

GISLAINE IASTIAQUE MARTINS

**POTENCIAL DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PEIXE PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

CASCVEL
PARANÁ - BRASIL
JUNHO – 2012

GISLAINE IASTIAQUE MARTINS

**POTENCIAL DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PEIXE PARA PRODUÇÃO DE
BODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Orientador: Dr. Deonir Secco
Co-orientador: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
JUNHO – 2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central do Campus de Cascavel – Unioeste
Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362

M343p Martins, Gislaine lastiaque
Potencial de extração de óleo de peixe para produção de biodiesel. /
Gislaine lastiaque Martins— Cascavel, PR: UNIOESTE, 2012.
81 p.

Orientador: Prof. Dr. Deonir Secco
Co-orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do
Paraná.
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na
Agricultura, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.
Bibliografia.

1. Biodiesel (Produção). 2. Biocombustíveis. 3. Óleo de peixe
(Extração). I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

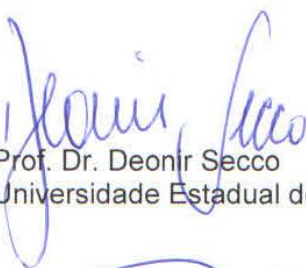
CDD 21.ed. 662.6

GISLAINE IASTIAQUE MARTINS

“Potencial de extração de óleo de peixe para produção de biodiesel”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

Orientador:



Prof. Dr. Deonir Secco
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Reginaldo Ferreira Santos
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Helton José Alves
Universidade Federal do Paraná - UFPR/Palotina

Cascavel, 22 de junho de 2012.

À minha mãe (*in memoriam*)...

Aos homens da minha vida: Valdomiro, meu pai e Thiago, meu grande amor...

À minha filha Melissa...

dedico

AGRADECIMENTOS

Nenhuma palavra aqui escrita descreve todo o carinho e eterno agradecimento aos que estiveram presentes ao longo desta etapa. Pessoas grandiosas que tornam mais fácil execução das tarefas que nos são confiadas e entram em nossa vida deixando ensinamentos e exemplos valiosos e que sem elas, muitas coisas seriam inviáveis ou impraticáveis.

Na tentativa de externá-las, agradeço imensamente a Deus por tão grande dádiva, e ser presença viva em tudo o que me cerca.

À minha família: Thiago, Melissa, Amanda e amado pai pelo grande amor e ternura que me dedicam, nada sou sem vocês.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, através do Programa de Pós Graduação em Energia na Agricultura, pela oportunidade em realizar este curso.

Ao Prof. Deonir Secco, que me recebeu e me confiou este trabalho, muito obrigada por sua amizade, paciência, disponibilidade e orientação segura.

Ao Prof. Bariccatti pela co-orientação e contribuição de forma excepcional na execução deste do trabalho.

Aos grandes e eternos amigos de turma que fiz aqui, não cabe em mim a gratidão que tenho por todos vocês, em especial vocês: Ana Beatryz Suzuki e Igor Eduardo Lunelli.

À secretária do Programa, minha querida (VanVan) Vanderléia Luzia Stockmann Schmidt, pela paciência e comprometimento.

A Jaqueline e a Bruna pela ajuda, pelos dias de apoio no laboratório.

A COPACOL e ao Renan, a FAG e ao Cornélio pelo apoio.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE TABELAS | VII |
| LISTA DE FIGURAS | VIII |
| RESUMO..... | IX |
| ABSTRACT..... | X |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS..... | 3 |
| 2.1 Objetivo Geral | 3 |
| 2.2 Objetivos específicos | 3 |
| 3 REVISÃO DE LITERATURA | 4 |
| 3.1 Industrialização do Peixe | 4 |
| 3.2 Resíduos da Indústria Pesqueira | 5 |
| 3.3 Alternativas para o aproveitamento dos Resíduos pesqueiros | 7 |
| 3.3.1 Farinha e óleo de peixe..... | 7 |
| 3.3.2 Consumo animal | 8 |
| 3.3.3 Consumo humano..... | 9 |
| 3.3.4 Produção de Biodiesel | 9 |
| 3.4 Caracterização do óleo de Peixe | 10 |
| 3.4.1 Processos de neutralização do óleo de Peixe..... | 11 |
| 3.5 Biodiesel..... | 14 |
| 3.6 Fontes para a Produção de Biodiesel | 17 |
| 3.7 Processos de produção de Biodiesel | 19 |
| 3.8 Propriedades e especificações do Biodiesel | 21 |
| 3.8.1 Umidade..... | 21 |
| 3.8.2 Índice de Acidez | 22 |
| 3.8.3 Massa específica a 20°C..... | 22 |
| 3.8.4 Viscosidade Cinemática a 40°C | 23 |
| 3.8.5 Ponto de Fulgor..... | 23 |
| 3.8.6 Ponto de Névoa | 24 |
| 3.8.7 Poder calorífico | 24 |
| 3.9 Oxidação de óleos e gorduras | 25 |
| 3.10 Estabilidade Oxidativa do Biodiesel | 28 |
| REFERÊNCIAS..... | 30 |
| | |
| CAPÍTULO I: POTENCIAL DO ÓLEO DE PEIXE E DOS RESÍDUOS DA PISCICULTURA PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL | |
| RESUMO..... | 39 |
| ABSTRACT..... | 40 |
| 1 INTRODUÇÃO | 41 |
| 2 MATERIAL E METODOS | 43 |
| 2.1 Coleta das amostras | 43 |
| 2.2 Caracterização do óleo de peixe..... | 46 |
| 2.2.1 Rendimento em óleo | 46 |
| 2.2.2 Índice de acidez | 46 |
| 2.2.3 Análise estatística | 46 |
| 2.3 Potencial de produção de óleo e biodiesel de peixe | 46 |
| 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 47 |
| 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 51 |

