



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

(11) BR 102016024243-6 B1



(22) Data do Depósito: 18/10/2016

(45) Data de Concessão: 09/03/2021

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL EMPREGANDO RESÍDUO DE CARYA ILLINOENSIS COM EFEITO ANTIOXIDANTE

(51) Int.Cl.: C10L 10/18.

(52) CPC: C10L 10/18; C10L 2230/081; C10L 2290/54.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE; UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL.

(72) Inventor(es): ANDRÉ LAZARIN GALLINA; PAULO ROGÉRIO PINTO RODRIGUES; CLÁUDIA CRISOSTIMO; DALILA MOTER BENVENÚ; ALEXANDRA APARECIDA DO AMARAL; GECIELE CAROLINE SCHUSTER; NAYARA LAIS BOSCHEN.

(57) Resumo: PATENTE DE INVENÇÃO DE ?PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL EMPREGANDO RESÍDUO CARYA ILLINOENSIS COM EFEITO ANTIOXIDANTE O biodiesel sofre oxidação, pois em sua composição química há instaurações que facilitam a degradação, este processo causa prejuízos aos consumidores e ao meio ambiente. Para minimizar a oxidação do biodiesel são adicionadas antioxidantes, estas substâncias na grande maioria são derivados do petróleo. A presente invenção refere-se ao processo de obtenção de maneira contínua de biodiesel empregando a noz pecã (Carya illinoensis) com efeito antioxidante, a fim de aumentar a estabilidade à oxidação do biodiesel. Esse processo apresenta nove etapas (Fig.1), em que a etapa determinante neste processo é a de lavagem do biodiesel, etapa (vii). A adição de extratos de casca de noz pecã na faixa de concentração de 0,01 gramas a 50000 gramas de casca de noz por litro de solvente, apresentou resultados de tempo de indução maiores que nove horas, nos ensaios de estabilidade à oxidação, resultados maiores do que o estipulado pela resolução da ANP. A invenção tem potencial aplicação na indústria de produção do biodiesel.

RELATÓRIO DESCRITIVO

PATENTE DE INVENÇÃO DE “PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO RESÍDUO DE *CARYA ILLINOENSIS* COM EFEITO ANTIOXIDANTE”

[001] O biodiesel sofre oxidação, pois em sua composição química há instaurações que facilitam a degradação. Este processo causa prejuízos aos consumidores e ao meio ambiente. Para minimizar a oxidação do biodiesel são adicionados antioxidantes, substâncias que na grande maioria são derivados do petróleo. A presente invenção refere-se ao processo de obtenção de maneira contínua de biodiesel empregando a noz pecã (*Carya illinoensis*) com efeito antioxidante, a fim de aumentar a estabilidade à oxidação do biodiesel. Este processo apresenta nove etapas (Fig.1), em que a etapa determinante neste processo é a de lavagem do biodiesel, etapa (vii). A adição de extratos de casca de noz pecã na faixa de concentração de 0,01 gramas a 50000 gramas de casca de noz por litro de solvente, apresentou resultados de tempo de indução maiores que nove horas, nos ensaios de estabilidade à oxidação, resultados maiores do que o estipulado pela resolução da ANP. A invenção tem potencial aplicação na indústria de produção do biodiesel.

[002] Existem vários relatos sobre antioxidantes para biodiesel, entretanto a grande maioria é relacionada aos antioxidantes de origem sintética. Os antioxidantes sintéticos mais utilizados são o butil-hidroxianisol (BHA), o butil-hidroxitolueno (BHT), o terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e o galhato de propilo (PG).

[003] O artigo de Borsato e colaboradores (2010, Química Nova) conduziram um estudo em que utilizaram o BHA, BHT e TBHQ, cujas quantidades, não ultrapassaram $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, com o auxílio de um delineamento simplex centroide para três componentes. Obteve-se como resultado que o antioxidante TBHQ, isoladamente, foi mais eficiente para aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel B100 (100% biodiesel e 0% de diesel) de óleo de soja, e misturas binárias e ternárias contendo TBHQ também apresentou eficiência elevada.

[004] A BR1020130096067-A2, descreve o uso do Saburá obtido do pólen de abelhas Jataí potencializado com ácido cítrico, como antioxidante natural para o biodiesel. Na referida patente o antioxidante foi adicionado ao biodiesel após o processo de lavagem, obtendo-se valores de período de indução cerca de três vezes maior que o extrato de hortelã, alecrim, erva mate e BHT. Os resultados mais significativos obtidos de tempo

de indução foram de cerca de treze horas, mas tem como desvantagem utilizar além do Saburá, ácido cítrico industrializado, ou seja, não utiliza um antioxidante totalmente renovável ou natural.

