



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2018 071270 5

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 48031918000124

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Quirino de Andrade, 215

Cidade: São Paulo

Estado: SP

CEP: 01049-010

País: Brasil

Telefone: 11 56270217

Fax: 11 56270103

Email: auin@unesp.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO FÚSEL

Resumo: É descrito um processo de obtenção de biodiesel utilizando óleo fúsel através do sinergismo catalítico entre o ácido Heterofosfotúngstico (HPW) e o Penta Cloreto de Nióbio (NbCl₅) em uma rota etílica, obtendo álcool isoamílico com elevada pureza e recuperação.

Figura a publicar: 25

Dados do Procurador

Procurador:

Nome ou Razão Social: Renan Padron Almeida

Numero OAB:

Numero API:

CPF/CNPJ: 33778301896

Endereço: Rua Joaquim Antunes 819

Cidade: São Paulo

Estado: SP

CEP: 05415012

Telefone: 1156270570

Fax:

Email: renan.padron@unesp.br

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 4

Nome: ANDRESSA FAZIONI DE OLIVEIRA

CPF: 42620008859

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rua Capitão Alfredo Correia, 319

Cidade: Presidente Prudente

Estado: SP

CEP: 19041-000

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email: auin.pi@unesp.br

Inventor 2 de 4

Nome: LARISSA FAZIONI DE OLIVEIRA

CPF: 42908285827

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rua Capitão Alfredo Correia, 319

Cidade: Presidente Prudente

Estado: SP

CEP: 19041-000

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email: auin.pi@unesp.br

Inventor 3 de 4

Nome: EDUARDO RENE PEREZ GONZALEZ

CPF: 21623042879

Nacionalidade: Cubana

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua Claudionor Sandoval, 681, Vila Rosa

Cidade: Presidente Prudente

Estado: SP

CEP: 19023-200

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email: auin.pi@unesp.br

Inventor 4 de 4

Nome: RAFAEL DIAS DO ESPÍRITO SANTO

CPF: 32559041880

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Físico, químico, meteorologista, geólogo, oceanógrafo e afins

Endereço: Rua José Alfredo da Silva, 1405, Vila Tazitsu

Cidade: Presidente Prudente

Estado: SP

CEP: 19023-210

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email: auin.pi@unesp.br

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Comprovante de pagamento de GRU 200	DEPOSITO 3 29409161809131366.pdf
Comprovante de pagamento de GRU 200	GRU 3 COMPROVANTE 131366.pdf
Procuração	Proc e Posse 07-2018.pdf
Documento de Cessão	Termo de Cessão.pdf
Declaração Negativa de Acesso	Declaração Negativa.pdf
Relatório Descritivo	Relatorio Descritivo.pdf
Reivindicação	Reivindicacoes.pdf
Desenho	Desenhos.pdf
Resumo	Resumo.pdf

Acesso ao Patrimônio Genético

- ☒ Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

- ☒ Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

FUNDACAO PARA O DESENVOLVIMENTO DA UNESP Agência: 0239 Conta Corrente: 13-002549-6

DETALHE DO COMPROMISSO

Convênio:	0033-0239-004900019792	Conta de Débito:	0239-000430023105
Tipo de Pagamento:	BLQ Outros		
Código de Barras:	00190000090294091618809131366172776660000007000		
No. compromisso banco:	1028584000100003	No. compromisso cliente:	131366/DS1 1011
Nome/Razão Social do Beneficiário Original:	000009853INPI - INST. NACIONAL		
Nome/Razão Social do Pagador Efetivo:	FUNDACAO PARA O DESENVOLVIMENT		
CPF/CNPJ do Pagador Efetivo:	57.394.652/0001-75		
Valor Nominal:	70,00		
Desc./Abat.:	0,00	Juros:	0,00
Data de Vencimento:	25/09/2018		
Data de Pagamento:	20/09/2018		
Situação:	Efetivado		
No. Lista de Débito:		No. Protocolo:	PGTFORNB20092018900131904
Autenticação:	11CBC4E88DE5BBD5C1A97AB		

Valor a Pagar: 70,00

retornar

Central de Atendimento Santander Empresarial	4004-2125 (Regiões Metropolitanas) 0800 726 2125 (Demais Localidades)	SAC 0800 762 7777 Ouvidoria 0800 726 0322
--	--	--

imprimir

PROCURAÇÃO

Pelo presente instrumento,

a **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP**, autarquia estadual de regime especial, criada pela Lei nº 952 de 30.01.1976, com sede na Rua Quirino de Andrade, 215, Centro, CEP 01.049-010, São Paulo/SP, inscrita no CNPJ/MF sob nº 48.031.918/0001-24, doravante designada simplesmente UNESP, neste ato, representada por seu Magnífico Reitor, Prof. Dr. **SANDRO ROBERTO VALENTINI**, de acordo com o Art. 34, I de seu Estatuto, ou quem legalmente o substitua,

nomeia e constitui seu procurador, **RENAN PADRON ALMEIDA**, brasileiro, portador do RG nº 43.746.608-5, SSP/SP, inscrito no CPF/MF sob o nº 337.783.018/96,

outorgando-lhe poderes para representá-la perante o Instituto Nacional da Propriedade Intelectual – INPI e outras instituições competentes, para o fim de requerer e processar direitos de propriedade intelectual, tais como patentes de

Agência UNESP de Inovação

Rua Quirino de Andrade, 215 – 9º andar - Centro

CEP: 01049-010, São Paulo/SP - Brasil

Fone: +55 11 5627 0696 - e-mail: auin@unesp.br

invenção, de modelos de utilidade, desenhos industriais, registros de marcas de produto, de serviço, coletivas ou de certificação, de indicações geográficas, cultivares, direitos de autor, de programas de computador e mantê-los em vigor com amplos e ilimitados poderes para assinar petições, autorizações para cópias, termos de cessão de direitos, termos de gestão e compartilhamento de propriedade intelectual, documentos diversos relacionados ao processo administrativo de proteção de direitos de propriedade intelectual, incluindo, mas não se limitando, aos documentos já utilizados pelo INPI, bem como àqueles que vierem a ser adotados e utilizados para instrução processual de patentes, modelos de utilidades, marcas, desenhos industriais e programas de computador, pagar taxas, retribuições, impostos, fazer prova de uso das invenções patenteadas ou das marcas registradas, efetuar pagamentos e receber restituições, dando as respectivas quitações, apresentar oposições, recursos, réplicas, desistir, renunciar, anotar, averbar contratos de licença e transferências de tecnologia, elaborar notificações extrajudiciais, requerer prorrogação dos prazos de proteção, fazer declarações, opor, protestar, impugnar, recorrer, pedir reconsideração, manifestar-se sobre oposições e recursos, obter vista de processos, cumprir exigências, apresentar defesas escritas ou orais, desistir, replicar, transigir, receber, juntar e retirar documentos, requerer caducidade e contestar pedido de caducidade, requerer e contestar nulidade administrativa e licença compulsória, preencher qualquer tipo de formalidade, requerer anotação e averbação de cessão, alterações de nome e sede, proceder à publicação de editais de chamamento para instruir, elaborar, firmar e acompanhar contratos de transferência de tecnologia e/ou de licenciamento com exclusividade ou não, e praticar para o fim mencionado

todos os atos necessários perante as autoridades administrativas competentes no Brasil em benefício da Outorgante.

São Paulo, 16 de julho de 2018.

9.º TAB.

Sgo Nbre

UNESP

pl Prof. Dr. Sandro Roberto Valentini

Reitor

SERGIO ROBERTO NOBRE
VICE-REITOR NO EXERCÍCIO DA REITORIA

9.º TABELÃO DE NOTAS

Rua Marconi, 124 - 9º andar - CEP 01047-000 - São Paulo
Telefone: (11) 3258-2011 - Fax: (11) 2174-6858
www.nopcartorio.com.br

Reconheço a 1 firma com valor econômico por semelhança de SERGIO ROBERTO NOBRE, do que dou fé.

Em tesº da verdade.

São Paulo/Capital, 24 de julho de 2018. Valor recebido R\$ 9,25
Válido somente com selo de autenticidade. Selos pagos por verba

ANDREI BARRETO DA SILVA



Agência UNESP de Inovação

Rua Quirino de Andrade, 215 – 9º andar - Centro

CEP: 01049-010, São Paulo/SP - Brasil

Fone: +55 11 5627 0696 - e-mail: auin@unesp.br

Termo de Posse e Compromisso do Professor Doutor Sandro Roberto Valentini como Reitor da UNESP

Quis dezasseis dias do mês de janeiro de dois mil e dezessete, às catorze horas e trinta minutos, no Teatro Santander, São Paulo, em sessão pública e solene do Conselho Universitário, o Professor Doutor Sandro Roberto Valentini, por este ato, toma posse na função de Reitor da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", com mandato de quatro anos, a contar de 15 de janeiro de 2017, conforme Decreto de nomeação de 28.11.2016, do excelentíssimo senhor Geraldo Alckmin, Governador do Estado de São Paulo, publicado no Diário Oficial do Estado de 29 de novembro de 2016 e retificado conforme publicação de 22 de dezembro de 2016. Na oportunidade, o empossado assume o compromisso de cumprir e fazer cumprir o Estatuto, o Regimento Geral e a legislação da UNESP, bem como as leis maiores do ensino no país. Para constar, foi elaborado o presente termo, assinado pelo Professor Doutor Julio Cezar Durigan, magnífico Reitor da UNESP, e pelo Professor Doutor Sandro Roberto Valentini, ora empossado. São Paulo, 16 de janeiro de 2017.

[Handwritten signatures and initials]

9.º TABELIÃO DE NOTAS

Rua Marconi, 124 - 1.º ao 6.º andar - CEP 01047-000 - São Paulo
Telefone: (11) 3259-2611 - Fax: (11) 2174-6858
www.noscartorio.com.br

Reconheço as 3 firmas sem valor econômico por semelhança de JULIO CEZAR DURIGAN, SANDRO ROBERTO VALENTINI, MARIA DALVA SILVA PAGOTTO. do que dou fé.

Em tes. da verdade. GUSTAVO FONTANA ANDOLPHO -
São Paulo/Capital, 16 de janeiro de 2017. Valor recebido R\$ 17,10
"Válido somente contra a falsificação. Selos pagos por verba"



06 MAR 2017



TERMO DE CESSÃO DE DIREITOS SOBRE PROPRIEDADE INTELECTUAL

Cedentes: 1. **ANDRESSA FAZIONI DE OLIVEIRA**, brasileira, solteira, estudante, inscrito no CPF/MF sob o nº 426.200.088-59, portador do documento de identidade RG nº 48.870.196-x, SSP/SP, residente em Presidente Prudente (SP), na Rua Capitão Alfredo Correia, nº 319, Jd. Brasília, CEP 19041-000; 2. **LARISSA FAZIONI DE OLIVEIRA**, brasileira, solteira, estudante, inscrita no CPF/MF sob o nº 429.082.858-27, portadora do documento de identidade RG nº 45.879.836-8, SSP/SP, residente em Presidente Prudente (SP), na Rua Capitão Alfredo Correia, nº 319, Jd. Brasília, CEP 19041-000. 3. **EDUARDO RENE PEREZ GONZALEZ**, cubano, união estável, professor universitário, inscrito no CPF/MF sob o nº 216.230.428-79, portador do documento RNE V2232739, residente em Presidente Prudente (SP), na Rua Claudionor Sandoval, nº 681, Vila Rosa, CEP 19.023200. 4. **RAFAEL DIAS DO ESPÍRITO SANTO**, brasileiro, solteiro, químico, inscrito no CPF/MF sob o nº 325.590.418-80, portador do documento de identidade RG nº 27.624.988-4, residente em Presidente Prudente (SP), na Rua José Alfredo da Silva 1405, Vila Tazitsu, CEP 19.023-210.

