

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES
(PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(43) Data de Publicação Internacional
31 de Outubro de 2013 (31.10.2013) **WIPO | PCT**

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2013/159161 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes :
B01J 37/12 (2006.01) **C07C 41/30** (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2012/000115

(22) Data do Depósito Internacional :
26 de Abril de 2012 (26.04.2012)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(71) Requerente (para todos os Estados designados, exceto US) : **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile n°. 65, Centro, CEP: 20035-900 Rio de Janeiro - RJ (BR).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Requerentes (para US unicamente) : **ALVES DE OLIVEIRA, Luiz Carlos** [BR/BR]; Rua Castelo de Guimarães, 438, Castelo, CEP: 31330250 Belo Horizonte - MG (BR). **DE FIGUEIREDO PORTILHO, Marcio** [BR/BR]; Rua Candido Portinari, s/n° Cond. Ubá, Pendotiba, Rua 03 Q.04, Lt 21, Matapaca, CEP: 24320000 Niterói - RJ (BR). **FERRAZ DE SOUZA, Wladimir** [BR/BR]; Av. Sernambetiba - 6250/1304, Barra da Tijuca, CEP: 22630012 Rio de Janeiro - RJ (BR).

(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarações sob a Regra 4.17 :

— relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))

Publicado:

— com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))

(54) Title : NIOBIUM-BASED CATALYSTS FOR CONVERTING GLYCEROL TO ETHERS

(54) Título : CATALISADORES À BASE DE NÍOBIO PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL A ÉTERES

(57) Abstract : The present invention relates to a process for producing glycerol derivatives, in particular bi- and tri-ethers of glycerol and cyclic ethers, from commercial glycerine originating from biodiesel synthesis. To achieve this objective, heterogeneous niobium-based catalysts have been developed, which were subsequently modified by the formation of surface peroxo groups. This modification of the catalyst directs the reaction towards condensation of the glycerol with the formation of larger molecules which are used as fuel bio additives.

(57) Resumo : A presente invenção trata um processo de produção de derivados de glicerol, sobretudo di e tri-éteres de glicerol e éteres cíclicos, a partir de glicerina comercial proveniente da síntese de biodiesel. Para alcançar este objetivo, foram desenvolvidos catalisadores heterogêneos a base de nióbio, os quais posteriormente foram modificados pela formação de grupos peroxos superficiais. Esta modificação do catalisador direciona a reação para a condensação do glicerol com a formação de moléculas maiores, que são usadas como bioaditivos de combustíveis.



WO 2013/159161 A1

CATALISADORES À BASE DE NÍOPIO PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL A ÉTERES

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata da síntese de catalisadores baseados em *peroxo* niobato usados para a condensação de glicerina comercial, proveniente da síntese de biodiesel, formando éteres de cadeia de carbono variando entre C5-C9. A reação de obtenção dos éteres de glicerina envolve uma reação usando uma mistura glicerol-água, podendo a concentração do glicerol nessa mistura variar de 10 a 100% em volume, em temperaturas variando na faixa entre 100 e 250°C. Os produtos obtidos poderão ser utilizados em diversas aplicações, principalmente como aditivos para combustíveis.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Desde o final do século passado muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas em busca de alternativas economicamente viáveis para a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis derivados de óleos vegetais. À medida que várias rotas para a produção de um substituto de óleo diesel, por meio da transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal – denominado biodiesel – são utilizadas, uma grande quantidade de co-produtos e resíduos industriais, principalmente glicerol ou glicerina, são gerados e acumulados. Por consequência, é importante, do ponto de vista ambiental, econômico e tecnológico, encontrar novas aplicações para esses produtos. Assim, o glicerol torna-se uma molécula particularmente atraente para a síntese de diferentes insumos químicos.

A literatura técnica especializada noticia diversas pesquisas ressaltando a importância da obtenção sustentável de novos produtos a partir do glicerol, principalmente quando proveniente da produção de biodiesel. Alguns dos principais trabalhos são relacionados a seguir:

- *Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂. Green*

Chemistry, Volume 10, 2008, p. 1087-1093.

– Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol. **Catalysis Communications**, Volume 9, Issue 15, 20 September 2008, p. 2489-2495.

– Sustainable production of acrolein : Preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycérol. **Applied Catalysis A: General**, Volume 353, 2009, p. 213-222.

– Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene. **Applied Catalysis A: General**, Volume 393, 2011, p. 88-95.

Nesses trabalhos são apresentadas as obtenções de novos produtos a partir do glicerol residual, porém, utilizando condições severas de temperatura, acima de 200°C, e, além disso, não relatam o uso de compostos de nióbio como catalisador.

