



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL - UFFS

CAMPUS REALEZA

CURSO DE QUÍMICA – LICENCIATURA

RAFAEL THEISEN

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

REALEZA

2018

RAFAEL THEISEN

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

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do
grau de Licenciado em Química da
Universidade Federal da Fronteira Sul

Orientador: Prof. Dr. André Lazarin Gallina

REALEZA

2018

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Theisen, Rafael

ESTUDO DE EXTRATOS ÁCIDOS E METANÓLICOS OBTIDOS A PARTIR DO RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA COMO ANTIOXIDANTE PARA BIODIESEL / Rafael Theisen. -- 2018. 60 f.:il.

Orientador: Doutor Química Aplicada - Físico-Química André Lazzarin Gallina.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Química-Licenciatura , Realeza, PR , 2018.

1. Biocombustível. 2. Oxidação. 3. Antioxidante. 4. Resíduos. 5. Abordagem Temática. I. Gallina, André Lazzarin, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

RAFAEL THEISEN

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

Trabalho de conclusão de curso de
graduação apresentado como requisito
para obtenção de grau de Licenciatura em
Química da Universidade Federal da
Fronteira Sul.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Lazarin Gallina
Orientador

Prof^a. Dra. Fernanda Oliveira Lima – UFFS
Membro Titular

Prof. Dr. Letiére Cabreira Soares – UFFS
Membro Titular

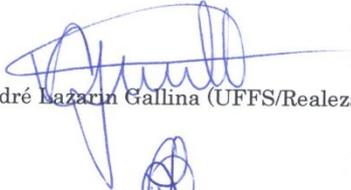
RAFAEL THEISEN

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado como requisito para obtenção do grau de LICENCIADO EM QUÍMICA na UFFS, campus Realeza/PR.

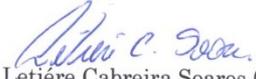
Orientador: *Prof. Dr. André Lazarin Gallina*

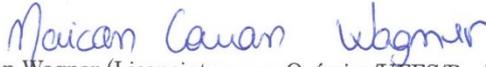
Este trabalho de TCC foi defendido e aprovado pela banca em 11 de dezembro de 2018.

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. André Lazarin Gallina (UFFS/Realeza/PR)


Profa. Dra. Fernanda Oliveira Lima (UFFS/Realeza/PR)


Prof. Dr. Letiére Cabreira Soares (UFFS/Realeza/PR)


Licenciando Maicon Cauan Wagner (Licenciatura em Química/UFFS/Realeza/PR)

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Eliane e aos meus irmãos Eduardo e Luana, por todo apoio e carinho que me conferiram para tornar este desafio menor.

Obrigado por tudo!

Um abraço, Rafael.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo e Eliane e aos meus irmãos Eduardo e Luana, por toda compreensão e apoio, com certeza serei grato por toda vida a vocês. Por me proporcionarem mais esta oportunidade de aperfeiçoamento profissional. Por serem sempre meu maior exemplo e fonte de inspiração e por não medirem esforços para que eu pudesse realizar meus sonhos.

Agradeço à Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Realeza/PR*.

Ao meu professor, orientador e amigo, André, primeiramente por ter aceito o convite de me orientar nesta pesquisa. Por todas as oportunidades que me deu durante a graduação, por todos os ensinamentos que vão muito além da vida acadêmica, muitas vezes trabalhando até como meu psicólogo nos momentos mais complicados da graduação.

Em especial ao meu amigo, Maicon que lá na primeira semana da graduação já começamos nossa amizade e que sempre esteve ao meu lado nos momentos mais importantes, e por ter se tornado mais que um irmão de todas horas.

Ao professor Letiére, Prof. Fernanda, Prof. Gisele, Prof. Jackson, Prof. Claudia, Prof. Caroline e também ao Prof. Piovesan, meus sinceros agradecimentos a todos vocês, por todos os ensinamentos ao longo destes anos, que fizeram de mim não só um Professor de Química, mas também um cidadão muito mais consciente do mundo a nossa volta.

À Edinéia, sempre indo muito além de seus deveres como técnica atuando muitas vezes como professora, muito obrigado por todos os ensinamentos e pelos “puxões de orelha”, pela paciência, pela amizade durante este período de formação. Aos demais técnicos dos Laboratórios 1 e 2 da UFFS-Campus Realeza, por sempre que necessário estiveram a disposição para ajudar no que fosse possível.

Em especial, às amigas Thais e Camila, por fazerem parte desta jornada, pelas discussões muito proveitosas e por todos os momentos convvidos e pela oportunidade de aprender muito com vocês nestes anos.

Ao grupo de pesquisa em Energia Renováveis e Sustentabilidade, em especial á amiga Katiane Gasperin, por ter um papel impar neste trabalho ao contribuir realizando a análise termogravimétrica do resíduo em estudo.

Enfim, agradeço a todos que de contribuíram para a realização deste trabalho e que estiveram comigo durante esta caminhada. Muito obrigado!

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes.”

Cora Coralina

RESUMO

Os biocombustíveis possuem significativa representatividade na matriz energética Brasileira. Neste quadro o biodiesel vem ganhando espaço atualmente, diluído ao diesel mineral em uma porcentagem de 10%. No entanto, ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes, este biocombustível apresenta compostos insaturados, que atribuem a característica de degradar-se rapidamente 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. Deste modo, para minimizar a degradação são adicionados antioxidantes, preferencialmente provenientes da biomassa, que têm recebido maior atenção das pesquisas científicas. Diante disso, o resíduo da indústria cervejeira possui características e potencial como antioxidante natural, pois possui inúmeros compostos fenólicos, os quais atribuem a este material potencial antioxidante. No Brasil são produzidos aproximadamente cinco milhões de toneladas de resíduos anualmente pela indústria cervejeira, sendo até o presente momento, em grande maioria utilizada como suplemento na nutrição animal. Desta maneira este trabalho tem como objetivo avaliar atividade antioxidante no biodiesel de extratos ácidos (FERREIRA, 2015; pg. 36) e metanólicos (BARBI, 2016; pg. 12) obtidos a partir do resíduo da indústria cervejeira. Para a obtenção dos extratos antioxidantes foram utilizados dois métodos, com solventes que possuem características químicas capazes de extrair os compostos fenólicos do Resíduo Cervejeiro, com isso, o método de síntese do biodiesel e posteriores tratamentos foram modificados para inserção do antioxidante, porém, sem que houvesse o aumento no número de etapas do processo. Para a investigação da potencialidade atribuída aos métodos de inserção dos antioxidantes ao material analisado, pois para os extratos metanólicos, a incorporação ocorreu na rota de síntese do biocombustível substituindo parte do metanol utilizado nesta etapa. Para os extratos ácidos foram incorporados ao biodiesel na etapa de lavagem ácida. A eficiência dos antioxidantes foi mensurada via tempo de indução utilizando a técnica de aceleração da oxidação. Os resultados obtidos para os ensaios de estabilidade oxidativa foram analisados estatisticamente pelo teste de Tukey, no qual o maior tempo de indução atribuído as amostras tratadas com os extratos, que teve divergência ao controle foi

para as amostras lavadas com os extratos ácidos na concentração de 15 g.L⁻¹, atribuindo um acréscimo ao tempo de indução da amostra em 146% frente ao controle. Entretanto, segundo os dados obtidos neste estudo indicam que este resíduo apresenta potencial antioxidante, porém não chegando ao valor mínimo de TI estabelecido pela ANP (Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis) que seria de 8 h para ser utilizado comercialmente em mistura ao diesel mineral. Foi elaborado uma situação de estudo, visando a utilização do tema biodiesel para o ensino de termoquímica, com enfoque no poder calorífico atribuído ao biocombustível.

Palavras-chave: Biocombustível, Oxidação, Antioxidante, Resíduos, Abordagem Temática.

ABSTRACT

The Biofuels have significant representativeness in the Brazilian energy matrix. In this context, biodiesel is currently gaining ground, diluted to mineral diesel by a percentage of 10%. However, unlike fossil fuels, which are relatively inert, this biofuel presents unsaturated compounds, which attribute the characteristic of rapidly degrading by the action of atmospheric air, light radiation, temperature, humidity, inorganic or microbial contaminants and consequently, the oxidation of biodiesel decreases the quality of the same. This way, to minimize the degradation, antioxidants, preferably from biomass, are added, which have received more attention from research scientific. Therefore, the residue of the brewing industry has characteristics and potential as a natural antioxidant, because it has numerous phenolic compounds, which attribute to this potential antioxidant material. In Brazil, approximately five million tons of waste are produced annually by the brewing industry, and to date, most of them are used as a supplement in animal nutrition. In this way this purpose work to evaluate antioxidant activity in biodiesel of acid (FERREIRA, 2015; pg. 36) and methanolic extracts (BARBI, 2016; pg. 12) obtained from the residue of the brewing industry. In order to obtain the antioxidant extracts, two methods were used, with solvents that have chemical characteristics capable of extracting the phenolic compounds from the Brewer's Residue. Therefore, the biodiesel synthesis method and subsequent treatments were modified to insert the antioxidant, there was an increase in the number of steps in the process. For the investigation of the potential attributed to the methods of insertion of the antioxidants to the analyzed material, because for the methanolic extracts, the incorporation took place in the synthesis route of the biofuel replacing part of the methanol used in this step. For the acid extracts, the biodiesel incorporation was in the acid wash step. The antioxidant efficiency was measured via induction time using the oxidation acceleration technique. The results obtained for the oxidative stability tests were statistically analyzed by the Tukey test, in which the highest induction time assigned to the samples treated with the extracts, which had control divergence was for the samples washed with the acid extracts at the concentration of 15 gL^{-1} , attributing an increase to the induction time of the sample by 146% compared to the control. However, according to the data obtained in this study indicate that this residue has

antioxidant potential, but not reaching the minimum IT value established by the ANP that would be 8 h to be commercially used in mixture with mineral diesel. A study situation was developed, aiming at the use of the biodiesel theme for the teaching of thermochemistry, focusing on the calorific value attributed to biofuel.