Cessionária: **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP**, autarquia estadual de regime especial, criada pela Lei nº 952 de 30.01.1976, devidamente inscrita no CNPJ/MF sob o nº 48.031.918/0001-24, com sede na Rua Quirino de Andrade, 215, Centro, São Paulo (SP), CEP 01.049-010.

Pelo presente instrumento, nesta e na melhor forma de direito, os Cedentes autorizam a Cessionária a depositar o pedido de patente intitulado **"PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO FUSEL"** junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial, cedendo todos os direitos patrimoniais a ele relativos na forma e para os fins do disposto na Lei 9.279 de 14.05.1996 e Lei 8.666 de 21.06.1993, Artigo 111, a título gratuito, sem qualquer restrição quanto à forma, tempo ou lugar, desde já ficando autorizadas quaisquer alterações que venham a ser consubstanciadas em futuras atualizações, modificações ou derivações tecnológicas.

Por ser a expressão da verdade, este documento é firmado na presença de duas testemunhas que também o assinam.

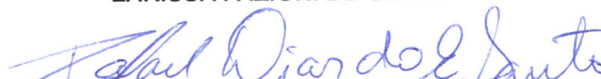
Presidente Prudente, 08 agosto de 2018.

Cedentes:


ANDRESSA FAZIONI DE OLIVEIRA


LARISSA FAZIONI DE OLIVEIRA


EDUARDO RENE PEREZ GONZALEZ


RAFAEL DIAS DO ESPÍRITO SANTO

Cessionária:


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP

Testemunhas:


1. Keyla Santos Bento
CPF/MF: 323.669.268-55


2. Sabrina Paduan
CPF/MF: 389.723.218-93

DECLARAÇÃO NEGATIVA DE ACESSO A RECURSOS DO PATRIMÔNIO GENÉTICO

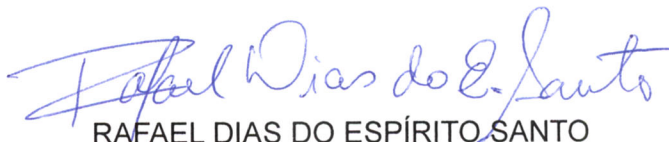
Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO FÚSEL
Titular: Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho"
Inventores: EDUARDO RENE PEREZ GONZALEZ; RAFAEL DIAS DO ESPÍRITO SANTO; ANDRESSA FAZIONI DE OLIVEIRA e LARISSA FAZIONI DE OLIVEIRA.

Nós, inventores abaixo assinados, declaramos que o objeto do presente pedido de patente não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do patrimônio genético brasileiro; o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000 ou não se aplica.

Presidente Prudente, 08 de agosto de 2018.



EDUARDO RENE PEREZ GONZALEZ



RAFAEL DIAS DO ESPÍRITO SANTO


ANDRESSA FAZIONI DE OLIVEIRA
LARISSA FAZIONI DE OLIVEIRA

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO FÚSEL

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente patente de invenção descreve um processo de obtenção de biodiesel utilizando óleo fúsel através do sinergismo catalítico entre o ácido Heterofosfotúngstico (HPW) e o Penta Cloreto de Nióbio (NbCl_5) em uma rota etílica.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] O termo *fusel oil* (Finkel) teve origem na Alemanha e se referia às frações inferiores ou ruins. Hoje, o termo óleo fúsel é largamente usado para designar a mistura de alcoóis superiores obtidos em várias etapas do processo de destilação do álcool [PATIL, A. G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H. D. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. International Sugar Journal, Pune, v. 104, n. 1238, p. 51-63, 2002].

[003] O óleo fúsel é um resíduo gerado durante o processo de destilação do álcool combustível e é a sua fração menos volátil. Ele é um subproduto, líquido nas condições ambientes, viscoso, levemente amarelo de odor desagradável, além de apresentar em sua maior parte os alcoóis isoamílico e isobutílico, e em menor proporção os alcoóis n-amílico, n-butílico e isopropanol [PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. Química Nova, São Paulo, 2001.].

[004] Em países onde há uma grande produção de etanol combustível, como o Brasil, alternativas para a utilização dos resíduos gerados nesse processo são de grande importância para tornar a produção de etanol menos poluidora e mais rentável.

[005] O documento CN105695109 descreve um método para a obtenção de biodiesel utilizando hidróxido de sódio como catalisador do

processo, permitindo que tal tecnologia possa ser obtida com custos reduzidos.

[006] O documento CN105457628 refere-se a um aditivo para óleo diesel que consiste de uma mistura de álcoois superiores-iso-amílico, iso-butílico, n-butílico-obtidas a partir da destilação do óleo fúsel.

[007] O documento BRPI0602633D3 descreve um processo de obtenção de aditivo para óleo diesel, porém não fazendo uso do catalisador HPW/NbCl₅ descrito na presente patente de invenção.

[008] Em que pese o estado da técnica descrever técnicas de destilação de óleo fúsel, nenhum documento descreve ou sugere um sistema catalítico para preparação de biodiesel que compreende o sinergismo entre o ácido Heterofosfotúngstico (HPW) e o Penta Cloreto de Nióbio (NbCl₅), em uma rota etílica, ditos catalisadores utilizados em baixas quantidades e de fácil e econômica obtenção, obtendo álcool isoamílico com elevada pureza e recuperação.

SUMÁRIO

[009] A invenção descreve um processo de obtenção de biodiesel utilizando óleo fúsel que provê a reciclagem de um subproduto da indústria sulcroalcooleira, sendo gerado 2,5 litros de óleo fúsel para cada 1000 litros de etanol.

[010] A invenção descreve um processo de obtenção de biodiesel utilizando óleo fúsel que permite reutilizar um subproduto que contém grande quantidade de álcoois que apresentam bons rendimentos na síntese de biodiesel, dentre os quais estão os álcoois isoamílico, isobutílico e etílico.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[011] A figura 1 apresenta o cromatograma obtido para a reação entre o óleo e linhaça e álcool isoamílico, utilizando uma Coluna Rtx-Wax.

Rampa de aquecimento do forno: 180°C por 5 minutos, aquecimento até 203°C em uma taxa de 5°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 204°C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 1 minuto, aquecimento até 217°C em uma taxa de 5°C/min, isoterma de 3 minutos, aquecimento até 220°C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 222°C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 223°C em uma taxa de 2°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 250°C em uma taxa de 10°C/min, isoterma de 2 minutos.

[012] A figura 2 apresenta o espectro de massas do palmitato de isoamila (tempo de retenção = 12,9 min, C16:0, pico 1).

[013] A figura 3 apresenta o espectro de massas do estearato de isoamila (tempo de retenção = 18,0 min, C18:0, pico 2).

[014] A figura 4 apresenta o espectro de massas do oleato de isoamila (tempo de retenção = 18,6 min, C18:1, pico 3).

[015] A figura 5 apresenta o espectro de massas do linoleato de isoamila (tempo de retenção = 20,0 min, C18:2, pico 4).

[016] A figura 6 apresenta o espectro de massas do linolenato de isoamila (tempo de retenção = 22,3 min, C18:3, pico 5).

[017] A figura 7 apresenta o cromatograma obtido para a reação entre o óleo e linhaça e álcool etílico, utilizando uma coluna Rtx-Wax. Rampa de aquecimento do forno: 180°C por 5 minutos, aquecimento até 203°C em uma taxa de 5°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 204°C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 1 minuto, aquecimento até 217°C em uma taxa de 5°C/min, isoterma de 3 minutos, aquecimento até 220 °C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 222°C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 223°C em uma taxa de 2°C/min, isoterma de

2 minutos, aquecimento até 250°C em uma taxa de 10°C/min, isoterma de 2 minutos.

[018] A figura 8 apresenta o espectro de massas do palmitato de etila (tempo e retenção = 8,5 min, C16:0, pico 1).

[019] A figura 9 apresenta o espectro de massas do estearato de etila (tempo e retenção = 12,4 min, C18:0, pico 2).

[020] A figura 10 apresenta o espectro de massas do oleato de etila (tempo de retenção = 12,9 min, C18:1, pico 3).

[021] A figura 11 apresenta o espectro de massas do linoleato de etila (tempo de retenção = 14,0 min, C18:2, pico 4).

[022] A figura 12 apresenta o espectro de massas do linolenato de etila (tempo de retenção = 15,7 min, C18:3, pico 5).

[023] A figura 13 apresenta o cromatograma obtido para a reação entre o óleo e linhaça e álcool metílico, utilizando K – 10 como catalisador e Diclorometano (DCM) na proporção de 1:15 (biodiesel/DCM) como diluente, utilizando Coluna Rtx-Wax. Rampa de aquecimento do forno: 180°C por 5 minutos, aquecimento até 203°C em uma taxa de 5°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 204°C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 1 minuto, aquecimento até 217°C em uma taxa de 5°C/min, isoterma de 3 minutos, aquecimento até 220°C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 222°C em uma taxa de 1°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 223°C em uma taxa de 2°C/min, isoterma de 2 minutos, aquecimento até 250°C em uma taxa de 10°C/min, isoterma de 2 minutos).

[024] A figura 14 apresenta o espectro de massas do palmitato de metila (tempo de retenção = 7,9 min, C16:0, pico 1).

[025] A figura 15 apresenta o espectro de massas do estearato de metila (tempo de retenção = 11,6 min, C18:0, pico 2).

[026] A figura 16 apresenta o espectro de massas do oleato de metila (tempo de retenção = 12,0 min, C18:1, pico 3).

[027] A figura 17 apresenta o espectro de massas do linoleato de metila (tempo de retenção = 13,1 min, C18:2, pico 4).

[028] A figura 18 apresenta o espectro de massas do linolenato de metila (tempo de retenção = 14,8 min, C18:3, pico 5).

[029] A figura 19 apresenta a curva de calibração do oleato de isoamila (de 5 a 50 mmol/L).

[030] A figura 20 apresenta a curva de calibração do oleato de etila (de 5 a 50 mmol/L).

[031] A figura 21 apresenta a curva de calibração do oleato de etila (de 0,5 a 10 mmol/L).

[032] A figura 22 apresenta a curva de calibração do oleato de metila (de 5 a 50 mmol/L).

[033] A figura 23 apresenta a curva de calibração do oleato de metila (de 0,5 a 10 mmol/L).

[034] A figura 24 apresenta o cromatograma completo do produto de reação entre o óleo de linhaça e o óleo fúsel, sendo utilizado solvente Diclorometano (DCM) na proporção de 1:2 (biodiesel/DCM).

