

ESTUDO DE EXTRATOS ÁCIDOS E METANÓLICOS OBTIDOS A PARTIR DO RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA COMO ANTIOXIDANTE PARA BIODIESEL

RAFAEL THEISEN ¹, ANDRÉ LAZARIN GALLINA ²

1 Introdução/Justificativa

Os biocombustíveis possuem significativa representatividade na Matriz Energética Brasileira. Neste quadro, o biodiesel vem ganhando destaque e atualmente é utilizado em mistura ao diesel mineral em uma porcentagem de 10% (BRASIL, 2018).

No entanto, ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes, o biodiesel apresenta em sua composição química compostos insaturados atribuindo á este biocombustível característica de degradar-se rapidamente. Seja pela ação do ar atmosférico, da radiação luminosa, temperatura, umidade, contaminantes inorgânicos ou microbianos e por consequência a oxidação do biodiesel diminui a qualidade do mesmo (BORSATO; et al, 2010).

Assim para minimizar a degradação são adicionados antioxidantes, sendo que os provenientes da biomassa têm ganhando maior atenção das pesquisas científicas. Diante disso, o resíduo da indústria cervejeira possui características e potencial como antioxidante natural (FREITAS, 2006).

De acordo com SANTOS e RIBEIRO(2005) a quantidade de resíduo gerado no processo de obtenção de cerveja é em torno de 14 á 20 kg a cada 100 litros de cerveja fabricada. Pelas estimativas da Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil), em 2017 á média de 13,3 bilhões de litros produzidos gerando uma quantidade considerável de resíduos que se aproximada anualmente no Brasil de 5 milhões de toneladas. Material que poderia ser utilizado para minimizar os efeitos que degradam o biodiesel, atribuindo um maior valor agregado a este material.

2 Objetivo

Avaliar atividade antioxidante em biodiesel de extratos ácidos e metanólicos obtidos a partir do resíduo da indústria cervejeira.

3 Material e Métodos/Methodologia

Inicialmente, ao resíduo bruto foi empregado um processo de lavagem com água destilada para retirar o excesso de amido e açúcares residuais do processo de produção da cerveja. Em seguida, secagem em estufa durante 24h á temperatura de 60°C e posterior

trituração. Foram realizados os ensaios de determinação de cinzas e voláteis utilizando mufla da marca Jung, modelo LF0421301 a 530°C por um período de 4h (SCREMIM, 2012), determinação Lipídica pelo método de extração Soxhlet (BRUM, 2009) e teor de umidade realizada em estufa por um período de 24 h a 105°C (SCREMIM, 2012), para o resíduo.

Para o processo de extração dos antioxidantes foram realizados planejamentos experimentais, visando realizar extratos inicialmente nas concentrações 10, 20, 30g.L⁻¹ e em seguida um segundo planejamento foi realizado, com o intuito de verificar o comportamento dos resultados nas concentrações de 5, 15 e 25 g.L⁻¹. Para estes ensaios utilizou-se separadamente dois solventes distintos, para o primeiro, solução de ácido clorídrico 1% e para outro metanol - PA. Para o processo de extração foi utilizado um sistema de refluxo sob aquecimento contínuo à 40°C, com agitação constante por um período de 4 h. Posteriormente, filtrou-se os extratos e para posterior adição ao biodiesel.

O processo empregado na produção do biodiesel foi a transesterificação do óleo vegetal de soja, utilizando-se metanol e o catalisador alcalino hidróxido de potássio (KOH). Inicialmente o óleo vegetal aquecido à temperatura de 80° C, concomitantemente o catalisador foi dissolvido no metanol em outro recipiente aquecendo-se esta mistura até atingir a temperatura de 40°C. Após o aquecimento, a mistura metanol + KOH misturada ao recipiente com o óleo de soja a 80°C. Seguidamente, mantida a temperatura de 60°C da mistura reacional pelo tempo de 1 hora, sob agitação. A proporção utilizada de óleo/metanol foi de 60% (v/v) e de catalisador de 2% (m/v). Posteriormente, o produto da reação foi adicionado a um funil de decantação por um período de 24h, para a separar o biodiesel da glicerina.

