de esterificação na qual ocorre a reação química entre os ácidos graxos (C) produzidos na primeira etapa de hidrólise e um reagente (R) que pode ser escolhido entre metanol (M) e etanol (E), resultando na produção de biodiesel (B) e água (A) e que compreende os seguintes passos:
 - alimentar pelo topo de uma coluna de esterificação (400), o ácido graxo (C) produzido durante a etapa de hidrólise e transportado pela primeira linha de produto (5);
 - introduzir pelo fundo da coluna de esterificação (400), por meio de uma terceira linha de alimentação (10) proveniente de fonte externa um reagente (R) para que em presença de um catalisador heterogêneo impregnado (I) presente no interior da coluna de esterificação (400), a reação de esterificação aconteça e resulte em biodiesel (B) e água (A);
 - reciclar a água (A) produzida durante a reação de esterificação para o equipamento de troca térmica (100), por meio de uma segunda linha de reciclo (9) no topo da coluna de esterificação (400), onde esta água (A) é transformada em vapor (V) e reintroduzida na coluna de hidrólise (200) junto com o vapor (V) proveniente de fonte externa;
 - retirar pelo fundo da coluna de esterificação (400) por meio de uma quarta linha de produto (11) biodiesel (B) produzido.

2- PROCESSO DE HIDROESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a biomassa úmida de

microalgas (MU) empregada como matéria prima ser resultante de um processo de concentração de um cultivo de microalgas preferencialmente por centrifugação, produzindo ao final uma biomassa úmida de microalgas (MU) com uma concentração em uma faixa entre 4% a 20% e um teor lipídico em uma faixa entre 20% e 29%.

3- PROCESSO DE HIDROESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o reagente (R) empregado na reação de esterificação preferencialmente ser metanol (M).

4- PROCESSO DE HIDROESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a hidrólise da biomassa úmida de microalgas (MU) ser realizada de forma direta na coluna de hidrólise (200), com uma temperatura de reação em uma faixa entre 180°C e 300°C durante um tempo que varia na faixa entre 0,5 h e 2 horas.

5- PROCESSO DE HIDROESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASSA ÚMIDA DE MICROALGAS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a reação de esterificação ser realizada sob uma temperatura que varia na faixa entre 110°C e 250°C, durante um tempo que varia na faixa entre 0,5 h a 2 horas, a razão molar entre o metanol (M) e os ácidos graxos (C) encontrar-se em um valor que varia na faixa entre 1,0 a 4,0 e o catalisador heterogêneo impregnado (I) presente no interior da coluna de esterificação (400) ser um catalisador de óxido de nióbio impregnado com ácido fosfórico.