Keywords: Biofuel, Oxidation, Antioxidant, Residues, Thematic Approach.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo da reação de Auto-oxidação de óleos ou do biodiesel.	22
Figura 2 - Identificação das posições <i>Orto</i> , <i>Meta</i> e <i>Para</i>	23
Figura 3 – Representação Molecular do Ácido Ferúlico.	26
Figura 4 - Representação Molecular do Ácido P-cumárico.....	26
Figura 5 - Representação Molecular da Vitamina E (Tocoferol)	26
Figura 6. Fluxograma para a produção e lavagem do biodiesel de soja.....	29
Figura 7- Curvas demonstrando comportamento da amostra perante análise Termogravimétrica (TG e DTG).....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análises Físico-Químicas para Resíduo da produção cervejeira.....	35
Tabela 2. Comparativo de valores de pH obtidos das soluções de lavagem do biodiesel.	37
Tabela 3. Resultados teste de Estabilidade Oxidativa Biodiesel tratados com diferentes extratos antioxidantes.	38
Tabela 4. Resultados teste de Estabilidade Oxidativa Biodiesel tratados com diferentes extratos antioxidantes e o tratamento estatístico através do teste de Tukey.....	39
Tabela 5 - Variação da concentração do solvente ácido	41
Tabela 6. Valores obtidos na caracterização físico-química do biodiesel lavado com extrato ácido em concentração de 15 g/L.	41

LISTA DE ABREVIATURAS

°C	Graus Celsius
ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
B100	100% Biodiesel
BHA	butil-hidroxianisol
BHT	butil-hidroxitolueno
h	Horas
Kg	Quilo Grama
KOH	Hidróxido de Potássio
mol/L	Mol por litro
m/v	Massa por volume
PA	Próprio para Análise
pH	Potencial Hidrogeniônico
PG	Propil Galato
TBHQ	terc-butil-hidroquinona
TI	Tempo De Indução
v/v	Volume por volume
RC	Resíduo Cervejeiro
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Derivada Termogravimétrica
DMS	Diferença mínima significativa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Histórico do uso de Biodiesel no Brasil	19
3.2. Característica Química do Biocombustível	20
3.3. Adição de Antioxidantes ao Biodiesel	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Produção do Biodiesel de Soja	29
4.2. Obtenção do Resíduo da Indústria Cervejeira	30
4.3. Caracterização do Resíduo da Indústria Cervejeira	30
4.3.1. Teor de Umidade:	30
4.3.2. Determinação da Fração mineral Fixo/Fração de Cinzas:	30
4.3.3. Determinação Lipídica:	31
4.3.4. Extratos Para Lavagem do Biodiesel:	31
4.3.5. Obtenção das misturas biodiesel + antioxidante:	31
4.3.6. Caracterização Físico-química do Biodiesel:	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6. ABORDAGEM TEMÁTICA: BIODIESEL E PODER CALORÍFICO	45
7. CONCLUSÃO	47
8. REFERÊNCIAS	49
9. ANEXOS	56
9.1. ANEXO I	56
9.2. ANEXO II	57

1. INTRODUÇÃO

O aumento do uso dos combustíveis fósseis decorre da grande utilização dos meios de transporte e das máquinas industriais. Para diminuir esta dependência, ocorre um incentivo na pesquisa de energia renováveis e limpas. Uma alternativa seria a utilização do biodiesel, substituindo total ou parcialmente o diesel mineral e valorizando a agricultura familiar, da qual a matéria prima é originada (BRASIL, 2011).

Neste sentido Pires (1998), enfatiza que para um desenvolvimento sustentável deve-se possuir como base a conscientização de que os recursos naturais são finitos e em um futuro próximo o desenvolvimento econômico será limitado pelas fragilidades ecológicas. Portanto, se faz necessário para obtenção de um desenvolvimento sustentável, uma correlação entre diversos setores da sociedade englobando o desenvolvimento econômico, social, cultural e científico das sociedades garantindo mais conforto, saúde e conhecimento, sem exaurir os recursos naturais do planeta (LIRA, Waleska S.; CÂNDIDO, Gesinaldo A. p. 83; 2013).

O aumento na demanda por combustível e somada à crescente preocupação com o meio ambiente vem estimulando a pesquisa por fontes alternativas de energia para substituir os derivados de petróleo, o que coloca o biodiesel em um papel de destaque, em razão da natureza renovável, biodegradabilidade e baixo custo (OLIVEIRA, Flavia C. C.; SUAREZ, Paulo A. Z.; SANTOS, W. L. P; 2008).

Quando em combustão o biodiesel libera gás carbônico um dos responsáveis pelo efeito estufa, porém, este produto da reação é consumido pelas próprias plantas oleaginosas utilizadas para a produção deste biocombustível, num processo denominado como fotossíntese (GALLINA, A. L. *et al*, 2010). Dessa maneira, atribui que o biodiesel possui um ciclo de carbono parcialmente fechado pois segundo Mendonça (2007), em estudo realizado para quantificar o balanço energético e de CO₂ equivalente através da avaliação do ciclo de vida do biodiesel chegando a conclusões positivas elencando que a reabsorção do CO₂ equivalente emitido pelo ciclo de 1,136 kg de CO₂ equivalente por 1 Kg de combustível 100% biodiesel (B100), com isso

em linhas gerais pode-se considerar que o ciclo do carbono para o biodiesel apresenta além de vantagens econômicas uma viabilidade ambiental.

Apesar do uso do biodiesel na mistura do combustível reduzir as emissões e aumentar a capacidade de lubrificação dentro do motor, também causa um aumento na biodegradabilidade, ou seja, a oxidação é facilitada na presença de luz, calor, umidade, ar atmosférico, temperatura e metais (CNT, 2011), aumentando o prejuízo aos consumidores, pois minimiza o tempo de estocagem e os produtos da oxidação podem interferir no funcionamento dos motores. Para minimizar estes danos visando diminuir a degradação do biodiesel, são adicionados antioxidantes, que aumentam a estabilidade à oxidação do biocombustível (MARTINS, 2010; REPROTER BRASIL, 2010).

Estes aditivos podem ter origem sintética ou natural. Segundo BORSATO, et al, (2010), os antioxidantes sintéticos oriundos do petróleo têm maior utilização, um exemplo seria o TBHQ (terc-butil-hidroquinona). Entretanto, nos últimos anos intensificou-se a busca por antioxidantes naturais encontrados na biomassa e, entre os potenciais antioxidantes naturais há o resíduo da indústria cervejeira (RC), que apresenta características antioxidantes já relatadas na literatura como o trabalho elaborado por Dragone (2007) e Freitas (2006), porém, ainda não existem pesquisas relacionando o uso do RC como antioxidante para o biodiesel. Portanto, por não haver um número significativo de pesquisas científicas envolvendo RC como uma alternativa de antioxidante para o biodiesel de soja, conseqüentemente os resultados adquiridos nesta pesquisa terão grande relevância para a área de estudo.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

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

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração do resíduo com maior eficiência antioxidante no biodiesel dentre os extratos testados.
- Avaliar a eficiência dos métodos de adição do antioxidante.
- Elucidar os parâmetros físico-químicos para o biodiesel após a determinação das concentrações ideais de antioxidante para os métodos de adição utilizados.
- Sistematizar uma situação de estudos, possuindo abordagem temática para o ensino de química utilizando como tema gerador o Biodiesel.

3. REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA

3.1. Histórico do uso de Biodiesel no Brasil

O termo biocombustível vem sendo utilizado para identificar genericamente todo combustível proveniente da biomassa (GORREN, 2009). No Brasil, desde a década de setenta ocorre implementação gradual de biocombustíveis, como etanol (BRASIL, 2010), biodiesel (BRASIL, s/a), metano (biogás) (BRASIL, 2010a), entre outros. Diante deste cenário, a corrida científica e industrial por alternativas aos combustíveis oriundos do petróleo intensificou nos últimos anos, fomentada por ciclos de crise no mercado deste combustível fóssil, fato que incentivou pesquisas com subsídio governamental (BRASIL, 2016), possibilitando a adição de combustíveis provenientes da biomassa na matriz energética nacional.

O Biodiesel, é um dos biocombustíveis provenientes da biomassa oleaginosa obtido principalmente de óleos vegetais extraídos de plantas como soja, dendê, mamona, pinhão manso e outras plantas oleaginosas e/ou gordura animal (RAMOS, *et al*, 2016), como uma alternativa ao diesel mineral.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi colocado em execução em 2005 e está baseado em argumentos econômicos, como diminuir a dependência do diesel importado; ambientais, para auxiliar na redução das emissões de gases geradores do efeito estufa e sociais, pela oportunidade de reduzir as desigualdades regionais. Este programa é o que estrutura a cadeia produtiva e regula o mercado desse biocombustível no Brasil (LEITE *et al.*, 2013). Assim, o biodiesel vem ganhando espaço e representatividade na Matriz Energética Brasileira (BRASIL, 2018a).

Atualmente, no Brasil o biodiesel é utilizado em mistura ao diesel mineral. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) no ano de 2017, a produção de biodiesel foi de 4.291.294 m³, representando um aumento de 12,89% em relação ao ano anterior (BRASIL, 2018b). Este aumento da produção e testes realizados em veículos, possibilitaram um acréscimo do teor de biodiesel ao óleo diesel de 8% para 10% em 2018, com projeções de ampliação em março de 2019 para um percentual de 15% (BRASIL, 2018).

Este aumento na utilização do biodiesel, vem beneficiando os agricultores familiares, pois são estes que proporcionam parte da matéria prima envolvida na produção, contribuindo tanto socialmente como economicamente, gerando empregos, inclusão social e um aperfeiçoamento tecnológico que auxilia as indústrias nacionais de bens e serviços (ABRAMOVAY, 2007).

3.2. Característica Química do Biocombustível

No entanto, ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes (BARRETO, 2009), o biodiesel apresenta uma composição química de compostos insaturados, que contribuem para a degradação rápida e a oxidação do biodiesel diminui a qualidade do mesmo (BORSATO; *et al*, 2010).

A auto-oxidação é o principal processo pelo qual ocorre a oxidação de gorduras e de óleos (oxidação lipídica) (REIS, 2013). Neste processo a oxidação inicia-se nas ligações insaturadas dos ácidos graxos, levando à mudança de cor e formação de sedimentos e compostos voláteis (RUSSO, 2013). A oxidação é um processo complexo que ocorre nas ligações duplas das cadeias de ácidos graxos insaturados, que proporcionam elevados níveis de reatividade com gás oxigênio, ocorrendo uma reação em cadeia de radicais livres: formação do radical livre, formação de hidroperóxido, decomposição do hidroperóxido e formação de produtos de oxidação (ALMEIDA, 2007).

Esse processo de auto-oxidação é determinada pela quantidade e tipo de substratos de oxidação e pela interação entre as espécies radicalares envolvidas. Esse processo de auto-oxidação de ácidos graxos com oxigênio envolve de uma forma geral 3 etapas distintas: A iniciação, a propagação e a terminação da reação (RAMALHO, V. C.; JORGE, N, 2006), cujo mecanismo está descrito na Figura 1.

Na iniciação ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um átomo de do carbono alélico na molécula, em condições favorecidas por luz e calor. Na etapa de propagação os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos

graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico. Na etapa de término, dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários da oxidação) obtidos por cessão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis). (RAMALHO, V. C.; JORGE, N, 2006. Pg 25)