[035] A figura 25 apresenta ampliação da região entre 5 e 25 minutos do cromatograma do produto de reação entre o óleo de linhaça e o óleo fúsel apresentado na figura 24.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[036] O processo de obtenção de biodiesel utilizando óleo fúsel, objeto da presente patente de invenção, compreende uma reação de transesterificação utilizando um óleo vegetal (no caso, óleo de linhaça) com o álcool etílico, na proporção de 1:10 (óleo/álcool), sendo utilizados como catalisadores a mistura de ácido Heterofosfotúngstico (HPW) e

Penta Cloreto de Nióbio (NbCl_5), na proporção de 0,06 partes, à temperatura de 120°C , por 5 horas, com 0,8 bar de pressão autógena e rotação em 170 rpm.

[037] A mistura de catalisadores inclui entre 35,0% a 45,0% de HPW e entre 55,0 a 65,0% de NbCl_5 para cada 10 partes de álcool etílico.

[038] Ao término do tempo reacional, a reação é resfriada para a despressurização do reator e a mistura retirada do frasco reacional.

[039] A fase líquida é lavada com água destilada e a fase orgânica é adicionada de sulfato de sódio e mantida em repouso por 24 horas, sendo separado por filtragem e evaporação do solvente para obtenção dos ésteres etílicos.

[040] Opcionalmente, os catalisadores são previamente preparados antes de serem transferidos para o reator, com a homogeneização da mistura de HPW e NbCl_5 entre 20 a 30 minutos.

TESTES

[041] Foram realizadas reações com diferentes sistemas catalíticos para investigar a eficiência dos catalisadores HPW e NbCl_5 , utilizados isolados ou associados, nas reações de transesterificação de um óleo vegetal (óleo de linhaça) com os alcoóis isoamílico, etílico e metílico.

[042] A utilização do óleo de linhaça deve-se ao fato deste óleo vegetal possuir a maior composição de ácidos graxos insaturados, com a modificação química dos ésteres formados (por exemplo, a introdução de um grupo epóxido reativo que pode ser utilizado como precursor de uma variedade de produtos químicos, incluindo a formação de carbonatos cíclicos através da reação de cicloadição de CO_2). O óleo vegetal pode ser selecionado, também, dentre óleo de soja, cártamo, canola, milho, dentre outros.

[043] Identificação dos ésteres formados a partir da reação entre o

óleo de linhaça e os alcoóis metílico, etílico e isoamílico por GC-MS para obtenção dos respectivos tempos de retenção.

[044] Tabela 1. Ésteres isoamílicos identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e seus respectivos tempos de retenção.

Identificação	Tempo de retenção (min)
Palmitato de isoamila (C16:0)	12,9
Estearato de isoamila (C18:0)	18,0
Oleato de isoamila (C18:1)	18,6
Linoleato de isoamila (C18:2)	20,0
Linolenato de isoamila (C18:3)	22,3

[045] Tabela 2. Ésteres etílicos identificados por GC-MS e seus respectivos tempos de retenção.

Identificação	Tempo de retenção (min)
Palmitato de etila (C16:0)	8,5
Estearato de etila (C18:0)	12,4
Oleato de etila (C18:1)	12,9
Linoleato de etila (C18:2)	14,0
Linolenato de etila (C18:3)	15,7

[046] Tabela 3. Ésteres metílicos identificados por GC-MS e seus respectivos tempos de retenção.

Identificação	Tempo de retenção (min)
Palmitato de metila (C16:0)	7,9
Estearato de metila (C18:0)	11,6
Oleato de metila (C18:1)	12,0
Linoleato de metila (C18:2)	13,1
Linolenato de metila (C18:3)	14,8

[047] 1.2. Preparo das curvas de calibração para quantificação do biodiesel isoamílico, etílico e metílico.

[048] Para calcular o rendimento das reações de transesterificação utilizando diferentes sistemas catalíticos com diferentes alcoóis (isoamílico, etílico e metílico), foram preparados padrões de oleato de isoamila, oleato de etila e oleato de metila, reagindo o cloreto de oleíla com os respectivos alcoóis. Foram preparadas cinco concentrações dos padrões (50, 25, 15, 10 e 5 mmol/L) para construção da curva de calibração.

[049] Cálculos para o preparo das soluções padrão (50, 25, 15, 10 e 5 mmol/L) de oleato de isoamila, oleato de etila e oleato de metila utilizados para gerar a curva de calibração, utilizando seus respectivos valores de massa molar e densidade, com todas as diluições feitas em um balão volumétrico de 10 mL.

[050] Equação 1: Cálculo para o preparo da solução padrão 50 mmol/L

$$[] = \frac{n}{V} \rightarrow n = [] \times V = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 10 \times 10^{-3} \text{ L}$$

[051]

$$[052] \quad n = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

[053] Portanto, para preparar uma solução 0,05 mol/L no balão de 10 mL é necessário 5×10^{-4} mol de oleato de isoamila.

$$[054] \quad n = \frac{m}{MM} \rightarrow m = n \times MM = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 352 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$[055] \quad m = 0,176 \text{ g}$$

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{0,176 \text{ g}}{0,869 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}$$

[056]

$$[057] \quad V = 0,2025 \text{ mL}$$

[058] Dessa forma, para o preparo da solução padrão de 0,050 mol/L foi transferido 0,2025 mL de oleato de isoamila para o balão de 10 mL, sendo o volume completado com solvente (diclorometano).

[059] Equação 2: Cálculo para o preparo das soluções padrão 25, 15, 10 e 5 mmol/L.

$$[060] \quad C_1 V_1 = C_2 V_2$$

[061] Tabela 4. Equações de reta e valores de R² obtidos das curvas de calibração (figuras 19 a 23)

Padrões	Equação	R ²
Oleato de isoamila (50 a 1000mg/L)	$Y = 466,3 X - 13998$	0,993
Oleato de etila (50 a 1000mg/L)	$Y = 330,9 X + 7665$	0,997

[062] 1.3. Quantificação e cálculos de rendimento do biodiesel isoamílico, etílico e metílico.

[063] Todos os produtos das diferentes sínteses foram analisados no Detector por Ionização de Chama (GC-FID), sendo colocado 0,1mL do produto em 2,1 mL de solvente. Através da área do pico do respectivo oleato (oleato de isoamila: $r_t = 18,6$ min; oleato de etila: $r_t = 12,9$ min; oleato de metila: $r_t = 12,0$ min), foi calculado o rendimento, utilizando a equação da reta adequada.

[064] 1.4. Resultados da rota isoamílica utilizando somente HPW

[065] As reações de transesterificação utilizando o álcool isoamílico foram realizadas em 120°C por 5 horas, sendo utilizado apenas HPW nos sistemas sem pressão externa (0,8 bar de pressão autógena), 4 bar e 10 bar (entradas 1, 2 e 3, respectivamente), sendo observado nos sistemas conduzidos a 4 bar e 10 bar uma pressão interna de 0,9 bar e 0,8 bar, respectivamente, com a necessária adição de N₂ até atingir o valor desejado da pressão total, sendo os resultados das reações mostrados na tabela 5.

[066] Tabela 5. Condições e rendimentos das reações de transesterificação do óleo de linhaça com o álcool isoamílico utilizando HPW como catalisador, 120°C por 5 horas.

Entrada	ID	Catalisador	Pressão	Rendimento de ésteres oleicos (%)	Rendimento de ésteres totais (%)
1 (pressão autógena)	Biso-0-HPW	0,1g HPW	0,8 bar	59,9	66,6
2 (utilizado N ₂)	Biso-4-HPW	0,1g HPW	4 bar	58,3	64,8
3 (utilizado N ₂)	Biso-10-HPW	0,1g HPW	10 bar	56,5	61,9

[067] Em todos os casos, os rendimentos calculados através da formação de ésteres totais foram ligeiramente superiores aos rendimentos calculados apenas para os oleatos de isoamila. O melhor resultado obtido foi utilizando apenas a pressão do sistema reacional, sem pressão externa (66,6%, entrada 1, tabela 5). Quando utilizada pressão externa (4 ou 10 bar), o rendimento apresentou uma pequena queda (64,8% e 61,9%, entradas 2 e 3, tabela 5, respectivamente, não significativa).

[068] 1.5. Resultados da rota isoamílica utilizando apenas NbCl₅.

[069] Nos experimentos das reações de transesterificação do óleo de linhaça com o álcool isoamílico utilizando apenas NbCl₅ como catalisador (0,1516g – 1% mol) em 120°C por 5 horas nos sistemas sem pressão externa (0,8 bar de pressão própria do sistema reacional) e pressurizados a 4 e 10 bar, foram obtidos os resultados mostrados na tabela 6.

[070] Tabela 6. Condições e rendimentos das reações de transesterificação do óleo de linhaça com o álcool isoamílico utilizando NbCl₅ como catalisador, 120°C por 5 horas.

Entrada	ID	Catalisador	Pressão	Rendimento de ésteres oleicos (%)	Rendimento de ésteres totais (%)
4	Biso-0-NbCl ₅	0,1516g NbCl ₅	0,8 bar	25	25,4
5	Biso-4-NbCl ₅	0,1516g NbCl ₅	4 bar	23,2	24,4
6	Biso-10-NbCl ₅	0,1516g NbCl ₅	10 bar	18,0	17,3

[071] Os resultados das reações utilizando apenas NbCl₅ apresentam o mesmo padrão observado nas reações utilizando apenas HPW, ou seja, os rendimentos pelos cálculos de ésteres totais se apresentaram ligeiramente superiores (exceto para a entrada 6) e independentemente do método utilizado para calcular os rendimentos, eles apresentam uma pequena queda à medida que a pressão aumenta (entradas 4, 5 e 6, tabela 6). Além disso, quando comparado o uso de HPW isolado (Tabela 5) e NbCl₅ isolado (Tabela 6), nos sistemas sob a mesma pressão, o uso de NbCl₅ isolado apresentou atividade catalítica em torno de 2,5 – 3 vezes menos eficiente o que o uso de HPW isolado. Por exemplo, comparando as entradas 1 e 4 (ambas realizadas sem pressão externa), o uso de HPW apresentou 66,6% (entrada 1), enquanto o uso de NbCl₅ apresentou 25,4% (entrada 4), indicando que HPW parece funcionar com maior eficiência como catalisador para esta reação do que o NbCl₅.

[072] 1.6. Resultados utilizando a associação de HPW e NbCl₅

[073] Para a verificação do sinergismo catalítico do HPW (que atua como um ácido de Brönsted) e do NbCl₅ (que atua como um ácido de Lewis), foi realizado um experimento utilizando a mistura HPW/NbCl₅ nas mesmas quantidades utilizadas nos experimentos com HPW e NbCl₅ isolados.

[074] Os resultados dos experimentos das reações de transesterificação do óleo de linhaça com o álcool isoamílico, utilizando a mistura HPW/NbCl₅ como catalisador em 120°C por 5 horas nos sistemas sem pressão externa (0,8 bar de pressão autógena), 4 bar e 10 bar são mostrados na tabela 7.

[075] Tabela 7. Condições e rendimentos das reações de transesterificação do óleo de linhaça com o álcool isoamílico utilizando a mistura HPW/NbCl₅ como catalisador, 120°C por 5 horas.