| | |
|--|-----------|
| 5 REFERÊNCIAS..... | 52 |
| | |
| CAPÍTULO II: REDUÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL DE PEIXE | |
| RESUMO..... | 54 |
| ABSTRACT..... | 55 |
| 1 INTRODUÇÃO | 56 |
| 2 MATERIAL E METODOS | 58 |
| 2.1 Matéria-prima | 58 |
| 2.2 Caracterização física do óleo de peixe | 58 |
| 2.2.1 Umidade..... | 58 |
| 2.2.2 Índice de acidez | 59 |
| 2.2.3 Neutralização da acidez do óleo | 60 |
| 2.3 Análise estatística | 62 |
| 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 63 |
| 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 65 |
| 5 REFERÊNCIAS..... | 66 |
| | |
| CAPÍTULO III: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BODIESEL DE PEIXE | |
| RESUMO..... | 67 |
| ABSTRACT..... | 68 |
| 1 INTRODUÇÃO | 69 |
| 2 MATERIAL E METODOS | 71 |
| 2.1 Matéria-prima | 71 |
| 2.2 Síntese do biodiesel – Transesterificação via catálise básica..... | 71 |
| 2.2.1 Purificação do biodiesel de peixe | 71 |
| 2.3 Caracterização do biodiesel | 71 |
| 2.3.1 Umidade..... | 71 |
| 2.3.2 Índice de acidez | 72 |
| 2.3.3 Massa específica a 20°C, Kg m ⁻³ | 72 |
| 2.3.4 Viscosidade cinemática a 40°C, mm ² s ⁻¹ | 72 |
| 2.3.5 Ponto de fulgor, °C..... | 72 |
| 2.3.5 Estabilidade à oxidação a 110°C..... | 73 |
| 2.3.7 Poder calorífico, MJ Kg ⁻¹ | 73 |
| 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 75 |
| 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 79 |
| 5 REFERÊNCIAS..... | 80 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| Tabela 01 Concentração de hidróxido de sódio para neutralização de acidez de óleo | 12 |
| Tabela 02 Características compulsórias do Biodiesel para comercialização em território nacional..... | 22 |
| Tabela 03 Poder calorífico superior e inferior do biodiesel | 25 |

CAPÍTULO I: POTENCIAL DO ÓLEO DE PEIXE E DOS RESÍDUOS DA PISCICULTURA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

| | |
|--|-----------|
| Tabela 01 Teor de óleo em função do tipo do resíduo..... | 47 |
| Tabela 02 Índice de acidez do óleo de tilápia | 48 |
| Tabela 03 Potencial de extração de óleo de tilápia em função do tipo de resíduo ... | 50 |

CAPÍTULO II: REDUÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL DE PEIXE

| | |
|--|-----------|
| Tabela 01 Tratamentos em função da concentração da solução de Hidróxido de sódio e modo de separação | 62 |
| Tabela 02 Valores obtidos da neutralização da acidez do óleo e rendimento da reação em óleo em função dos tratamentos | 63 |

CAPÍTULO III: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE PEIXE

| | |
|--|-----------|
| Tabela 01 Análises Físico-Química do Biodiesel de peixe | 76 |
|--|-----------|

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 01 Neutralizador de óleo descontínuo | 12 |
| Figura 02 Equação geral da reação de transesterificação | 19 |
| Figura 03 Mecanismo de autooxidação de lipídeos..... | 27 |
| Figura 04 Rancimat de ensaio de estabilidade à oxidação | 29 |