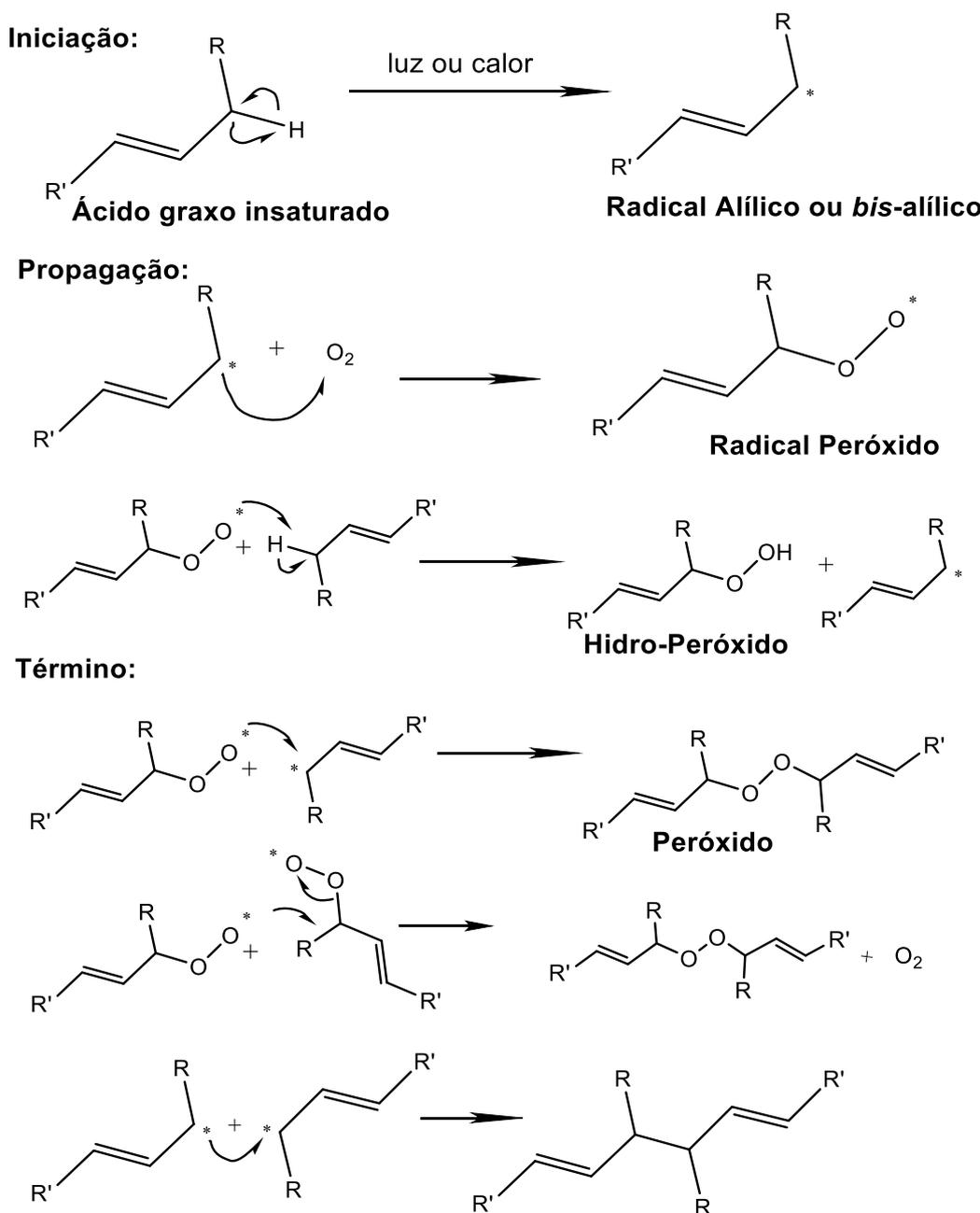


Figura 1 - Mecanismo da reação de Auto-oxidação de óleos ou do biodiesel.
(Fonte: RAMALHO, V. C.; JORGE, N, 2006)

Dessa maneira, o uso de biocombustíveis degradados provoca problemas operacionais no motor, tais como, o entupimento do filtro de combustível, a obstrução dos bicos injetores, a formação de depósitos na câmara de combustão do motor e em vários componentes do sistema de combustível, afetando negativamente o desempenho do motor (RUVÉR, 2013).

Diante disso, a estabilidade à oxidação é um critério importante no controle de qualidade para o biodiesel. Para isso são realizados testes de

oxidação acelerada que indicam o tempo de indução (TI), que é o tempo que o biodiesel apresenta sem sofrer oxidação. Desde novembro de 2014 a estabilidade à oxidação com o uso do Rancimat regulamentado pela ANP, através da resolução N° 45, de 25.8.2014 (norma EN 14112), deve ser de no mínimo 8 horas em uma temperatura de 110°C (BRASIL, 2014).

A estabilidade à oxidação é um parâmetro crítico, extremamente relevante para o funcionamento dos motores. O biodiesel pode ser aditivado com compostos antioxidantes naturais ou artificiais, que reduzem a taxa de degradação e os efeitos do processo de oxidação (CEGE, 2004).

3.3. Adição de Antioxidantes ao Biodiesel

A ação do antioxidante sobre as taxas de oxidação de uma determinada amostra depende de fatores como a estrutura do antioxidante, condições de armazenamento, a natureza e composição do biodiesel, o perfil dos ácidos graxos, concentração de antioxidantes naturais no meio e o número de hidroxilas nos grupos fenóis que se encontram nas posições *orto* e *para* do anel aromático (KNOTHE, 2007), como ilustrado na Figura 2.

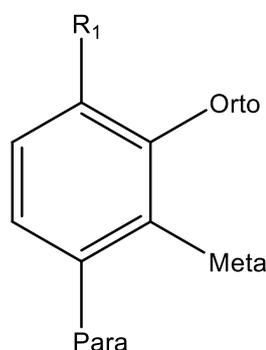


Figura 2 - Identificação das posições *Orto*, *Meta* e *Para*

Muitos fatores influenciam a atividade antioxidante dos compostos de natureza fenólica, em especial a posição de substituição e o número de grupos hidroxila (OH), as propriedades de outros grupos substituintes e a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio. A posição de substituição da hidroxila no anel fenólico, considerada em relação a uma posição fixa, influencia diretamente a atividade antioxidante. Compostos contendo a hidroxila em *para* são mais ativos do que aqueles substituídos em *orto* ou *meta* respectivamente como demonstrado na Figura 2 (Pannala *et al.* 2001; Cheng *et al.*, 2002, 2003).

Os antioxidantes podem ser classificados em diferentes grupos, como: antioxidantes primários, removedores de oxigênio, agentes quelantes, entre outros (SHAHIDI, 2005). Dentre esses grupos, um dos mais importantes são os antioxidantes primários, que são constituídos por compostos fenólicos que atuam na inativação dos radicais livres formados durante as primeiras etapas da oxidação (SIMIC & JOVANOVIC, 1994). O mecanismo de funcionamento dos antioxidantes fenólicos é baseado na doação de átomos de hidrogênio aos radicais livres (RAMALHO & JORGE, 2006).

Os antioxidantes utilizados como aditivo ao biodiesel, na grande maioria são de origem sintética, derivados da indústria petroquímica e os oriundos da biomassa são denominados antioxidantes naturais (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Dentre os antioxidantes primários de origem sintética que são utilizados com maior frequência, incluem-se o butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG) (BORSATO *et al.*, 2010). A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um hidrogênio ao radical livre, regenerando, assim, a molécula do éster e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres (BORSATO *et al.*, 2012).

Contudo, a busca por antioxidantes naturais, encontrados na biomassa, vem ganhando destaque, estas substâncias possuem compostos fenólicos (flavonóides, ácidos fenólicos, álcoois, estilbenos, tocoferóis, tocotrienóis), ácido ascórbico e carotenóides (REDDY *et al.*, 2012). O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais, é largamente aplicado para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados (RAMALHO & JORGE, 2006).

Diante dessa possibilidade, algumas pesquisas estão sendo realizadas em busca de antioxidantes naturais para melhorar a qualidade do biodiesel. Verificado por Gandine e colaboradores (2012), utilizando diversos extratos naturais para avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel, neste caso produzido com óleo de soja residual e etanol hidratado. Os extratos vegetais utilizados foram utilizados na quantidade de 1% em massa dos extratos etanólicos de jambo (*Syzygium jambos* L.), jamelão (*Eugenia jambolana*), pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), Acerola

(*Malpighia glabra*) e Graviola (*Anona muricata*). Ao fim, perceberam que sem a adição de extratos vegetais, a oxidação do biodiesel ocorria mais rapidamente, destacando assim os extratos de jambo e graviola que obtiveram resultados mais significativos quanto ao tempo de indução.

Para, Andrade e colaboradores (2014) realizaram o tratamento do biodiesel com um composto extraído de *Moringa oleifera*, apresentando resultados que ultrapassaram o limite firmado pela ANP, ou seja, chegando a ultrapassar 8 horas de estabilidade. Já para Bastos, et al, (2014) por meio de extração etanólica da casca de buriti e folhas de manjerição. Resultaram para o biodiesel tratado com os extratos, um tempo de indução de 4,80 h e 5,97 h, comparando ao B100 soja sem aditivo, ocorre um aumento de 140% e 198,5%, melhorando assim a qualidade do biocombustível.

Estudos realizado por Stefanello e colaboradores (2014), na qual realizaram uma revisão bibliográfica sobre o subproduto derivado da produção de cerveja, buscando detalhar o potencial de bioatividade de compostos fenólicos presentes no resíduo cervejeiro (RC) e a incorporação na nutrição animal e em alimentos funcionais.

Este subproduto industrial com baixo valor agregado e em grandes indústrias a eliminação ocorre direta ao solo ou em aterro sanitário, pois outras ações não são suficientes para drenar a grande quantidade produzida por ano. Outro estudo sobre RC, realizado por Almeida (2017) e colaboradores verificaram por diferentes métodos de extração, que o resíduo apresentou atividade antioxidante em todos métodos destacando o ensaio DPPH. Assim sendo, este material pode ser potencialmente considerado uma fonte de compostos bioativos para o enriquecimento de alimentos com óleos gordurosos, fibras dietéticas, compostos fenólicos e atividade antioxidante.

O RC é constituído predominantemente das camadas de pericarpo (casca) da semente, que são ricas em celulose, polissacarídeos não-celulósicos, lignina, proteína e lipídeos. Uma vez que a maior parte dos compostos fenólicos dos grãos de cevada estão contidos na casca (MUSSATTO *et al.*, 2006) e os ácidos hidroxicinâmicos acumulam-se nas paredes das células, o RC é uma fonte potencialmente valiosa de ácidos fenólicos. Há evidências que sugerem que o ácido ferúlico e ácido p-cumárico

estão presentes em concentrações relativamente elevadas em RC (BARTOLOMÉ *et al.*, 2002). Tem sido relatado que, na sequência de ácidos ferúlico (Figura 3) e p-cumárico (Figura 4), os próximos ácidos fenólicos mais abundantes em RC foram o sinápico, caféico e ácido siríngico e ainda traços de tocoferol (Figura 5) (SZWAJGIER *et al.*, 2010).

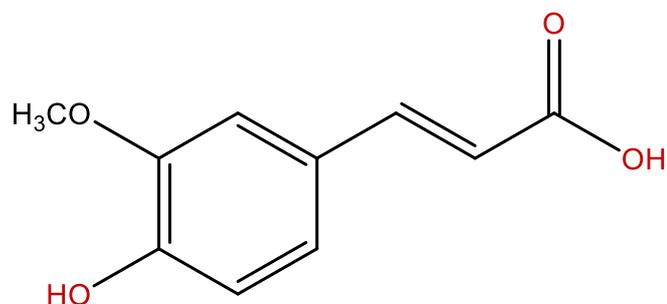


Figura 3 – Representação Molecular do Ácido Ferúlico.

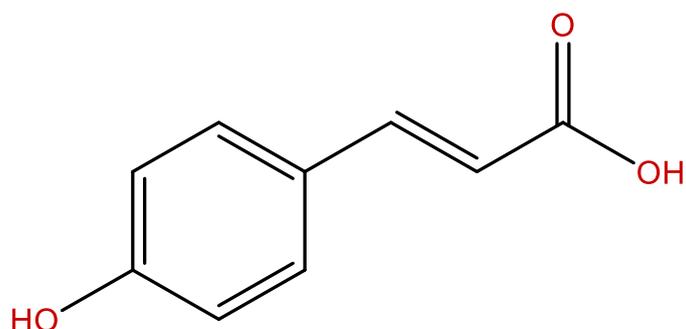


Figura 4 - Representação Molecular do Ácido P-cumárico.

