

# Estabilidade à oxidação do biodiesel de soja com adição do antioxidante do resíduo da indústria cervejeira

Gasperin, Katiane de Moraes  
Silva, Edenilson da  
Boschen, Nayara Lais  
Rodrigues, Paulo Rogério Pinto  
Gallina, André Lazarin

## Resumo

Devido as propriedades químicas, o biodiesel tende a se degradar facilmente, comprometendo a qualidade deste biocombustível. Para minimizar este processo, são adicionados antioxidantes no biodiesel que contribuem na inibição da formação dos radicais no processo de oxidação. Estas substâncias podem ser de origem sintética e natural. A partir disso, esse trabalho tem como intuito avaliar a atividade antioxidante do resíduo da indústria cervejeira em biodiesel de soja. Para isso, foram feitos extratos aquosos e ácidos do resíduo para a lavagem do biodiesel, com diferentes tempos de extração e concentrações. Desse modo, com os máximos valores de tempo de indução de 6,03 e 6,00h, para os extratos aquoso e ácido, nas concentrações de 20 e 10g L<sup>-1</sup> e tempos de extração 6 e 4h, respectivamente. Desta maneira há evidências do potencial a inibição de oxidação, quando equiparados ao valor de TI do biodiesel sem os extratos do resíduo.

**Palavras-chave:** biocombustível, bioenergia e oxidação.

## Abstract

Due to the chemical properties, biodiesel tends to degrade easily, compromising the quality of this biofuel. To minimize this process, antioxidants are added in the biodiesel that contribute to the inhibition of radical formation in the oxidation process. These substances may be of synthetic and natural origin. From this, this work aims to evaluate the antioxidant activity of the brewing industry residue in soybean biodiesel. For this reason, aqueous and acidic extracts of the residue were made for washing the biodiesel, with different extraction times and concentrations. Thus, with the maximum induction time values of 6.03 and 6.00h, for the aqueous and acidic extracts at the concentrations of 20 and 10g L<sup>-1</sup> and extraction times 6 and 4h, respectively. Thus, there is evidence of the potential for oxidation inhibition, when compared to the TI value of the biodiesel without the extracts of the residue.

**Keywords:** Biofuel, bioenergy and oxidation.

## Resúmen

Debido a las propiedades químicas, el biodiesel tiende a degradarse fácilmente, comprometiendo la calidad de este biocombustible. Para este proceso, son los antioxidantes en el biodiesel los que contribuyen en la inhibición de la oxidación de los radicales en el proceso de oxidación. Estas sustancias pueden ser de origen sintético y natural. A partir de eso, el trabajo tiene como actividad una actividad antioxidante del pro-

ducto de la industria de cerveza en biodiesel de soja. En el caso de los biocombustibles, se observó un aumento en la producción de biodiesel. De este modo, con los máximos valores de tiempo de inducción de 6,03 y 6,00h, para los extractos acuoso y ácido, en las concentraciones de 20 y 10g L<sup>-1</sup> y tiempos de extracción 6 y 4h, respectivamente. De esta manera, hay evidencias del potencial a la inhibición de oxidación, cuando se asimilan al valor de TI del biodiesel sin los extractos del residuo.

**Palabras-clave:** biocombustible, bioenergía y oxidación.

## INTRODUÇÃO

Quando se aborda sobre a matriz energética mundial a utilização dos combustíveis fósseis, não renováveis, ganham destaque. Entretanto, o consumo deste tipo de combustível aumenta a concentração de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera, podendo contribuir com as mudanças climáticas e com o aquecimento global. Diante deste cenário é preciso buscar alternativas de combustíveis renováveis, para amenizar e mudar gradativamente essas consequências climáticas (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009, p. 92).

Em decorrência da utilização de combustíveis fósseis e em resposta aos problemas ambientais, os estudos de energias renováveis vêm ganhando espaço no meio científico (Miranda, 2013, p. 1), pois estas diminuem a utilização de recursos que são finitos dos combustíveis fósseis e reduzem as emissões de gases de efeito estufa. Projeções apontam que a utilização da biomassa, na matriz energética, será de até 20% ao fim do século XXI (GOLDEMBERG, 2009, p. 582). Entre estas energias renováveis, existem os biocombustíveis, destacando-se especialmente o biodiesel, que está progredindo diante do cenário da matriz energética brasileira e mundial (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010, p. 29).

O biodiesel é um biocombustível, do qual as fontes são de óleos vegetais, gorduras animais ou gorduras residuais, que através dos processos de transesterificação e esterificação são utilizados na produção (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010, p. 21).

Segundo a PETROBRÁS (2007), o biodiesel possui vantagens quando comparado ao diesel mineral, pois os gases liberados na sua combustão são absorvidos pela própria biomassa, além disso, a produção proporciona inclusão social e desenvolvimento de novas tecnologias, além de que para os motores dos automóveis a vida útil do motor é aumentada devido aos altos índices de lubrificação do biodiesel.

No entanto, o biodiesel é de fácil degradação, pois os ácidos graxos insaturados contidos em óleos e gorduras, utilizados como matéria prima para a produção do biodiesel, são de fácil oxidação, principalmente pela ação da luz e o contato com o oxigênio do ar (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006, p. 265). Para aumentar a resistência à oxidação, é necessário adicionar ao biodiesel, substâncias inibidoras, ou seja, antioxidantes. Os antioxidantes atuam, estabilizando os radicais livres formados no processo de oxidação do biocombustível, assim maximizando o tempo de estocagem do biodiesel (BORSATO et al., 2010, p. 1726).

Os antioxidantes usualmente empregados no biodiesel são sintéticos como, por exemplo, TBHQ (tetrabutylhidroquinona), BHT (butilhidroxitolueno) e propilgalato (PrG), devido uma alta

estabilidade química, são capazes de transformar-se em radicais livres e se estabilizar sem propagar a oxidação (MITTELBACH; SCHOBBER, 2003, p. 817).

Existem também os antioxidantes naturais, como vitamina C, A e E (tocoferol) e compostos fenólicos, que estão presentes em plantas e são divididos em dois grupos como flavonoides e os ácidos fenólicos, todos contribuem com o aumento da estabilidade à oxidação de óleos vegetais (MARTINS, 2010, p. 14).

Encontram-se na literatura estudos que comprovam que alguns antioxidantes sintéticos possuem toxicidade, com isso apresentando restrições de uso em alguns países (PEREIRA, 2010, p. 5). Em vista disso, estudos envolvendo antioxidantes naturais alternativos vêm crescendo, uma vez que são comumente encontrados em alimentos como, por exemplo, o ácido ascórbico já utilizado como antioxidante natural para o biodiesel de soja (SCHUSTER et al., 2018, p. 189).

Porém, ocorre um discernimento ao utilizarmos antioxidantes oriundos dos alimentos, pois este processo pode acarretar uma competição com a cadeia alimentar. Desse modo, são analisadas outras possibilidades de fontes, como por exemplo, o resíduo da indústria de cervejeira, que pode ser utilizado como uma alternativa de antioxidante para o biodiesel (BOSCHEN, 2016, p. 59).

O resíduo da indústria cervejeira é a parte sólida e úmida obtida no primeiro processo de fabricação das cervejas (BROCHIER; CARVALHO, 2009, p. 1392). Possui em sua composição uma quantidade considerável de compostos polifenólicos, (FREITAS, 2006, p. 68) tais como, ácido ferúlico, ácido p-cumárico, ácido sináptico, ácido cafeico, ácido siríngico, ácido 4-OH-benzoico, ácido clorogênico e ácido protocatecuico, todos estes contribuintes na inibição de formação de radicais do processo de oxidação (STEFANELLO et al., 2014, p. 3).