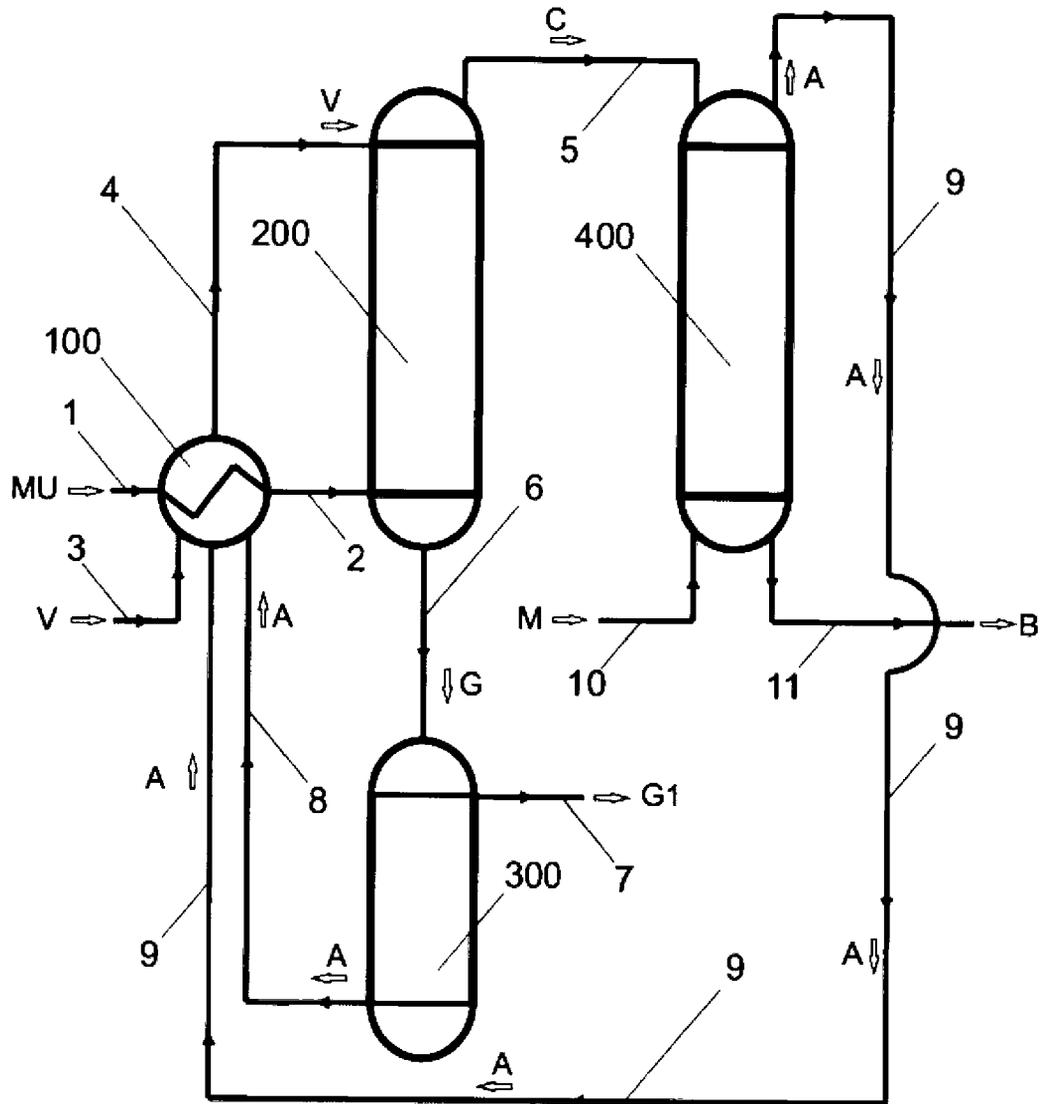


FIG. 1

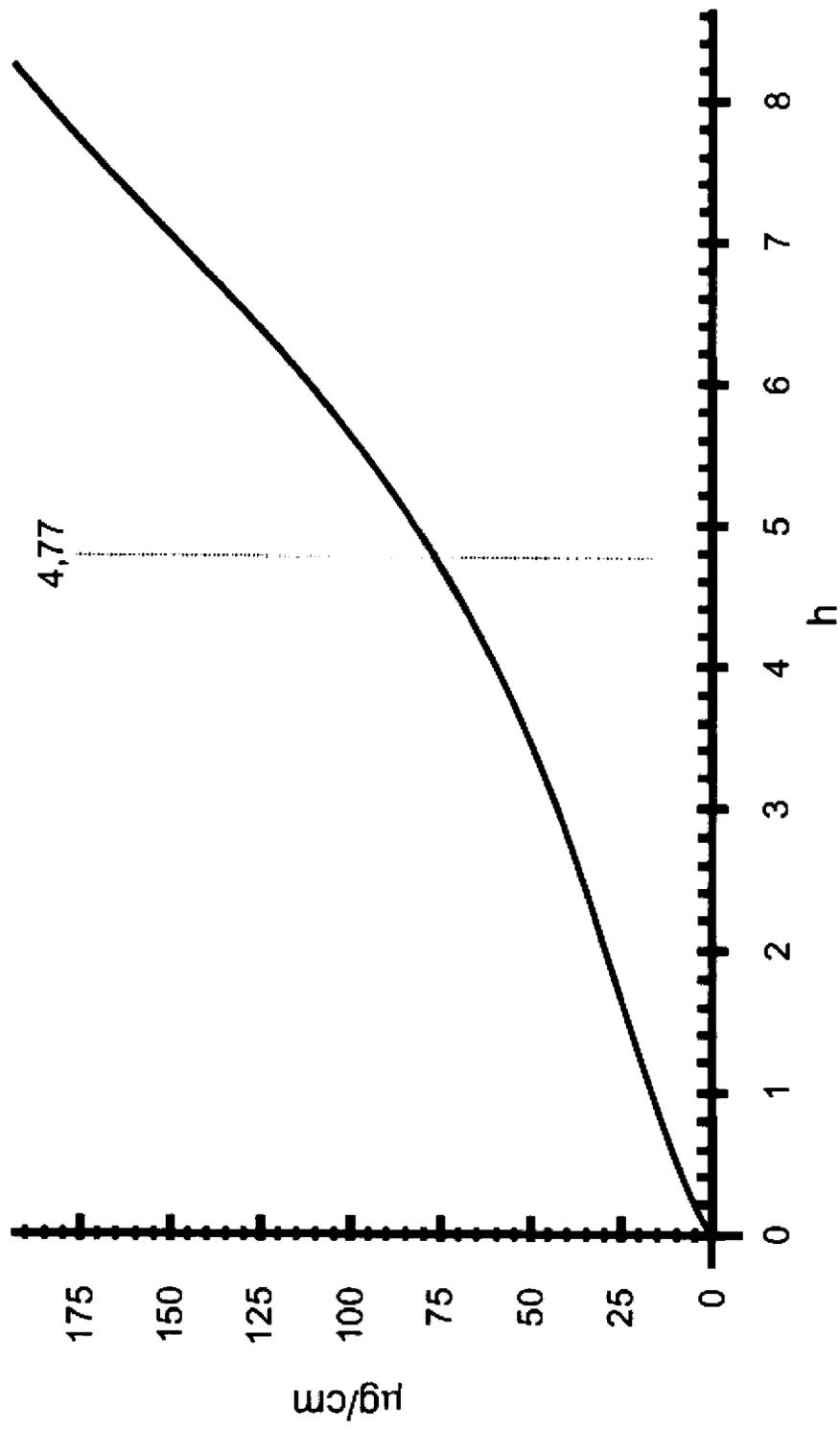


FIG. 2