[005] A WO2008065015, consiste na adição de compostos fenólicos estereoquimicamente impedidos e um ou mais compostos selecionados dentre o grupo consistindo de desativadores do metal triazol. Os resultados de tempo de indução obtidos em média ficaram acima de 6 horas. Como desvantagem tem-se a complexidade de obtenção de tais antioxidantes, o que eleva o custo.

[006] Na BR 10 2013 030049-7 A2, foram sintetizadas e utilizadas chalconas como reagentes antioxidantes ao biodiesel. As chalconas apresentaram várias vantagens em relação a outros antioxidantes, principalmente relacionados aos custos, mas operacionalmente apresentam muitas etapas para sua obtenção, o que deixa mais complexa sua utilização.

[007] A BR 102014029167-9 A2 consiste na aplicação de extratos de algas marinhas como antioxidante em biodiesel, principalmente as *Laurencia aldingensis*, *Laurencia catarinenses*, *Laurencia dendroidea*, *Laurencia intricata*, ou misturas destas. Os resultados mostraram-se promissores, pois as amostras de biodiesel com algas obtiveram valores de índice de peróxido menores do que o biodiesel sem adição. Entretanto os tempos de extração das macroalgas são relativamente elevados, cerca de 6 horas.

[008] A BR 102014019389-8 A2 é relativa a uma composição obtida usando proporções adequadas de um extrato de óleo essencial de plantas e de um antioxidante sintético ou natural, preferivelmente um fenol estericamente impedido, com ação na melhoria da estabilidade à oxidação. A referida patente o efeito antioxidante é um efeito secundário, visto que são adicionados antioxidantes amplamente conhecidos.

[009] A BR 102013029693-7 A2, obtenção e aplicação de extrato natural antioxidante liofilizado a base de alecrim, como antioxidante em óleos e gorduras vegetais, durante o armazenamento e conservação. As fragilidades estão relacionadas ao custo, visto que o processo de liofilização é oneroso e não usual na aplicação industrial.

[010] A casca de noz pecã vem sendo alvo de estudos na área alimentícia e farmacológica por apresentar efeitos antioxidantes, sendo inclusive recomendadas como um fitoterápico por apresentar benefícios à saúde.

[011] Estudos recentes envolvendo o extrato aquoso da casca da noz pecã, testados em ratos, sobre a toxicidade induzida pela ciclofosfamida ($C_7H_{15}Cl_2N_2O_2P$), apontam a sua utilização como antioxidante contra radicais livres produzidos pelo tratamento contra o câncer (BENVEGNÚ et al., 2010, Journal of Environmental Pathology, Toxicology, and Oncology).

[012] O extrato etanólico da casca da noz pecã foi utilizado como antioxidante para o ácido linoléico, obtendo resultados da ordem de 90% de eficiência na redução dos processos oxidativos. Nesse mesmo trabalho foram testados os extratos da torta da noz pecã e o extrato aquoso da casca, sendo que os resultados com relação à inibição do processo de oxidação foram significativos (PRADO et al., 2009, Grasas Y Aceites).

[013] A PI 9700678-5 A é relativo ao uso dos extratos de casca de noz ou folhas da noqueira para tratamento de doenças em geral. O processo de obtenção dos extratos possuem várias etapas, que oneram o processo de produção.

[014] Existem algumas patentes relacionadas com a noz pecã, entretanto não abordam a ação antioxidante para o biodiesel, como: PI 0205490-6 A2 relativa a método de clarear a pele, o cabelo, os lábios, e/ou as unhas; a PI 0400884-7 A2 que descreve o uso da noz pecã como aromaterapia para animais; a US20110206721A1 que é relativa ao uso das cascas de noz pecã como suplemento alimentar. Salienta-se que não há estudos que mostram a utilização do extrato da casca de noz pecã na produção do biodiesel, atuando como antioxidante para este biocombustível.

[015] Para solucionar o referido problema tecnológico, ou seja, aumentar o tempo de estocagem do biodiesel, propõem-se a utilização de extratos da casca de noz pecã (*Carya illinoensis*), por possuir características antioxidantes, amplamente comprovadas. A presente invenção tem como vantagem em relação a outros antioxidantes, o baixo custo de aquisição da casca, visto que no processamento da noz, 50% em massa é casca, que na atualidade não possui destinação. Outro ponto vantajoso na utilização de extratos da casca de noz, está relacionado a baixa toxicidade, pois a mesma é um antioxidante natural.

