

## RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA COMO UMA ALTERNATIVA DE ANTIOXIDANTE PARA BIODIESEL

RAFAEL THEISEN<sup>1,2\*</sup>, KATIANE DE MORAIS GASPERIN<sup>1</sup>, ANDRÉ LAZARIN  
GALLINA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Realeza; <sup>2</sup>Grupo de Pesquisas em Energias Renováveis e  
Sustentabilidade

\*Autor para correspondência: Rafael Theisen (rafaeltheisen@hotmail.com)

### 1 Introdução

Apesar da utilização de biodiesel reduzir as emissões e aumentar a capacidade de lubrificação dentro do motor, este apresenta como desvantagem a fácil oxidação na presença de luz, calor, umidade, ar atmosférico e metais.<sup>1</sup> Como produto da oxidação, ocorre aumento na viscosidade, formação de gomas, acarretando o entupimento de filtros e sistemas de injeção dos motores.<sup>2</sup>

Com a intenção de diminuir a degradação do biodiesel, são adicionados antioxidantes (naturais ou sintéticos), que aumentam a estabilidade à oxidação do biocombustível. Os antioxidantes sintéticos, oriundos do petróleo, são utilizados em maior escala<sup>1</sup>, porém estudos em animais comprovam atividade carcinogênica.<sup>3</sup>

Neste cenário, pesquisas utilizando antioxidantes naturais estão em destaque, pois não possuem propriedades tóxicas. Dentre estes antioxidantes, o resíduo da indústria cervejeira, apresenta características que podem torná-lo um potencial antioxidante natural, entretanto não existem muitas pesquisas científicas e patentes relacionados a esta substância.

### 2 Objetivo

Analisar a eficiência do resíduo da indústria cervejeira como antioxidante no biodiesel de soja.

### **3 Metodologia**

#### **3.1 Produção do biodiesel**

O processo empregado na produção do biodiesel foi a partir da reação de transesterificação do óleo vegetal de soja refinado, utilizando-se o metanol e como catalisador hidróxido de potássio, na proporção de em relação ao óleo de soja de 100:30:2(v/v/m).<sup>4</sup>

#### **3.2 Obtenção dos extratos**

Para a obtenção dos extratos ácidos, as massas do resíduo foram mensuradas para obter extratos de concentração de 5,10,15g.L<sup>-1</sup>, acondicionadas em um becker de 100 mL. A estas massas foram adicionados 50 mL do ácido clorídrico (HCl)36%, vedou-se o béquer com um papel filtro até que o tempo de extração (2, 4 e 6h) determinado fosse atingido. Posteriormente, filtrou-se as amostras e em seguida, foram adicionadas a um balão de 500 mL e acrescentou água destilada até completar o balão.

#### **3.3 Lavagem do Biodiesel**

Os extratos foram empregados para a lavagem do biodiesel. Para esse processo foram adicionados 30% em volume de extrato em relação a quantidade de biodiesel em um funil de decantação, posteriormente agitou-se brandamente a mistura. Após o processo de agitação a amostra ficou em repouso por 24h, para posterior separação via decantação.

#### **3.4 Estabilidade à oxidação**

Para o ensaio de estabilidade à oxidação, utilizou-se o método de condutimetria, em concordância com o regulamento da ANP, seguindo as normas EN14112<sup>5</sup>, utilizando o equipamento Rancimat 873, obtendo-se o tempo de indução(TI) das amostras.

#### **3.5 Caracterização físico-química**

Os seguintes ensaios físico-químicos para o biodiesel foram realizados: ponto de fulgor, condutividade elétrica, massa específica, potencial hidrogeniônico (pH).

### **4 Resultados e Discussão**

Os resultados obtidos de acordo com o primeiro planejamento experimental do ensaio da estabilidade à oxidação estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação para o biodiesel lavado com extrato ácido.

CONCENTRAÇÃO (g.L <sup>-1</sup> )	TEMPO DE EXTRAÇÃO (h)	VALOR MÉDIO DO TEMPO DE INDUÇÃO (h)
5	2	5,48±0,49
	4	4,75±0,30
	6	4,50±0,41
10	2	4,54±0,17
	4	6,00±0,77
	6	4,15±1,43
15	2	5,51±0,37
	4	5,09±0,33
	6	4,83±0,30

De acordo com os resultados apresentados na tabela 1, os maiores TI do biodiesel lavado com extrato ácido na concentração de 10g.L<sup>-1</sup> no tempo de extração 4 horas com valor de TI 6,00 horas. Após estes ensaios realizou-se a análise estatística com o programa Design Expert, com um modelo cúbico e com 95% de significância, sugerindo então que o ponto otimizado estaria na região de concentração de 10 g.L<sup>-1</sup> e tempos de extração próximos a 4 horas, assim sendo foi realizado um novo planejamento experimental, com concentrações de 8, 10 e 12 g.L<sup>-1</sup> e tempos de 3, 4 e 5 horas, conforme Tabela 2.