Este resíduo também é utilizado na alteração de características físico-químicas de alimentos (Franco et al., 2015, p. 64), além disso, este subproduto é rico em proteínas e em minerais (SOUZA, 2016, p. 1; STEFANELLO et al., 2014, p. 4).

No que se refere à disponibilidade, de acordo com Santos e Ribeiro (2005, p. 36), a quantidade de resíduo produzido no processo de obtenção de cerveja é de aproximadamente 14 a 20 kg a cada 100 litros de cerveja. No Brasil, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (2016), se produz anualmente 13 bilhões de litros de cerveja. Dessa forma, a quantidade aproximada de resíduo gerada anualmente no Brasil seria de 2,6 milhões de toneladas.

Os subprodutos da indústria cervejeira, quando descartados de maneira incorreta no ambiente, têm potencial de provocar sérios danos, pois a composição do resíduo pode ser considerada

poluente (SOUZA, 2016, p. 1). Para evitar esta possível contaminação do meio ambiente, as indústrias são responsáveis pelo descarte adequado dos resíduos.

Atualmente, o resíduo de cervejaria está sendo utilizado em estudos da produção de carvão ativado, (Hao et al., 2014, p. 522; Wakizaka; Miyake; Kawahara, 2016, p. 1), também para o biossorvente de metais (Han et al., 2006, p. 1569) e adsorvente de corantes em águas residuárias (Tsai et al., 2008, p. 73), assim como para o auxílio da alimentação bovina e/ou enviados para aterros industriais, no entanto, este destino não é o mais adequado como descarte deste subproduto, além do fato o custo deste procedimento (MELLO; PAYLOWSKY, 2002, p. 27). Desta maneira, se faz necessário o reaproveitamento do resíduo gerado agregando valor e minimizando de poluição ambiental.

Com base no exposto, o propósito deste trabalho é analisar a eficiência do resíduo da indústria cervejeira como antioxidante para o biodiesel de soja B100. Utilizando-se, da extração via aquosa e ácida do resíduo, com diferentes tempos de extrações e concentrações, para a lavagem do biodiesel.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Produção do Biodiesel de Soja**

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

Inicialmente o óleo vegetal foi aquecido até atingir temperatura de 80<sup>0</sup>C, concomitantemente em outro recipiente, o catalisador (KOH) foi dissolvido no metanol, essa solução foi aquecida até atingir a temperatura de 40<sup>0</sup>C. Posteriormente, a mistura metanol+KOH foi adicionada ao recipiente que contém o óleo de soja a 80<sup>0</sup>C, mantendo a temperatura de 60<sup>0</sup>C da mistura reacional pelo tempo de 1 hora, sob agitação (GALLINA et al., 2010, p. 72).

O produto da reação foi adicionado em um funil de decantação, para a separação do biodiesel da glicerina, por um período de 24h. O processo de lavagem está descrito no item 2.5.

## **Obtenção do resíduo da indústria cervejeira**

O resíduo bagaço de malte de cevada da indústria de cervejeira foi adquirido de um pequeno produtor de cerveja da cidade de Realeza-PR. O resíduo foi seco em uma estufa da marca American Lab, modelo AL-102/480 a uma temperatura de 60<sup>0</sup>C, com fluxo de ar, para minimizar a proliferação de bactérias e fungos, sem danificar a amostra (BOSCHEN, 2015, p. 22). O resíduo seco foi moído em um moinho de facas, marca American Lab, modelo AL-0325 com peneira de 20 mesh.

### **Caracterização físico-química dos resíduos da indústria cervejeira**

Determinou-se a caracterização físico-química do resíduo da indústria cervejeira, com o intuito de identificar, os teores de umidade, cinzas e determinação lipídica. Todos os procedimentos seguiram os métodos do Instituto Adolfo Lutz (1985) e foram feitos em triplicata.

#### **Teor de Umidade**

O teor de umidade foi realizado através da secagem do resíduo. Inicialmente, foi aquecida uma cápsula de porcelana, em uma estufa da marca American Lab, modelo AL-102/480, por um período de 2h na temperatura de 105<sup>0</sup>C, posteriormente a cápsula foi resfriada em um dessecador de sílica de gel. Posteriormente, foi aferida uma massa de 10g da amostra e adicionada a cápsula, após a cápsula+amostra foi inserida na estufa e foi aquecida em um período de 3h na temperatura de 105<sup>0</sup>C.

Após a secagem, a amostra+cápsula, foi acondicionada em um dessecador até atingir a temperatura ambiente e então a massa foi aferida. Este procedimento se repetiu até que a massa da amostra não apresentasse variações. Para o cálculo foi utilizada a equação 1, onde U é a porcentagem de umidade, N o n<sup>0</sup> perda de massa em gramas e P o n<sup>0</sup> de gramas da amostra inicial (LUTZ, 1985, p. 102).

$$U = \frac{100 \times N}{P} \quad (1)$$

#### **Determinação do teor de Cinzas**

Para determinar teor de cinzas do resíduo da indústria de cervejaria, mensurou-se 5g da amostra do resíduo em uma cápsula, que estava previamente aquecida em uma mufla da marca Jung, modelo LF0421301 a 550<sup>0</sup>C por um período de 2h e resfriada em um dessecador.

Em seguida, a amostra+cápsula, foi adicionada à mufla e aquecida a uma temperatura de 550°C, por um período de 4 horas, posteriormente a amostra+cápsula foi inserida em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Após este processo determinou-se a massa da amostra incinerada e o cálculo utilizado para o teor de cinzas foi a equação 2, onde C é a porcentagem de cinzas obtidas, N o nº de g de cinzas e P o nº de g da amostra (LUTZ, 1985, p.105).

$$C = \frac{100 \times N}{P} \quad (2)$$

### Determinação Lipídica

A determinação lipídica ocorreu pelo método de extração Soxhlet, neste processo utilizou-se uma amostra de 5g de resíduo seco, em seguida, adicionou-se a amostra no cartucho do extrator e o balão de fundo chato contendo éter de petróleo, com um tempo de extração de 8 horas. Posteriormente, destilou-se o éter utilizado na extração e o produto desta destilação foi seco em estufa (American Lab, modelo AL-102/480) a 105°C, por cerca de 1 h, após isso o produto foi resfriado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Repetiu-se o procedimento descrito anteriormente até a massa da amostra se tornar constante. Para o cálculo do teor de lipídios foi utilizado a equação 3, no qual o L é a porcentagem de lipídios resultadas, N o nº de gramas de lipídios e P nº de gramas da amostra (LUTZ, 1985, p. 117; BRUM *et al.*, 2009, p. 850).

$$L = \frac{100 \times N}{P} \quad (3)$$

### Extratos Para Lavagem do Biodiesel

Com a finalidade de averiguar a eficiência do antioxidante derivado do resíduo foram feitos dois tipos de extratos, denominados aquoso e ácido, cujas concentrações foram de 5, 10, 15g L<sup>-1</sup> e com tempos de extração de 2, 4 e 6 horas, de acordo com um planejamento experimental.

Para o preparo do extrato aquoso, foi mensurada as massas de resíduo de acordo as concentrações pré-determinadas, estas amostras foram acondicionadas em um cartucho e inseridas no extrator Soxhlet, utilizando água como solvente e o tempo de extração variável de acordo como planejamento. Após esse processo, o extrato foi adicionado a um balão de 500 mL e completado o volume com água destilada para se obter a concentração definida anteriormente (ANDREO; JORGE, 2006, p. 329).

Assim para obter o extrato ácido, também se mensurou as massas do resíduo nas concentrações pré-estabelecidas que foram colocadas em um béquer de 50 mL, com adição de 50 mL do solvente ácido clorídrico (HCl), vedou-se o béquer com um papel filtro e aguardou-se findar os determinados tempos de extração. Posteriormente, filtraram-se as amostras e, em seguida, foram adicionadas a um balão de 500 mL e acrescentou água destilada até completar o balão, resultando na concentração planejada. Estes extratos foram empregados para a lavagem do biodiesel (BOSCHEN, 2015, p. 23).