O processo de lavagem do biodiesel, consistiu-se de três etapas: a primeira ácida, a segunda com solução salina e por fim com água destilada. Para todas as etapas de lavagem foram adicionados 30% de solução, em relação a quantidade de biodiesel em funil de decantação, posteriormente agitou-se a mistura. Após este processo realizado para cada lavagem a amostra ficou em repouso por 24h, para posterior separação via decantação.

Para a adição de antioxidantes oriundos dos extratos ácidos, este extrato foi adicionado na etapa de lavagem ácida.. Para os extratos metanólicos a incorporação dos antioxidantes ocorreu na rota de síntese do biodiesel, substituindo parte do volume de metanol utilizado na transesterificação pelo extrato realizado com este solvente seguindo o delineamento estipulado para testarmos diferentes métodos de adição de antioxidantes ao biodiesel.

Para o ensaio de estabilidade à oxidação, utilizou-se o método de condutometria, em

concordância com o regulamento da ANP, seguindo as normas EN14112, utilizando o equipamento Rancimat 873, obtendo-se o tempo de indução(TI) das amostras.

4 Resultados e Discussão

Os resultados referentes as análises do resíduo são apresentadas na tabela 1, somado aos resultados obtidos por MATHIAS; MELLO e SERVULO (2014), como referencial.

Tabela 1: Análises Físico-Químicas para Resíduo da produção cervejeira.

Amostras	Caracterização Físico-Química	Literatura	Resultados
Resíduo Lavado	Teor de Úmidade	76,8%	59,86 ± 0,01 %
	Determinação da Fração de Cinzas e Voláteis	3,4%	2,90 ± 0,01 %
	Determinação de Lipídeos	9%	8,58 ± 0,07%

De acordo com a tabela 1, o resíduo analisado apresentou valores menores do percentual de umidade quando comparados com a literatura analisada, possivelmente pela realização do processo de secagem após a recepção das amostras do produtor de cerveja, visto que este processo foi realizado com o intuito de minimizar a degradação do resíduo por micro-organismos. Já no que se refere aos ensaios de fração de cinzas e voláteis e determinação de lipídeos, os valores encontrados são próximos aos obtidos na literatura.

Na tabela 2, são apresentados os resultados referentes aos ensaios de estabilidade à oxidação para as amostras de biodiesel+antioxidante.

Tabela 2: Resultados teste de Estabilidade Oxidativa Biodiesel tratados com antioxidantes.

Extratos	Concentração (g/L)	Tempo de Indução (h)	Teste de Tukey
Controle	-	1,75	-
Ácido	5	3,78 ± 0,48	Igualdade
	10	3,21 ± 0,16	Igualdade
	15	4,22 ± 0,26	Diferente
	20	4,18 ± 0,08	Igualdade
	25	3,16 ± 0,72	Igualdade
	30	2,56 ± 0,007	Igualdade
Metanólico	10	2,15 ± 0,23	Igualdade
	20	2,68 ± 0,11	Igualdade
	30	1,17 ± 0,83	Igualdade

Os resultados da tabela 2 devem ser analisados em duas etapas, a primeira relativa ao primeiro planejamento experimental para os extratos ácidos e metanólicos nas concentrações de 10, 20 e 30 g/L. Demonstrando que estatisticamente não houve diferença entre estes extratos e o controle, mas salientando-se que em média os resultados referentes aos extratos ácidos foram superiores ao apresentado pelo extrato metanólico, sugerindo que a adição do extrato metanólico na etapa de produção do biodiesel não é favorável, devido ao fato da neutralização de compostos fenólicos pelo catalisador alcalino, além do fato de que há durante o processo Grupo de Pesquisas em Energias Renováveis e Sustentabilidade. Rafael Theisen (rafaeltheisen@hotmail.com)

de produção do biodiesel aquecimento, contribuindo para a degradação dos compostos antioxidantes. Assim pode-se sugerir que estes fenômenos não ocorreram para os extratos ácidos, visto que este foi adicionado ao final da etapa de produção de biodiesel, mais especificamente na etapa de lavagem.