[016] Os valores de tempo de estocagem do biodiesel utilizando os extratos de noz pecã aproximam-se dos valores obtidos quando se utiliza antioxidantes sintéticos, que normalmente são utilizados, ou seja, um antioxidante natural com capacidade de substituir os antioxidantes sintéticos. Além das vantagens econômicas e ambientais, os

resultados referentes ao tempo de estocagem são elevados em virtude da ação antioxidante, quando comparado ao biodiesel sem adição de antioxidante.

[017] No desenvolvimento da presente patente foram realizadas as seguintes etapas: (i) lavagem e secagem das cascas de noz pecã; (ii) moagem das cascas; (iii) produção do extrato; (iv) formulação do extrato utilizando-se de diferentes solventes e concentração; (v) transesterificação; (vi) decantação I; (vii) lavagem do biodiesel com extrato de noz pecã; (viii) decantação II; (ix) biodiesel com antioxidante natural.

[018] A FIGURA 1 apresenta o fluxograma com as etapas do processo de produção de biodiesel empregando resíduo de *Carya illinoensis* com efeito antioxidante.

[019] Etapa (i) lavagem e secagem das cascas de noz pecã: as cascas são lavadas com água e secas em um dessecador (sob vácuo ou não) ou estufa (com ou sem ventilação interna).

[020] Etapa (ii) moagem das cascas: são utilizados moinhos de facas ou bolas, almofariz e pistilo, ou qualquer outro tipo de moagem industrial, obtendo-se cascas moídas com diâmetros na faixa de 1µm até 5 cm.

[021] Etapa (iii) produção do extrato: é feita utilizando-se qualquer um dos métodos de extração conhecidos, como por exemplo, via Soxhlet, maceração, infusão, decocção, percolação ou arraste por vapor de água.

[022] Etapa (iv) formulação do extrato utilizando-se de diferentes solventes e concentração: o extrato pode ser feito utilizando-se de diferentes solventes (polares ou apolares). O tempo de extração pode variar entre 1 segundo e 48 horas. As concentrações dos extratos podem ser definidas com a adição de 0,01 gramas a 50000 gramas de casca de noz por litro de solvente, com diferentes solventes.

[023] Etapa (v) transesterificação: esta reação é feita com óleo vegetal de soja, metanol, pela rota alcalina (KOH). Primeiramente o óleo é aquecido até a temperatura de 80°C e, simultaneamente em outro recipiente, o catalisador (KOH) é dissolvido no metanol, aquecendo esta solução até 40°C, nas proporções de 1:0,01:0,3 (v/g/v) respectivamente. Quando a temperatura estipulada foi atingida, transfere-se a mistura chamada de metóxido (metanol+KOH), para o recipiente que continha o óleo de soja a 80°C. Posteriormente mantém-se a temperatura da mistura a 60°C por 1 hora, sob agitação, para garantir a alta eficiência no processo de transesterificação.

[024] Etapa (vi) decantação I: após a transesterificação, a mistura reacional é submetido à decantação por um período de 24 horas, para que o glicerol seja separado do biodiesel.

[025] Etapa (vii) lavagem do biodiesel com extrato de noz pecã: nesta invenção a etapa de lavagem convencional é substituída pela lavagem direta com extratos da casca de noz pecã. A proporção em volume utilizada de extratos da casca de noz pecã é também de 30% em relação ao volume total do biodiesel. Ou seja, esta patente elimina e altera uma das etapas do processo de produção do biodiesel, ao realizar em uma mesma etapa a lavagem e a adição de antioxidante ao biodiesel. Dessa forma, por meio de interações químicas, os compostos antioxidantes são inseridos ao biodiesel. Os extratos também contribuem para retirar os resíduos da produção (catalisador e glicerol) presentes no biodiesel.

[026] Etapa (viii) decantação II: a mistura biodiesel + extrato é acondicionada em um funil de decantação por 24h, para total separação do biodiesel

[027] Etapa (ix) biodiesel com antioxidante natural: após a etapa de decantação II, é obtido o produto final, biodiesel com antioxidante natural oriundo da casca de noz pecã.

[028] Para verificar a eficiência do antioxidante na reação de oxidação do biodiesel, realiza-se ensaios de estabilidade à oxidação pelo método de condutimetria (teste de rancimat) em concordância com o regulamento da ANP seguindo as normas EN 14112 (resolução ANP Nº 45, de 25.8.2014). O teste foi realizado no equipamento Rancimat 873, na temperatura constante de 110 °C, utilizando amostras de 3g de biodiesel de soja, sob aquecimento acelerado, com taxa de insuflação de ar de 10 Lh⁻¹, para determinação do período de indução. De acordo com a EN 14112, para que o biodiesel esteja em conformidade, o tempo de indução deve ser superior a oito horas.