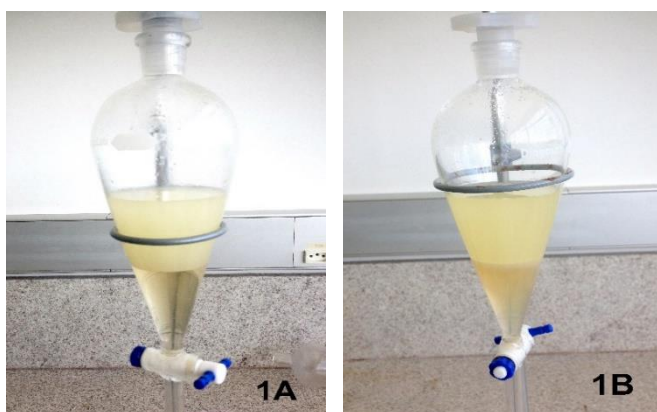
### Planejamento Experimental

Realizou-se um planejamento experimental, utilizando o programa Design Expert®, com modelo estatístico cúbico ( $2^3$ ), variando o tipo de extrato (aquoso e ácido), tempo de extração e concentração dos extratos, a resposta analisada foi a estabilidade a oxidação.

### Obtenção das misturas biodiesel + antioxidante

As amostras foram separadas em dois lotes, sendo a primeira produzida do biodiesel lavado da maneira convencional, ou seja, com a água destilada (controle) e a segunda parcela foram de amostras produzidas a partir do processo de lavagem com os extratos aquoso e ácido do resíduo da indústria cervejeira (5, 10 e 15g L<sup>-1</sup>). A lavagem ocorreu com a adição de 80 mL do biodiesel e 25 mL do extrato ou água em um funil de decantação de 250mL, dessa maneira agitou-se o funil e após a decantação de 24 horas é retirado o biodiesel lavado, vide Figura 1.

Figura 1: Lavagem do biodiesel com extrato ácido 1A e com o extrato aquoso 1B



Fonte: Autoria Própria, 2016.



## **Estudo da eficiência dos extratos antioxidantes**

Com o intuito de avaliar a capacidade antioxidante das amostras descritas no item 2.5, foi realizado o ensaio de Estabilidade à Oxidação, seguindo a norma EN 14112 da resolução N ° 45, de 25.8.2014 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), na temperatura de 110°C, utilizando o equipamento Rancimat 873, da marca Metrohm, disponível no laboratório do grupo de pesquisa GPEL na Unicentro. Adicionou-se 3g de amostra de biodiesel de soja, acelerando o processo de oxidação através do aquecimento, com um fluxo de ar com vazão de 10L min<sup>-1</sup>, obtendo como resultado o tempo de indução (TI) das amostras, este ensaio foi realizado em triplicatas. (CINI et al., 2013 p. 80).

## **Caracterização físico-química do biodiesel**

Após a determinação da amostra de maior eficiência antioxidante, foi realizado o controle de qualidade do biodiesel, pela análise das propriedades físico-químicas, tais como: ponto de fulgor, massa específica, cor, aspecto, potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica.

### **Ponto de fulgor**

As análises do ponto de fulgor foram executadas utilizando um equipamento de Ponto de Fulgor PENSKEY-MARTENS, vinculado com um termômetro com escala de 0 a 200°C. A norma utilizada foi a ASTM D92 da Resolução ANP N° 51, de 25/11/2015 (CRUZ; LÔBO; FERREIRA, 2009, p. 1598).

### **Massa Específica**

Foi utilizado um densímetro de marca Anton Par para análise dos ensaios de massa específica a 20°C, haste graduada que varia entre 850 a 900 kg m<sup>-3</sup>, de acordo com a norma ASTM D1298 da Resolução ANP n° 45, de 26 de agosto de 2008 (CRUZ; LÔBO; FERREIRA, 2009, p. 1598).

### **Cor visual e Aspecto**

Esse processo ocorreu em uma proveta de 1L, analisando cuidadosamente a amostra contra a luz, deve-se perceber se há presença de impurezas, e/ou água no fundo do recipiente e a coloração do produto, de acordo com a Resolução ANP n° 45, de 26 de agosto de 2008, classificando-o como:

- Límpido e isento de impurezas (L.I.I)
- Límpido e com impurezas (L.C.I)
- Turvo e isento de impurezas (T.I.I)
- Turvo e com impurezas (T.C.I) (CRUZ; LÔBO; FERREIRA, 2009, p.1598).

### **Potencial Hidrogenoiônico (pH)**

Para análise de pH foram utilizadas as fitas indicadoras marca Quali vidros e comparados com as colorações contidas na caixa de fitas (GALLINA, 2011, p. 40).

### **Condutividade Elétrica**

Neste ensaio foi utilizado um condutivímetro de marca DIGIMED, modelo DM-3P-PE2, seguindo a norma ASTM D2624, de acordo com a Resolução nº 50, de 23/12/2012 da ANP, que determina critérios da utilização do biodiesel (GALLINA, 2011, p. 40).

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **Caracterização Físico-Química do Resíduo da Indústria Cervejeira**

Na Tabela 1 são demonstrados os resultados da caracterização físico-química, calculadas a partir das equações 1, 2 e 3. Observa-se que a porcentagem de umidade do resíduo foi de 8,04%, este resultado é próximo ao encontrado para insumos da indústria cervejeira, como por exemplo, o malte (4 a 6%), cevada (10 e 14%) (Curi; Venturini Filho; Nojimoto, 2009, p. 109) e fécula de mandioca 14% (CEREDA, SOARES, ROÇA, 1989, p. 95). Em vista disso, essas variações de teor de umidade podem ser explicadas pelos processos de transporte, manuseio, armazenamento da amostra e pelo processo da obtenção da cerveja que utiliza água (CURI; VENTURINI FILHO; NOJIMOTO, 2009, p. 109).

**Tabela 1: Valores resultantes das análises Físico-químicas do resíduo da indústria cervejeira**

<b>TIPO DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>RESULTADOS (%)</b>
Teor de Umidade	8,04±0,90
Teor de Cinzas	2,54±0,11
Teor Lipídico	4,43±2,36

Um alto teor de umidade no resíduo pode acarretar um índice elevado de degradação, decorrente de fungos e leveduras, por isso recomenda-se a utilização do resíduo no máximo em 10

dias, em condições de aerobiose. Neste mesmo sentido, deve-se ter cuidado no transporte do resíduo, pois em distâncias superiores a 100km, pode-se potencializar a fermentação do resíduo por microrganismos (CORDEIRO, 2011, p. 79).

Os valores de porcentagem descritos na Tabela 1 do teor de cinzas foi de 2,54%, ou seja, a quantidade de material inorgânico presente no resíduo. O valor encontrado de porcentagem de cinzas pode ser equiparado a outros teores de cinzas encontrados na produção da cerveja, como por exemplo, o malte 1,56%, malte de fécula de mandioca 0,17% (Cereda, Soares, Roça, 1989, p. 97), bagaço úmido da cevada 0,77 % (Freitas, 2006, p. 63) e cerveja com mel 3,16% (BRUNELLI, 2012, p. 22). Podem-se justificar essas variações de porcentagens contidas nas substâncias, em razão da utilização de diferentes metodologias para a caracterização do teor de cinzas, porém devem ser reproduzíveis (VENTURINI FILHO; CEREDA, 1998, p. 159).