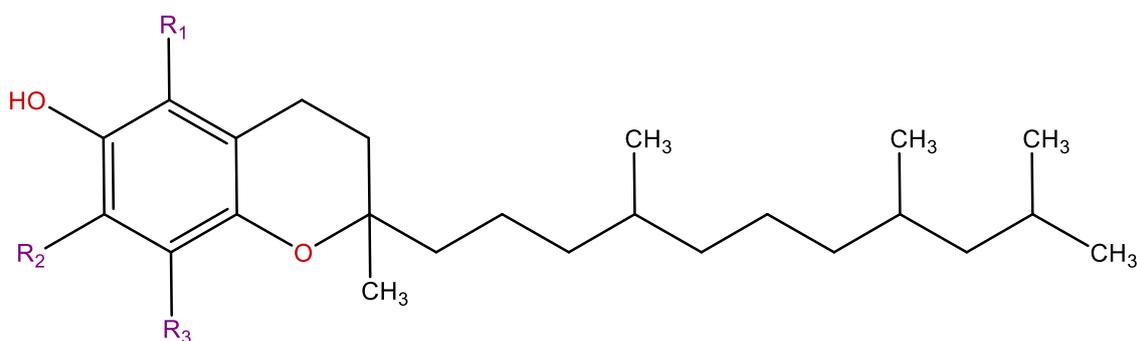


Figura 5 - Representação Molecular da Vitamina E (Tocoferol)

No entanto, variações podem ocorrer devido a diferenças na variedade de cevada, o tempo de colheita e a tecnologia da cervejaria no que diz respeito a qual porcentagem de torra se aplica ao malte utilizado (SANTOS *et al.*, 2003), pois quanto mais carbonizado o malte utilizado menor será o potencial antioxidante atribuído ao RC.

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 à média de 13,3 bilhões de litros produzidos, assim sendo, a quantidade aproximada de resíduo gerada anualmente no Brasil seria de 5 milhões de toneladas, que poderiam ser utilizadas para minimizar os efeitos que degradam o biodiesel, visto que o aproveitamento dos subprodutos e resíduos pode ser uma alternativa vantajosa, do ponto de vista financeiro, para as indústrias, além de trazerem benefícios ao meio ambiente através do tratamento dos resíduos e por consequência um aumento significativo no valor agregado.

Entre os antioxidantes naturais, o RC como demonstrado pode apresentar características antioxidantes, entretanto ainda não existem muitas pesquisas relacionando o uso do RC como antioxidante para uso no biodiesel. Diante disso, o resíduo da indústria cervejeira possui características de um antioxidante natural que pode ser avaliado como uma alternativa de minimizar os efeitos que degradam o biodiesel, sendo o foco deste trabalho.

Para Silva (2009), a escolha cuidadosa do antioxidante e da concentração é de extrema necessidade para evitar uma possível iniciação da oxidação. Devido a característica dos antioxidantes interagir com radicais livres no momento em que a concentração dos antioxidante for superior ao necessário, estes inibidores de oxidação passam a favorecer o processo de degradação do biodiesel, diante disto a aplicação do antioxidante no biodiesel deve ser criteriosa, em relação à concentração, além de que a quantidade irá variar dependendo da origem do biodiesel e do antioxidante, pois existem diferentes concentrações de ácidos graxos insaturados no óleo utilizado na produção de biodiesel (MAIA, 2011).

Portanto, devido não haver muitas pesquisas científicas envolvendo resíduo derivado da indústria da cervejaria como uma alternativa de antioxidante para o biodiesel de soja, conseqüentemente os resultados adquiridos neste projeto terão grande relevância para a área de estudo. Com isso, proporcionar uma alternativa para a reutilização destes resíduos, assim esta pesquisa tem influência tanto para a sociedade, na forma de geração de

renda para algo anteriormente sem muito valor, além de impactos ambientais positivos, por proporcionar um uso de combustível menos nocivo para o meio ambiente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Produção do Biodiesel de Soja

O processo empregado na produção do biodiesel foi a transesterificação do óleo vegetal de soja, vide Figura 1, utilizando-se metanol e o catalisador alcalino hidróxido de potássio (KOH). Inicialmente o óleo vegetal aquecido até atingir temperatura de 80°C (Etapa 1), concomitantemente o catalisador (KOH) foi dissolvido no metanol em outro recipiente, aquecendo esta mistura até atingir a temperatura de 40°C (Etapa 2). Após o aquecimento, a mistura metanol + KOH foi adicionada ao recipiente que contém 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) (RINALDI, 2007).

Posteriormente, o produto da reação foi adicionado a um funil de decantação, para a separação do biodiesel da glicerina, por um período de 24h. Na Figura 7 é apresentado o fluxograma para produção do biodiesel e lavagem do biodiesel.

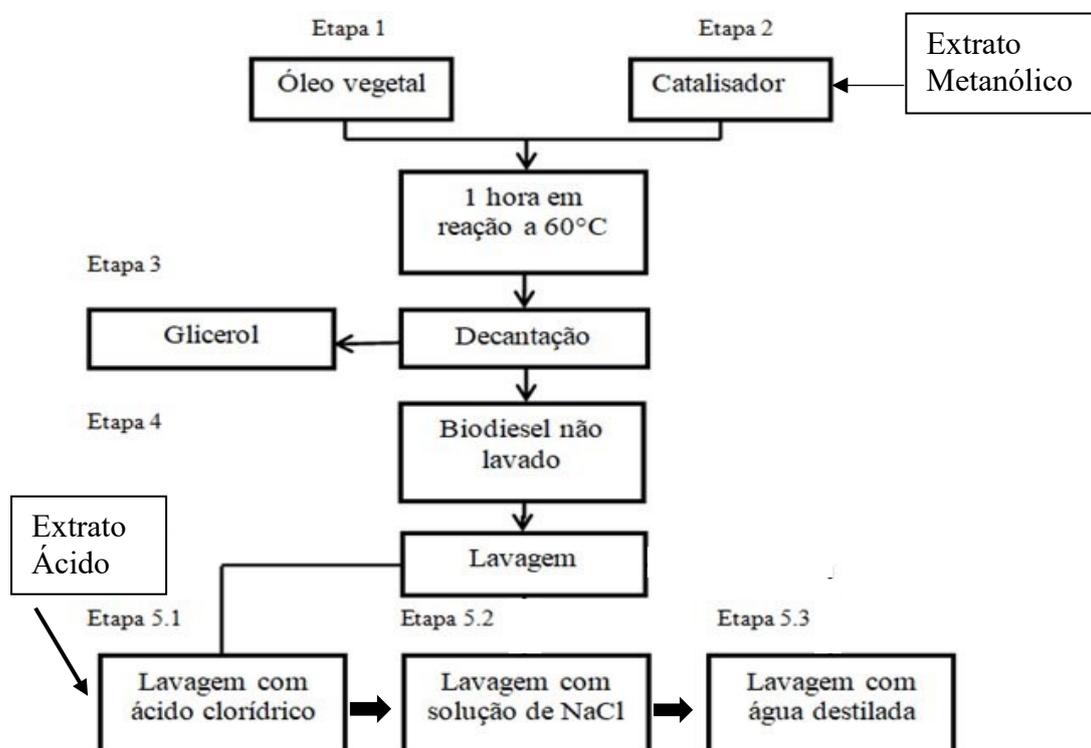


Figura 6. Fluxograma para a produção e lavagem do biodiesel de soja.

4.2. Obtenção do Resíduo da Indústria Cervejeira

O RC, foi obtido com um produtor de cerveja artesanal da cidade de Realeza-PR. Para o resíduo bruto, foi empregado processo de lavagem com água destilada para retirar o excesso de amido e açúcares residuais do processo de produção da cerveja. Em seguida, ocorreu a secagem durante 24h à temperatura de 60°C em estufa da marca American Lab, modelo AL-102/480 e posteriormente sendo moído em um moinho de facas, marca American Lab, modelo AL-0325.

4.3. Caracterização do Resíduo da Indústria Cervejeira

4.3.1. Teor de Umidade:

O Teor de Umidade foi realizado através da secagem de 5,0g do resíduo em uma estufa por um período de 2h a uma temperatura de 105° C. Posteriormente foi acondicionado em um dessecador para diminuir a temperatura. Para a quantificação, o valor das massas iniciais e finais foram anotadas, sendo o procedimento realizado até que as diferenças de massa da amostra fossem constantes (SCREMIM, 2012).

4.3.2. Determinação da Fração mineral Fixo/Fração de Cinzas:

O teor de cinzas para o resíduo da indústria de cervejaria foi realizado em uma mufla da marca Jung, modelo LF0421301 a 530°C por um período de 6 h, em triplicata. A amostra foi adicionada a um cadinho com tampa pelo tempo pré-estabelecido. Aguardou-se a queima de toda a matéria orgânica até que se tivesse massa constante, posteriormente a amostra foi resfriada até aproximadamente 80°C em um dessecador, em seguida verificou-se a massa calculou-se a média aritmética e em seguida obtendo-se a porcentagem de cinzas (SCREMIM, 2012).

4.3.3. Determinação Lipídica:

A determinação Lipídica foi realizada pelo método de extração Soxhlet, neste processo utilizou-se o extrator Soxhlet, inicialmente foi aferida a massa de amostra seca de 10g, realizada em triplicata, adicionou-se a amostra em um cartucho do extrator, após iniciou-se a extração com o solvente Éter de Petróleo (PA), por cerca de 6 horas (BRUM, 2009).

4.3.4. Extratos Para Lavagem do Biodiesel:

Para a obtenção dos extratos, as massas dos resíduos foram devidamente mensuradas, a fim de que os extratos possuíssem concentração de 10, 20, 30 g.L⁻¹. As extrações foram realizadas utilizando solvente ácido (solução de ácido clorídrico (HCl) 1%) ou solvente metanol-PA. Nesta etapa foi utilizado sistema de refluxo sob aquecimento contínuo de 40°C, fazendo uso de 50 mL de solvente, sob agitação constante por um período de 4h. Posteriormente, filtrou-se as amostras e em seguida, foram adicionadas a um balão de 50mL e acrescentou-se o devido solvente até completar o balão, volume de extrato suficiente para realizar as lavagens em duplicatas para cada concentração requerida para os planejamentos experimentais.

4.3.5. Obtenção das misturas biodiesel + antioxidante:

Para todas as amostras foram realizados em triplicata, sendo que os extratos ácidos, foram empregados para a lavagem do biodiesel, no sentido de substituir a etapa da lavagem ácida. Enquanto que para os extratos metanólicos, a rota de adição foi na própria síntese do biodiesel substituindo o metanol puro.

O processo de lavagem (Etapa 5 da Figura 7) do biodiesel, consistiu em três etapas: a primeira ácida (Etapa 5,1), a segunda com solução salina (Etapa 5,2) e por fim com água destilada (Etapa 5,3). 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 o

processo de agitação a amostra ficou em repouso por 24h, para posterior separação via decantação.

Para o ensaio de estabilidade à oxidação, utilizou-se o método de condutimetria, em concordância com o regulamento da ANP, seguindo as normas EN14112 (EUROPEAN, 2003), utilizando o equipamento Rancimat 873, obtendo-se o tempo de indução (TI) das amostras, na temperatura de 110°C, com o intuito de avaliar a capacidade antioxidante dos extratos do resíduo da indústria cervejeira.

4.3.6. Caracterização Físico-química do Biodiesel:

A caracterização físico-química ocorreu somente nas amostras com maiores estabilidades à oxidação. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.3.6.1. Cor visual e Aspecto:

Este processo ocorreu utilizando-se uma proveta de 1L e analisando cuidadosamente a amostra contra a luz. Neste ensaio deve-se verificar a presença de impurezas, e/ou água no fundo do recipiente e a coloração do produto (ANP, 2016).

