



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

## CARTA PATENTE Nº BR 102012023114-0

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 102012023114-0

**(22) Data do Depósito:** 13/09/2012

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 14/10/2014

**(51) Classificação Internacional:** C07C 67/02; C10L 1/192; C10L 10/14.

**(52) Classificação CPC:** C07C 67/02; C10L 1/1817; C10L 10/14.

**(54) Título:** PROCESSO PARA PREPARAR (MET) ACRILATO DE ALQUILA A PARTIR DE (MET) ACRILATO DE METILA COM A FINALIDADE DE OBTER ÉSTERES HOMOPOLIMÉRICOS PARA SEREM UTILIZADOS COMO ADITIVOS MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE COMBUSTÍVEIS, BIOCUMBUSTÍVEIS E MISTURAS

**(73) Titular:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: Rua XV de Novembro, 695, Curitiba, PR, BRASIL(BR), 80020-310

**(72) Inventor:** MARIA APARECIDA FERREIRA CÉSAR-OLIVEIRA; ALINE SILVA MUNIZ; ANGELO ROBERTO DOS SANTOS OLIVEIRA; THOMAS MITCHEL FREIRES BAENA; VITOR VLNIESKA.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 13/09/2012, observadas as condições legais

**Expedida em:** 22/10/2019

Assinado digitalmente por:

**Vagner Luis Lastch**

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

“PROCESSO PARA PREPARAR (MET)ACRILATO DE ALQUILA A PARTIR DE (MET)ACRILATO DE METILA COM A FINALIDADE DE OBTER ÉSTERES HOMOPOLIMÉRICOS PARA SEREM UTILIZADOS COMO ADITIVOS MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE COMBUSTÍVEIS, BIOCOMBUSTÍVEIS E MISTURAS.”.

#### **Campo da invenção**

A presente patente de invenção relata o processo de modificação química do metacrilato de metila e do acrilato de metila, a fim de obter aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio, sintetizados via polimerização de (met)acrilatos de alquila monoméricos, assim como suas aplicações em óleo diesel, biodiesel (B100), misturas biodiesel/diesel (BX) e misturas biodiesel/biodiesel.

Mais particularmente a invenção refere-se tanto ao processo de transesterificação de metacrilato de metila e acrilato de metila (doravante denominados (met)acrilato de metila quando a afirmação se referir a ambos os compostos) utilizando álcoois de cadeia mista, linear, ou ramificados, de tamanho de cadeia variados ( $C_2-C_{22}$ ), assim como a polimerização radicalar dos monômeros, obtendo ésteres homopoliméricos com longos grupamentos pendentes, com a finalidade de serem utilizados como aditivos anticongelantes para combustíveis e biocombustíveis.

Mais especificamente a invenção refere-se à transesterificação do (met)acrilato de metila, utilizando álcoois de diferentes tamanhos de cadeia para a obtenção de (met)acrilatos de alquila de  $C_2-C_{22}$ , que serão utilizados como produto de partida para polimerização radicalar dando origem ao poli[(met)acrilato de alquila], este produto é então utilizado como aditivo anticongelante para combustíveis e biocombustíveis, como uma solução para os grandes prejuízos causados pelos problemas de fluxo a frio dos combustíveis.

#### **Fundamentos da invenção**

Novas fontes de energia vêm sendo investigadas desde a década de 1970, devido à crise do petróleo e uma maior preocupação com o meio ambiente, parte dessa busca concentrou-se na pesquisa de utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis em motores do ciclo diesel, como substitutos ao óleo diesel mineral, uma alternativa que não se mostrou viável, devido à ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; que compromete a durabilidade do

motor gerando um aumento considerável em seus custos de manutenção. Para minimizar esses problemas, surgiu a proposta da modificação química dos óleos vegetais através da transesterificação, dando origem a um produto que se assemelha, em suas propriedades físico-químicas, ao óleo diesel mineral. Esse produto modificado é conhecido como biodiesel um combustível renovável [CAMARA, F. T.; *Biodiesel de dendê em trator agrícola: Desempenho em função do tempo de Armazenamento e da proporção de mistura na Operação de preparo do solo*. Tese de Doutorado- Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. UNESP - 2009].