CAPÍTULO I: POTENCIAL DO ÓLEO DE PEIXE E DOS RESÍDUOS DA PISCICULTURA PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

| | |
|---|-----------|
| Figura 01 Resíduo de peixe: Cabeça | 43 |
| Figura 02 Resíduo de peixe: Nadadeira | 44 |
| Figura 03 Resíduo de peixe: Pele | 44 |
| Figura 04 Resíduo de peixe: Escamas..... | 44 |
| Figura 05 Resíduo de peixe: Vísceras..... | 45 |
| Figura 06 Prensagem do Resíduo cozido | 45 |
| Figura 07 Óleo das nadadeiras | 48 |
| Figura 08 Óleo das cabeças..... | 48 |
| Figura 09 Óleo das Vísceras | 48 |
| Figura 10 Óleo das misturas dos resíduos | 48 |

CAPÍTULO II: REDUÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL DE PEIXE

| | |
|--|-----------|
| Figura 01 Neutralizador de óleo descontínuo | 58 |
| Figura 02 Equação geral da reação de transesterificação | 59 |
| Figura 03 Mecanismo de autooxidação de lipídeos..... | 59 |
| Figura 04 Rancimat de ensaio de estabilidade à oxidação | 59 |
| Figura 05 Neutralizador de óleo descontínuo..... | 60 |
| Figura 06 Equação geral da reação de transesterificação | 61 |
| Figura 07 Mecanismo de autooxidação de lipídeos..... | 61 |

CAPÍTULO III: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BODIESEL DE PEIXE

| | |
|---|-----------|
| Figura 01 Organograma do Rancimat para o teste de oxidação acelerada | 73 |
| Figura 02 Curva do período de indução para o Biodiesel de peixe | 77 |

RESUMO

MARTINS, G. I., *Potencial da extração de óleo de peixe para produção de biodiesel.* Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Energia na Agricultura – PPGEA). Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel – PR, 81 p. 2012

As questões energéticas têm sido discutidas de forma intensa na busca de fontes de energia alternativas, ecológicas e sustentáveis, visto que as perspectivas de esgotamento das reservas de combustíveis fósseis são eminentes, renascendo assim a atenção por fontes alternativas de energia, dentre elas, os biocombustíveis. O óleo de peixe mostra-se como alternativa tecnológica para o aproveitamento dos resíduos do processamento da tilápia, como uma maneira de agregar valor a este material, sob o enfoque da tecnologia limpa. Deste modo, o presente trabalho objetivou avaliar o rendimento e a acidez do óleo de tilápia em função do tipo de resíduo de peixe, indicar uma metodologia que promova a neutralização da acidez do óleo, produzir e caracterizar físico-quimicamente o biodiesel de peixe através do PR

ocesso de transesterificação via catálise básica, rota metílica e comparar os resultados com os parâmetros estabelecidos como obrigatórios para a comercialização do biodiesel utilizado em território nacional, pela resolução nº 07 de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Pelo método utilizado não foi possível obter óleo das escamas e da pele da tilápia. As vísceras apresentaram teor de óleo de 22% e a mistura dos resíduos apresentou teor de óleo de 6,12%. O óleo obtido das vísceras apresentou índice de acidez inadequado para a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação, necessitando assim sofrer um processo de neutralização para sua transformação em biodiesel. Os demais resíduos apresentaram índice de acidez adequados para a transesterificação e produção de biodiesel. O processo de neutralização contínua com separação do óleo-borra com sistema de filtragem por filtro de papel foi eficiente na neutralização da acidez do óleo de peixe, favorecendo o uso de matérias primas como óleos de alta acidez, apresentando rendimento em óleo neutralizado em torno de 80% e proporcionando ao óleo de peixe, após o processo de neutralização poder ser transesterificado via catálise básica para produção de biodiesel. A análise do poder calorífico do biodiesel apresentou valores próximos ao do diesel de petróleo, valores que conferem ao biodiesel de peixe uma boa combustibilidade em relação ao óleo diesel, alguns parâmetros avaliados caracterizam físico-quimicamente o biodiesel de peixe de acordo com as especificações estabelecidas na resolução nº 07/ANP, indicando que o óleo de peixe mostra-se promissor para produção de biodiesel através do processo de reação de transesterificação.

Palavras-chave: índice de acidez, neutralização, biocombustíveis, qualidade do biodiesel

ABSTRACT

MARTINS, G. I., Potential extraction of fish oil for biodiesel production. Dissertation (Post-graduate studies in Energy in Agriculture - PPGEA). Center for Science and Technology. State University of West Paraná. Rattlesnake - PR, 81 p. In 2012