Em termos de patente, podem ser citados como exemplos, os seguintes documentos:

O pedido de patente brasileiro **PI 0803767-1** – descreve um processo de produção de monoésteres de glicerina e sua aplicação como aditivo para biodiesel. Neste caso, ocorre a obtenção seletiva de monoésteres de glicerina empregando catalisadores sólidos ácidos, tal como zeólitas, porém, solventes orgânicos são utilizados e condições reacionais severas torna o processo industrial economicamente inviável.

A patente **US 5387720** – apresenta um processo para a preparação de acroleína e a patente **US 7790934** descreve catalisadores a base de tungstênio para desidratar glicerol em temperaturas entre 180 e 350°C e pressões entre 0,1 e 200 atm.

A patente **US 7910771** relata a obtenção do ácido acrílico em fase gasosa a partir de glicerol, utilizando catalisadores baseados em Mo, V, W,

Re, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Te, Sb, Bi, Pt, Pd, Ru e Rh, em temperaturas entre 250 e 350°C.

A rota clássica para eterificação da glicerina envolve catálise homogênea, ou seja, um tratamento térmico na presença de ácido sulfúrico, o que torna o processo complexo, oneroso e pouco seletivo, formando diferentes produtos além dos éteres obtidos.

Uma proposta para viabilizar economicamente processos industriais, com aumento de eficiência e redução de custos, consiste em utilizar catalisadores sólidos, porque permitem fácil separação dos produtos obtidos. Assim, novas rotas de obtenção de biodiesel e de aproveitamento de seus resíduos passaram a ser pesquisadas. Podem ser citados como exemplo os seguintes documentos de patente:

O pedido de patente americano **US 2007/0232817** - descreve um processo de obtenção de biodiesel por esterificação de ácidos graxos empregando ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) como catalisador, na proporção de 1 a 2% em massa no meio reacional, à temperatura na faixa de 80 – 200°C. São utilizados ácidos graxos de cadeia carboxílica contendo de 6 a 24 átomos de carbono, provenientes do refino de óleos vegetais, o catalisador é submetido a um pré-tratamento de calcinação de modo a ativar seus sítios ácidos. Metanol ou etanol são utilizados como agentes de esterificação.

O pedido de patente **US 2008/0295393** relata um processo de transesterificação para produção de ésteres de ácidos graxos a partir de óleos vegetais e gorduras, utilizando catalisador sólido à base de Nb_2O_5 suportado em alumina. O processo é conduzido à temperatura na faixa entre 65 a 290°C, durante o tempo de 1 a 8h, e a relação molar catalisador:óleo na faixa de 1:3 a 1:30.

O pedido de patente BRPI0618899 (A2) descreve um processo para obtenção de éter a partir da reação de glicerina com epóxidos para uso como tensoativos.

Como se pode depreender, os desenvolvimentos recentes para
5 obtenção de biodiesel apontam uma forte tendência para o emprego de catalisadores heterogêneos, à base de diferentes compostos metálicos, e podendo estar suportados em diversos materiais.

Atualmente, o glicerol é um dos grandes entraves tecnológicos da produção de altas quantidades de biodiesel nas usinas. As patentes
10 divulgadas até o momento se mostram inviáveis do ponto de vista econômico, pois na maioria dos casos utilizam temperaturas e pressão altas, as demais fazem uso catalisadores homogêneos de difícil remoção após o processo, outras, ainda, relatam o uso de microorganismos que por sua vez necessita de um rigoroso controle de pH e temperatura do meio
15 reacional.

O processo da presente invenção está inserido nesse contexto e se propõe a solucionar problemas relativos à eficiência de catalisadores, custos operacionais de processo, facilidade de separação dos produtos e reutilização do catalisador, entre outras vantagens.

20 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

Em um primeiro aspecto a presente invenção trata um processo de produção de derivados de glicerol, sobretudo di- e tri-glicerol, a partir de glicerina comercial, subproduto da síntese de biodiesel. Para alcançar este objetivo, foram desenvolvidos catalisadores heterogêneos a base de
25 nióbio, os quais posteriormente foram modificados pela formação de grupos *peroxos* na superfície do catalisador. Esta modificação do catalisador direciona a reação para maior condensação do glicerol com a formação de moléculas, que apresentam potencial para serem usadas como bioaditivos de combustíveis. A conversão da glicerina, a éteres,
30 alcançada foi de aproximadamente 96 %.