A mistura de ésteres produto da modificação dos óleos vegetais não pode ser chamada de biodiesel. Para ser biodiesel este produto, derivado de qualquer matéria-prima, deve seguir alguns parâmetros físico-químicos que assegurem sua qualidade, tais como: massa específica a 20°C, viscosidade cinemática a 40°C, teor de água, ponto de fulgor, estabilidade à oxidação, teor de ésteres, dentre outros, que podem ser encontrados na Resolução ANP 4 de 02.02.2010, da Agência Nacional do Petróleo (ANP) [MUNIZ, A.S.; *Aditivos poliméricos (met)acrílicos para a melhoria das propriedades de fluxo a frio de biodiesel e misturas*. Dissertação de mestrado - Departamento de Química. UFPR - 2012].

Com a redução da temperatura começam a formar cristais no óleo, devido ao agrupamento de cadeias hidrocarbônicas longas. A temperatura na qual existe um número suficiente de cristais com diâmetros superiores a 0,5mm é denominada de ponto de névoa (Cloud Point – CP). À medida que os cristais vão sendo formados, com a contínua redução da temperatura, tem-se uma rede cristalina que aprisiona o óleo fazendo com que o mesmo pare de fluir, alcançando assim a temperatura denominada de ponto de fluidez (Pour Point – PP) [CÉSAR-OLIVEIRA, M.A.F.; *Poli(met)acrilatos: Síntese, Caracterização e Avaliação do Desempenho como Redutores de Ponto de Fluidez de Petróleo Brasileiro*. Tese de Doutorado. Instituto de Química. UFRJ - 2002].

### Técnica relacionada

- Os produtos químicos que são utilizados para reduzir a viscosidade aparente, o limite de escoamento e o ponto de fluidez dos óleos combustíveis, são denominados de aditivos anticongelantes, que possuem a propriedade de melhorar significativamente essas propriedades, impedindo a deposição das ceras de parafina nos equipamentos e motores, a utilização de aditivos poliméricos como melhoradores de fluxo é frequentemente a solução mais eficaz e econômica para a grande maioria dos problemas de fluxo [IMAHARA, H.; *et al.*, *Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition*. Fuel 85, p.1666–1670, 2006]
- 10 Os polimetacrilatos foram os primeiros aditivos anticongelantes poliméricos a serem estudados e comercializados, em 1930 pela Empresa Hass, que ainda é a empresa predominante neste mercado. Atualmente, diversos polímeros derivados de álcoois de cadeia longa são encontrados na literatura como aditivos eficientes para petróleo e derivados [MUNIZ, A.S.; *Aditivos poliméricos (met)acrílicos para a melhoria das propriedades de fluxo a frio de biodiesel e misturas*. Dissertação de mestrado - Departamento de Química. UFPR - 2012].
- 15

### Sumário da invenção

SOLDI e colaboradores estudaram a síntese de monômeros metacrílicos através da transesterificação do metacrilato de metila, onde a reação foi realizada utilizando-se álcoois de diferentes tamanhos de cadeia, sob refluxo, durante 24 horas seguida de purificação em metanol [SOLDI, R. A. *et al.*, *Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil*, European Polymer Journal 43, p. 3671–3678, 2007].

20

A requerente realizou a síntese dos monômeros metacrílicos e acrílicos (aqui denominados (met)acrílicos, quando citados em conjunto) onde descobriu que a purificação pode ser realizada por cromatografia em coluna utilizando silicato de magnésio ativado, como fase estacionária, uma vez que essa metodologia de purificação desenvolvida por ela, é inédita na literatura para a purificação de monômeros, além de gerar rendimentos acima dos citados por SOLDI e colaboradores.

25

A requerente investigou e descobriu através da metodologia desenvolvida, que os monômeros (met)acrílicos podem gerar homopolímeros de cadeia mista, linear, ou

30

ramificados de tamanhos de cadeia variados ( $C_1$  a  $C_{22}$ ) via polimerização radicalar utilizando peróxidos e azocompostos como iniciador, tolueno como solvente, para a obtenção de homopolímeros para serem utilizados como melhoradores de fluxo a frio de óleos combustíveis.