Energy issues have been discussed intensively in the search for alternative energy sources, environmentally friendly and sustainable, since the prospect of depletion of fossil fuel reserves are eminent, thus reviving attention to alternative energy sources, among them, biofuels. Fish oil shows up as an alternative technology for the recovery of waste from processing of tilapia, as a way to add value to this material, with a focus on cleantech. Thus, the present study aimed to evaluate the performance and acidity of the oil tilapia depending on the type of fish waste, indicate a methodology that promotes neutralizing the acidity of the oil, produce and characterize physicochemically biodiesel fish through the process transesterification via base catalysis, methylic route and compare the results with the parameters set as mandatory for the commercialization of biodiesel used in the national territory, by Resolution No. 07, 19.3.2008 - 20.3.2008 DOU National Agency of Petroleum, Natural Gas and (ANP). By the method used was not possible to obtain oil from the scales and skin of Tilapia. The viscera had oil content of 22% and the mixture of waste presented oil content of 6.12%. The oil obtained showed the viscera acid number unsuitable for the production of biodiesel transesterification process, thus necessitating undergo a neutralization process for its transformation into biodiesel. The other had acid value waste suitable for transesterification and biodiesel production. The neutralization process with continuous separation of oil-sludge system with filtering paper filter was effective in neutralizing the acidity of the fish oil, favoring the use of raw materials and high acidity oils, neutralized oil in a yield of about 80% and providing the fish oil, after the neutralization process can be transesterified via base catalysis for biodiesel production. The analysis of the calorific value of biodiesel showed similar to petroleum diesel, biodiesel values that give the fish a good combustibility compared to diesel fuel, some parameters characterize physicochemically biodiesel fish according to the specifications laid down in Resolution No. 07/ANP, indicating that fish oil is promising for producing biodiesel via transesterification reaction process.

Keywords: acid number, neutralization, biofuels, biodiesel quality

1 INTRODUÇÃO

As questões energéticas, em tempos atuais, têm sido discutidas de forma intensa na busca de fontes de energia alternativas, ecológicas e sustentáveis. O Brasil tende a oferecer apoio a projetos para a produção de biocombustíveis (CORREA *et al.*, 2008). Contudo, com o biodiesel, o Governo brasileiro procura evitar o que ocorreu com o etanol no tocante à concentração em uma cultura ou fonte específica – a monocultura da cana-de-açúcar. A diversificação é uma vantagem e, ao mesmo tempo, um desafio. A vantagem consiste em permitir a descentralização da produção de biodiesel, integrando, em sua cadeia produtiva, diferentes categorias de agricultores e de agentes econômicos nas diversas regiões brasileiras. O desafio relaciona-se à necessidade de se selecionar número limitado de fontes que apresentem maiores vantagens e melhores perspectivas, direcionando-lhes políticas públicas adequadas e a devida atenção em termos de desenvolvimento tecnológico, pesquisas, logística de produção e distribuição (SANTOS, 2008).

O Brasil tem potencial pesqueiro como poucos países do mundo, pela quantidade de águas marítimas e continentais, entre elas os reservatórios de hidrelétricas, como o da Itaipu. A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) reconhece esse potencial, sustentando que o Brasil tem condições de, em poucas décadas, estar entre os maiores produtores de pescado do mundo (ITAIPU BINACIONAL, 2010, *on line*).

A utilização da gordura do peixe para fabricação de biodiesel é uma alternativa a mais para a matriz energética, além de óleos vegetais, gorduras animais e outros. Pesquisas realizadas pela Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (Nutec) constataram que a produção de biodiesel de gordura das vísceras de peixe é uma alternativa de matéria-prima para a diversificação de matriz energética. O peixe é composto de 10% (em massa) de vísceras, delas extraem-se 50% de óleo, produzindo 90% de biodiesel (NUTEC, 2010, *on line*).

Assim, a produção de biodiesel de gordura de peixe contribui para suprir à necessidade de novos insumos para a produção do biocombustível, além de sanar o problema de eliminação dos resíduos gerados com o beneficiamento do peixe,

trazendo vantagens econômicas e sustentáveis para a piscicultura local (NUTEC, 2010, *on line*).

Considerando o aspecto de produção, bem como as características físicas do óleo, o rendimento do biodiesel depende de inúmeros fatores tais como: tipo de álcool, razão molar óleo: álcool, quantidade e tipo de catalisador e tempo de reação.

Diante da necessidade de mais informações sobre o biodiesel de peixe este trabalho visa analisar as características físicas do óleo e físico-químicas do biodiesel e comparar aos resultados obtidos com os disponíveis na literatura e os estabelecidos pela ANP, bem como, desenvolver estudo da eficiência da conversão do resíduo do peixe em óleo de peixe.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho tem o objetivo de avaliar o potencial de produção, bem como, investigar as propriedades físicas do óleo e físico-químicas de biodieseis obtidos pela reação de transesterificação do óleo de peixe na rota metílica, via catálise básica.