Posteriormente, determinou-se o valor de teor lipídico encontrado no resíduo que foi de 4,43%(Tabela 1), todavia, segundo a literatura é capaz de identificar determinações de lipídios, no qual os valores de porcentagem se aproximam do valor encontrado, como por exemplo, bagaço úmido da cevada 1,87% (Freitas, 2006, p.63), malte com 2,27% (Venturini Filho; Cereda, 1998, p. 159), cevada na faixa de 1-1,5% (Barbosa, 2016, p. 13), fécula de mandioca 0,08%(Cereda, Soares, Roça, 1989, p. 96) e cerveja com mel 0,15%(BRUNELLI, 2012, p. 63). Estas porcentagens com pequenas quantidades de teores de lipídios podem ser explicadas pela circunstância de que na produção de cerveja devem-se utilizar insumos que não tenham uma grande quantidade de teor lipídico (CEREDA, SOARES, ROÇA, 1989, p. 97).

### **Estabilidade a oxidação**

Os resultados obtidos de acordo com o primeiro planejamento experimental estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2: Resultados dos primeiros ensaios de estabilidade de oxidação, realizados em triplicata**

Extrato	Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Tempo (Horas)	Valor de TI (Horas)
<b>Aquoso</b>	5	2	5,08±0,18
		4	5,57±0,11
		6	4,12±0,43
	10	2	4,47±0,30
		4	5,57±0,15
		6	5,23±0,75
	15	2	5,51±0,40
		4	5,63±0,24
		6	5,45±0,24
<b>Ácido</b>	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

Observa-se, na Tabela 2, que os maiores valores médios de TI foram do extrato ácido na concentração de 10g L<sup>-1</sup>, no tempo de extração de 4 horas com valor de 6,00 horas e em relação ao extrato aquoso o ensaio na concentração de 15g L<sup>-1</sup>, no tempo de extração de 4 horas, obteve o valor de 5,63 horas. Entretanto, não atingiram o mínimo estipulado pela norma EN 14112 da resolução N ° 45, de 25.8.2014 da ANP, que é de 8 horas.

Sucessivamente, realizou-se o estudo estatístico dos resultados apresentados na Tabela 2, obtendo-se um modelo estatístico-quadrático, com uma significância de 95%, conforme Tabela 3, com intuito de verificar a superfície de resposta destes dados e nortear próximos ensaios.

**Tabela 3: Dados resultados do Programa estatístico Design Expert®.**

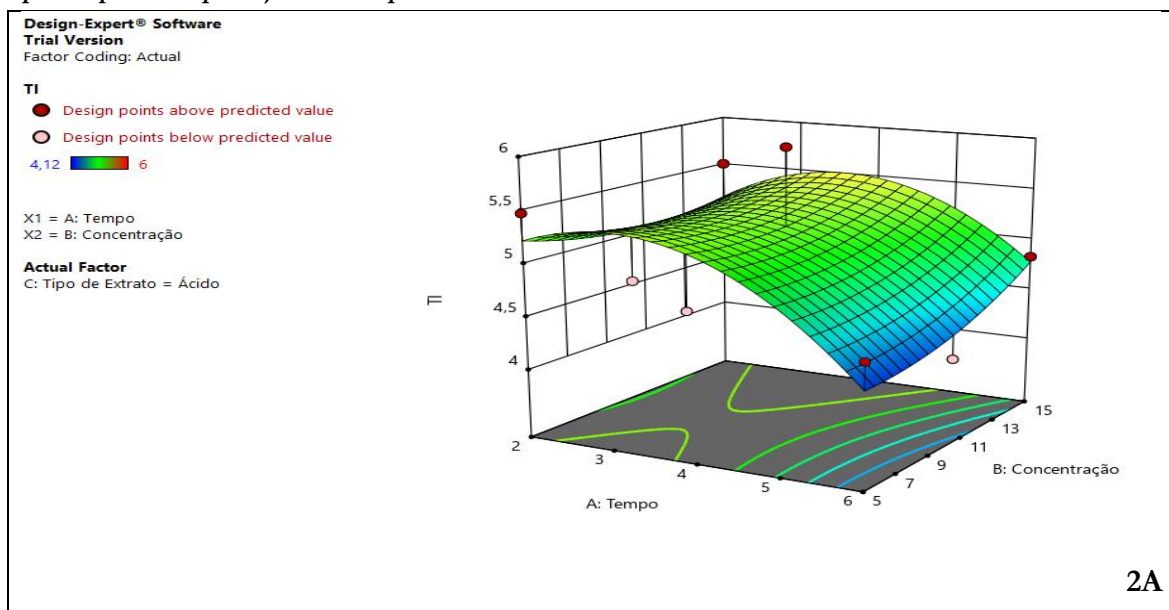
FONTE	P-VALOR	EFEITO
<b>Modelo</b>	0,3249	5,35
<b>A- Tempo</b>	0,2273	-0,1925
<b>B- Concentração</b>	0,1911	0,2100
<b>C-Tipo de extrato</b>	0,4360	-0,0989
<b>AB</b>	0,4310	0,1500
<b>AC</b>	0,3416	-0,1492
<b>BC</b>	0,5455	-0,0933
<b>A<sup>2</sup></b>	0,0699	-0,5292
<b>B<sup>2</sup></b>	0,6168	0,1333

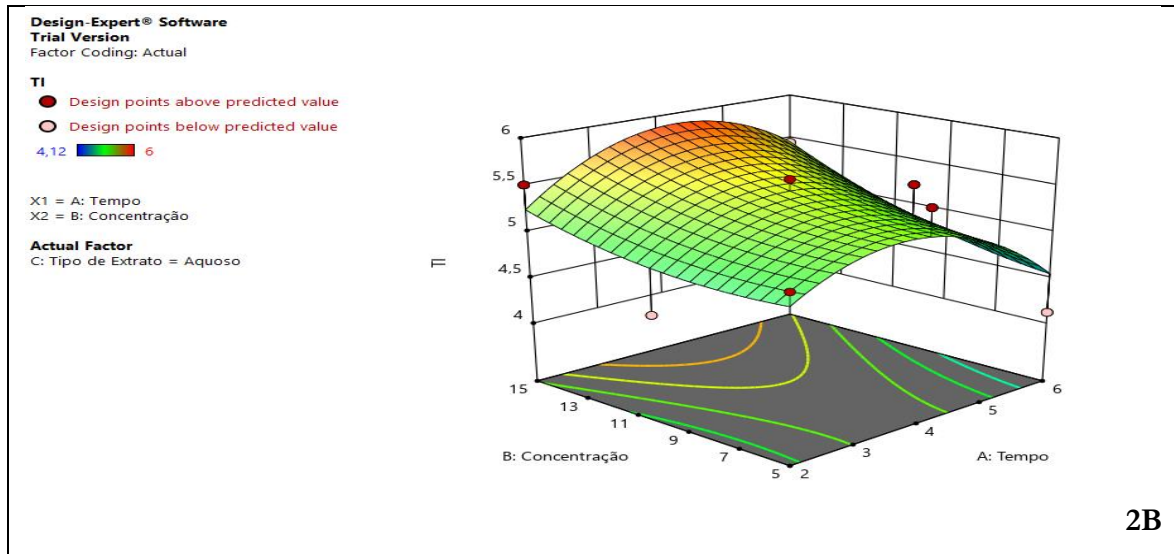
Evidencia-se que na Tabela 3, dentre das variáveis estudadas, a concentração (0,2100) é o fator que mais influência de maneira positiva no processo e o tempo de extração é a variável numérica que contribui negativamente (-0,1925). No que diz respeito ao tipo de extrato, observa-se que o efeito desta variável é de -0,0989, ou seja, a mudança do tipo de extrato, de aquoso para ácido, contribui negativamente no tempo de indução, sugerindo que o extrato aquoso apresenta resultados maiores.