Entrada	ID	Catalisador	Pressão	Rendimento de ésteres oleicos (%)	Rendimento de ésteres totais (%)
7	Biso-0-HPW/NbCl ₅	0,1g HPW/0,1516g NbCl ₅	0,8 bar	33,4	35,4
8	Biso-4-HPW/NbCl ₅	0,1g HPW/0,1516g NbCl ₅	4 bar	24,3	26,4
9	Biso-10-HPW/NbCl ₅	0,1g HPW/0,1516g NbCl ₅	10 bar	24,1	22,1

[076] As reações com a mistura HPW/NbCl₅ foram realizadas sem o preparo prévio do sistema catalítico, ou seja, os componentes foram pesados e transferidos individualmente para o reator (Modalidade A). Nesta modalidade A, a mistura HPW/NbCl₅, sem pressão externa, apresentou um rendimento de 35,4% (entrada 7, tabela 7) sendo o rendimento um pouco melhor do que o uso de NbCl₅ isolado (25,4%, entrada 4, tabela 6). Entretanto, o rendimento foi quase duas vezes menor quando comparado ao uso de HPW isolado (66,6%, entrada 1, tabela 5). O mesmo ocorre quando comparados os sistemas utilizando 10 bar, onde a mistura HPW/NbCl₅ apresentou 22,1% (entrada 9, tabela 7) contra 17,3% e 61,9% das sínteses utilizando apenas NbCl₅ e apenas HPW, respectivamente (entradas 6 e 3, das tabelas 6 e 5, respectivamente).

[077] Na modalidade de preparo prévio dos catalisadores, com a homogeneização da mistura entre 20 a 30 minutos anterior à transferência ao reator (Modalidade B), foi evidenciado um rendimento de 29,2% (tabela 8, entrada 10), ligeiramente superior à modalidade sem preparo prévio, (24,3%, tabela 8, entrada 8).

[078] Tabela 8. Comparação entre a reação utilizando a mistura HPW/ NbCl_5 através da Modalidade A (entrada 8) e com preparo prévio dos catalisadores – Modalidade B (entrada 10).

Entrada	ID	Catalisador	Pressão	Rendimento de ésteres oleicos(%)	Rendimento de ésteres totais(%)
8	Biso-4-HPW/ NbCl_5	0,1g HPW/0,1516g NbCl_5	4 bar	24,3	26,4
10	Biso-4-HPW/ NbCl_5	0,1g HPW/0,1516g NbCl_5	4 bar	29,2	32,3

[079] Os resultados das reações realizadas da rota isoamílica indicam que, independentemente do catalisador empregado, as reações realizadas sem o uso de pressão externa (somente 0,8 bar de pressão própria da reação) apresentaram os melhores rendimentos quando comparados com os sistemas pressurizados (4 ou 10 bar). Além disso, quando comparados os diferentes sistemas catalíticos nas mesmas pressões, HPW é o melhor catalisador, sendo sua atividade catalítica cerca do dobro da mistura HPW/ NbCl_5 que por sua vez é um pouco melhor catalisador do que o uso isolado de NbCl_5 .

[080] Considerando que os melhores rendimentos na rota isoamílica foram obtidos quando utilizada apenas a pressão própria do sistema, foi realizada a síntese da rota etílica sem a aplicação de pressão externa, utilizando a mistura HPW/ NbCl_5 . O resultado da reação utilizando a mistura HPW/ NbCl_5 da rota etílica é mostrado na tabela 9.

[081] Tabela 9. Condições e rendimento da reação de transesterificação do óleo de linhaça com o álcool etílico utilizando a mistura HPW/ NbCl_5 como catalisador, 120°C por 5 horas.

Entrada	ID	Catalisador	Pressão	Rendimento de ésteres oleicos(%)	Rendimento de ésteres totais(%)
11	Bet-0-HPW/ NbCl_5	0,1gHPW/0,1516g NbCl_5	4,9	62,1	55,5
15	Bet-0-HPW/ NbCl_5	0,1g HPW/0,1516g NbCl_5	4,8	13,5	16,6
12	Bet-0-HPW	0,1g HPW	4,8	-	-
13	Bet-0- NbCl_5	0,1516g NbCl_5	4,8	12,7	15,3

[082] Os melhores rendimentos da rota isoamílica foram obtidos com o uso de HPW isolado, sendo o sistema sem pressão externa o melhor encontrado (66,6%). Entretanto, nas mesmas condições para a rota etílica, a reação praticamente não ocorreu (0,08% de rendimento, entrada 12, tabela 9). O uso de NbCl_5 isolado, assim como na rota isoamílica, permaneceu com um rendimento baixo (15,3%, tabela 9, entrada 13). Entretanto, quando utilizada a mistura HPW/ NbCl_5 , preparada pela Modalidade A na rota etílica, foi obtido 55,5% de rendimento (62,1% se considerado o rendimento pelo oleato de etila, tabela 9, entrada 11), ao passo que na Modalidade B houve uma queda no rendimento (16,6%), porém, ainda assim, o rendimento foi maior comparando com os componentes individuais.

[083] Comparado esse rendimento da mistura HPW/ NbCl_5 com as mesmas condições na rota isoamílica (35,4%, tabela 7, entrada 7), é observado que o sistema catalítico é mais eficiente para a rota etílica do que para a rota isoamílica.

[084] Por fim, o rendimento da mistura HPW/ NbCl_5 na rota etílica foi significativamente superior quando comparados com os componentes individuais (15,3% para o uso de NbCl_5 isolado e 0,08% para o uso de HPW isolado), indicando que neste caso houve um sinergismo catalítico entre HPW e NbCl_5 .

[085] Resultados utilizando o sistema HPW/ NbCl_5 diretamente com óleo fúsel.

[086] Foi realizada uma reação de transesterificação entre o óleo de linhaça diretamente com o óleo fúsel utilizando o sistema catalítico HPW/ NbCl_5 , conduzida sem pressão externa, à 120°C por 5 horas.

[087] Para tanto, foi utilizada 12,2102 g de óleo fúsel, para que, segundo a proporção obtida pelo cromatograma, a quantidade de álcool isoamílico fosse a mesma utilizada nos experimentos utilizando o sistema HPW/ NbCl_5 preparado através do método A e método B.

[088] Conforme apresentado na figura 24, a região até 25 minutos contêm os ésteres formados (uma ampliação com a identificação desses ésteres é apresentada na figura 25). A região entre 30 e 40 minutos apresentou a formação dos ácidos esteárico, oléico, linoléico e linolênico, que devem ter sido formados por hidrólise causada pela água presente no óleo fúsel.

[089] O linolenato de isobutila foi o único éster que era esperado e que não foi identificado, provavelmente pela co-eluição do mesmo com algum outro componente. Os picos foram identificados pelos seus tempos de retenção (no caso dos ésteres etílicos e isoamílicos) e pelos seus espectros de massas. Os tempos de retenção e os respectivos espectros de massas dos ésteres etílicos e isoamílicos são apresentados nos experimentos utilizando o sistema HPW/ NbCl_5

preparado através da Metodologia A e da Metodologia B, sendo idênticos.

REIVINDICAÇÕES:

- 1.** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO FÚSEL caracterizado por compreender as etapas de:
 - a)** reação de transesterificação utilizando 1 parte de óleo vegetal para 10 partes de álcool etílico; 0,06 partes de uma mistura de catalisadores que inclui entre 35,0% a 45,0% de ácido Heterofosfotúngstico (HPW) e entre 55,0 a 65,0% de Penta Cloreto de Nióbio (NbCl_5), à temperatura de 120°C, por 5 horas, com 0,8 bar de pressão autógena e rotação em 170 rpm;
 - b)** despressurização do reator;
 - c)** lavagem da fase líquida com água destilada;
 - d)** adição de sulfato de sódio na fase orgânica e repouso por 24 horas;
 - e)** separação da fase orgânica por filtragem e evaporação do solvente para obtenção dos ésteres etílicos.
- 2.** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO FÚSEL, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos catalisadores serem previamente preparados antes de serem transferidos para o reator, com a homogeneização da mistura de HPW e NbCl_5 entre 20 a 30 minutos.