2.2 Objetivos específicos

Extrair o óleo de peixe em função do tipo de resíduo obtido do processamento da tilápia, e avaliar seu rendimento e índice de acidez;

Determinar o melhor método para neutralizar a acidez do óleo de peixe, de modo a permitir a reação de transesterificação como processo de transformação do óleo em biodiesel;

Sintetizar, pela reação de transesterificação via catálise básica, os ésteres metílicos a partir do óleo previamente caracterizado e caracterizar o biodiesel físico-quimicamente.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Industrialização do Peixe

A produção de pescados no Brasil em 2009 foi de 290 mil toneladas, devendo chegar a 700 mil toneladas até 2011, em decorrência das políticas que o governo está adotando para estimular a atividade pesqueira (Brasil atual, 2010, *on line*).

O estado do Paraná é o quinto maior produtor nacional de pescado, sendo a produção paranaense de pescado cresceu 39% entre 2009 e 2011, o que representa um acréscimo de cerca de 10 mil toneladas. De acordo com o Boletim Estatístico do Ministério da Pesca e Aquicultura, o Estado registrou um volume de 25,8 mil toneladas produzidas em 2008. Em 2011, o número saltou para 35,8 mil toneladas (O Diário de Londrina, 2012, *on line*).

Ainda de acordo com O Diário de Londrina (2012, *on line*) a atividade é responsável pela manutenção de milhares de famílias brasileiras que tiram seu sustento das águas de rios, lago, mangues, açudes ou do mar. Cerca de 22 mil propriedades rurais possuem algum sistema de produção de peixe no Estado, sendo que a região Oeste do Estado concentra a maior produção, respondendo por mais de 50% do volume total de pescado, onde a criação é feita principalmente em viveiros cavados na terra. A tilápia responde por cerca de 75% do volume total de pescado no Paraná, que é um dos pioneiros na produção de filé de tilápia. O Estado também é pioneiro no modo de produção em tanques-rede, sistema que viabiliza os pequenos produtores e pescadores artesanais, que em conjunto, tem acesso ao mercado. A estimativa é de que, apesar das dificuldades, a aquicultura e a piscicultura podem avançar no Paraná, devido a crescente demanda por pescado ter se apresentado regular nos últimos anos, fruto do entendimento do consumidor sobre os benefícios do consumo. O peixe, por ter baixo teor de gordura, grande digestibilidade e alto teor de ômega 3, apresenta-se como um alimento altamente benéfico à saúde.

O peixe pode ser comercializado in natura ou industrializado, e o processo de industrialização envolve, basicamente, sua obtenção, conservação, processamento/elaboração, embalagem, transporte e comercialização (Felttes *et al.*, 2010). Inicialmente, no beneficiamento, os peixes são selecionados por tamanho,

sendo então lavados e submetidos a congelamento, caso não sejam processados imediatamente; podem ser comercializados inteiros, eviscerados com cabeça ou fracionados em filés ou lâminas. Os resíduos gerados no beneficiamento do peixe (cabeça, vísceras, nadadeira, cauda, coluna vertebral, barbatana, escamas e restos de carne) podem representar 50% do peixe processado, variando conforme as espécies e o tipo de processamento (Banco do Nordeste, 1999; Nunes, 2001; Pessatti, 2001; Feltes *et al.*, 2010).

3.2 Resíduo da Indústria Pesqueira

Do total da captura de pescado, cerca de 60% é utilizado no mercado de peixe fresco, processado na forma de congelados, enlatados ou curados, gerando considerável volume de material não aproveitado. Calcula-se que o volume de resíduos gerados pelas unidades processadoras atinja aproximadamente metade da produção (Arruda, 2004).

A espécie de peixe de água doce mais industrializada no Brasil é a tilápia, processada para a obtenção de filés frescos ou congelados. O rendimento médio em filé representa 30% aproximadamente, e os 70% de resíduos incluem: cabeça, carcaça, vísceras, pele e escamas (Vidotti & Gonçalves, 2006).

O termo resíduo refere-se às sobras e aos subprodutos dos processamentos dos alimentos que são de valor relativamente baixo (Arruda, 2004). Caracteriza-se por resíduo de peixe a cabeça, as nadadeiras, pele, escamas e vísceras que, dependendo da espécie, pode chegar a 66% em relação ao peso total (Conteras-Guzmán, 1994). Para a tilápia, por exemplo, a cabeça, carcaça e vísceras constituem 54% dos resíduos, a pele 10%, escamas 1% e as aparas dorsais e ventrais e do corte em “v” do filé, 5% (Vidotti & Borini, 2006).

O destino dado aos resíduos da piscicultura constitui um problema para os produtores. Embora seja um material degradável, quando lançado em enorme quantidade nos rios, como acontece na época da safra, no Amazonas, onde toneladas de pele de peixe são jogadas nos rios por dia, causa danos ao meio ambiente e desequilibra o ecossistema (Arruda, 2004).

As águas residuárias geradas na industrialização de peixe contêm sólidos suspensos totais, restos de peixe e elevadas demandas química e bioquímica de oxigênio (Arruda *et al.*, 2007; Banco do Nordeste, 1999; Nunes, 2001), motivo pelo qual toda a água gerada no processo deve ser encaminhada para a estação de

tratamento de efluentes e recolhida em um tanque de retenção para a separação da fase sólida, a qual pode ser aproveitada posteriormente, sobretudo para ração animal (Feltes *et al.*, 2010).