O efeito positivo encontrado para a concentração sugere que quando se varia do nível menor para o nível maior desta variável o tempo de indução aumenta. Porém, quando se refere ao tipo de extrato e ao tempo de extração a mudança de ácido para aquoso diminui o TI das amostras, pois o efeito é negativo (BARROS NETO, 2010, p. 41).

Na Figura 2, estão apresentadas as superfícies de respostas para os extratos ácido (2A) e aquoso (2B).

**Figura 2: Superfície de respostas dos ensaios do extrato ácido (2A) e dos ensaios do extrato aquoso (2B), para o primeiro planejamento experimental**





2B

De acordo com a Figura 2A, a superfície de resposta não apresenta claramente um melhor ensaio, todavia nota-se que na região do ponto central, ou seja, concentração de  $10\text{g L}^{-1}$  no tempo de extração de 4 horas, os valores experimentais para este ensaio são superiores aos previstos pela superfície de resposta. Desta maneira, pode-se sugerir que ensaios próximos do ponto central podem resultar em valores maiores de TI, com isso foi realizado um novo delineamento experimental, utilizando os mesmos valores do ponto central do primeiro planejamento, variando 2 unidades acima e abaixo para a variável concentração e variando 1 unidade acima e abaixo do tempo de extração, vide Tabela 4.

Similarmente, na Figura 2B a superfície de resposta não indicou uma região em que o tempo de indução fosse significativamente maior quando comparado ao restante, porém pode-se observar que na região de concentração de  $15\text{g L}^{-1}$  e independentemente do tempo de extração os valores de TI são maiores. Por consequência, pode-se sugerir que ensaios acima do valor descrito anteriormente, podem originar valores superiores de TI. Portanto, foi realizado um novo planejamento, considerando o ponto central como sendo a concentração de  $15\text{g L}^{-1}$  e 4 horas de extração, variando-se 5 unidades acima e abaixo para a concentração e 2 unidades para mais e para menos de tempo de extração. Os resultados deste planejamento estão na Tabela 4.

**Tabela 4: Resultados de TI da análise de estabilidade a oxidação do segundo planejamento para os extratos aquosos e ácidos, realizados em triplicata**

Extrato	Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Tempo (Horas)	Valor Médio De Ti (Horas)
Aquoso	10	2	4,47±0,30
		4	5,57±0,15
		6	5,23±0,75
	15	2	5,51±0,40
		4	5,63±0,24
		6	5,45±0,24
	20	2	4,90±0,23
		4	5,14±0,17
		6	6,03±0,20
Ácido	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

Nota-se na Tabela 4, que os maiores valores de TI para o extrato ácido, foi na concentração de 10g L<sup>-1</sup> e no tempo de extração de 4 horas, com TI de 6,00 horas, como obtido anteriormente. Já no que diz respeito ao extrato aquoso houve um aumento de TI na concentração de 20g L<sup>-1</sup> e no tempo de extração de 6 horas, com 6,03 horas, quando comparado ao planejamento anterior. Neste segundo planejamento os dados referentes ao extrato aquosos foram tratados estatisticamente, obtendo-se modelo linear, com uma significância de 90%. De acordo com a Tabela 5, a variável que continua tendo maior influência para o aumento do valor TI é o tempo de extração (0,3050) e a concentração (0,1333), tem menor influência nos valores de TI. Destaca-se que, assim como, na análise anterior, o tempo de extração e a concentração com efeito positivo, contribuem para o aumento do valor de TI (BARROS NETO, 2010, p. 41).

Na Tabela 5 estão apresentados os dados estatísticos do programa Design Expert®, com modelo linear, das variáveis de tempo de extração e concentração do extrato aquoso.

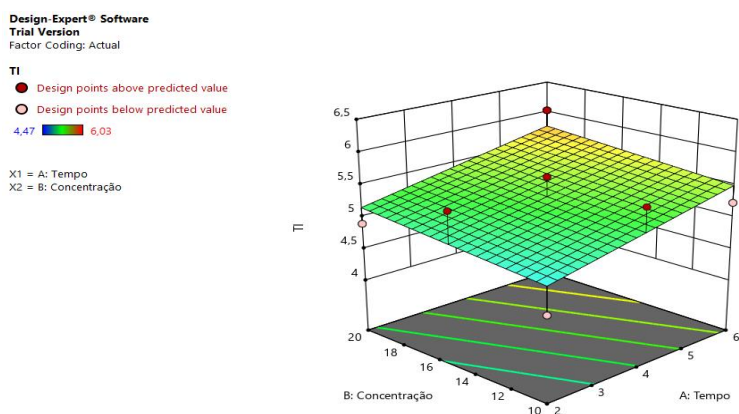
**Tabela 5: Dados estatísticos do programa Design Expert®**

FONTE	P-VALOR PROB > F	EFEITO
<b>Modelo</b>	0,2141	5,33
<b>A- Tempo de Extração</b>	0,1155	0,3050
<b>B- Concentração</b>	0,4521	0,1333

A Figura 3 apresenta a superfície de respostas dos resultados de TI do extrato aquoso. A superfície de resposta dos dados de TI analisados estatisticamente para o extrato aquoso, apre-

senta valores elevados de TI na região de concentração de 20g L<sup>-1</sup>, no tempo de extração de 6 horas, sugerindo que, em maiores concentrações e tempo de extração os valores de TI podem atingir o mínimo de 8,00 horas, entretanto são necessários outros estudos nesta região da superfície.

**Figura 3: Superfície de resposta do segundo planejamento de ensaio do extrato aquoso**



Para os estudos estatísticos dos dados da estabilidade a oxidação do extrato ácido, no segundo planejamento, não foi possível determinar um modelo estatístico, pois os modelos testados obtiveram baixa significância, impossibilitando a análise destes dados.

Por conseguinte, com base nos estudos estatísticos delineou-se novas concentrações para somente o extrato aquoso, nos quais foram 15, 20 e 25 g L<sup>-1</sup> e com tempo de extração de 4,6 e 8 horas. Entretanto, pode se identificar na Tabela 6, que nenhum dos valores de TI do terceiro planejamento experimental se sobressaiu quando comparado aos valores de TI do segundo planejamento experimental da Tabela 4, mantendo assim as concentrações do biodiesel com adição de antioxidante do segundo delineamento experimental que apresentaram maiores valores de TI.

**Tabela 6: Resultados de TI da análise de estabilidade a oxidação do terceiro planejamento para o extrato aquoso**

EXTRATO	CONCENTRAÇÃO (g L <sup>-1</sup> )	TEMPO DE EXTRAÇÃO (horas)	VALOR MÉDIO DO TEMPO DE INDUÇÃO (horas)
Aquoso	15	4	5,63±0,24
		6	5,45±0,24
		8	0,26±0,02
	20	4	5,14±0,17
		6	6,03±0,20
		8	4,93±0,14
	25	4	4,36±0,16
		6	5,79±0,35
		8	5,37±0,27



Diante do exposto, os ensaios que apresentaram destaque do segundo planejamento experimental no extrato aquoso e no extrato ácido foram comparados ao biodiesel sem adição de antioxidantes (controle), para avaliar a eficiência destes métodos desenvolvidos.

Pode-se perceber na Tabela 7, o valor de tempo de indução do controle foi de 5,33 horas, comparados ao valor de TI do biodiesel lavado com extrato ácido de  $10\text{g L}^{-1}$  no tempo de extração em 4 horas, houve um acréscimo no tempo de indução de 6,00 horas, no biodiesel lavado com o extrato aquoso  $20\text{g L}^{-1}$ , no tempo de extração 6 horas, também ocorreu um aumento no valor de TI 6,03 horas. Estes valores indicam a potencialidade antioxidante dos extratos ácido e aquoso adicionado ao biodiesel. Os fatores que podem influenciar nos valores de TI, podem ser, tais como, a superfície de contato do resíduo, o tempo de extração do resíduo, características químicas dos compostos fenólicos contido no resíduo, entre outros (ANDREO, JORGE, 2006, p. 324).