Em um segundo aspecto, a invenção se refere ao emprego dos catalisadores modificados para converter glicerol em éteres de cadeias contendo números de carbono entre C5-C9.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 A produção, principalmente de éteres com tamanho de cadeia carbônica adequada, a qual pode variar de 6 a 9 átomos de carbono, que favoreçam seu uso na formulação de bioaditivos, como quelantes para seqüestro de metais em soluções aquosas ou na obtenção de éteres nitrados, usados como aditivos para o aumento do número de cetano em
10 diesel.

É consenso entre pesquisadores que a transformação da glicerina em produtos com maior valor agregado será um dos caminhos que tornará a produção de biodiesel um programa de sucesso. Assim, a presente invenção propõe novos catalisadores à base de nióbio, os quais são
15 tratados e dotados de características superficiais que lhes conferem maior atividade catalítica nas reações de conversão do glicerol em éteres. Para que a invenção possa ser mais bem compreendida e avaliada sua descrição detalhada será apresentada a seguir, com exemplos ilustrativos que fazem parte desse descritivo, os quais não devem ser considerados
20 como limitantes da invenção.

Os catalisadores da presente invenção são sintetizados seguindo-se as seguintes etapas:

- Adicionar lentamente 30 mL de uma solução alcalina (1 mol/L), preferencialmente hidróxidos em um recipiente contendo 15g de um
25 sal de nióbio, em especial o acetato amoniacal de nióbio $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$, sob agitação constante, a uma temperatura de 70°C;
- lavar o sólido branco, óxido de nióbio, obtido acima até pH neutro e secar a 70°C por 12 horas;
- 30 - tratar o óxido de nióbio obtido acima com uma solução aquosa de

peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 2,8% (v/v) para gerar grupamentos peroxos superficiais obtendo-se o peroxo niobato de coloração amarela

- lavar o peroxo niobato obtido com água destilada até pH neutro.
- 5 - Secar o peroxoniobato a 70°C por 12 horas.

Os catalisadores sólidos sintetizados a base de nióbio, são submetidos a um tratamento para formação de grupos peroxo superficiais. Tais grupos conferem ao catalisador de nióbio propriedades oxidativas e ácidas. As reações catalíticas de conversão do glicerol a éteres usando o catalisador peroxoniobato apresentaram elevada atividade, tanto quando
10 usou-se solução aquosa de peróxido de hidrogênio H_2O_2 , quanto o oxigênio atmosférico na preparação.

O processo da presente invenção é inovador e apresenta características que o torna altamente vantajoso, a saber:

15 (i) utiliza condições brandas de temperatura e pressão, e catalisador heterogêneo baseado em compostos de nióbio: óxido de nióbio sintético e modificados, pelo tratamento com peróxido de hidrogênio, altamente reativos e seletivos;

20 (ii) obtém seletivamente éteres contendo cadeias carbônicas contendo entre 5 e 9 átomos de carbono, com potencial aplicação como bioaditivos os quais aumentam do número de cetano em diesel;

25 (iii) utiliza uma nova rota de síntese do catalisador baseado em óxidos de nióbio sintéticos, materiais com propriedades catalíticas especiais que promovem a desidratação e oxidação, simultâneas, do glicerol;

(iv) o catalisador, peroxo niobato, pode ser regenerado e reutilizado com um tratamento simples com solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 2,8% (v/v) que renegera os grupamentos peroxos superficiais do catalisador; e

(v) a reação é realizada sem necessidade de uso de solventes orgânicos, o que torna o processo mais simples.

Os resultados apresentados nos exemplos a seguir comprovam todas as características químicas e atividade catalítica aqui descritas.

5 **Exemplo 1: Síntese do catalisador de Nióbia**

O catalisador Nióbia é sintetizado adicionando-se lentamente 30 mL de solução aquosa de NaOH (1,0mol/L) sobre 15g de acetato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$), sob agitação constante, a uma temperatura de 70°C. Em seguida, o sólido branco (óxido de nióbio) resultante é lavado com água destilada até que a água de lavagem apresente pH neutro e seco em estufa a 70°C por 12 horas. O material sintetizado como descrito acima é denominado óxido de nióbio sintético.

A modificação do óxido de nióbio sintético obtido para geração da fase peroxo niobato é conduzida utilizando-se uma solução aquosa de H_2O_2 a 2,8%(v/v). Em seguida, o sólido de coloração amarelada obtido (peroxo-niobato), é lavado com água destilada até que a água de lavagem apresente pH neutro e seco em estufa por 12h a 70°C.

O óxido de nióbio sintético após tratamento com solução de peróxido de hidrogênio foi denominado peroxo-niobato.