4.3.6.2. Potencial Hidrogenoiônico (pH):

Este ensaio foi realizado utilizando-se um Phmetro digital com medidor de bancada e verificação de calibração, da marca HANNA modelo HI 2221 (RODRIGUES, 2007).

4.3.6.3. Estabilidade à oxidação:

Para esse ensaio foi utilizado o equipamento Rancimat 873, da marca Metrohm, seguindo a norma EN 14112 (EUROPEAN, 2003). Realizada em parceria com a Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO) Campus Guarapuava.

4.3.6.4. Determinação de Água:

A determinação de água foi realizada seguindo a norma EN 14214, via o método colouométrico (Karl Fischer), sendo a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 500 mg/kg (ANP, 2014). Realizada em parceria com a Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO) Campus Guarapuava.

4.3.6.5. Densidade:

Para este ensaio foi utilizado um densímetro de marca Incoterm com haste graduada que varia entre 0,800 a 0,900 g.cm⁻³. Mediu-se a temperatura do sistema e o valor estabelecido pelo densímetro, após corrigiu-se a temperatura para se obter a massa específica a 20°C. Seguiu-se o método ASTM D1298 e NBR 7148 (ANP, 2014). Realizada em parceria com a Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO) Campus Guarapuava.

4.3.6.6. Ponto de Fulgor:

As análises do ponto de fulgor foram realizadas utilizando um equipamento de Ponto de Fulgor PENSKY-MARTENS, acoplado a um termômetro com escala de 0 a 200°C. A norma que foi utilizada é a ASTM D93 (ANP, 2014). Realizada em parceria com a Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO) Campus Guarapuava.

4.3.6.7. Condutividade Elétrica:

Foi determinada utilizando um aparelho DIGIMED, modelo DM-3P-PE2, seguindo a norma ASTM D2624 (ANP, 2014). Realizada em parceria com a Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO) Campus Guarapuava.

4.3.6.8. Análise Térmica:

Para o desenvolvimento da análise térmica (TERMGRAVIMETRIA – TG) foi utilizado o equipamento analisador TGA-DSC Simultâneo, SDT Q600, as

rampas de aquecimento foram nas temperaturas $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir 400°C , em atmosfera de ar e nitrogênio, com fluxo de 50mLmin^{-1} , para as amostras do RC. Posteriormente, o software do aparelho resultou as curvas de interesse como termogravimétrica (TG) e a derivada da TG (DTG) (SADDAWI *et al.*, 2009). Realizada em parceria com a Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus Sorocaba.

4.3.6.9. Análise Estatística

Banzato e Kronka (1989) afirmam que o teste de tukey é um dos testes de comparação de média mais utilizado, por ser rigoroso e de fácil aplicação, podendo ser utilizado para testar todo e qualquer contraste entre duas médias, baseando-se na diferença mínima significativa (DMS). Este teste foi realizado com o auxílio do programa R-studio, comparando os resultados do teste de oxidação para o biodiesel tratado com os extratos ácidos e metanólicos ao biodiesel controle (sem adição de antioxidantes).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes aos parâmetros físico-químicos realizados com o RC são apresentados na Tabela 1, e comparados aos resultados obtidos por MATHIAS; MELLO e SERVULO (2014), MELLO (2014) como referencial para o RC analisado.

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

Amostras	Caracterização Físico-Química	Literatura	Resultados
Resíduo Lavado	Teor de Umidade	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 RC analisado apresentou valores menores do percentual de umidade quando comparados com a literatura analisada, possivelmente devido a realização do processo de pré-secagem do resíduo, após a recepção das amostras do produtor de cerveja, realizado para evitar a proliferação de microrganismos. Já no que se refere aos ensaios de fração de cinzas e voláteis e determinação de lipídeos, os valores encontrados (Tabela 1) são próximos aos obtidos na literatura.

Na figura 2, são apresentados os ensaios termogravimétricos para o resíduo lavado (RL). Realizado parceria com UNESP.

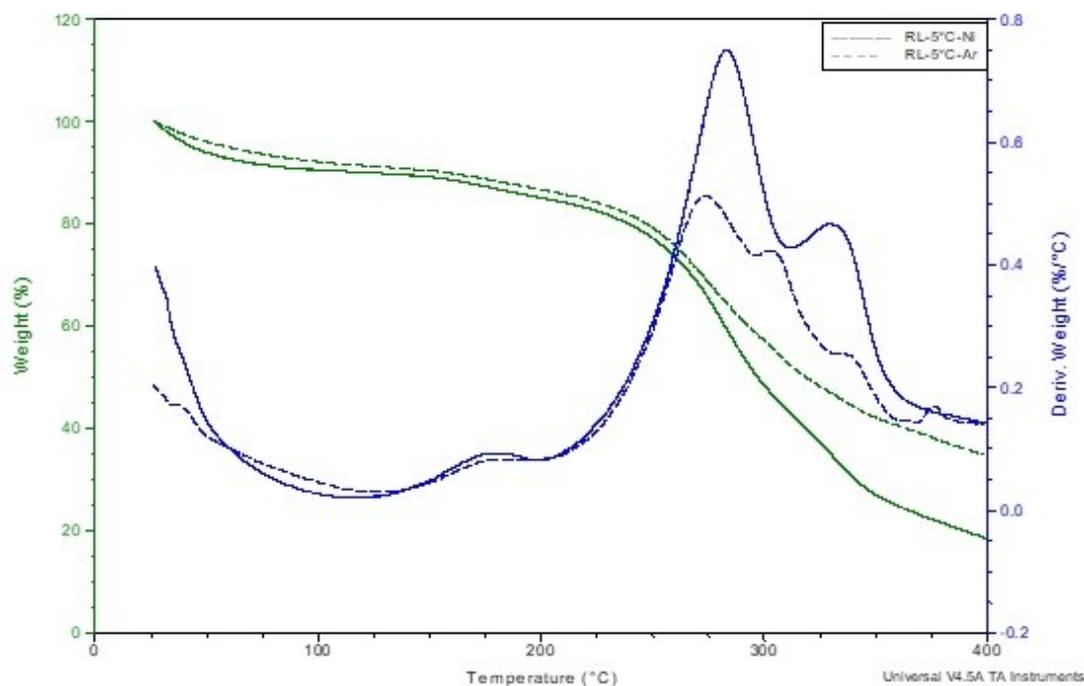


Figura 7- Curvas demonstrando comportamento da amostra perante análise Termogravimétrica (TG e DTG).

Pode-se observar o primeiro pico endotérmico na temperatura de 72,04°C, referente a perda de umidade da fibra. O comportamento térmico de fibras naturais “in natura” apresenta características semelhantes, visto que a composição é basicamente a mesma, celulose, lignina e hemicelulose, variando apenas suas concentrações (FLORINDO, 2017).

Na análise de TGA, pode-se observar que a porcentagem de perda de massa é praticamente estável até 200°C, e apenas a partir de 240°C começa a sofrer uma queda significativa. O esperado é que a degradação completa ocorresse em torno dos 400°C. Benini avaliou a degradação das fibras de coco e bagaço de cana de açúcar em compósitos, obtendo temperaturas de degradação de 426°C para ambas as fibras (BENINI, 2011).

Devido a inexistência de publicações referentes a degradação térmica do RC ou compósitos desenvolvidos com esta fibra, a interpretação dos resultados ficou difícil, porém o comportamento térmico inicial se mostrou favorável a extração de compostos antioxidantes nas temperaturas inferiores, pois as condições de temperatura em que o RC é submetido durante as etapas

são baixas e seguindo os resultados de TG sugerem que os compostos antioxidantes não são degradados sob temperaturas inferiores a 200°C.

Para a obtenção dos extratos antioxidantes foram utilizados dois métodos, utilizando-se solventes que possuem capacidade de extrair os compostos fenólicos do RC, com isso, o método de síntese do biodiesel e posteriores tratamentos foram modificados para inserção do antioxidante sem que houvesse o aumento de número de etapas no processo.

As fibras naturais contidas no RC apresentam comportamentos diferentes quando submetidos a tratamentos químicos devido as modificações superficiais (FLORINDO, 2017), principalmente porque o processo de moagem das amostras provoca a quebra de ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, originando assim superfícies mais rugosas, com maior área de contato.

Considerando que os compostos fenólicos apresentam significativa polaridade utilizamos metanol PA para extrações. E ainda, considerando que meio ácido os compostos fenólicos são protonados e passam a forma de sais solúveis utilizamos a solução de lavagem ácida (HCl 1%) do biodiesel como solvente para realizarmos novos estudos. Dessa maneira, realizamos os procedimentos de extração conforme mencionados na metodologia deste trabalho.

Com o intuito de neutralizar o biodiesel, foram realizadas diferentes etapas de lavagem, cujos valores médios de pH para o extrato ácido e demais soluções de lavagem estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Comparativo de valores de pH obtidos das soluções de lavagem do biodiesel.

Soluções de Lavagem	Extrato Ácido	Salina	Água Destilada
pH inicial	1,14 ± 0,07	7,52±0,01	6,34±0,01
Etapas de Lavagem	Lav. Ácida	Lav. Salina	Lav. Aquosa
pH após lavagem	8,52 ±0,06	7,17 ± 0,075	7,15 ± 0,08

A partir dos resultados apresentados na tabela 2, pode-se verificar o êxito nas etapas de lavagem, no que tange a neutralização do biodiesel. Considerando o pH inicial da solução de lavagem ácida, houve considerável

neutralização ocasionada pelo hidróxido presente no biodiesel proveniente do catalisador. Já a lavagem salina e posterior lavagem aquosa o objetivo principal é a retirada do excesso de íons presentes, demonstrando a eficiência das lavagens, atrelando um caráter corrosivo minimizado.

Para a avaliação do caráter corrosivo do biodiesel, ou seja, o ensaio de que indica o grau de corrosividade do produto em relação às peças metálicas, que se encontram presentes nos sistemas de combustível dos veículos e equipamentos, além das instalações de armazenamento (BIODIESELBR, 2006). Em princípio, Parente (2003) demonstra que a experiência prática avalia a corrosividade do biodiesel neutro como zero, e que, com acidez elevada, o biodiesel apresenta-se como corrosivo, existindo uma correlação entre o número de acidez e a corrosividade (PARENTE, 2003).

Assim, para os extratos metanólicos, o modo de adição ao biodiesel foi na própria síntese, onde foi substituindo o metanol PA pelo extrato metanólico. Para os extratos ácidos, a adição dos antioxidantes foi pela substituição da lavagem ácida tradicional para posteriores ensaios de estabilidade oxidativa.

Os resultados obtidos do ensaio da estabilidade à oxidação do biodiesel tratados com os devidos extratos obtidos, seguindo a metodologia estipulada para o planejamento experimental, aos quais são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados teste de Estabilidade Oxidativa Biodiesel tratados com diferentes extratos antioxidantes.