- 5 Os aditivos homopoliméricos sintetizados, via polimerização dos monômeros por mecanismo radicalar, mostraram bom desempenho quando utilizados como melhoradores de fluxo a frio de combustíveis e biocombustíveis, podendo ser utilizados como aditivos anticongelantes, em quaisquer misturas, biodiesel-diesel, biodiesel-biodiesel, em diferentes proporções. Em regiões onde os invernos são mais rigorosos, os
- 10 combustíveis possuem tendência a solidificar, podendo causar problemas no motor assim como em tanques de armazenamento. Quando se utiliza os aditivos desenvolvidos nesta nova metodologia como anticongelantes, os problemas de fluxo a frio são minimizados. Pode ser citado, como exemplo não limitante, a ação de aditivos homopoliméricos quando utilizados em misturas B5 (5% biodiesel: 95% diesel), onde
- 15 promovem uma redução de aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$  no ponto de fluidez. Quando utilizados em misturas biodiesel-diesel contendo uma maior porcentagem de biodiesel, como por exemplo não limitante, a mistura B20 (20% biodiesel: 80% diesel), os aditivos homopoliméricos anticongelantes reduzem o ponto de fluidez em aproximadamente  $18^{\circ}\text{C}$ .
- 20 Pode-se notar que a utilização dos anticongelantes desenvolvidos pela requerente possibilita aumentar o teor de biodiesel na mistura biodiesel-diesel devido à diminuição dos problemas causados pelas propriedades de fluxo a frio ruins, característicos de combustíveis principalmente em regiões de clima frio.

**Descrição detalhada da invenção**

A presente patente de invenção prevê a aplicação de um novo aditivo sintetizado via polimerização radicalar de monômeros (met)acrílicos em solução, utilizando peróxido de benzoíla (BPO) e/ou azocompostos, 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN) como exemplo de iniciadores de polimerização não limitantes. O aditivo pode possuir em sua  
5 formulação, na forma de grupamentos pendentes na cadeia polimérica, frações hidrocarbônicas de cadeia mista, linear ou ramificadas, de tamanhos de cadeia variados entre  $C_1$  e  $C_{22}$ .

No presente invento a reação de transesterificação do (met)acrilato de alquila pode ser  
10 aplicada utilizando álcoois com tamanhos de cadeia variados ( $C_1$  a  $C_{22}$ ), cadeia mista, linear, ou ramificados de  $C_1$  a  $C_{22}$ , catalisador ácido não limitante ao ácido p-toluenossulfônico, inibidor de polimerização como exemplo não limitante a hidroquinona, sob refluxo em atmosfera inerte de gás nitrogênio ( $N_2$ ), utilizando a temperatura de ebulição dos (met)acrilatos, em intervalo de tempo que pode variar de  
15 0,2 a 74 horas, sendo mais preferível entre 10 e 48 horas, sendo mais preferível ainda entre 15 e 34 horas. Após o tempo de reação especificado o produto é solubilizado em solvente adequado e purificado em coluna utilizando silicato de magnésio ativado como fase estacionária, o produto é então seco em estufa. A caracterização dos mesmos é realizada utilizando-se técnicas espectroscópicas como ressonância magnética nuclear  
20 de hidrogênio e de carbono (RMN de  $^1H$  e RMN de  $^{13}C$ , respectivamente) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

No presente invento a polimerização dos (met)acrilatos de alquila, é realizada utilizando como exemplo não limitante o peróxido de benzoíla (BPO) e a 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN), não restringindo somente a esta aplicação, podendo ser  
25 utilizado na faixa de concentração de 0,2 mol% a 6,5 mol%, mais preferível entre 0,7 mol% e 4,8 mol% sendo mais preferível ainda entre 1,0 mol% e 4 mol%, sendo a concentração expressa em número de mols de iniciador para cada 100 mols de monômeros presentes no meio reacional, ou seja mol%.

Ao final dos tempos de reações o produto é purificado por precipitação em álcool  $C_1-C_4$   
30 alifático, onde o produto precipitado é separado do sobrenadante, seco em estufa a  $60^\circ C$  e depois reprecipitado em álcool  $C_1-C_4$  alifático, separado do sobrenadante e novamente

seco em estufa a 60°C, até massa constante, sendo posteriormente caracterizado por FTIR e por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Depois de caracterizados os ésteres homopoliméricos desenvolvidos pela requerente podem ser utilizados na concentração limitante de 3000 ppm apenas porque não é necessária uma dosagem superior para se obter um bom efeito, então a faixa de concentração do mesmo esta de 3000 a 5 ppm, uma vez que como aditivos anticongelantes para a melhoria das propriedades de fluxo a frio de combustíveis e biocombustíveis, que pode ser determinada através do ponto de fluidez e do ponto de névoa, entre outros.