Nos extratos ácidos e aquosos do resíduo, mesmo que não tenham atingido o tempo de indução exigido pela Resolução ANP nº 45, de 26 de agosto de 2008, de 8 horas, percebe-se o aumento da estabilidade a oxidação quando adicionado ao biodiesel. Um dos fatores que pode ter influenciado no aumento do TI, é a superfície de contato do resíduo. Antes da extração, o resíduo passou pelo processo de secagem e foi moído, contribuindo para o aumento da superfície de contato e para a desativação das enzimas lipoxigenase que atuam promovendo o efeito de rancificação oxidativa (GÁMEZ-MEZA et al.,1999, p. 1445).

Em relação ao tempo de extração, utilizou-se no planejamento experimental de tempos que variavam entre 2 a 6 horas, estando em conformidade com a literatura que limita o tempo de extração de 1 min a 24 horas. Porém, evidencia-se que ao empregar um intervalo de tempo excessivo de extração, pode acarretar a oxidação dos antioxidantes contidos no resíduo, assim como ao utilizar temperaturas elevadas contribui para a degradação de ácidos fenólicos, tornando desfavorável para a adição no biodiesel (ANDREO, JORGE, 2006, p. 326).

No resíduo da indústria cervejeira há uma grande variedade de compostos bioativos com naturezas químicas diferenciadas, como por exemplo, a polaridade. Uma vez que, alguns compostos fenólicos são insolúveis em água, mas se tornam solúveis quando adicionados ao solvente (ANDREO, JORGE, 2006, p. 324). Entretanto, para os compostos antioxidantes se tornarem solúveis, dependem da polaridade do solvente nele exposto, o seu nível de polimerizar, a sua influência ao contato com outras substâncias e a produção de complexos solúveis (MIRA et al., 2008, p. 995).

Segundo a literatura o extrato aquoso tem uma alta eficiência em extrair compostos fenólicos antioxidantes, isso se dá por conta da sua polaridade (ANDREO, JORGE, 2006, p. 326). Dessa forma, segundo o paradoxo polar (Porter, 1993, p. 100), no qual explica a interação de substâncias antioxidantes polares são extraídas facilmente em solventes apolares, já os antioxidantes apolares são extraídos pelos solventes polares (GUERRA; LAJOLO, 2005, p. 48). De acordo com este fato, é possível sugerir que houve a extração de antioxidantes que agem em compostos apolares (biodiesel).

No que diz respeito ao extrato ácido, há relatos na literatura do estudo da extração de antioxidante do resíduo da indústria cervejeira com solvente ácido (diluído), metanol e metóxido de potássio, destacando que a extração ácida (HCl), tem maior eficiência. 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 (BOSCHEN, 2011, p. 37). Entretanto, os resultados obtidos para os extratos ácidos comparados ao extrato aquoso, não apresentou valores elevados, visto que no processo de extração do resíduo utilizou-se HCl P.A. concentrado, assim o excesso de ácido pode ter degradado o próprio resíduo simultaneamente ao processo de extração, diminuindo o TI.

Outro fator que pode ser citado como intermédio para a estabilidade à oxidação, refere-se ao método de extração dos compostos antioxidantes do resíduo da indústria cervejeira. No extrato aquoso foi utilizado método de extração à quente pelo extrator Soxhlet, já no extrato ácido a obtenção se deu via extração a frio por maceração, os dois métodos com diferentes tempos de extração. Porém, diferentes estudos não indicam um melhor método de extração de compostos fenólicos no resíduo da indústria cervejeira, mas citam outros como, a derivatização rápida assistida por micro-ondas, hidrólise ácida e saponificação (STEFANELLO et al., 2014, p. 4).

Dentre os fatores que podem ter influenciado na diferenciação de valores de TI, é a quantidade de resíduo para a extração, como demonstra nos estudos estatísticos do extrato aquoso, este fator deve ser superior aos utilizados. Com embasamento na literatura, obtém-se uma quantidade maior de ácido ferúlico e ácido p-cumárico (antioxidantes), quando é utilizada uma maior massa de resíduo no processo de extração (STEFANELLO et al., 2014, p. 5).

Desta maneira, para o resíduo atuar efetivamente como antioxidante para o biodiesel seria necessária uma maior de concentração de resíduo, para acarretar uma extração maior de compostos fenólicos que atuam como antioxidantes, pois em menores quantidades do resíduo somente são identificados compostos fenólicos, como ácido ferúlico e ácido cafeico. Sendo que, em escala decrescente de maior quantidade existente de antioxidante tem-se: o ácido cafeico, o ácido sinápi-

co, ácido ferúlico e ácido p-cumárico, salienta-se que o ácido sinápico e ferúlico tem efeito similares no que diz respeito a ação antioxidante (STEFANELLO et al., 2014, p. 3).

### Caracterização Físico-química Biodiesel

Na Tabela 7, estão apontados os valores das caracterizações físico-químicas do biodiesel lavado com os antioxidantes e sem adição de antioxidante (controle), com os melhores tempos de indução. Pode-se identificar que o ponto de fulgor nos dois extratos, ácido e aquoso, obtiveram uma temperatura de 95<sup>0</sup>C, estes valores estão próximos a outras caracterizações físico-químicas de ponto de fulgor encontrados na literatura do biodiesel de soja sem adição de antioxidantes, com uma temperatura de 102<sup>0</sup>C (GALLINA, 2011, p. 60). Porém não atingiu o valor mínimo exigido pela Resolução ANP N° 51 DE 25/11/2015 que determina o ponto de fulgor com 100<sup>0</sup>C.

**Tabela 7: Valores resultantes da caracterização físico-química do biodiesel lavado com extrato ácido (BLEA1), aquoso (BLEA2) e sem adição de antioxidante (controle)**

ENSAIOS	AMOSTRAS			NORMAS DA ANP
	CONTROLE	(BLEA1) 10g L <sup>-1</sup> e 4 horas	(BLEA2) 20g L <sup>-1</sup> e 6 horas	
Ponto de Fulgor (°C)	95	95	95	100
Massa Específica (kg m <sup>-3</sup> )	870,0	878,2	877,9	850 a 900
Cor Visual	Amarela	Amarela	Amarela	*
Aspecto**	L.I.I	L. I. I.	L. I. I.	L.I.I
pH	6,00	5,00	5,00	*
Condutividade Elétrica (µS m <sup>-1</sup> )	430	400	285	*
Tempo de indução(h)	5,33	6,00	6,03	8,00

\*Limites não estabelecidos pela ANP. \*\* As classificações estão descritas no item (2) Cor, Visual e Aspecto.

O ponto de fulgor tem sua importância no controle de qualidade do biodiesel, pois interfere na combustão do combustível, conseqüentemente quanto maior o ponto de fulgor, mais seguro será o transporte, manuseio e armazenamento do combustível. Essa pequena diferença obtida de ponto de fulgor, pode ser explicada pela existência de vestígios de álcool ainda contidos no biodiesel, no qual, não foram eliminados no processo de lavagem (CRUZ; LÔBO; FERREIRA, 2009, p. 1602).

As massas específicas do biodiesel com adição dos extratos antioxidantes e sem antioxidantes estão de acordo com o limite determinado pela ANP de 850 a 900 kg m<sup>-3</sup>. As determinações de cor visual e aspecto foram identificadas como amarelada, límpida e isentas de impurezas (L.I.I.).

Para as medidas de potencial hidrogeniônico (pH), o valor de pH do controle foi de 6,00, já nas duas amostras de biodiesel com adição de antioxidante resultaram no mesmo pH com valor de 5,00. Aferiu-se também o pH dos extratos ácido e aquoso 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 e aquoso.