Extratos	Concentração (g/L)	Tempo de Indução (h)
Controle	-	0,76
Ácido	10	3,35 ± 0,09
	20	3,17 ± 0,05
	30	2,73 ± 0,15
Metanólico	10	1,95 ± 0,17
	20	1,85 ± 0,11
	30	1,92 ± 0,47

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, observa-se que em média os valores de tempo de indução (TI) foram maiores para as amostras de biodiesel lavadas com o extrato ácido (10, 20 e 30g/L) contendo antioxidantes

frente as produzidas com extrato metanólico (10, 20 e 30 g/L). Sugerindo assim que na etapa de juntar o catalizador (KOH) com o extrato metanólico, devido a solução ter mudado seu aspecto formando, devido a reação de neutralização entre os compostos fenólicos e o catalizador formando sal insolúvel, fato que poderia estar diretamente relacionado a baixa atividade antioxidante apresentada para este resíduo. Além, de que nestas etapas estão envolvidas variação de temperatura relativamente elevadas e exposição maior a luz e oxigênio o que poderia ainda contribuir para o resultado abaixo do esperado.

Assim, em uma primeira análise é possível sugerir que a adição de antioxidante na etapa de síntese contribui negativamente para o aumento do TI (Tabela 3) neste estudo. Desta maneira, o método de adição do extrato metanólico foi excluído dos próximos estudos, pois não apresentou significativa contribuição para o aumento do TI.

Os resultados obtidos do ensaio da estabilidade à oxidação do biodiesel tratado com os devidos extratos obtidos seguindo a metodologia estipulada para o segundo planejamento experimental, os quais são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados teste de Estabilidade Oxidativa Biodiesel tratados com diferentes extratos antioxidantes e o tratamento estatístico através do teste de Tukey.

Extratos	Concentração (g/L)	Tempo de Indução (h)
Controle	-	1,75
Ácido	5	3,78 ± 0,48
	10	3,21 ± 0,16
	15	4,22 ± 0,26 [≠]
	20	4,18 ± 0,08
	25	3,16 ± 0,72
	30	2,56 ± 0,007

≠ Estatisticamente diferentes

A partir deste momento foram realizados ensaios adicionais nas concentrações de 5, 15 e 25 g/L para o extrato ácido, segundo planejamento, com o intuito de aumentar o TI. Observa-se que após a realização dos ensaios

do segundo planejamento, houve estatisticamente um ensaio (15 g/L) que se diferenciou do controle (este comportamento é evidenciado na Tabela 4.), 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 no equilíbrio de partição da extração líquido-líquido, atribuindo o máximo 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 (Figura 3), p-cumárico (Figura 4), siríngico, entre outros. A estes compostos, atribuiu-se a capacidade antioxidante do referido resíduo.

Banzato e Kronka (1989) afirmam que o teste de tukey é um dos testes de comparação de média mais utilizado, por ser rigoroso e de fácil aplicação, podendo ser utilizado para testar todo e qualquer contraste entre duas médias, baseando-se na diferença mínima significativa (DMS). Este teste foi realizado com o auxílio do programa R-studio, comparando os resultados do teste de oxidação para o biodiesel tratado com os extratos ácidos e metanólicos ao biodiesel controle (sem adição de antioxidantes). Obtendo como resultado que apenas o extrato ácido na concentração de 15 g.L⁻¹ divergiam dos demais, demonstrando um comportamento diferente perante as demais amostras, ou seja, confirmando que estatisticamente para este estudo os melhores resultados se encontraram nesta faixa de concentração.

A partir dos melhores resultados encontrados frente a concentração de resíduo que proporcionaram um maior TI nas amostras do biodiesel nos primeiros planejamentos, optou-se em realizar um novo delineamento experimental desta vez fixando-se a concentração de 15 g.L⁻¹ do RC e para confirmar o comportamento antioxidante frente a uma variação na concentração da solução ácida, como demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Variação da concentração do solvente ácido

Concentração do Ácido	Concentração do RC (g.L ⁻¹)	TI (h)
Controle	15	3,92 ± 0,06
1%		5,73 ± 0,13
2%		5,21 ± 0,76
3%		4,76 ± 0,05

Analisando os resultados obtidos em triplicata, e feita média aritmética para a alteração da concentração do solvente sugerem ao passo que aumentou a concentração do ácido houve uma pequena redução da atividade antioxidante, dessa maneira atribuímos que esteja relacionada á degradação do antioxidante. Porém, se compararmos as concentrações de 1 e 2% não se diferem estatisticamente considerando os desvios atribuídos a análise.

A partir dos resultados apresentados, realizou-se para o mais significativo a caracterização físico-química do biodiesel + extrato ácido na concentração de 15 g.L⁻¹, apresentados na Tabela 6, buscando comparar os resultados obtidos com a norma vigente estabelecida pela ANP (Agencia Nacional de Petróleo e Gás Natural) para que o biodiesel seja considerado com qualidade aceitável para comercialização. Análises realizadas em parceria com a UNICENTRO – Guarapuava.

Tabela 6. Valores obtidos na caracterização físico-química do biodiesel lavado com extrato ácido em concentração de 15 g/L.

ENSAIO	BIODIESEL+ EXTRATO ÁCIDO (15 g.L ⁻¹)	NORMAS DA ANP
Ponto de Fulgor (°C)	> 80	100
Massa Específica (kg.m ⁻³)	880	850 a 900
Cor Visual	Amarela	*
Aspecto	L. I. I.**	L.I.I.
Karl Fischer (ppm)	1448,2	500
Condutividade Elétrica (µS)	249	*
Tempo de indução (h)	5,73	8,00

* Ensaio não contemplado nas normas da ANP.

** Límpido e Isento de Impurezas (L.I.I.)

O ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral. Para o biodiesel puro o valor do ponto de fulgor encontra-se próximo aos 170 °C (LOBÔ, FERREIRA e CRUZ, 2009). Quanto aos valores de ponto de fulgor permitidos para o biodiesel, a norma ASTM D6751 (método analítico ASTM D93) é a mais restritiva dos três parâmetros de qualidade de biodiesel que estão sendo analisados, fixando um valor mínimo de 130 °C, enquanto a norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3679) estabelece o valor de 120 °C e a RANP 07/08 o valor de 100°C. A RANP 07/08 recomenda, além dos métodos citados, o método ABNT NBR 14598 (ANP, 2014).

Entretanto, para o biodiesel tratado com extrato (Tabela 5) apresentou ponto de fulgor abaixo do permitido pela legislação vigente, fato atribuído a possibilidade de ter permanecido alguma fração de metanol diluído ao biodiesel, que além de muito inflamável, apresenta elevada toxicidade (UFS, 2010). Devido a este comportamento o ponto de fulgor tornasse um parâmetro muito importante quanto à segurança no armazenamento e no transporte.

O teor de umidade presente no biodiesel pode afetar muito a estabilidade oxidativa do biodiesel quando armazenado por longos períodos de tempo. Visto que a água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos.

Como o biodiesel apresenta certo grau de hidroscopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento. Para isso, tanto a RANP 07/08 quanto a norma EN 14214 adotaram o método coloumétrico (Karl Fischer) EN ISO 12937, com maior sensibilidade para determinar o teor de água, fixando a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 500 mg/kg.

Neste sentido, o teste de Karl Fisher para a amostra de biodiesel com melhores resultados foi superior ao esperado, mesmo com o processo de secagem realizado, apresentando um teor de umidade da amostra em 1448,2

ppm (mg.kg^{-1}), sugere-se que durante as etapas de lavagem houve alguma forma de emulsificação entre moléculas de água e o próprio biodiesel, devido a uma possível agitação exagerada nas etapas. Percebeu-se também que durante a etapa de secagem formou-se uma espécie de biofilme na superfície do biodiesel, fato que poderia estar relacionado a presença de polímeros derivados da presença de amido proveniente do RC, fato que dificultou de alguma maneira a saída da umidade das amostras.

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LOBÔ, FERREIRA e CRUZ, 2009). Comparado com o diesel mineral, o biodiesel apresenta maior densidade. Dentre os padrões de qualidade apresentados, a norma ASTM não considera relevante a densidade do biodiesel como parâmetro de qualidade. Tanto para a resolução brasileira, como para a norma européia, os métodos de análise da densidade do biodiesel são os mesmos comumente aplicados aos derivados de petróleo. A norma européia estabelece valores de densidade entre 860 a 900 kg.m^{-3} , com determinação através dos métodos EN ISO 3675, que utiliza hidrômetros de vidro, e EN ISO 12185, que emprega densímetros digitais (ANP, 2014). Como evidenciado na tabela 5, o resultado para a densidade está dentro da norma estabelecida apresentando valor de 880 kg.m^{-3} , neste sentido a quantidade excessiva de água na amostra não apresentou interferência para este resultado.

A limitação máxima de condutividade elétrica permite controlar a concentração de contaminantes condutores de corrente elétrica (eletrólitos) no biodiesel. Combustível com uma condutividade elétrica superior ao permitido pode comprometer a vida útil das partes mecânicas do veículo. No que diz respeito ao resultado de condutividade os valores para o biodiesel com adição de antioxidantes demonstrado na tabela 5 foi de 249 pS.m^{-1} . Estipulando valor abaixo do limite permitido de $350 \text{ } \mu\text{S m}^{-1}$, fato atribuído a eficiência das etapas

de lavagem, retirando significativamente os íons que aumentariam a condutividade do meio (GALLINA, 2011).

De acordo com os resultados demonstrados, o método empregado não apresentou eficiência significativa no que diz respeito a inserção de antioxidantes ao biodiesel, adicionando-se durante as etapas de lavagem do mesmo. Entretanto, como elencado na tabela 5 o TI mínimo exigido pela ANP é de 8 horas, sendo que nosso melhor resultado chegou a apresentar apenas 5,73 horas de TI evidenciando que de fato houve atividade antioxidante, porém, seguindo esta metodologia não se manifestou ser suficiente para atingir o mínimo estabelecido pela norma.

6. ABORDAGEM TEMÁTICA: BIODIESEL E PODER CALORÍFICO

Em um contexto generalista, a maior parcela dos currículos escolares se encontra pautado numa abordagem conceitual, e sua organização é estruturada com base nos conceitos científicos, com os quais selecionam-se os conteúdos (SOLINO; GEHLEN, 2014). Para realizar aulas com uma visão abrangente sobre a realidade dos estudantes, surge na Abordagem Temática, elaborada por Freire, que organiza o currículo por temas e através destes selecionam-se os conteúdos/conceitos das disciplinas, mediante um processo baseado na Investigação Temática (DELIZOICOV, ANGOTTI e PERNAMBUCO, 2011)

Para muitos alunos a disciplina de Química é uma das mais difíceis e com definições e equações que não fazem muito sentido quando não trabalhadas pelo professor de maneira a instigar o aluno. No entanto, por meio Abordagem Temática Freiriana possibilita o diálogo e a problematização no contexto da prática educativa (SOLINO; GEHLEN, 2014), contemplando um ambiente com a possibilidade de se ensinar e aprender ciências com abrangência nas situações-limite, possibilitando a formação de significados concretos pelo estudante favorecendo a aprendizagem (DELIZOICOV, ANGOTTI & PERNAMBUCO, 2011).

Para minimizar a distância entre os alunos o conhecimento científico trabalhado em química, pode-se utilizar a reação de síntese do biodiesel, a partir do óleo de soja para o estudo do conteúdo da termoquímica, promovendo aos alunos, de diferentes níveis de ensino, como médio ou universitário, uma prática no laboratório, visando a compreensão do assuntos previamente discutidos em sala, promovendo uma situação que os alunos podem compreender os fenômenos e potencializar a discussão sobre as novas alternativas energéticas, combustíveis renováveis e poluição ambiental por meio da problematização (NASCIMENTO, *et al*; 2001).