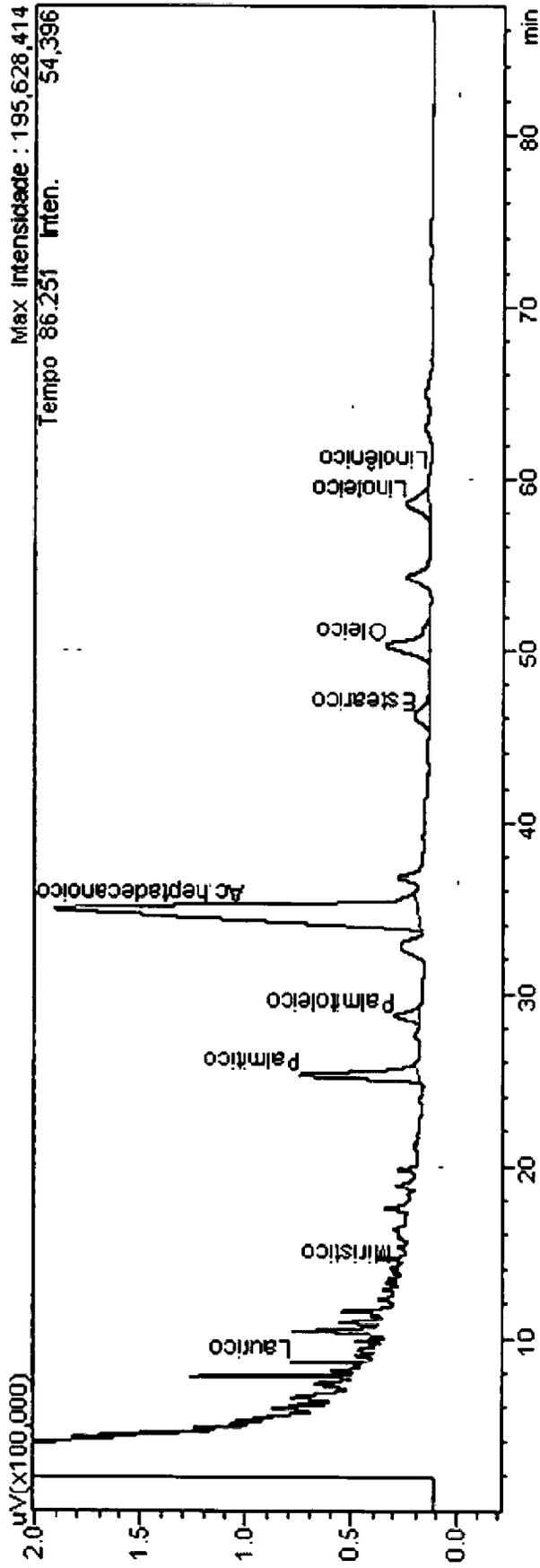


FIG. 3

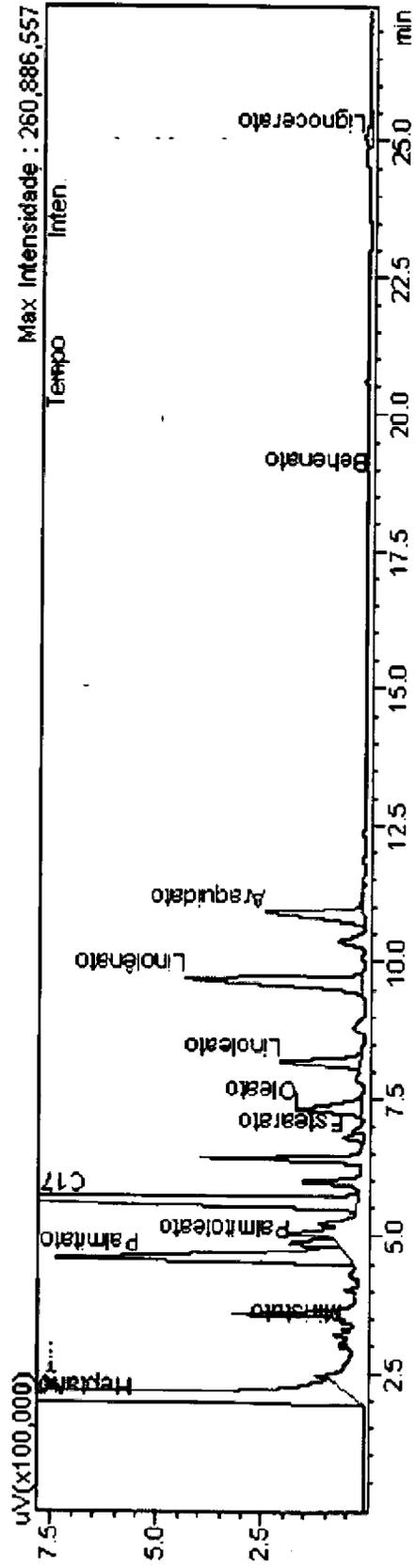


FIG. 4