[029] Dentre as concentrações dos extratos da casca de noz pecã empregadas neste invento, as que obtiveram os maiores tempos de indução (TI) em comparação com a amostra de controle do biodiesel foram: ENA 3 (9,45 h); ENE 1 (7,40 h); e ENMA 3 (7,37 h). Tais resultados estão apresentados na Tabela 1.

[030] Tabela 1- Tempo de indução para o biodiesel de soja lavado com as novas concentrações de extratos da casca de noz pecã e de maneira convencional (controle).

Lavagem do biodiesel / sigla	Concentração do extrato	Tempo de Indução - TI (h)		
		TI (1)	TI (2)	Média
ENA	3	7,60	7,21	7,40
ENE	1	9,45	9,46	9,45

ENMA	3	7,31	7,43	7,37
CONTROLE	-	5,43	5,76	5,59

[031] Para obter esses resultados, foram realizados vários ensaios de TI com diferentes concentrações, que foram submetidos a uma análise estatística com o intuito de verificar os melhores resultados de TI. Para isso, foi realizado um estudo com método de comparação de médias.

[032] De acordo com a Tabela 1, verifica-se que o extrato ENE, na concentração 1, obteve resultados de tempo de indução superiores a oito horas, que é o mínimo exigido pela ANP. Desta maneira, demonstra-se a eficiência do extrato de noz pecã como antioxidante.

[033] Estes resultados são observados claramente na FIGURA 2, que apresenta o gráfico dos resultados de TI desses extratos que obtiveram o maior tempo de indução (após a análise estatística) em comparação com o controle.

[034] Os extratos ENA3 (7,40 h) e ENMA3 (7,37 h), mesmo tendo apresentado TI inferior as 8 h, o efeito da adição dos mesmos no processo de lavagem do biodiesel sinalizam um aumento na estabilidade à oxidação, que é verificada com a comparação entre estes extratos com o controle, ou seja, a atividade antioxidante é comprovada. Os extratos também contribuem para retirar os resíduos da produção (catalisador e glicerol) presentes no biodiesel.

[035] Nesta invenção a adição dos extratos de noz pecã (antioxidante) ao biodiesel é feita na etapa de lavagem do biodiesel, minimizando custos, pois esta etapa normalmente é realizada somente água e posteriormente adiciona-se o antioxidante sintético. Assim a utilização dos extratos naturais da casca de noz pecã apresentam valores de tempo de indução cerca de 30% maiores que do biodiesel sem a presença de qualquer tipo de antioxidante.

[036] Portanto, para esta invenção, a adição do extrato de casca de noz pecã é feita durante a etapa de lavagem do biodiesel etapa (vii), atuando como antioxidante para este biocombustível. Esta adição pode ser realizada com diferentes concentrações de casca de noz e diferentes solventes, conforme observado na Tabela 1.

[037] A presente invenção representa uma nova aplicação para extratos de casca de noz pecã como antioxidante para o biodiesel, ao ser adicionado em uma das etapas do processo da produção, que resultará em um biocombustível de melhor qualidade em termos de estabilidade à oxidação/tempo de estocagem.

[038] Em razão das características inéditas apresentadas neste invento e por todas as vantagens obtidas experimentalmente, demonstra-se que os extratos da casca de noz pecã podem ser utilizados no processo de produção do biodiesel, agindo como antioxidante natural ou verde.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção de biodiesel empregando resíduo de *Carya illinoensis* com efeito antioxidante, **caracterizado por** envolver as seguintes etapas: (i) lavagem e secagem das cascas de noz pecã; (ii) moagem das cascas; (iii) produção do extrato (iv) formulação do extrato utilizando-se de diferentes solventes e concentração (v) transesterificação; (vi) decantação I; (vii) lavagem do biodiesel com extrato de noz pecã; (viii) decantação II; (ix) biodiesel com antioxidante natural.
2. Processo de produção de biodiesel empregando resíduo de *Carya illinoensis* com efeito antioxidante, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado por** utilizar como solvente água ou substâncias orgânicas que possuam moléculas de 1 a 30 carbonos em sua cadeia; a cadeia carbônica pode ser aberta ou fechada, saturada ou insaturada, e que possuam pelo menos uma das seguintes funções orgânicas: álcool, aldeído, cetona, hidrocarboneto e/ou ácido carboxílico; na forma pura, combinados entre si e/ou com água, em diferentes proporções.
3. Processo de produção de biodiesel empregando resíduo de *Carya illinoensis* com efeito antioxidante, de acordo com as Reivindicações 1 a 2, **caracterizado por** utilizar o extrato de noz pecã com outro antioxidante qualquer produzindo um efeito sinérgico na ação antioxidante.
4. Processo de produção de biodiesel empregando resíduo de *Carya illinoensis* com efeito antioxidante, de acordo com as Reivindicações 1 a 3, **caracterizado por** utilizar cascas de nozes obtidas da família *Juglandaceae*.
5. Aditivo para biodiesel contendo antioxidante proveniente de extratos da casca de noz pecã (*Carya illinoensis*), **caracterizado por** utilizar os extratos liofilizados e rotaevaporados, na concentração de 0,01 gramas a 50.000 gramas de casca de noz por litro de solvente (metanol, etanol, propanol, butanol) na forma pura, combinados entre si e/ou com água, em diferentes proporções.
6. Aditivo para biodiesel contendo antioxidante proveniente de extratos da casca de noz pecã (*Carya illinoensis*), de acordo com a Reivindicação 5, **caracterizado por** utilizar extratos naturais de nozes da família *Juglandaceae*.