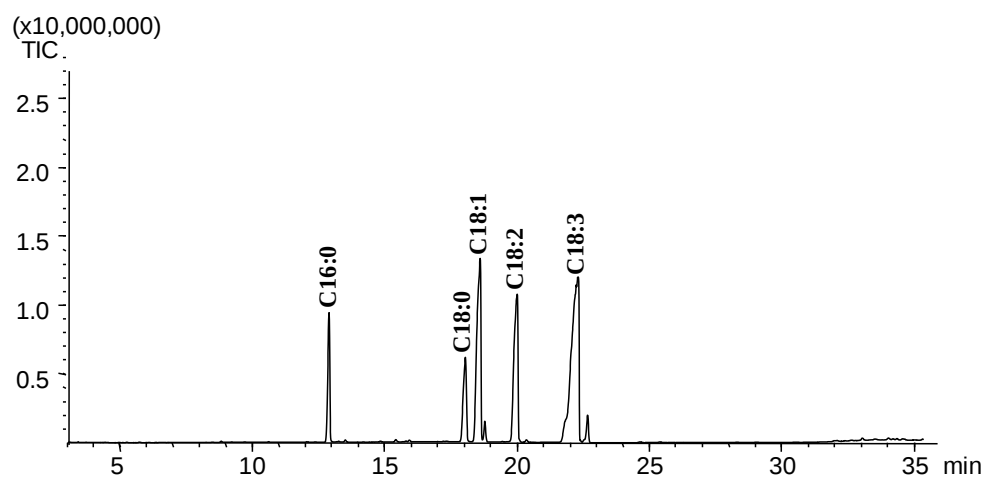


Figura 1

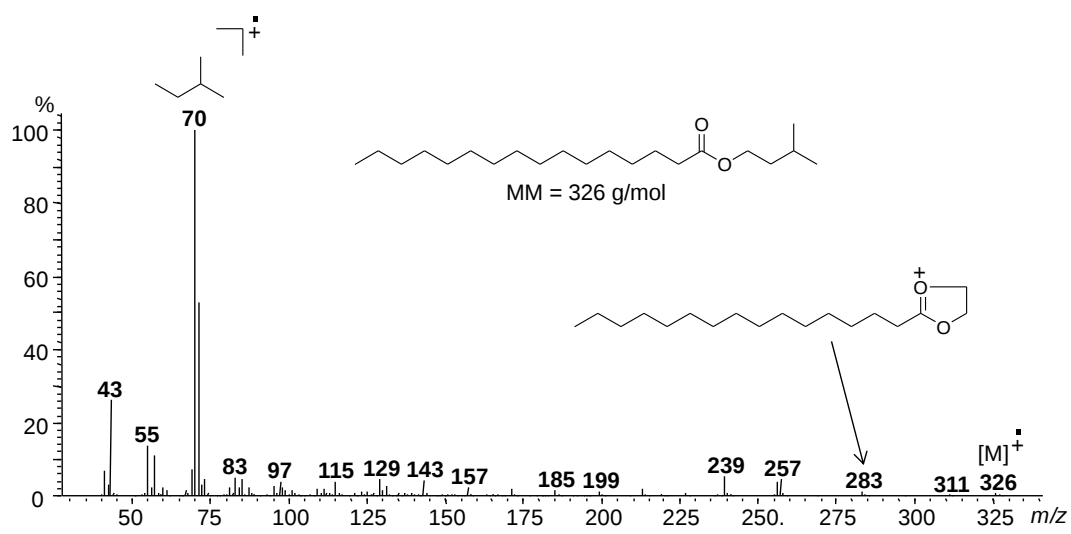


Figura 2

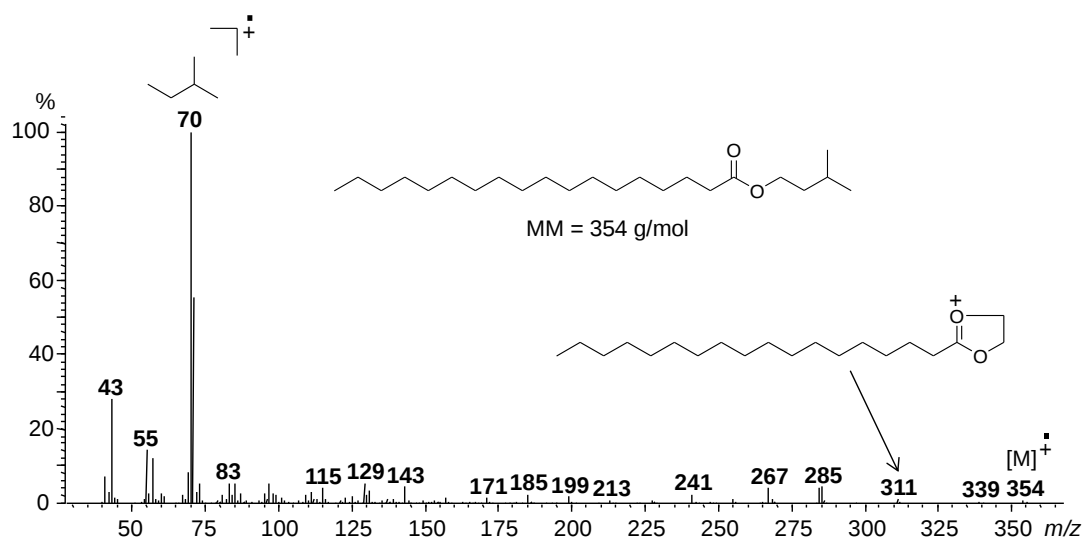


Figura 3

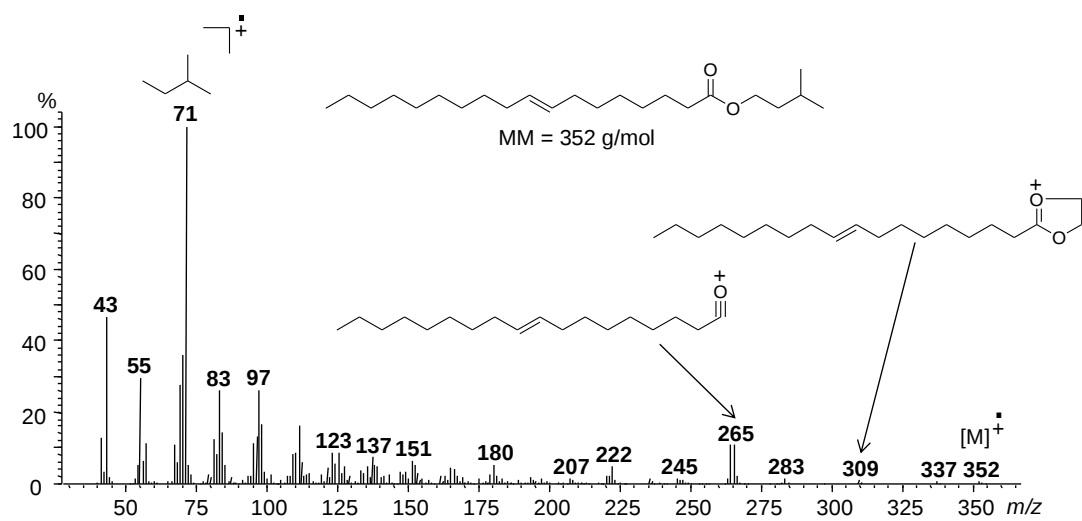


Figura 4

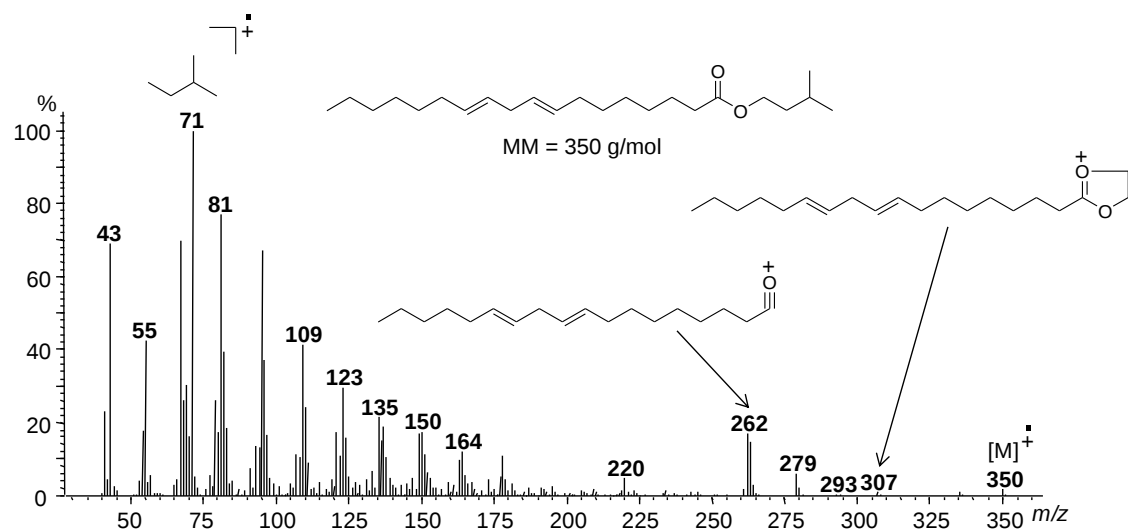


Figura 5

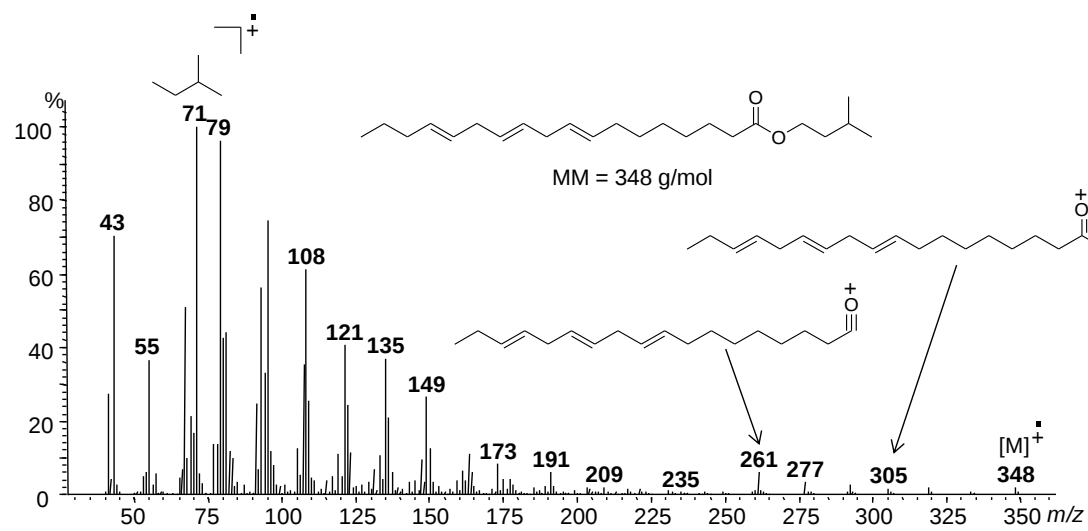


Figura 6

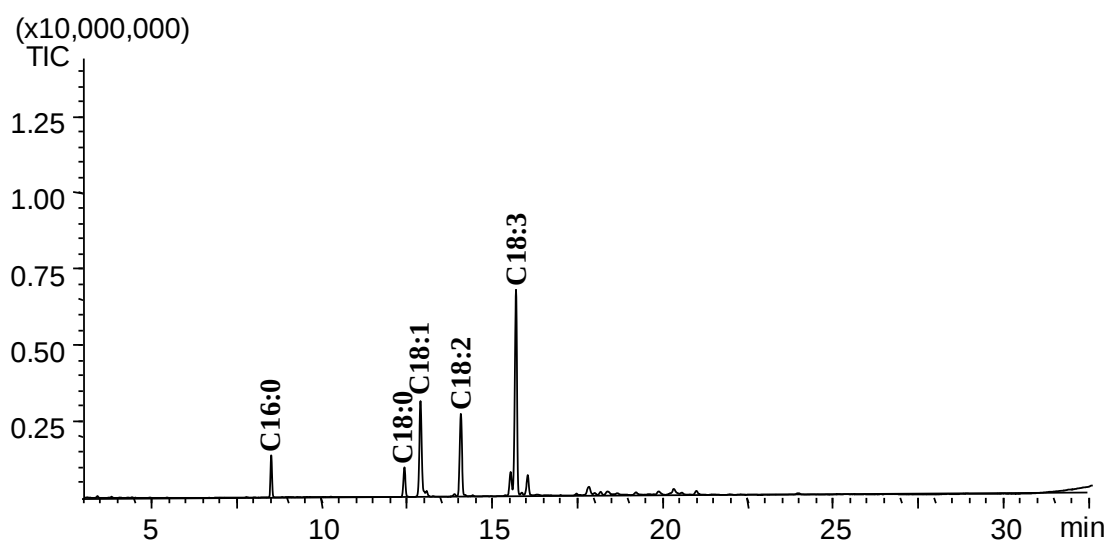


Figura 7

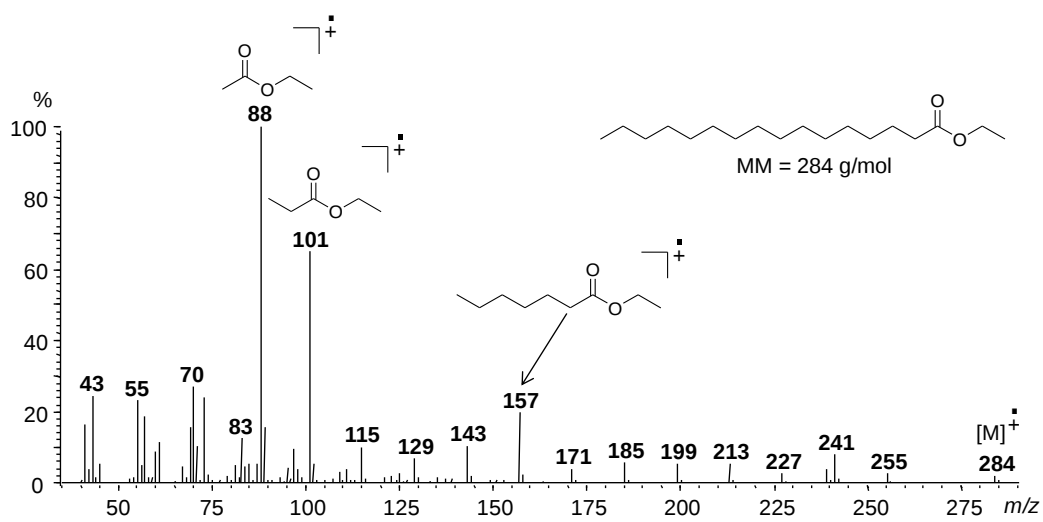


Figura 8