#### 10 Breve descrição das Figuras

A Figura 1 mostra, como exemplo não limitante, o espectro de infravermelho do (met)acrilato de alquila (M1) e o (met)acrilato de alquila transesterificado (Mx) onde x pode variar de 2 a 22. O espectro mostra principalmente estiramento na região de  $2921\text{cm}^{-1}$  (C-H da cadeia hidrocarbônica pendente) que à medida que aumenta o tamanho do grupamento alquila aumenta a intensidade do estiramento nessa região, tendo como referência interna a banda de carbonila de éster conjugada à ligação dupla ( $1732\text{cm}^{-1}$ ), estiramento em torno de  $1637\text{cm}^{-1}$  referente à ligação dupla de carbono-carbono (C=C), presentes nos monômeros.

Os monômeros (met)acrílicos foram analisados e caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono, onde a Figura 2 mostra, como exemplo não limitante, o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do monômero Mx, onde é possível notar a presença de sinais em 136 e 125 ppm, referentes à ligação dupla terminal carbono-carbono, presente nos monômeros (met)acrílicos.

As Figuras 3 e 4 mostram como exemplo não limitante o espectro no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de carbono do homopolímero (met)acrílico (PMx), onde é possível observar que ocorreu a total esterificação devido ao desaparecimento do estiramento de insaturação em  $1637\text{cm}^{-1}$ , no espectro de FTIR. O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) mostra, além da conversão de monômero em polímero, também a pureza devido à ausência de sinais em 136 e 125 ppm, referentes aos carbonos da ligação dupla terminal presente nos monômeros (met)acrílicos.

## REIVINDICAÇÕES

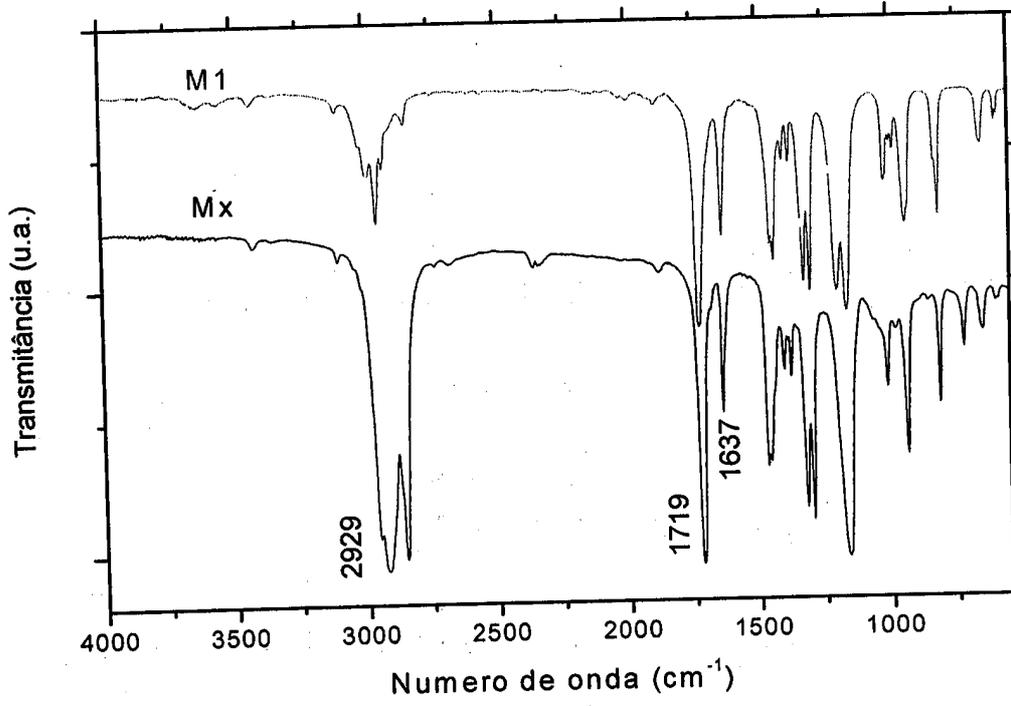
1. **PROCESSO PARA PREPARAR (MET)ACRILATO DE ALQUILA A PARTIR DE (MET)ACRILATO DE METILA COM A FINALIDADE DE OBTER ÉSTERES HOMOPOLIMÉRICOS PARA SEREM UTILIZADOS COMO ADITIVOS MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE COMBUSTÍVEIS, BIOCOMBUSTÍVEIS E MISTURAS**, caracterizado por ser um produto obtido pela transesterificação de monômeros (met)acrílicos e purificados em coluna de vidro, utilizando silicato de magnésio ativado como recheio da coluna na proporção de 1:10 (produto: fase estacionária) sendo o solvente utilizado não limitante ao hexano (15 vezes o volume de produto) sendo necessário que no balão de recolhimento o produto com solvente gote a gote, sendo necessário ao final rotoevaporar o solvente e obter o produto em altos rendimentos.
2. **PROCESSO PARA PREPARAR (MET)ACRILATO DE ALQUILA A PARTIR DE (MET)ACRILATO DE METILA COM A FINALIDADE DE OBTER ÉSTERES HOMOPOLIMÉRICOS PARA SEREM UTILIZADOS COMO ADITIVOS MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE COMBUSTÍVEIS, BIOCOMBUSTÍVEIS E MISTURAS**, caracterizado por ser um produto obtido pela transesterificação de monômeros (met)acrílicos e purificados em coluna, conforme reivindicação 1, utilizando silicato de magnésio ativado como fase estacionária, com posterior homopolimerização radicalar em refluxo num intervalo de tempo de 0,2 a 74 horas.
3. **PROCESSO PARA PREPARAR (MET)ACRILATO DE ALQUILA A PARTIR DE (MET)ACRILATO DE METILA COM A FINALIDADE DE OBTER ÉSTERES HOMOPOLIMÉRICOS PARA SEREM UTILIZADOS COMO ADITIVOS MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE COMBUSTÍVEIS, BIOCOMBUSTÍVEIS E MISTURAS**, caracterizado por ser