FIG. 1

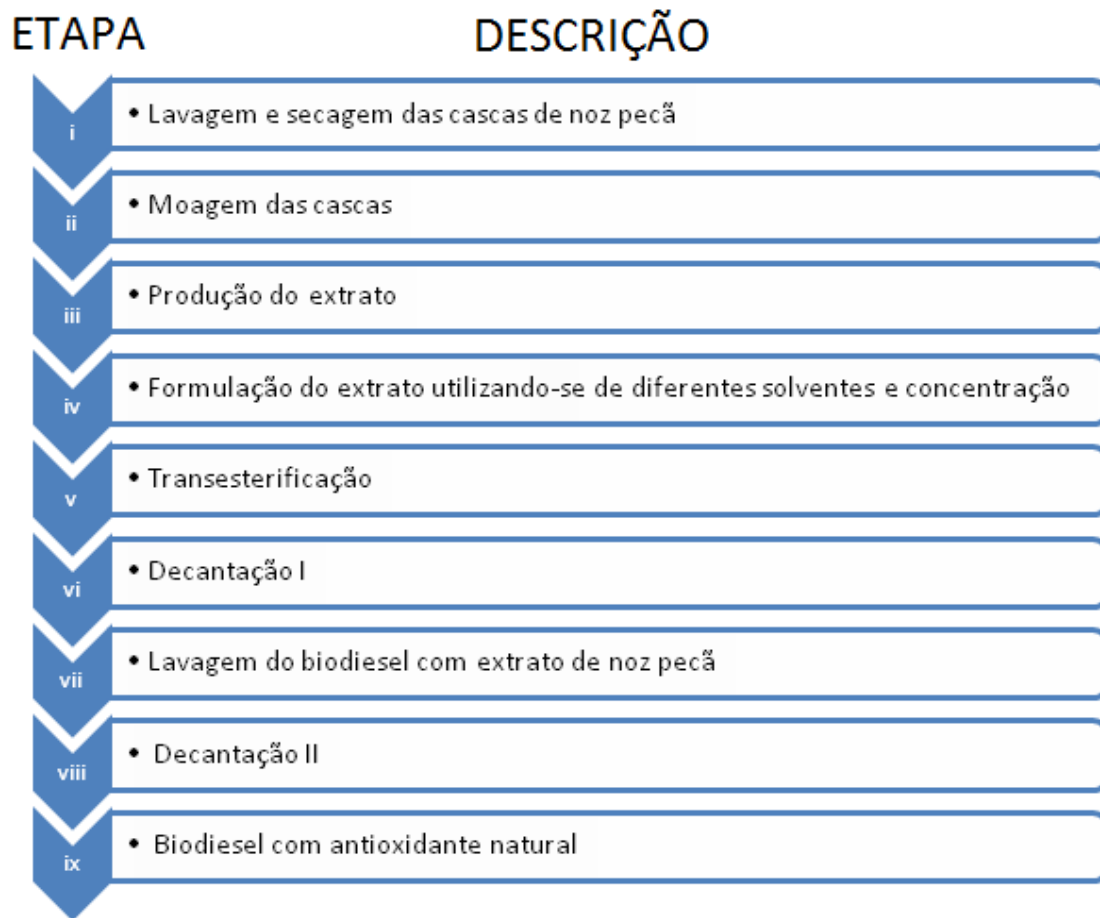


FIG. 2