Na busca por alternativas menos poluentes, com o intuito de minimizar os problemas ambientais gerados pelo resíduo de pescado, a necessidade de se montar sistemas de aproveitamento dos resíduos nas indústrias é de ordem econômica e preservacionista, em termos de conservação de energia. Pode-se pensar desde um maior uso da matéria-prima até o produto final ou ainda, no desenvolvimento de novos produtos mediante a utilização de resíduos (Maia, 1998).

Grande parte da tecnologia conhecida para a utilização dos resíduos das indústrias de pescado não se mostra economicamente atrativa, em vista do elevado investimento inicial. Os aterros sanitários, lagoas de tratamento de efluentes não são alternativas recomendáveis, devido ao odor desagradável que provocam nas áreas costeiras ou de águas interiores, quase sempre exploradas como pólos de lazer (Lustosa Neto, 2004).

Conforme ARRUDA (2004) existe pesquisas onde diversas formas de aproveitamento do resíduo já estão sendo avaliadas. As diferentes formas de se aproveitar o resíduo estão diretamente relacionadas com a quantidade que é gerada. A produção de farinha e óleo de peixe requer grandes quantidades de resíduos, sendo uma atividade onerosa para pequenos produtores.

O destino correto dos resíduos permite que uma receita adicional seja gerada para as unidades processadoras com a inserção de novos produtos no mercado, evitando desperdícios e o impacto no meio ambiente. Assim, a busca por alternativas viáveis para o aproveitamento dos resíduos gerados não só em grande escala, mas também para pequenas produções faz-se necessária. Nesse contexto surge óleo de resíduos de peixes como alternativa para a obtenção de biodiesel (Arruda, 2004).

De acordo com a Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC, 2010, *on line*), a utilização da gordura do peixe para fabricação de biodiesel é uma alternativa a mais para a matriz energética, contribuindo para suprir a necessidade de novos insumos para a produção do biocombustível, além de sanar o problema de eliminação dos resíduos sólidos gerados com o beneficiamento do peixe.

3.3 Alternativas para aproveitamento dos Resíduos pesqueiros

A seguir se discutem algumas alternativas para o aproveitamento dos resíduos de peixe, visando à obtenção de produtos de valor agregado e à redução dos resíduos gerados na industrialização deste material.

3.3.1 Farinha e óleo de peixe

A farinha de peixe é um produto seco, obtido a partir da cocção dos resíduos gerados tanto da produção quanto da industrialização ou da comercialização dos resíduos do peixe. No processo de obtenção da farinha extrai-se o óleo; portanto, na mesma linha de processamento obtêm-se dois produtos: óleo e farinha de peixe. As características qualitativas e quantitativas tanto do óleo como da farinha dependem das características da matéria-prima utilizada no processamento, pois qualquer tipo de processamento conserva as referidas características (Vidotti & Gonçalves, 2006).

Com o recente crescimento do número de plantas de processamento de tilápias no Brasil e as diferentes capacidades de produção, a quantidade de resíduos gerados é muito diversificada e seu aproveitamento deve ser devidamente planejado, em função tanto das características da matéria-prima como da finalidade de utilização, região de produção e comercialização. Esses subprodutos têm como principal finalidade a alimentação animal (Vidotti & Gonçalves, 2006).

Para a produção da farinha, o resíduo é cozido em digestor, em alta temperatura ($110\pm 10^{\circ}\text{C}$) e por um tempo médio de 1h e 30 minutos. Após o cozimento, o material passa por uma caixa percoladora, para a retirada do excesso de óleo, e em seguida é prensado, obtendo-se a torta de prensa, a qual é depositada no silo de resfriamento para posterior moagem e ensaque. Durante o cozimento e prensagem obtêm o óleo, principalmente em peixes produzidos em sistemas intensivos de criação, pois, nestes, a deposição de gordura é maior em razão da alimentação e peso de abate, sendo superior à dos peixes de captura. Os óleos são misturados, e a mistura, centrifugada a uma temperatura de 80°C e estocada em tanque para posterior comercialização (Vidotti & Gonçalves, 2006).

Os porcentuais de farinha e de óleo de tilápia obtidos após o processamento do resíduo dependem de vários fatores, sendo o tamanho do peixe e o sistema de produção os que mais influem nos resultados finais. Tilápias com peso de abate entre 650 g e 800 g geram resíduos com baixo nível de gordura, devido à menor deposição na carcaça. Por outro lado, em peixes com peso acima de 800 g, a

deposição de gordura na carcaça é proporcionalmente maior, o que se reflete na produção final de farinha e óleo (Vidotti & Borini, 2006).