No que diz respeito aos resultados de condutividade os valores para o biodiesel com adição de antioxidante utilizando extrato aquoso, ácido e controle, resultaram nos valores de 285, 400 e 430  $\mu\text{S m}^{-1}$ , respectivamente. Destaca-se que o extrato ácido e o controle ultrapassaram o limite permitido de 350  $\mu\text{S m}^{-1}$ , fato associado elevada dissociação do ácido clorídrico, contribuindo para a formação de íons que aumentam a condutividade do meio. Os valores de condutividade são determinados pelo tipo de lavagem do biodiesel, uma lavagem mais eficiente apresenta valores menores ou inexistência de íons, que são responsáveis pela condução de eletricidade (GALLINA, 2011, p. 54).

## CONCLUSÕES

O extrato aquoso e ácido do resíduo da indústria cervejeira tem potencialidade como antioxidante para o biodiesel, quando comparados os valores de TI do biodiesel com adição de antioxidantes e do biodiesel sem antioxidantes.

Os maiores tempos de indução foram na concentração 20g L<sup>-1</sup>, tempo de extração de 6 horas do extrato aquoso com (6,03 horas) e para a concentração de 10g L<sup>-1</sup>, no tempo de extração 4 horas do extrato ácido com (6,00 horas). Conclui-se que é necessário realizar um novo delineamento experimental para os ensaios na lavagem do biodiesel com o extrato aquoso, com uma maior concentração do resíduo, podendo originar a valores mínimos de TI, exigidos pelo controle de qualidade do biodiesel.

Na caracterização físico-química do biodiesel com adição do extrato aquoso e ácido, obtiveram um de pH 5,00, isso foi promovido pelos extratos ácido e aquoso que obtiveram pH ácidos com valores de 1,00 e 3,00, respectivamente.

## AGRADECIMENTOS

Ao Grupo de Pesquisa em Eletroquímica da UNICENTRO pela infraestrutura de laboratórios. A UFFS e ao CNPq pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração, *B. CEPPA*, v. 24, n. 2, p. 319 - 336, Jul/Dez. 2006.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 10 out. 2016.

\_\_\_\_\_. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP nº 45, de 26 de agosto de 2008*. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=906](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=906)>. Acesso em: 10 nov. 2016.

\_\_\_\_\_. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2012*. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0)>. Acesso em: 10 nov. 2016.

\_\_\_\_\_. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP N° 51, de 25/11/2015*. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=906](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=906)>. Acesso em: 10 nov. 2016.

BARBOSA, T. M., *Desenvolvimento de cerveja artesanal com polpa de maracujá amarelo (Passiflora Edulis F. Flavicarpa Deg) e avaliação da imobilização de células de Saccharomyces Cerevisiae no processo de fermentação alcoólica*. 2016. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Farmácia) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2016.

BARROS NETO, B. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

BORSATO, D., et al. Aplicação do Delineamento Simplex-Centroide no Estudo da Cinética da Oxidação de Biodiesel B100 em Mistura com antioxidantes Sintéticos. *Química Nova*, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, Ago. 2010.

BOSCHEN, N. L., *Estudo da aplicação de antioxidante natural para biodiesel e óleo de soja*. 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Unicentro, Guarapuava, PR, Brasil, 2016.

BRASIL. Receita Federal-BR. Disponível em: <[http://gerencialpublico.cmb.gov.br/PROD\\_BEBIDAS\\_MENSAL.html](http://gerencialpublico.cmb.gov.br/PROD_BEBIDAS_MENSAL.html)>. Acesso em: 10 nov. 2016.

BROCHIER, M. A.; CARVALHO, S.. Aspectos ambientais, produtivos e econômicos do aproveitamento de resíduo úmido de cervejaria na alimentação de cordeiros em sistema de confinamento. *Ciênc.agrotec.*, Lavras, v. 33, n. 5, p. 1392-1399, Oct. 2009.

**bioenergia em revista: diálogos, ano 8, n. 2, p.39 - 63, jul./dez. 2018.**

Gasperin, Katiane de Moraes; Silva, Ednilson da; Boschen, Nayara Lais; Rodrigues, Paulo Rogério Pinto; Gallina, André Lazarin

*Estabilidade à oxidação do biodiesel de soja com adição do antioxidante do resíduo da indústria cervejeira*

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. 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, fev. 2009.

BRUNELLI, L. T. *Produção de cerveja com mel: características físico-químicas, energética e sensorial*. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - UNESP, Botucatu, SP, Brasil, fev. 2012.

CEREDA, M. P.; SOARES, S. E.; ROÇA, R. O. Características físico-químicas e sensoriais de cervejas fabricadas com fécula de mandioca como complemento do malte, *B. CEPPA*, v. 7, n. 2, p. 91-103, Jul/ Dez. 1989.

CERVBRASIL: Associação brasileira da indústria da cerveja. Disponível em: <<http://www.cervbrasil.org.br/paginas/index.php?page=dados-do-setor>>. Acesso em: 10 out. 2016.

CINI, J. R. M. et al. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos: aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 79-84, 2013.

CORDEIRO, L. G. *Caracterização e viabilidade econômica do Bagaço de malte oriundo de cervejarias para fins energéticos*. 2011. 120f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - UFPB/CT, João Pessoa, PA, Brasil, 2011.

CURI, R. A.; VENTURINI FILHO, W. G.; NOJIMOTO, T. Produção da cerveja utilizando cevada como adjunto de malte: análises físico-química e sensorial, *Braz. J. Food Technol.*, v. 12, n. 2, p. 106-112, Abr./Jun. 2009.

CRUZ, R. S.; LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

FRANCO, D., et al. Effect of Addition of Natural Antioxidants on the Shelf-Life of "Chorizo", a Spanish Dry-Cured Sausage, *Antioxidants*, v. 4, p. 42-67, Jan. 2015.

FREITAS, G. L. *Potencial antioxidante e compostos fenólicos na cerveja, chopp, cevada (Hordeum vulgare L.) e no bagaço de brasagem*. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)- Universidade Federal de Santa Catarina., Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

GALLINA, A. L. *Uma Alternativa Sustentável para a Produção de Biodiesel: Cyperus esculentus*. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - UNICENTRO, Guarapuava-PR, Brasil, 2011.

GALLINA, A. L. et al., A Corrosão do Aço Inoxidável Austenítico 304 em Biodiesel. *R. Esc. Minas*, p. 071-075, Jan/ Mar. 2010.

GÁMEZ-MEZA, N. et al. Antioxidant activity in soybean oil of extracts from Thompson grape bagasse. *Journal of the American Oil Chemists Society*, Chicago, v. 76, n. 12, p.1445-1447, 1999.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia, *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 582-587, Mar. 2009.

**bioenergia em revista: diálogos, ano 8, n. 2, p.39 - 63, jul./dez. 2018.**

Gasperin, Katiane de Moraes; Silva, Ednilson da; Boschen, Nayara Lais; Rodrigues, Paulo Rogério Pinto; Gallina, André Lazarin

*Estabilidade à oxidação do biodiesel de soja com adição do antioxidante do resíduo da indústria cervejeira*

GUERRA, N. B.; LAJOLO, F. M.. Ação antioxidante de especiarias face diferentes atividades de água. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 25, n. 1, p. 45-50, Mar. 2005.

HAN, R; LI, H.; LI, Y.; ZHANG, J.; XIAO, H.; SHI, J. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast, *Journal of Hazardous Materials*, b137, p. 1569 -1576, 2006.

HAO, W.; KESHAVARZI, N.; BRANGER, A.; BERGSTRO, L.; HEDIN, N. Strong discs of activated carbons from hydrothermally carbonized beer waste. *CARBON*, v. 78, p. 521-531, 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz*: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 1 ed., São Paulo, IMESP, 1985.