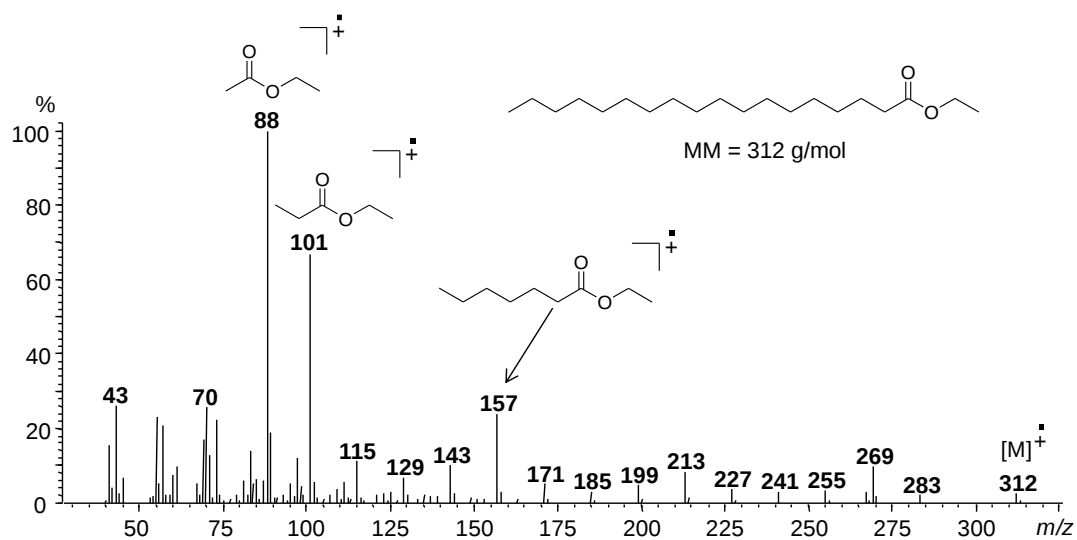


Figura 9

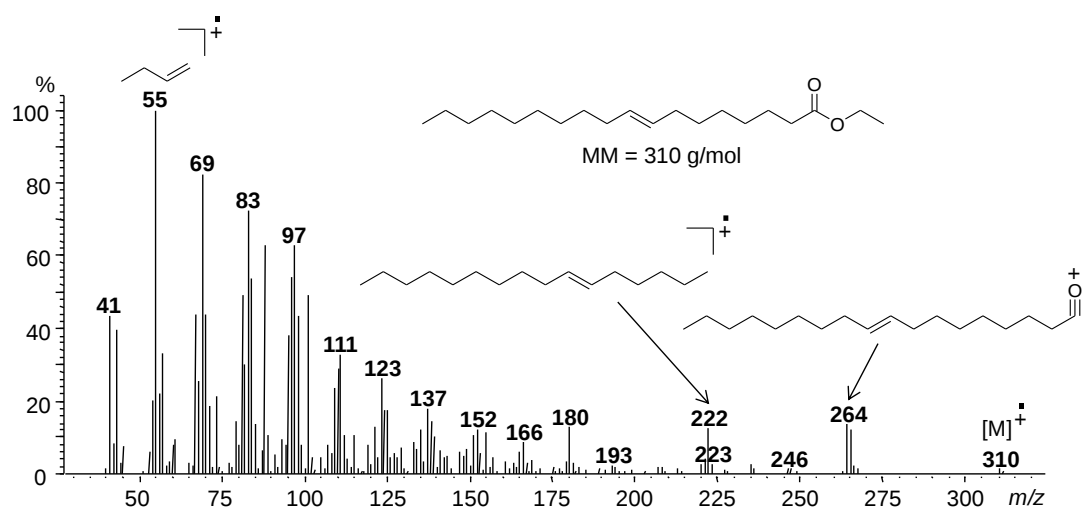


Figura 10

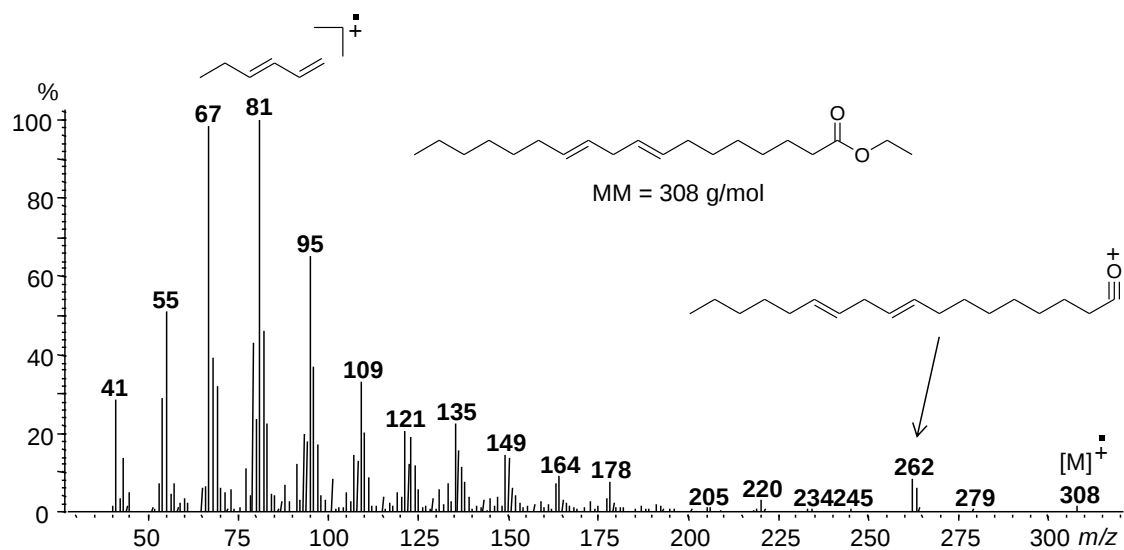


Figura 11

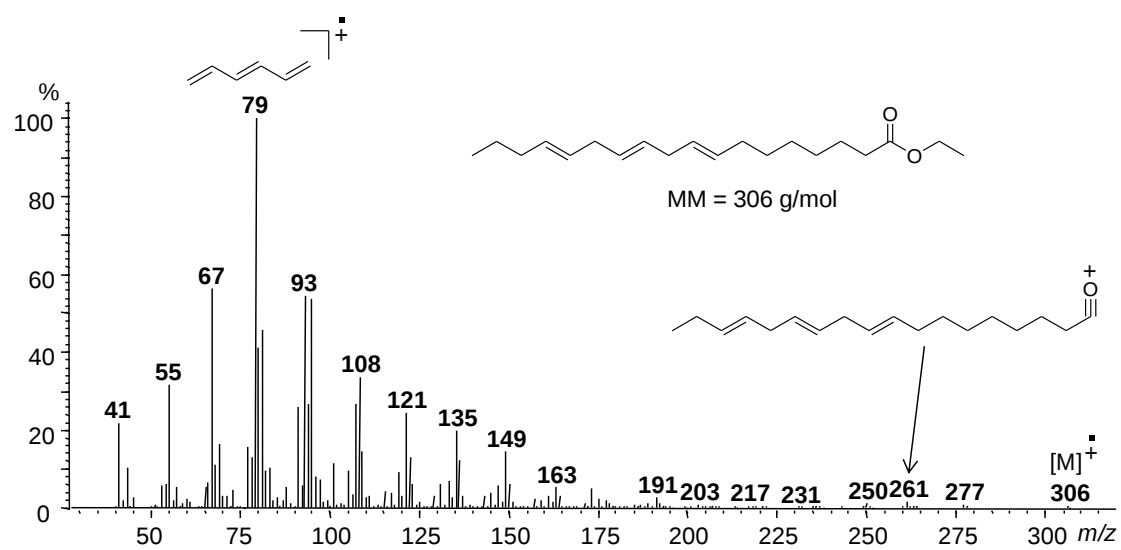


Figura 12

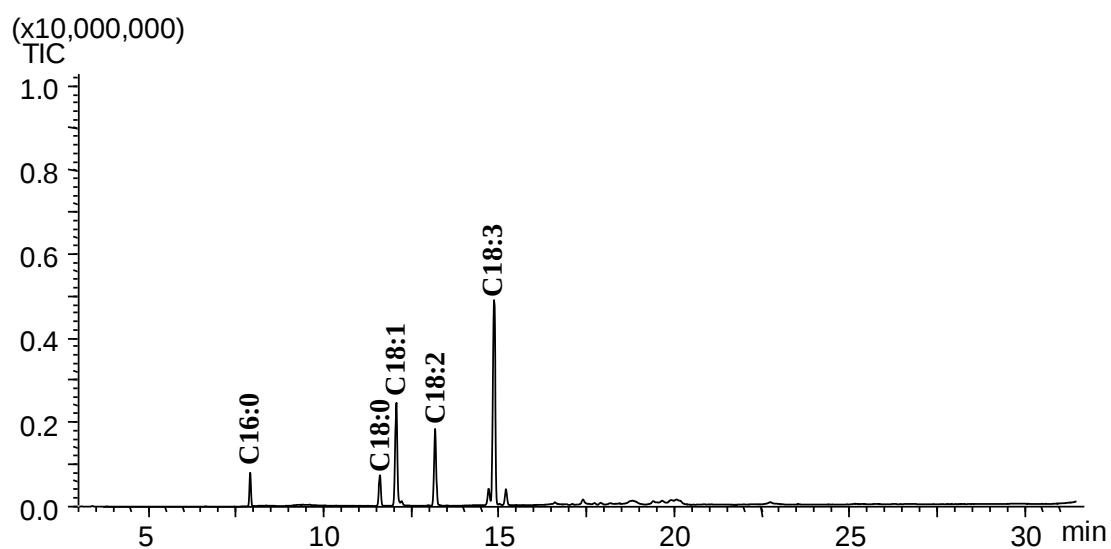


Figura 13

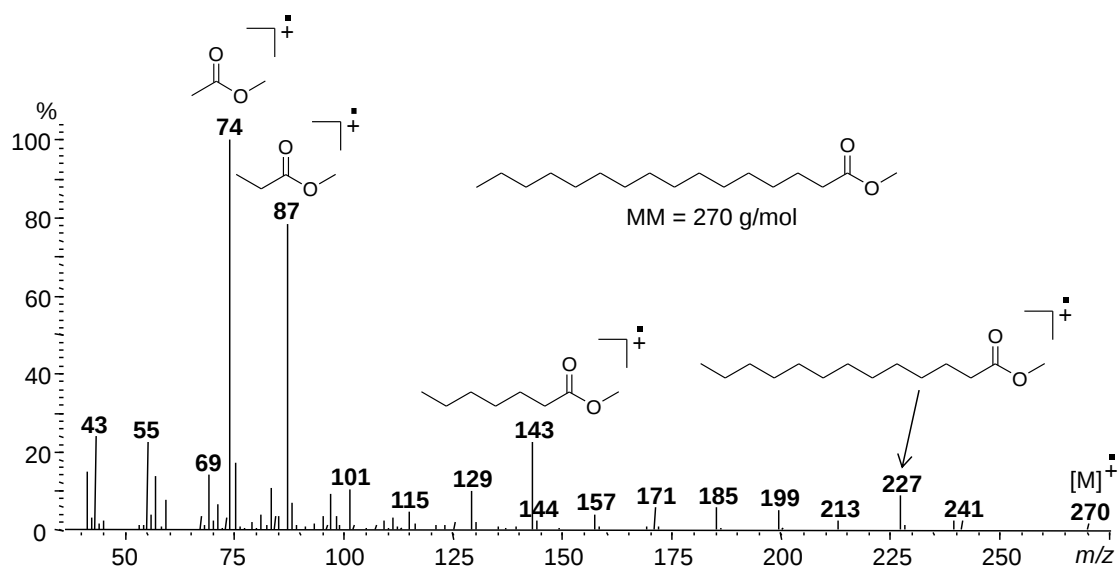


Figura 14

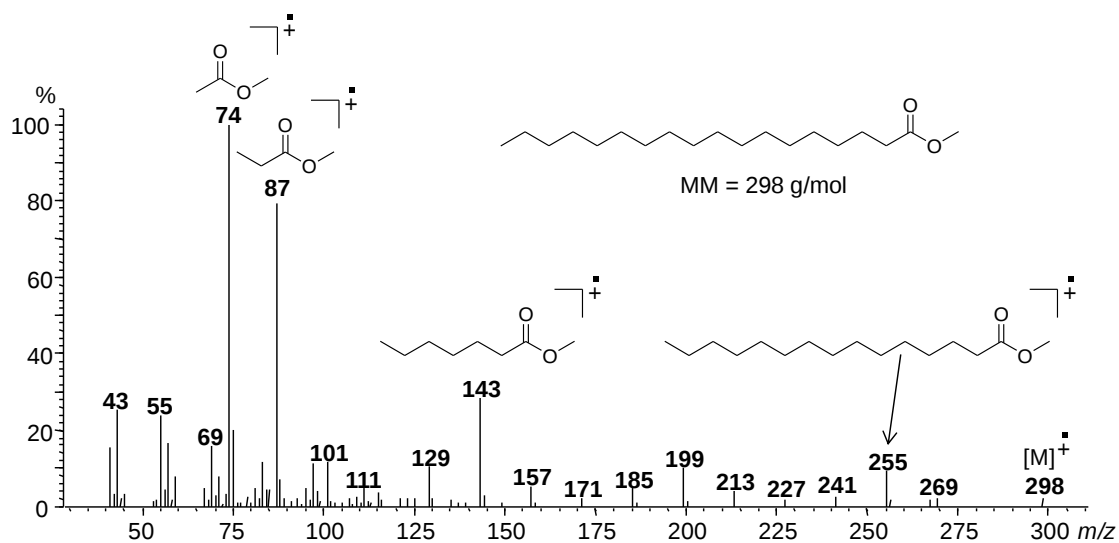


Figura 15

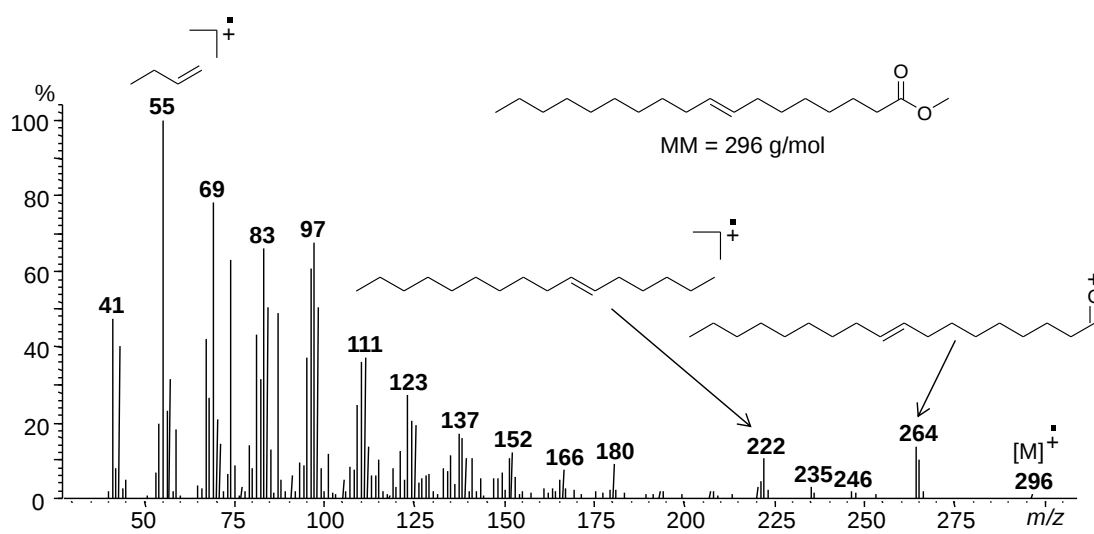