A partir da primeira análise da tabela 2, foi possível descartar a continuação dos ensaios com extratos metanólicos. A partir deste momento foram realizados ensaios adicionais nas concentrações de 5, 15, 25 e 35 g/L para o extrato ácido, segundo planejamento. Desta maneira, pode-se realizar a segunda análise da tabela 2, focada somente ao extrato ácido. Observa-se que após a realização dos ensaios do segundo planejamento, houve estatisticamente um ensaio (15 g/L) que se diferenciou do controle, comprovando o efeito antioxidante do extrato ácido do resíduo da indústria cervejeira. O fato da referida concentração ser a que obteve o maior TI está relacionada a saturação de compostos antioxidantes na solução ácida, devido a protonação destas substâncias, ou seja, chega-se em um máximo de extração de compostos antioxidantes (STALIKAS, 2007)

Destaca-se que o efeito antioxidante do resíduo da indústria cervejeira, quando em extrato ácido está relacionado com o fato da protonação das substâncias antioxidantes. Dragone (2007) analisou o produto da hidrólise ácida do resíduo cervejeiro identificando os compostos fenólicos totais, que compreendem uma série de compostos provenientes da degradação parcial da lignina presente, os quais incluem vanilina, seringaldeído, ácidos ferúlico, p-cumárico, siríngico, entre outros. A estes compostos, atribuiu-se a capacidade antioxidante do referido resíduo.

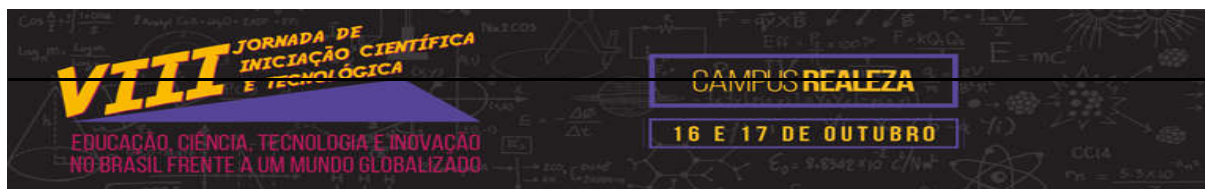
5 Conclusão

O resíduo cervejeiro utilizado para este estudo demonstrou atividade antioxidante principalmente relacionado aos extratos ácidos, visto que na concentração de 15g.L^{-1} , obteve-se valores de TI chegando a ser 146% superiores ao TI do biodiesel sem antioxidante.

6 Referências

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do Delineamento Simplex-Centroide no Estudo da Cinética da Oxidação de Biodiesel B100 em Mistura com antioxidantes Sintéticos. *Química Nova*, v. 33, nº 8, 1726-1731, 2010

BRASIL: Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10>. Acessado em: 20/05/2018



BRUM, Aelson Aloir Santana. ARRUDA, Lia Ferraz de. REGITANO-D'ARCE, e Marisa Aparecida Bismara. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. *Química Nova*, v.32, n.4, p.849-854, 2009.

DRAGONE, Solange Inês Mussatto; Aproveitamento integral de subproduto da indústria cervejeira em processos químicos e biotecnológicos. Tese de Doutorado, Universidade De São Paulo; Escola De Engenharia De Lorena - LORENA – SP, 2007.

FREITAS, G. L., *Potencial antioxidante e compostos fenólicos na cerveja, chopp, cevada (Hordeum vulgare L.) e no bagaço de brasagem*, Tese M. Sc., Universidade Federal de Santa Catarina., Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

MATHIAS, T. R. M.; MELLO, P. P. M.; SERVULO, E. F. C.; Caracterização de Resíduos Cervejeiros. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0668-24515-175166.pdf> Acessado em: 22/06/2018.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M., *Cervejas e Refrigerantes*, CETESB, São Paulo, 2005

STALIKAS C. D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonóides. *Journal of Separation Science*, v. 30, p. 3268 – 3295, 2007.

SCREMIM, André Luis Trentin. Estudo Energético e Físicoquímico do Carvão Vegetal de *Eucalyptus dunnii* Maiden. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Bioenergia, Área de Concentração em Biocombustível, Unicentro, Guarapuava, 2012.

Palavras-chave: Biodiesel; Antioxidantes Naturais; Resíduo; Oxidação.

Financiamento

PIBIC – CNPq/UFFS