MARTINS, M. J. O. *Eficiência de antioxidantes em Biodiesel*. 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, Portugal, 2010.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, v. 10, n. 248, p. 248-268, 2006.

MELLO, E. T.; PAYLOWSKY, U. Minimização de resíduos em uma indústria de bebidas, *Brasil Alimentos*, n. 17, p. 24-29, Nov/Dez de 2002.

MIRANDA, P. E. V. Combustíveis - materiais essenciais para prover energia à nossa sociedade, *Matéria*, v. 18, n. 3, p. 1-2, Set. 2013.

MIRA, N. V., *et al.* Extração, análise e distribuição dos ácidos fenólicos em genótipos pigmentados e não pigmentados de arroz (*Oryza sativa* L.), *Ciência e Tecnologia de Alimento*, v. 28, n. 4, p. 994-1002, Out/Dez. 2008.

MITTELBAACH, M.; SCHOBBER, S. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 80, n. 8, p. 817–823, Aug. 2003.

PEREIRA, M. O. S. *Estudo Comparativo de métodos de avaliação da capacidade antioxidante de composto bioativos*. 2010. 40 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.

PETROBRÁS S/A. *50 perguntas e respostas sobre este novo mercado: biocombustíveis*. Brasília-DF, Setprint Gráfica e Editora, 2007.

PORTER, W. L. Paradoxical Behavior of antioxidants in food and biological systems, *Toxicology and Industrial Health*, v. 9, n. 1-2, p. 93 - 122, Jan/Abr. 1993.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. *Introdução à Química Ambiental*, 2. ed., Porto Alegre: Editora Bookman, 2009. 154 p.

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

**bioenergia em revista: diálogos, ano 8, n. 2, p.39 - 63, jul./dez. 2018.**

Gasperin, Katiane de Moraes; Silva, Ednilson da; Boschen, Nayara Lais; Rodrigues, Paulo Rogério Pinto; Gallina, André Lazarin

*Estabilidade à oxidação do biodiesel de soja com adição do antioxidante do resíduo da indústria cervejeira*

SCHUSTER, G.; AMARAL, A. A., WYZYKOWSKI, J., VALENGA, M. G. P., BOSCHEN, N. L., MAIA, G. A. RODRIGUES, P. R. P., GALLINA, A. L. Ascorbic Acid as Antioxidant for Soybean Biodiesel, *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 10, n. 3, p. 183-190, May. 2018.

SOUZA, A.A. *Resíduos de cervejaria na nutrição de bovinos de corte*. Disponível em: <<http://www.beefpoint.com.br>>. Acesso em: 13 out. 2017

STEFANELLO, F. S. et al. Resíduo de cervejaria: bioatividade dos compostos fenólicos; aplicabilidade na nutrição animal e em alimentos funcionais, *REGET/UFMS*, v. 18, p. 01-10, Abr. 2014.

TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde, *Vértices*, v. 12, n. 3, p. 17-40, Set./Dez. 2010.

TSAI, W.; HSUB, H.; SU, T.; LIN, K.; LIN, C. Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste, *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 73-78, 2008.

VENTURINI FILHO, W. G.; CEREDA, M. P. Hidrolisado de fécula de mandioca como adjunto de malte na fabricação de cerveja: avaliação química e sensorial, *Ciência Tecnologia Alimentos*, v. 18, n. 2, pp. 156-161, Mai/Jul. 1998.

WAKIZAKA, H.; MIYAKE, H.; KAWAHARA, Y. Utilization of beer lees waste for the production of activated carbons: The influence of protein fractions on the activation reaction and surface properties. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 8, p. 14, 2016.



1 Gasperin, Katiane de Moraes. Licenciada em Química, pela Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, campus Realeza - PR. Atualmente é mestranda no Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, pela Universidade Estadual Paulista(UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba-SP. Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, Campus Realeza, Rua Edmundo Gaievski, nº 1000 – Cx. Postal CEP: 85770-000, Realeza, PR, Brasil.

2 Silva, Ednilson da. Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) - Campus Realeza, adquirindo experiência na área de Química. Atualmente mestrando do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (PPGTP) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Pato Branco, desenvolvendo vidros teluritos dopados com terras-raras. Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, Campus Realeza, Rua Edmundo Gaievski, nº 1000 – Cx. Postal CEP: 85770-000, Realeza, PR, Brasil.

3 Boschen, Nayara Lais. Graduação em Química Bacharelado pela Universidade Estadual do Centro-Oeste-UNICENTRO (2010-2013). Mestrado em Química Aplicada UNICENTRO (2014-2016). Doutorado em Química Aplicada pela UNICENTRO em andamento. Experiência na área de eletrodos quimicamente modificados para identificação de poluentes ambientais (fármacos e pesticidas). Na produção de biodiesel, extração e aplicação de antioxidante proveniente de resíduo agroindustrial. Aplicação de delineamentos experimentais. Em análises de controle de qualidade da cevada cervejeira e malte pilsen. Análises físico-químicas para monitoramento de estação de tratamento de efluentes (ETE), estação de tratamento de água (ETA), caldeiras e resfriadores. Atuação em programas de manutenção da qualidade de laboratórios ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017. Universidade Estadual Centro-Oeste – UNICENTRO, R. Simeão Varela de Sá, nº03, Vila Carli, CEP: 85040-080, Guarapuava, PR, Brasil.

4 Rodrigues, Paulo Rogério Pinto. Bacharelado e licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Londrina (1988), Mestre em Química (Físico-Química) em 1993 e Doutor em Química (Físico-Química) pelo IQ-USP em 1997, ambos pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP). Estágio de Doutorado Internacional INIFITA, La Plata - Argentina (1996). Experiência profissional na área de Química, atuando principalmente nos seguintes temas: eletroquímica, biocombustíveis, tratamento de superfícies metálicas empregando adsorventes orgânicos e compostos de nióbio, nanotecnologia, bioeletroquímica, bioenergia, células solares e células de hidrogênio, empreendedorismo e Inovação Tecnológica. Professor Associado C da Universidade Estadual do Centro Oeste (PR), orientador nos programas de Mestrado em Bioenergia (UNICENTRO-UEL-UEPG-UEM-UNIOESTE-UFPR), Doutorado em Química (UNICENTRO-UEL-UEPG), PROFNIT- Programa de Pós-Graduação em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia para a Inovação. Atua como colaborador no Mestrado em Química Aplicada da UNICENTRO. Diretor da INTEG - Incubadora Tecnológica de Guarapuava de 2005 a atual. Diretor da Agência de Inovação - NOVATEC / UNICENTRO desde 2007. Consultor fiscal- Suplente do FORTEC- Fórum Nacional de Gestores de Inovação e Transferência de Tecnologia , SETI/PR. Universidade Estadual Centro-Oeste – UNICENTRO, R. Simeão Varela de Sá, nº03, Vila Carli, CEP: 85040-080, Guarapuava, PR, Brasil.

5 Gallina, André Lazarin. Possui graduação em Química Bacharel (2009) e Licenciatura (2011) pela Universidade Estadual do Centro-Oeste, e mestrado em Bioenergia (2011) pela Universidade Estadual do Centro-Oeste, doutorado em Química Aplicada - Físico-Química (2014) na Universidade Estadual do Centro Oeste. As linhas de pesquisa são: Biocombustíveis, produção de hidrogênio, eletroquímica e corrosão. Atualmente professor adjunto do curso de Química da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, campus Realeza. Docente do quadro permanente do Mestrado Profissional em Rede Nacional para Núcleos de Inovação tecnológica. Coordenador do Núcleo de Inovação Tecnológica e Social da UFFS. Coordenador Adjunto de Pesquisa e Pós Graduação da UFFSU. Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, Campus Realeza, Rua Edmundo Gaievski, nº 1000 – Cx. Postal CEP: 85770-000, Realeza, PR, Brasil.