Torna-se evidente para os especialistas na matéria que outros sais de nióbio podem ser empregados como matéria-prima, assim como diferentes concentrações de solução aquosa de água oxigenada (H_2O_2).

Exemplo 2: Conversão da glicerina empregando os catalisadores de nióbio

Nos experimentos para avaliar a atividade catalítica do peroxo niobato sintetizado são utilizados 20 mL de uma solução aquosa de glicerol na concentração que pode variar de 10 a 90% v/v. São usados, na reação, 10 mg do peroxo niobato e 0,05 mL de solução aquosa de H_2O_2 a 30% (v/v), como agente oxidante, mantendo-se agitação constante de 100 rpm.

Colocando-se o glicerol na presença dos catalisadores de óxido de nióbio sintético ou peroxo-niobato detectou-se que após 3 horas de reação a presença do glicerol no meio desaparece. Isto significa que o glicerol é convertido a compostos na forma de éteres.

5 Os resultados evidenciam que o catalisador da presente invenção, preparado por precipitação em solução alcalina, e previamente tratado com solução de peróxido de hidrogênio, apresenta elevada capacidade de oxidação/desidratação de glicerol.

10 Em algumas reações de oxidação do glicerol, o agente oxidante, solução aquosa de H_2O_2 , foi substituído por oxigênio gasoso. Os resultados foram semelhantes aos apresentados empregando solução aquosa de peróxido de hidrogênio. A ativação da reação com oxigênio é considerada industrialmente adequada, já que se evita o uso de oxidantes líquidos que são de maior complexidade operacional.

15 O catalisador peroxo-niobato modificado apresenta maior seletividade para produção de éteres, a partir de glicerol, com cadeia carbônica contendo entre seis e nove carbonos.

REIVINDICAÇÕES

1. CATALISADORES À BASE DE NIÓBIO PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL A ÉTERES caracterizado por ser sintetizado segundo as seguintes etapas:

- 5 - Adicionar lentamente 30 mL de uma solução alcalina (1 mol/L), em um recipiente contendo 15g de um sal de nióbio, sob agitação constante, a uma temperatura que pode variar entre 70°C e 80°C;
- lavar com água destilada o sólido branco (óxido de nióbio sintético) resultante até a água de lavagem apresentar pH neutro e secá-lo em estufa em temperatura que pode variar de 50°C a 90°C por um
10 período de tempo que pode variar de 8 horas a 16 horas;
- reagir o óxido de nióbio sintético com 88 mL de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio em concentração que pode variar de 1% a 50% (v/v) para gerar grupamentos peroxos superficiais;
- lavar o óxido de nióbio sintético com água destilada até que a água
15 de lavagem apresente pH neutro
- secar o sólido amarelo (peroxo niobato) resultante em temperatura que variando de 50°C a 90°C por período de tempo que variando de 8 horas a 16horas.

2. CATALISADORES À BASE NIÓBIO PARA A CONVERSÃO DE
20 GLICEROL EM ÉTERES de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar elevada atividade entre 95 a 97% de conversão após 6h de reação nas condições empregadas nessa invenção para reações catalíticas de conversão do glicerol em éteres.

3. CATALISADORES À BASE NIÓBIO PARA A CONVERSÃO DE
25 GLICEROL EM ÉTERES de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por adicionar 20mL de solução aquosa de glicerol a 90%(v/v), 10mg de peroxoniobato e 0,05mL de H₂O₂ a 30% (v/v) com agitação constante igual a 100 rpm na temperatura de 250°C em um período de tempo que pode variar de 1hora a 6horas.

4. CATALISADORES À BASE NIÓBIO PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÉTERES de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a solução alcalina na concentração variando de 0,1 a 10 mol/L empregada, ser preferencialmente de hidróxidos alcalinos.
5. CATALISADORES À BASE NIÓBIO PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÉTERES de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o sal de nióbio empregado ser o $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$, acetato de nióbio amoniacal.
6. CATALISADORES À BASE NIÓBIO PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÉTERES de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** empregar nas reações catalíticas de conversão do glicerol em éteres, como agente oxidante 88 mL de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 2,8% (v/v), 20mL de solução aquosa de glicerol na concentração variando de 10 a 90% v/v.e 10 mg do catalisador, peroxo niobato;
7. CATALISADORES À BASE NIÓBIO PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÉTERES de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** empregar nas reações catalíticas de conversão do glicerol em éteres, oxigênio molecular como agente oxidante, com pressão de 1-5 psig de O_2 para 20mL de solução aquosa de glicerol na concentração variando de 10 a 90% v/v e 10mg do catalisador peroxoniobato.
8. CATALISADORES À BASE NIÓBIO PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÉTERES de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** as reações catalíticas de conversão do glicerol gerarem seletivamente éteres de cadeia carbônica contendo entre 6 e 9 átomos de carbono usados como aditivos para aumento do número de cetano em diesel.
9. CATALISADORES À BASE NIÓBIO PARA A CONVERSÃO DE GLICEROL EM ÉTERES de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o catalisador peroxo niobato ser regenerado pela reação com peróxido de hidrogênio e reutilizado.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2012/000115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J37/12 (2006.01), B01J23/20 (2006.01), C07C41/30 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C07C C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Banco de Patentes Brasileiro (INPI-BR). ScienceDirect