Para efeito de cálculos, o processamento de resíduos obtidos de peixes com peso de abate de até 800g produz, em média, 85% de farinha e 15% de óleo, enquanto peixes com peso acima de 800 g podem gerar um percentual de 70% de farinha e 30% de óleo (Vidotti & Borini, 2006).

As características de qualidade das farinhas e óleos de tilápia variam em função da matéria-prima utilizada, do controle de qualidade no processamento, das formas de proteção contra oxidação de gorduras e do armazenamento. Para o processamento de resíduos de produtos de origem animal torna-se indispensável a utilização de antioxidantes, cuja dosagem é recomendada de acordo com o princípio ativo e o fabricante. (Feltres *et al.*, 2010).

Em geral, o óleo de peixe é composto de uma variedade de ácidos graxos (saturados, mono e poliinsaturados) e alto teor de vitaminas, em especial a vitamina A (Aro *et al.*, 2000; Lands, 2005; Pacheco & Barrera-Arellano, 1994; Pessatti, 2001; Shahidi & Shukla, 1996; Ward, 1995, Feltres *et al.*, 2010).

3.3.2 Consumo animal

O pescado devido às suas características nutricionais, que se aproxima da composição química de aves, bovinos e suínos, apresenta elevados teores de proteína e gordura variável, porém com inúmeras vantagens nutricionais, como existem diferenças estruturais entre a carne de pescado e de mamíferos, onde as fibras musculares, no pescado, são mais curtas e apresentam menor quantidade de tecido conectivo, características que lhes conferem uma maior digestibilidade (Brusch, 2001).

Com o crescimento da produção de peixes, cresceu também a procura por fontes protéicas alternativas, preferencialmente baratas, para a suplementação de dietas de peixe (Vendruscolo *et al.*, 2009). O alto teor protéico encontrado em peixes faz com que o principal destino dos resíduos do beneficiamento sejam para a produção de farinha de peixe, para alimentação animal, produto que apresenta cerca de 70% de proteína com a vantagem do baixo custo (Arruda *et al.*, 2006; Seibel & Soares, 2003, Feltres *et al.*, 2010).

Apesar de ser amplamente produzida a partir de resíduos de peixe, a farinha obtida pelo método tradicional geralmente apresenta baixa qualidade. A

comercialização da farinha proporciona um retorno econômico relativamente baixo para a indústria, levando-se em conta principalmente que a linha de produção deste subproduto exige grande investimento, equipamentos especiais e alto consumo energético. Além disso, a linha de produção de farinha apresenta capacidade ociosa em algumas épocas do ano, o que implica em uma elevação no preço do produto. Devido a essas desvantagens apresentadas na linha de produção de farinha de pescado, há o interesse em pesquisar outras alternativas economicamente mais vantajosas (Arruda *et al.*, 2007; Pessatti, 2001, Feltes *et al.*, 2010).

3.3.3 Consumo humano

A viabilidade do aproveitamento dos resíduos do peixe visando à produção de alimentos para o consumo humano depende, fundamentalmente, da qualidade da matéria-prima, tendo em vista, que a perecibilidade dos tecidos dos peixes é maior que a de outras espécies animais; além disso, a qualidade está diretamente relacionada aos cuidados na manipulação e conservação do peixe a baixas temperaturas, em toda a cadeia produtiva e com a aplicação de procedimentos adequados de limpeza e sanitização da planta processadora (Morales-Ulloa & Oetterer, 1995; Nunes, 2001; Pessatti, 2001).

Para a utilização de óleo extraído de resíduos de peixe para alimentação humana, é imprescindível tomar cuidados na conservação do peixe no momento da captura, bem como na recepção, armazenamento, processamento e manipulação da matéria-prima na indústria de beneficiamento; outrossim, o processamento dos resíduos deverá contemplar etapas de adição do antioxidante *butil-hidroxi-toluene* (BHT), apesar de seu uso estar diminuindo devido à sua toxicidade e à sua eficácia, tendo sido substituído com êxito pelo antioxidante *terc-butil-hidro-quinona* (TBHQ) (Zuta *et al.*, 2007, Feltes *et al.*, 2010).

3.3.4 Produção de Biodiesel

O biodiesel é um combustível para motor a combustão interna, com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que pode substituir, parcial ou totalmente, o óleo diesel de origem fóssil (ANP, 2008).

Devido à grande extensão territorial e ao seu clima propício a atividades agroindustriais, o Brasil é um país com grande potencial para exploração da

biomassa para fins alimentício, químico e energético e, portanto, para a produção de biodiesel (Feltres *et al.*, 2010).