Visto que para o momento de síntese do biodiesel pode-se discutir sobre cinética química e equilíbrio químico, mencionando a importância destes para a questão ambiental. Devido a utilização de matérias-primas oriundas da biomassa para a produção de biocombustíveis, cujo tema emergiu nos últimos

anos e atesta-se como uma alternativa no curto prazo para suprir eventuais crises energéticas vivenciada em âmbito mundial.

Entre os biocombustíveis, encontra-se o biodiesel podendo ser utilizado em lugar, ou em combinação com o óleo diesel. Sabendo-se que a combustão do diesel de petróleo contribui de maneira significativa para poluição do ar e o aumento do efeito estufa (BRASIL, 2015), especialmente com emissões de compostos sulfurados e nitrogenados, característicos dos combustíveis fósseis (MARIATH, 2014). O qual para ser realizado em prática experimental segue o roteiro no Anexo I, adaptado de (RINALDI, 2007).

O biodiesel oferece uma oportunidade para a integração entre indústria, agricultura familiar pelo fomento a produção por meio de programas governamentais. Tudo isso ao lado da conquista de novo padrão energético: sustentável, ambientalmente responsável e economicamente dinâmico (FURLAN *et al*, 2006). Esta etapa tem por objetivo disponibilizar mais uma ferramenta para o ensino da química fazendo uma correlação entre a reação do biodiesel, o estudo da termoquímica e a relação com meio ambiente.

Nesse sentido, para ser possível o entendimento do conceito de poder calorífico dos combustíveis faz-se necessário a realização de discussões iniciais sobre os conteúdos a serem trabalhados. Por isso, para além dos conteúdos interdisciplinares é de extrema importância referir a conceitos como a termoquímica que estuda a transferência de energia(calor) associada às reações químicas ou a mudanças no estado físico de uma substância, e relacionada diretamente com a velocidade das reações que possuem um fator dependente da energia de ativação.

Por meio da experimentação segundo Giordan (1999, p. 45), o aluno exerce não só a função de instrumento para o desenvolvimento de competências, mas também de carreador para o conhecimento científico. Neste sentido, Izquierdo e cols. (1999), afirmam que a experimentação na escola pode ter diversas funções, tais como a de ilustrar um princípio, desenvolver atividades práticas, testar hipóteses ou como investigação.

Desta maneira, pode-se sugerir uma abordagem temática no ensino de química, com o objetivo de explicar os conceitos de poder calorífico para combustíveis. Assim, foi adaptado um experimento (Anexo II) elaborado pelo

grupo LAPEQ (Laboratório de Pesquisa em Ensino de Química e Tecnologias Educativas) da Faculdade de Educação da Universidade de São Paulo interessado em estudar problemas e questões sobre a utilização de tecnologias da informação e comunicação na escola, sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Giordan.

Com aplicação deste método (Anexo II) seria possível a discussão em sala de aula para as diferentes maneiras de como a energia química pode ser estudada elencando os conceitos das entalpias, cujos temas serviriam de base para os alunos compreenderem o comportamento esperado (teórico) de energia por meio de cálculos teóricos e compará-los aos dados experimentais. Assim, por meio destes dados criar hipóteses e explicações de como estes valores se comportam, se divergem muito do esperado e o que aconteceu ao longo do tempo que fez com que não seja aproveitada toda a energia liberada na forma de calor.

Com intuito de potencializar a discussão, pode-se construir um motor Stirling (de combustão externa), utilizando-o como uma proposta didática para o Ensino de conceitos relacionados a termoquímica (termodinâmica).

Em sala de aula, tanto em nível médio quanto nível superior é uma ferramenta utilizada como facilitador do aprendizado, pois permite a visualização por parte do aluno dos conceitos de conversão de energia e ainda os processos ditos termodinâmicos como a expansão isotérmica e compressão. Este modelo de motor pode também ser utilizado por professores de física para discussão relacionada ao ciclo de Carnot por meio de uma abordagem experimental atribuída ao limite teórico do rendimento máximo de uma máquina térmica evidenciando-se a multidisciplinaridade desta abordagem temática.

7. CONCLUSÃO

O resíduo cervejeiro utilizado para este estudo demonstrou possuir 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. Com isso, evidenciamos que o método de adição delineado obteve sucesso no que diz respeito a

neutralização do biodiesel e também para a incorporação de antioxidantes ao biodiesel, o qual pode ser reproduzido facilmente nos processos de produção de biodiesel em larga escala.

Neste sentido, elencando a questão econômica, social e ambiental atribuída a produção da biomassa e sua conversão em matéria prima, como fonte potencial de energia para complementar a matriz energética nacional, surge a possibilidade de trabalharmos estes aspectos em sala de aula de química.

Para isso, elaborou-se uma sugestão de prática para o ensino de química por meio da aplicação da abordagem temática, elencada como uma ferramenta para o professor, que possibilita uma interação dos conteúdos específicos atribuindo significado ao seu discurso, pois em muitas situações a química é se trata no plano abstrato, e para o aluno compreender por meio da experimentação facilita o processo e relaciona os conteúdos com o seu contexto de vida.

8. REFERÊNCIAS

ABRAMOVAY, R.; MAGALHÃES, R. O Acesso dos Agricultores Familiares aos Mercados de Biodiesel Parcerias entre Grandes Empresas e Movimentos Sociais. **Fundação Instituto de Pesquisas Econômicas**, São Paulo, Jun. 2007. Acessado em: 20/05/2018.

ALMEIDA, Aline da Rosa; *et al.* Bioactive compounds from brewer's spent grain: phenolic compounds, fatty acids and in vitro antioxidant capacity. **Acta Scientiarum Technology** Maringá, v. 39, n. 3, p. 269-277, July-Sept., 2017.

ANDRADE, L. C. T. de *et al.* Influência da Atividade Antioxidante em diferentes percentuais de diesel/ biodiesel utilizando o composto aditivo obtido a partir da MORINGA OLEIFEIRA LAM. In: **XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**. 2014, Florianópolis- Sc. Anais. Florianópolis: Cobeq, 2014. p. 1 – 7.

BARBI, R. C. T. **Extração e quantificação de compostos fenólicos e antioxidantes da chia (*Salvia hispânica L*) usando diferentes concentrações de solventes**. 37 f. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016.

BARRETO, Caroline K.: Avaliação da estabilidade de bio-óleo obtido a partir de óleo de soja durante armazenamento. **Tese de Mestrado** - Instituto de Química - Universidade Federal de Brasília, Brasília-DF, 2009.

BARTOLOME, B. et al. Pentoses and hydroxycinnamic acids in brewer's spent grain. **Journal of Cereal Science**, v. 36, n. 1, p. 51–58, 2002.

BENINI, Kelly C. C. de C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011. 125f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)** – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BIODIESELBR, **Propriedades Físicas e Químicas do Biodiesel**. 2006; Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/biodiesel-propriedades-fisicas-quimicas.htm> Acessado em: 10/06/2018.

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.

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. **Química Nova**, v. 35, nº 4, p. 733-737, 2012.

BRASIL (2010); **1975 Próalcool.** Disponível em: http://www.brasil.gov.br/old/copy_of_imagens/linha-do-tempo/linha-do-tempo-historia/1975-proalcool-1/view. Acessado em: 22/05/2018.

BRASIL (2010a); **Estudo sobre o Potencial de Geração de Energia a partir de Resíduos de Saneamento (lixo, esgoto), visando incrementar o uso de biogás como fonte alternativa de energia renovável.** Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/164/_publicacao/164_publicacao10012011033201.pdf Acesso em: 01/06/2018.

BRASIL (2014); **RANP - 45 2014.** Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45--2014> Acessado em: 20/03/2018.

BRASIL (2016): **Histórico da liberação dos preços de combustíveis no mercado brasileiro.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/component/content/article?id=866> Acessado em: 25/07/2018.

BRASIL (2018): **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.

BRASIL (2018a). Ministério de Minas e Energia: **Relatório de consolidação dos testes para validação da utilização de misturas com Biodiesel B10 em motores e veículos.** Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/0/MME+Relatorio+B10+30-04-2018+final+v01-+com+Anexos.pdf/6bed5a6b-7d04-41df-a5f3-649f31afd3e9> Acessado em: 08/06/2018.

BRASIL (2018b): **Anuário Estatístico 2018.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018> Acessado em: 20/07/2018.

BRASIL, S/A; **DOSSIÊ BIODIESEL.** Disponível em: <http://sistemas.mda.gov.br/condraf/arquivos/1372414257.pdf> Acessado em: 25/04/2018.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética: Matriz Energética e Elétrica, 2015. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica> Acessado em: 09/07/2018.

BRASIL; **Biodiesel.** 2011 Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/noticias/infraestrutura/2011/11/biodiesel>. Acessado em: 24/10/2018

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.

CEGE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Avaliação do Biodiesel no Brasil**. Brasília, DF. 2004.

CHENG, Z.; REN, J.; LI, Y.; CHANG, W.; CHEN, Z. Study on the multiple mechanisms underlying the reaction between hydroxyl radical and phenolic compounds by qualitative structure and activity relationship. **Bioorganic Med. Chem.**, v.10, n.12, p.4067-4073, 2002.

CHENG, Z.; REN, J.; YAN, G.; LI, Y.; CHANG, W.; CHEN, Z. Quantitative elucidation of the molecular mechanisms of hydroxyl radical quenching reactivity of phenolic compounds. **Bioorg. Chem.**, v.31, n.2, p.149-162, 2003.

DELIZOICOV, D.; ANGOTTI, J.A.; PERNAMBUCO, M.C.A. **Ensino de Ciências: Fundamentos e Métodos**. São Paulo: Cortez, 2011.

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.

DUVAL, C. **Inorganic Thermogravimetric Analysis**, 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1963.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION; **EN 14112:2003** - Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Berlin, 2003.

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.

GALLINA, A. L. *Uma Alternativa Sustentável para a Produção de Biodiesel: *Cyperus esculentus**. **Tese M. Sc.**, UNICENTRO, Guarapuava-PR, Brasil, 2011.

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**, 071-075, Ouro Preto, Jan/ Mar. 2010.

GALVÃO, I. P. F. C. avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. **Dissertação de mestrado em Química**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007, Natal, RN.

GANDINE, Simony M. S.; SOUZA, Msc.tércio da Silva; MOULIN, Tatiane. Avaliação do Potencial Antioxidantes de Diferentes Extratos Vegetais na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel preparado com óleo usado em frituras. In: VII Jornada de Iniciação Científica, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do IFES. 2011-2012, Espírito Santo. **Anais...** . Espírito Santo: Ifes, 2012. p. 1 - 9.

GARN, P. D. **Thermoanalytical Methods of Investigation**. New York: Academic Press; 1970.

GAUR, S.; REED, T. B. **An atlas of thermal data for biomass and other fuels**. NREL:Colorado, June 1995.

GIORDAN, M. (1999) O Papel da Experimentação no ensino de Ciência. **Química nova na escola**, 10, 1999. p.43-49.

IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. 2 ed. São Paulo: Giz Editorial, 2014. 192 p.

IVANOF, Evandro; *et al*; CABUM! Explodiu, e agora? **Minicurso**, Grupo LAPEQ (Laboratório de Pesquisa em Ensino de Química e Tecnologias Educativas) da Faculdade de Educação da Universidade de São Paulo – São Paulo, 2016.

IZQUIERDO, M; SAMMÁRTI, N.; ESPINET, M. Fundamentación y diseño de las prácticas escolares de ciencias experimentales. **Enseñanza de las Ciencias**, v.17, n.1, 1999. P.45-49.