**Tabela 2:** Resultados de TI da análise de estabilidade a oxidação do segundo planejamento para os extratos aquosos e ácidos adicionados ao biodiesel.

CONCENTRAÇÃO (g.L <sup>-1</sup> )	TEMPO DE EXTRAÇÃO (h)	VALOR MÉDIO DO TEMPO DE INDUÇÃO (h)
8	3	4,63±0,20
	4	3,50±0,55
	5	4,27±0,39
10	3	2,91±0,70
	4	6,00±0,77
	5	3,98±0,95
12	3	4,27±0,30
	4	2,06±0,24
	5	4,24±0,13

Identifica-se que na Tabela 2, os valores de TI do segundo delineamento obtiveram os melhores resultados do biodiesel, para o extrato ácido continuou sendo a concentração de 10g.L<sup>-1</sup> no tempo de extração de 4 horas com valor de TI 6,00 horas, este ensaio foi comparado ao biodiesel sem adição de antioxidantes (controle), para avaliar a eficiência

antioxidante e a influência nos parâmetros físico-químicos do biodiesel, os resultados estão apresentados na tabela 3.

**Tabela 3:** Valores obtidos na caracterização físico-química do biodiesel lavado com extrato ácido, aquoso e sem adição de antioxidante (controle).

ENSAIO	CONTROLE	BIODIESEL+ EXTRATO ÁCIDO 10g.L <sup>-1</sup> e 4 h	NORMAS DA ANP
Ponto de Fulgor (°C)	95	95	100
Massa Específica (kg.m <sup>-3</sup> )	870,0	878,2	850 a 900
Cor Visual	Amarela	Amarela	*
Aspecto**	L.II	L. I. I.	L.II
pH	6,00	5,00	*
Condutividade Elétrica (µS)	430	400	*
Tempo de indução (h)	5,33	6,00	8,00

\*Limites não estabelecidos pela ANP.

O valor de tempo de indução do controle foi de 5,33 horas, comparados ao valor de TI do biodiesel lavado com extrato ácido, houve um acréscimo no tempo de indução. Portanto, estes valores representam a potencialidade antioxidante dos extratos ácidos adicionado ao biodiesel, isto é explicado pelo fato de que o ácido protona as substâncias antioxidantes, mais especificamente a hidroxila presente no anel aromático do elemento tocoferol, que em meio ácido se apresenta solúvel, este possui propriedades antioxidantes.<sup>1</sup>

Aferiu-se o pH dos extratos ácido do resíduo, que foram utilizados para a lavagem do biodiesel, e os valores de pH foram 1,00 e 3,00, respectivamente. Desta maneira sugere-se que o motivo pelo qual o pH do biodiesel com adição de antioxidante apresentou um pH ácido é associado a lavagem do biodiesel com o extrato ácido. Destaca-se que ambos ultrapassaram o limite permitido de 350 µS.m<sup>-1</sup>,<sup>(5)</sup> fato associado elevada dissociação do ácido clorídrico, contribuído para a formação de íons que aumentam a condutividade do meio.

## 5 Conclusão

O extrato ácido do resíduo da indústria cervejeira tem potencialidade como antioxidante para o biodiesel, alcançando valores de TI de 6h.

### Referências

- [1] BORSATO, D; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L.H.; SILVA, H.C.; PEREIRA, J.L; Cinética Da Oxidação De Biodiesel De Óleo De Soja Em Mistura Com TBHQ: Determinação Do Tempo De Estocagem. **Quim.Nova**, Vol. 35, No.4, 733-737, 2012
- [2] Procedimentos para a preservação da qualidade do óleo diesel B – Brasília :CNT, 2011.56 Disponível em:<http://www.cnt.org.br/Estudo/procedimentos-para-preservacao-da-qualidade-do-oleo-diesel>. Acessado em: 15/07/2017.
- [3] Botterweck, A.A.M.; Verhagen, H.; Goldbohm, R.A.; Kleinjans, J.; *FoodChem.Toxicol.* **2000**, 38, 599.
- [4] GALLINA, A.L., STROPARO, E.C., CUNHA, M.T.; RODRIGUES, P.R.P., "A Corrosão do Aço Inoxidável Austenítico 304 em Biodiesel." *R.Esc.Minas*, pp. 071-075, Jan/ Mar. 2010.
- [5] ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em 25 de abril de 2017.

**Palavras-chave:** Biocombustível, Oxidação, Rancimat, Inovação, Natural.

### Fonte de Financiamento

PIBIC-UFFS