um aditivo homopolimérico, conforme obtido na reivindicação 1, utilizando-se peróxido de benzoíla como iniciador de polimerização, compreendendo uma concentração em meio reacional na faixa de 0,2 mol% a 6,5 mol%.

4. **PROCESSO PARA PREPARAR (MET)ACRILATO DE ALQUILA A PARTIR DE (MET)ACRILATO DE METILA COM A FINALIDADE DE OBTER ÉSTERES HOMOPOLIMÉRICOS PARA SEREM UTILIZADOS COMO ADITIVOS MELHORADORES DAS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DE COMBUSTÍVEIS, BIOCOMBUSTÍVEIS E MISTURAS**, caracterizado por ser um aditivo homopolimérico conforme obtido na reivindicação 2 capaz de melhorar as propriedades de fluxo a frio de combustíveis e biocombustíveis, incluídos, mas não limitados em: óleo diesel, biodiesel, bioquerosene, querosene, gasolina, etanol, metanol, biocombustíveis, bem como as misturas oriundas destes em quaisquer proporções.

1/2

Fig. 1



5

Fig. 2

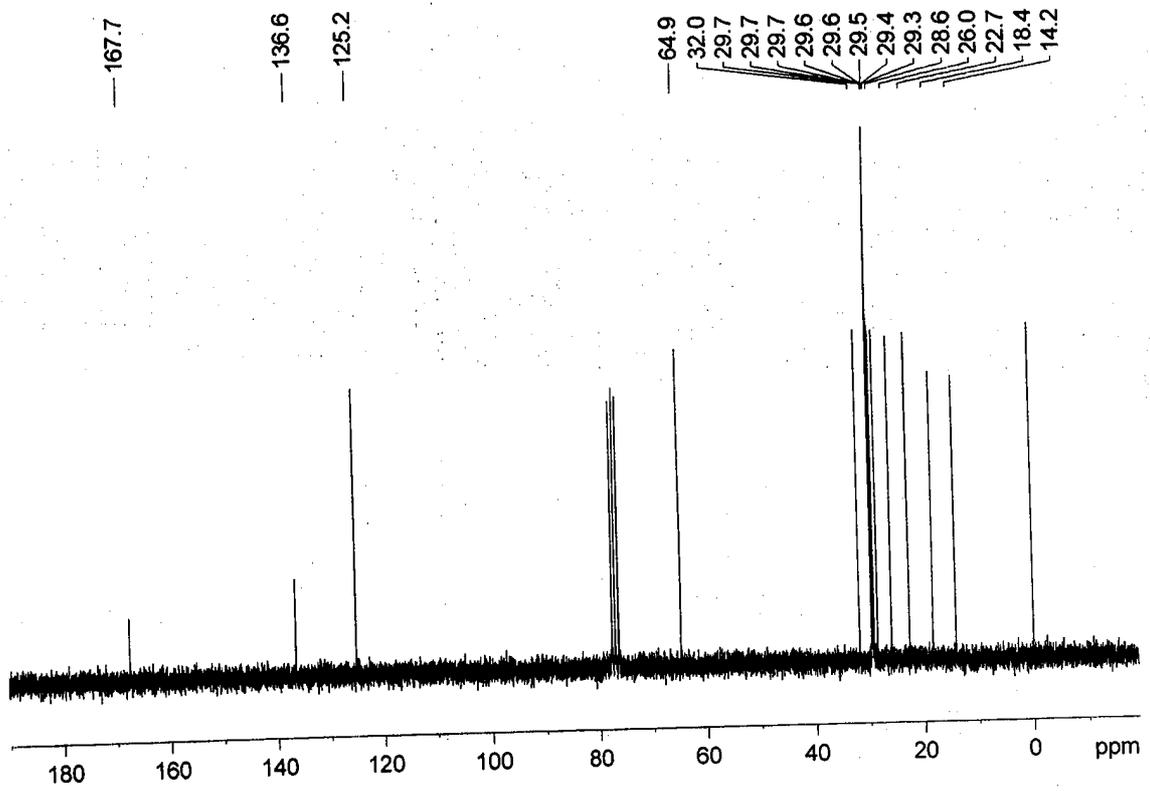


Fig. 3

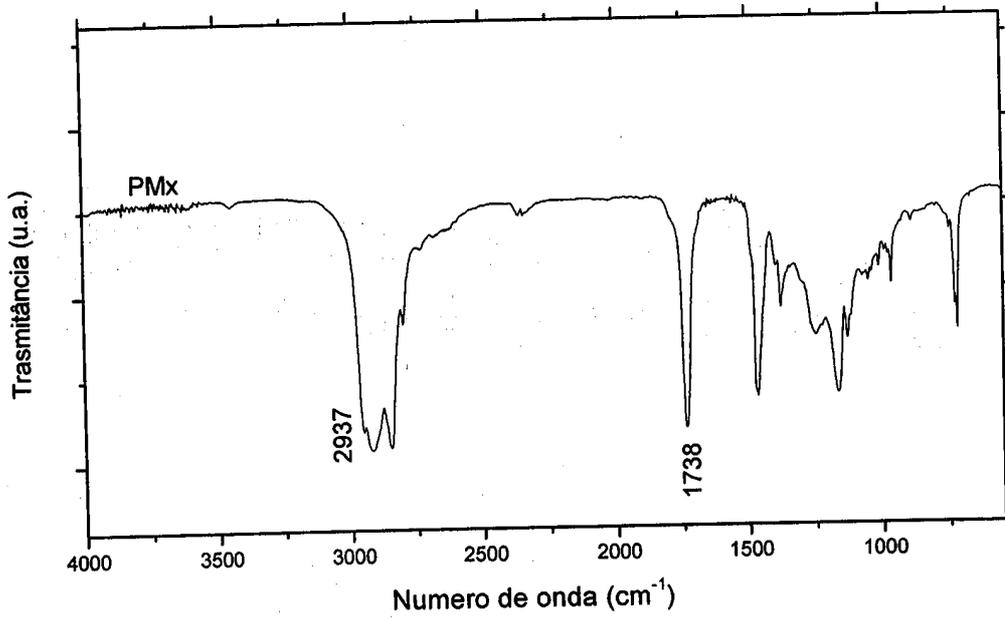


Fig. 4