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Oliveira, L. C. A.; Portilho, M. F., Silva, A. C., Taroco, H. A., Souza, P. P. "Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol", Applied Catalysis B: Environmental 117-118 (2012) 29-35. <i>online on 6 de jan 2012</i>	1 a 6, 8 e 9 7
X	Esteves, A., Oliveira, L. C.A., Ramalho, T. C., Gonçalves, M., Anastacio, S. A., Carvalho, H. W. P. "New Materials based on modified synthetic Nb ₂ O ₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants" Catalysis Communications 10 (2008) 330-332. Pág 330, item 2.1 - Synthesis and Characterization	1, 4 e 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12/12/2012

Date of mailing of the international search report

131212

Name and mailing address of the ISA/

INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Sao Bento nº 1, 17º andar
20030-910 - Centro - Rio de Janeiro - RJ

Facsimile No.

Authorized officer

Carla Maria Salerno Polato

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2012/000115

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	BR PI0705991 A2 (FUNDACAO DE AMPARO A PESQUISA SAO PAULO [BR]) 23 June 2009 (2009-06-23) Pag. 1, lines 1 to 5 Pag. 3, lines 10 to pag. 4, line 10 Pag. 4, lines 27 to pag. 5, line 2 Pag. 6, lines 1 to 11 Claims 1 and 6.....	1, 4 e 5 7
X Y	BR PI0904580 A2 (FUNDACAO DE AMPARO A PESQUISA [BR]) 17 May 2011 (2011-05-17) Pag. 4, lines 28 to 30 Pag. 5, lines 1 to 11.....	1, 4 e 5 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2012/000115

BR PI0705991 A2

2009-06-23

NONE

BR PI0904580 A2

2011-05-17

NONE

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/BR2012/000115

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

B01J37/12 (2006.01), B01J23/20 (2006.01), C07C41/30 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC), ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

B01J C07C C10L

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Banco de Patentes Brasileiro (INPI-BR). ScienceDirect

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes; se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X Y	Oliveira, L. C. A., Portilho, M. F., Silva, A. C., Taroco, H. A., Souza, P. P. "Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol", Applied Catalysis B: Environmental 117-118 (2012) 29-35. Disponível <i>online</i> em 6 de janeiro de 2012 Todo o documento	1 a 6, 8 e 9 7
X	Esteves, A., Oliveira, L. C.A., Ramalho, T. C., Gonçalves, M., Anastacio, S. A., Carvalho, H. W. P. "New Materials based on modified synthetic Nb ₂ O ₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants" Catalysis Communications 10 (2008) 330-332. Página 330, item 2.1 - Synthesis and Characterization	1, 4 e 5

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita com o depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional:

12/12/2012

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

13/12/12

Nome e endereço postal da ISA/BR

INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua São Bento nº 1, 17º andar

Nº de fax:

+55 21 3037-3663

Funcionário autorizado:

Carla Maria Salerno Polato

Nº de telefone:

+55 21 3037-3984/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional N°

PCT/BR2012/000115

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
X Y	BR PI0705991 A2 (FUNDACAO DE AMPARO A PESQUISA SAO PAULO [BR]) 23 junho 2009 (2009-06-23) Página 1, linhas 1 a 15 Página 3, linha 10 a página 4, linha 10 Página 4, linha 27 a página 5, linha 2 Página 6, linhas 1 a 11 Reivindicações 1 a 6	1, 4 e 5 7
X Y	BR PI0904580 A2 (FUNDACAO DE AMPARO A PESQUISA [BR]) 17 maio 2011 (2011-05-17) Página 4, linhas 28 a 30 Página 5, linhas 1 a 11	1, 4 e 5 7

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Informação relativa a membros da família de patentes

Depósito internacional N°

PCT/BR2012/000115

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
BR PI0705991 A2	2009-06-23	Nenhum	
BR PI0904580 A2	2011-05-17	Nenhum	