KNOTHE, G. **Some aspects of biodiesel oxidative stability**. **Fuel Process. Technol.** 2007, 88, 669–677.

LEITE, J. G. D. B.; BIJMAN, J.; GILLER, K.; SLINGERLAND. M. Biodiesel policy for family farms in Brazil: One-size-fits-all? **Environmental Science & Policy**, v. 27, mar. 2013, p. 195-205.

MAIA, A. A. D.; DE MORAIS, L. C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 157–163, 2016.

MAIA, Elaine Cristina Rodrigues. Estudo da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes: aplicação do delineamento de misturas simplex-centroide. 96 f.. **Dissertação (Mestrado em Química)** Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Londrina, 2011.

MARIATH, Rúbia Martignago. Comparação das capacidades de Remoção de Compostos Sulforados e Nitrogenados do óleo diesel através da adsorção por carvões ativados impregnados com cloreto de cobre. **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal do Paraná (UFPR); Curitiba – PR.

MARTINS, M. J. O., Eficiência de antioxidantes em Biodiesel. 2010. 61 f. **Dissertação(Mestrado em Engenharia Química)**- Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, Portugal, 2010.

MELLO, Vinícius Serrano De Almeida; **Determinação da composição do bagaço do malte de cevada e estudo das suas potenciais aplicações**. Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação

do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena – SP. 2014.

MENDONÇA, Renata Maéry de Lima; Avaliação de ciclo de vida do carbono na queima de biodiesel a base de óleo de soja. **Dissertação de Mestrado** em Ciências Mecânicas-Universidade de Brasília (UnB). Brasília – 2007.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n.1, p.1-14, 2006.

MUSSATTO, S.I.; ROBERTO, I.C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes - A review. **Bioresource Technology**, v.3, p.1-10, 2004.

NASCIMENTO, M. G.; Costa Neto, P. R.; Mazzuco, L. M.; Biotecnologia. **Revista Ciência & Desenvolvimento** 2001.

OLIVEIRA, Flavia C. C.; SUAREZ, Paulo A. Z.; SANTOS, Wildson L. P.; Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova Na Escola**. N° 28, MAIO 2008.

OLIVEIRA, Melina Cais J. de: Diesel e Biodiesel de Murmuru e de Soja: Desempenho operacional de trator agrícola no preparo do solo. **Tese de Doutorado**. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal - 2016.

PANNALA, A.S.; CHAN, S.T.; O'BRIEN, J.P.; RICEEVANS, A.C. Flavonoid B-ring chemistry and antioxidant activity: fast reaction kinetics. **Biochem. Biophys. Res. Commun.**, v.282, n.5, p.1161-1168, 2001.

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica em um país engraçado**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2003. 65 p.

Procedimentos para a preservação da qualidade do óleo diesel B – Brasília: **CNT**, 2011. Disponível em: <<http://cms.cnt.org.br>>. Acessado em: 20/06/2018.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Quim. Nova** 2006, 29, 755–760.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N.: Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, 29, n. 4. 755-760, 2006.

RAMOS, L. P.;;* Kothe, V.; CEZAR-OLIVEIRA. M. A. F.; MUNIZ-Wypych, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S.: Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Centro Politécnico, Curitiba-PR, Brasil. **Rev. Virtual Quim**. Vol 9; 2017. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/LuizNoPrelo.pdf> Acessado em: 20/07/2018.

REDDY, G.M.; RAO, V.; SARMA, D.; REDDY, T.K.; SUBRAMANYAM, P.; NAIDU, M.D.; Evaluation of antioxidant activity index (AAI) by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method of 40 medicinal plants. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 6, n. 24, p. 4082-4086, 2012.

REIS, Renata Cunha dos; **Influência da dieta, do uso de antioxidantes e da conservação por congelamento na oxidação lipídica da carne bovina.** Disponível em: https://ppgca.evz.ufg.br/up/67/o/2013_Renata_Cunha_Seminario2corrig.pdf. Acessado em: 02/02/2018.

REPÓRTER BRASIL. **A agricultura familiar e o programa nacional de biodiesel. Centro de Monitoramento de Agrocombustível**, São Paulo, Nov.2010.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V. e SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

RODRIGUES, P.R.P. Análises físico-químicas de amostras de biodiesel e biodiesel + diesel automotivo. In: **Congresso Internacional do Biodiesel**, Rio de Janeiro, 11 e 12 de abril de 2007.

RUSSO, Marcelo Eduardo. Estudo do comportamento oxidativo do biodiesel de soja. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO); Guarapuava - 2013.

SADDAWI, A *et al.* Kinetics of the Thermal Decomposition of Biomass. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 1274–1282, 2010.

SANTOS, A. G. D. *et al.* Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil, and its respective biodiesel. **Thermochimica Acta**, v. 506, n. 1–2, p. 57–61, 2010.

SANTOS, M. *et al.* Variability of brewer's spent grain within a brewery. **Food Chemistry**, v. 80, p. 17–21, 2003.

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

SCREMIM, André Luis Trentin. Estudo Energético e Físico-químico 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.

SHAHIDI, F. Bailey 's industrial oil and fat products. 6th ed.; **John Wiley & Sons**, I., Ed.; New Jersey, 2005.

SILVA, S. F.; DIAS, C. C.; VALLE, M. L. M. Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do Biodiesel de Soja. **Revista de Química Industrial**, 726, p.25-30, 2010.

SILVA, Yara Patrícia. Estudo da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel empregando Técnicas Eletroquímicas e efeito das Condições e Tempo de Estocagem em Aço Carbono. **Dissertação (Mestrado em Química)** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, Abril 2009.

SIMIC, M. G. .; JOVANOVIC, S. V. **Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis**; 1994; pp 20–32.

SOLINO, A. P. GEHLEN, S. T. Abordagem temática freireana e o ensino de ciências por investigação: possíveis relações epistemológicas e pedagógicas. **Investigações em Ensino de Ciências (Online)**, v. 19, p. 141-162, 2014.

STEFANELLO, Flávia Santi. Resíduo de Cervelaria: Bioatividade dos compostos fenólicos; aplicabilidade na nutrição animal e em alimentos funcionais. REGET, V. 18, **Ed. Especial: Alimentação e Saúde** - UFMS-Campus de Santa Maria - RS. 2014.

SZWAJGIER, D. *et al.* The use of a novel ferulic acid esterase from *Lactobacillus acidophilus* K1 for the release of phenolic acids from brewer's spent grain. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 116, p. 293–303, 2010.

9. ANEXOS

9.1. ANEXO I

ROTEIRO PRODUÇÃO BIODIESEL

REAGENTES

- Óleo de soja (150 mL)
- Álcool metílico (75mL)
- Hidróxido de Potássio (1,5 g)

VIDRARIAS

Bequer de 500mL

Proveta 100mL

Termômetro

Balança

Agitador magnético

Bastão de vidro

PROCEDIMENTO

Adicionar ao um béquer 75ml de álcool metílico;

Pesar 1,5g de Hidróxido de Potássio (KOH);

Misturar o Hidróxido de Potássio ao álcool metílico. Sob agitação constante com auxílio do bastão de vidro até dissolução total.

Aquecer a solução do álcool mais KOH até chegar a uma temperatura de 40°C;

Aquecer o óleo de soja sob agitação até chegar a temperatura de 80°C;

Após as duas soluções chegar a temperatura, misturar o óleo de soja e a solução de metanol contendo hidróxido de potássio, mantendo somente a agitação por aproximadamente 1 hora.

Adicionar a mistura em um funil de decantação, onde serão observadas duas fases sendo uma (superior) o BIODIESEL e a outra (inferior) o glicerol.

Referência:

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V. e SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

9.2. ANEXO II

PODER CALORÍFICO DOS COMBUSTÍVEIS (IVANOF, Evandro; *et al.* 2016)

Para a realização do experimento, cujo intuito seria calcular e comparar os valores aproximados do poder calorífico de combustíveis diferentes. Os materiais e procedimento estão dispostos abaixo, mas antes, o professor deve realizar a abordagem dos conteúdos na forma de aula expositiva sobre o experimento.

Os objetivos esperados com a realização deste experimento seriam de o aluno reconhecer que diferentes combustíveis produzem diferentes quantidades de energia por unidade de massa. Calcular o poder calorífico do etanol e do biodiesel produzido pelos alunos, através da aproximação da quantidade de energia absorvida pela água.

A principal característica de qualquer combustível é gerar calor. Esta propriedade é chamada de Poder Calorífico, a qual é definida pela quantidade de energia térmica produzida na queima de 1 kg (combustíveis sólidos) ou 1 L (combustíveis líquidos ou gasosos) de combustível. Não é possível medir diretamente essa quantidade de calor desprendida, mas este calor provoca um aquecimento num certo sistema conhecido (recipiente calorimétrico) e fornece uma diferença de temperatura na água nele contida (ΔT). As massas inicial e final do combustível são pesadas, e pela diferença, determina-se a massa de combustível consumida (M). Uma aproximação do valor do poder calorífico (PC) poderá ser calculada somente a partir da quantidade de energia absorvida pela água (Q), desprezando a energia total produzida que é dissipada também aquecendo o ar e o recipiente, por exemplo. Sendo Q a quantidade de energia absorvida pela água, m a quantidade de massa de água aquecida, c o calor específico da água ($1 \text{ cal/ g } ^\circ\text{C}$), ΔT a variação de temperatura e M a massa de combustível consumida, tem-se:

$$Q = m.c.\Delta T \text{ eq. (1)}$$

$$PC = Q / M \text{ eq. (2)}$$

Materiais e reagentes:

- 4 latas de alumínio;

- Suporte universal com duas garras, uma pequena, e outra grande;
- Lamparina com etanol;
- Lamparina com Biodiesel;
- Lamparina com diesel;
- Lamparina com gasolina;
- Proveta;
- Fósforo;
- Termômetro;
- Balança digital;
- Água.

Procedimento:

1. Monte o suporte universal e prenda a lata com a garra grande;
2. Adicione 100 mL de água na proveta e transfira para a lata de alumínio;
3. Prenda o termômetro na garra pequena e ajuste a altura para que o bulbo fique mergulhado na água e não encoste o fundo da lata;
4. Depois de alguns segundos, anote a temperatura inicial da água;
5. Meça e anote a massa inicial da lamparina com o etanol;
6. Coloque a lamparina com etanol na base do suporte universal e ajuste a altura da argola para que a lata fique bem próxima da lamparina;
7. Ajuste novamente a garra para que o bulbo do termômetro fique mergulhado na água e não encoste o fundo da lata;
8. Acenda a lamparina com o fósforo (CUIDADO!);
9. Espere até que a temperatura da água chegue a 90°C;
10. Apague a lamparina, meça e anote sua massa final;
11. Repita o procedimento para a lamparina com querosene, diesel e gasolina utilizando as outras latas de alumínio e outros 100 mL de água.

Combustível	T inicial	T final	Massa Inicial	Massa Final

--	--	--	--	--

Nessa atividade o professor irá apresentar as etapas para o cálculo dos valores aproximados de poder calorífico. Utilize os dados obtidos em seu experimento e o espaço abaixo para a realização dos cálculos. Faça outras anotações, se necessário.

Combustível	ΔT	Δm	Calor envolvido	Poder Calorífico

Referência:

IVANOF, Evandro; *et al*; CABUM! Explodiu, e agora? **Minicurso**, Grupo LAPEQ (Laboratório de Pesquisa em Ensino de Química e Tecnologias Educativas) da Faculdade de Educação da Universidade de São Paulo – São Paulo, 2016.