Figura 16

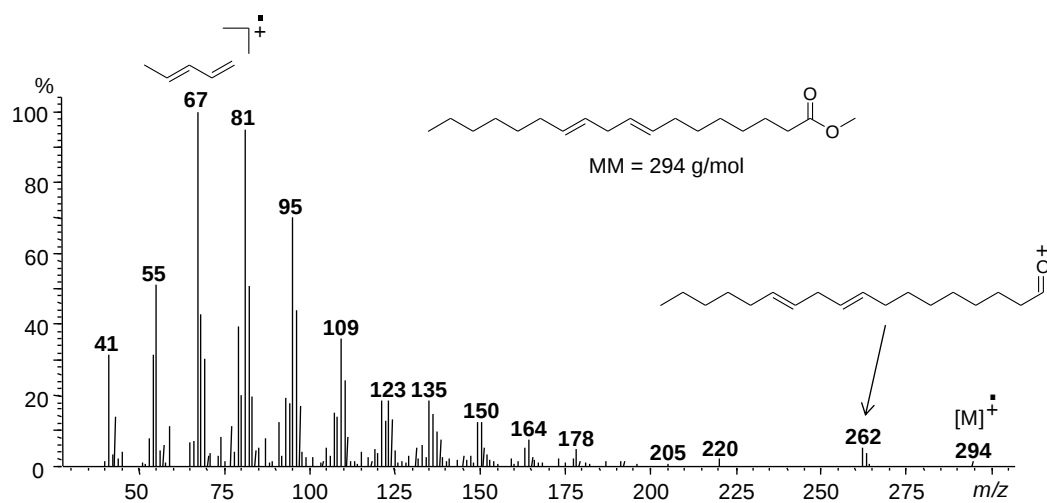


Figura 17

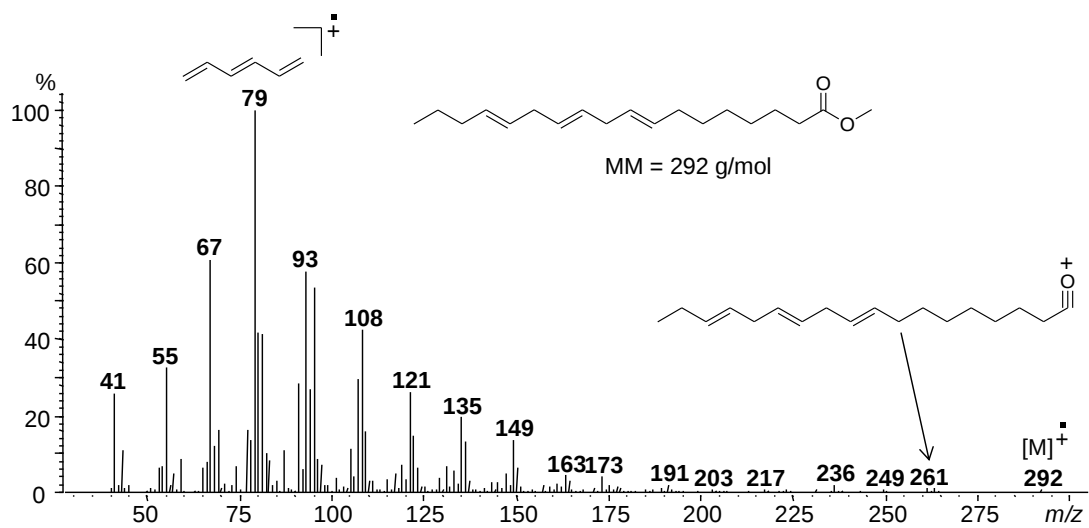
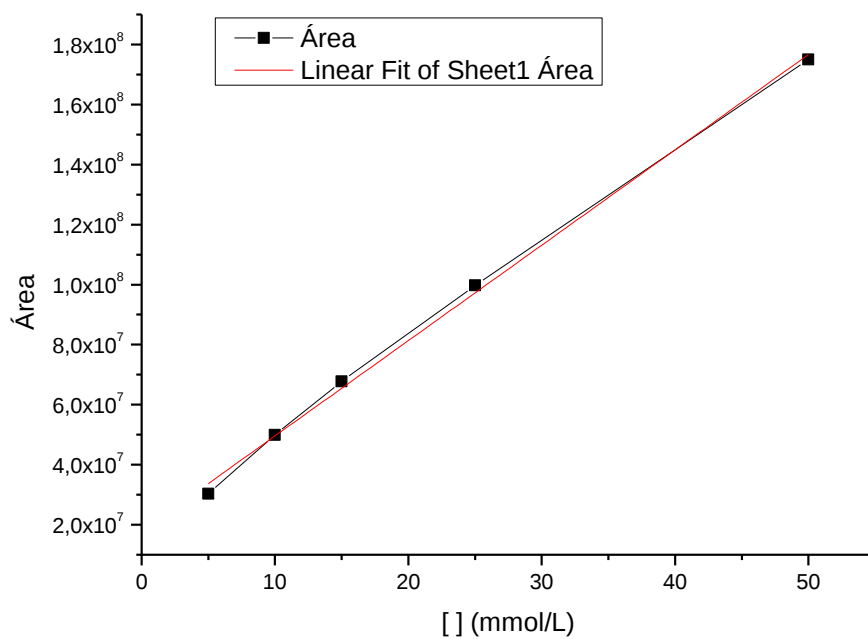
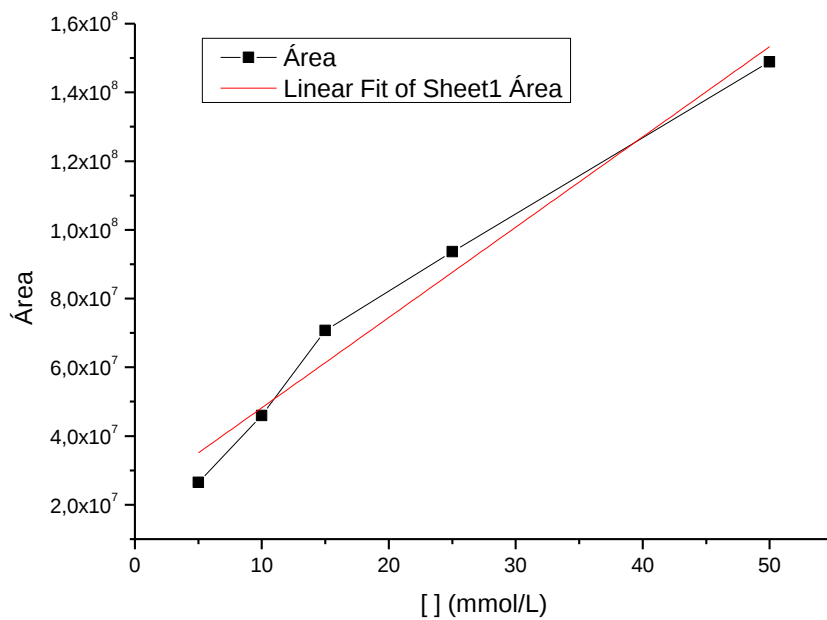
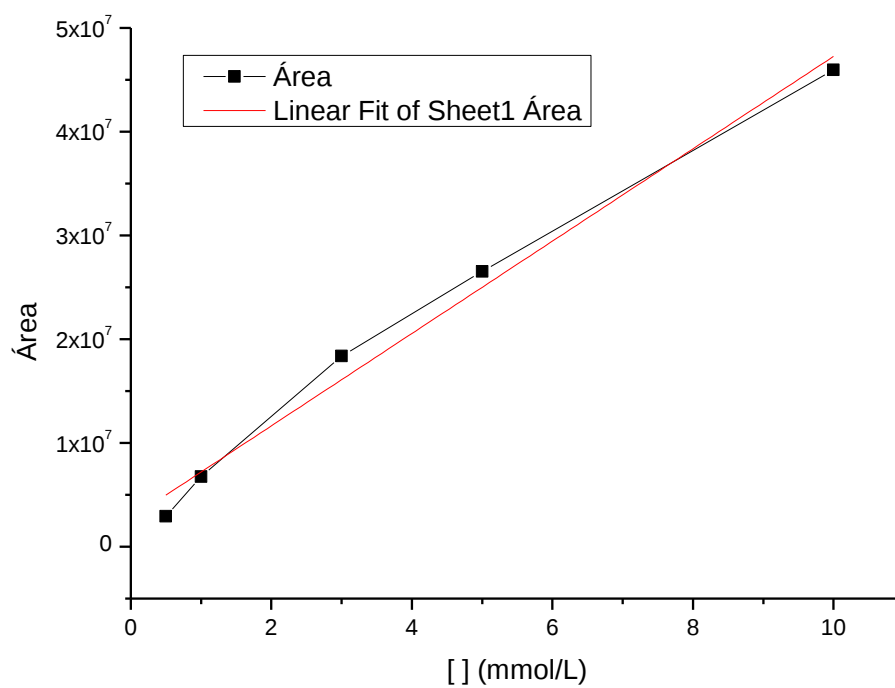
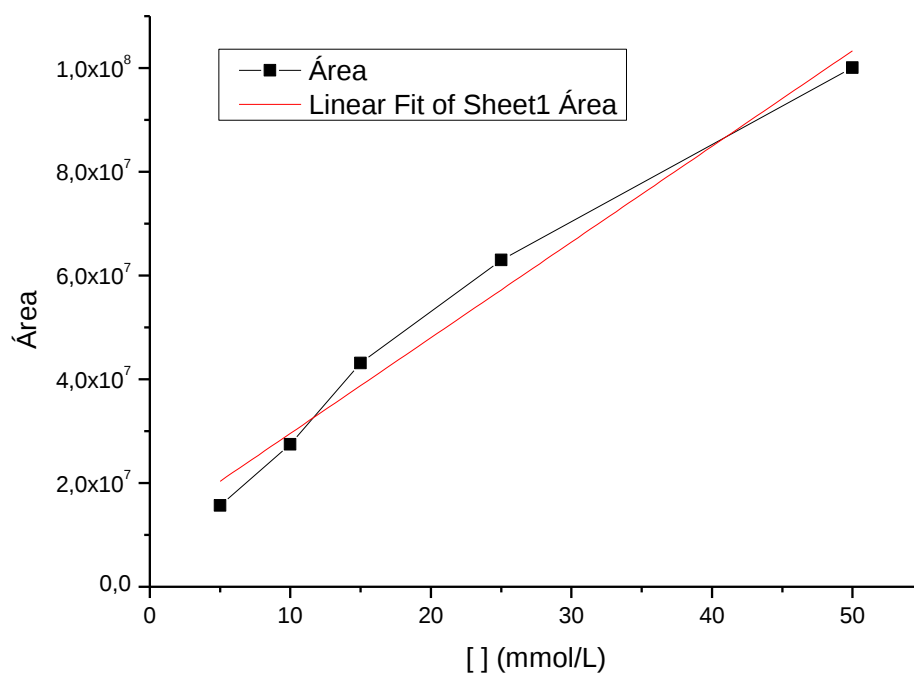
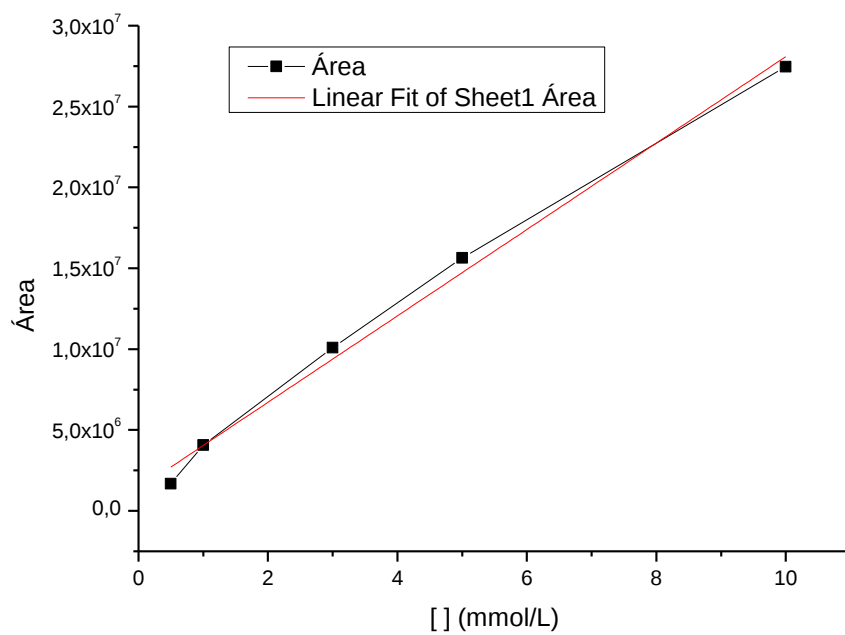
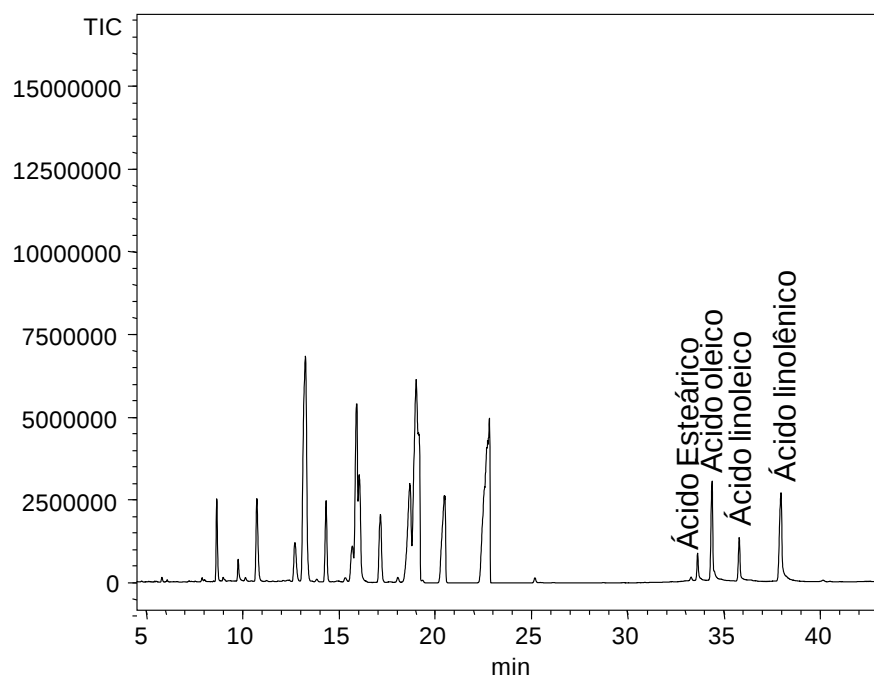
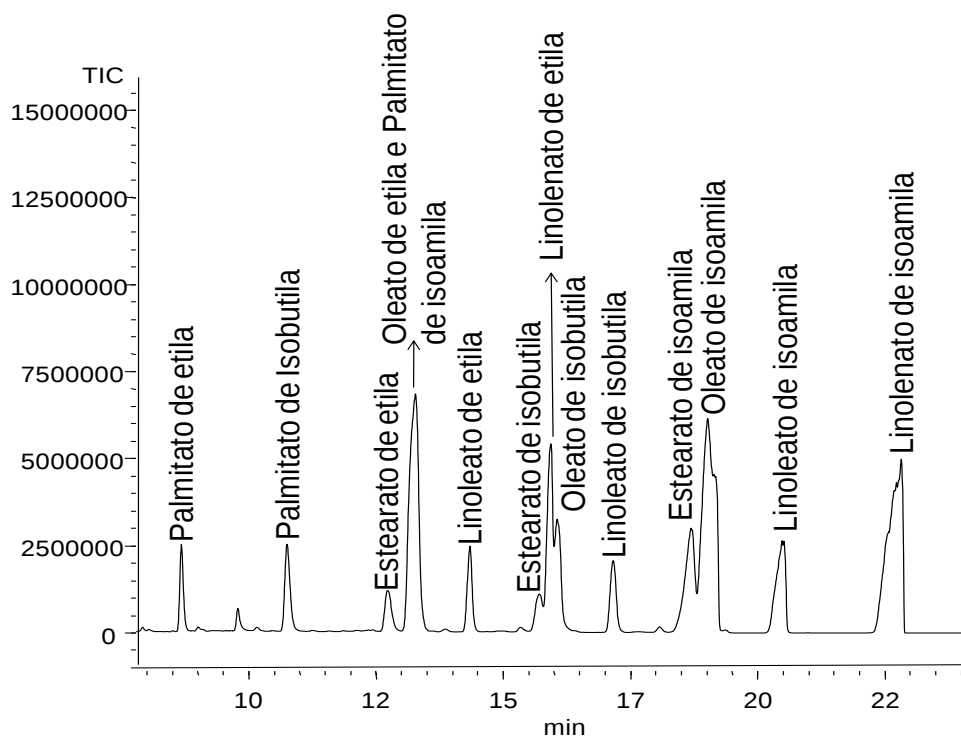


Figura 18

**Figura 19****Figura 20**

**Figura 21****Figura 22**

**Figura 23****Figura 24**

**Figura 25**

RESUMO

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO FÚSEL

É descrito um processo de obtenção de biodiesel utilizando óleo fúsel através do sinergismo catalítico entre o ácido Heterofosfotúngstico (HPW) e o Penta Cloreto de Nióbio (NbCl_5) em uma rota etílica, obtendo álcool isoamílico com elevada pureza e recuperação.