Em conjunto com os óleos vegetais (Ferrari *et al.*, 2005; Kalam & Masjuki, 2002; Oliveira *et al.*, 2004), o óleo de peixe apresenta grande potencial para ser utilizado como substrato para a produção de biodiesel, não só devido à sua composição lipídica, rica em ácidos graxos de cadeia longa (Gunstone *et al.*, 1994), mas também por se tratar de uma matéria-prima abundante no Brasil. Cabe mencionar que um estado avançado de oxidação do óleo, também ocorre com o óleo residual de fritura, que sofre influência pelos procedimentos adotados durante sua manipulação, o que não limita sua utilização como substrato para a síntese de biodiesel (Costa Neto *et al.*, 2000, Ferrari *et al.*, 2005).

3.4 Características do óleo de Peixe

O principal problema relacionado a qualidade do óleo é aumento da acidez. O óleo de peixe pode apresentar teor de água elevado e ser passível de atividade enzimática o que favorece a hidrólise dos triacilgliceróis liberando ácidos graxos. Desta forma, uma alternativa para tratamento desse óleo seria uma etapa preliminar de esterilização para inativar estas enzimas endógenas presentes no estômago do animal. O processo ocorre, normalmente, em temperatura ambiente, com a homogeneização ocasional do material (Arruda *et al.*, 2006; Seibel & Soares, 2003, Feltres *et al.*, 2010) sendo utilizado para obtenção de óleos com níveis mais baixos de acidez (Pimenta *et al.*, 2010).

O índice de acidez é uma análise muito importante para o óleo ou biodiesel uma vez que elevada acidez dificulta a reação de produção do biodiesel, enquanto que um biodiesel ácido pode provocar corrosão do motor, ou deterioração do biocombustível. Assim, torna-se importante analisar físico-quimicamente a acidez de um óleo para a produção de biodiesel e a partir disso comparar os resultados com os parâmetros pré-estabelecidos pela ANP e alertar para os danos que este pode causar nos automóveis se produzido e posteriormente utilizado indevidamente. O índice de acidez revela o estado de conservação, pode ser expresso também em ml de solução normal por cento de v/p ou g de ácido oléico por cento p/p, segundo a Resolução ANP no 07/2008. O biodiesel, não pode ter índice maior que 0,50mg KOH/g ou 3% de ácido oléico (Silva *et al.*, 2010).

O Instituto Adolfo Lutz (2008) elenca que, a determinação de acidez pode fornecer um dado valioso na apreciação do estado de conservação de um óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Os métodos de determinação da acidez podem ser os que avaliam a acidez titulável ou fornecem a concentração de íons de hidrogênio livres, por meio do pH.

Para corrigir a acidez de um óleo o processo de neutralização é realizado. A neutralização, uma etapa do refino de óleos, consiste na adição de uma solução alcalina, geralmente de hidróxido de sódio, ao óleo bruto e é responsável por uma série de reações químicas e processos físicos. Nesse processo, a concentração da solução de NaOH, o tempo de mistura, a temperatura e a quantidade de excesso cáustico são fatores importantes para a eficiência e efetividade da correção da acidez, sendo que o álcali reage com os ácidos graxos livres formando sabões; os fosfolipídios e gomas absorvem o álcali e são degradados, absorvidos pelas gomas e solubilizados em água. Com aquecimento e tempo, o excesso de solução cáustica pode levar a saponificação do óleo neutro (O'Brien, 2009).

3.4.1 Processos de neutralização da acidez do óleo de Peixe

A neutralização ou saponificação, como o próprio nome indica, consiste na transformação dos triglicerídeos em ácidos gordos livres, através do processo de saponificação (Pimenta *et al.*, 2010).

A principal vantagem da utilização deste processo reacional é a possibilidade de não só converter triglicerídeos como também os ácidos gordos livres existentes, permitindo assim a utilização de óleos com altos valores de ácidos gordos livres. A principal desvantagem resulta de o processo consistir de uma basificação, o que resulta num elevado teor de sais no produto final. Este processo para além de requerer maiores dispêndios em catalisadores, requer também um maior número de operações de separação/purificação, resultando também num maior dispêndio em operações de separação/purificação (Moraes, 2008).

Existem dois métodos principais de neutralização: o mais antigo chamado de descontínuo e o mais moderno chamado de contínuo. Além disso, existem dois modos de aplicação da solução alcalina: a adição de solução de hidróxido de sódio ao óleo, método mais usado, e a adição de óleo à solução aquosa de hidróxido de sódio, método contínuo “Zenith”. De acordo com o conteúdo de ácidos graxos livres

no óleo bruto, aplicam-se diferentes concentrações de solução alcalina e condições de processo apropriadas. O processo descontínuo só é utilizado em indústrias de pequeno porte; o processo Zenith é usado em poucas indústrias no Brasil (Mandarino, 2001).

Para a neutralização descontínua o óleo é colocado num “tacho” com capacidade de 6 toneladas a 15 toneladas, que é provido de agitador mecânico, “camisa” ou vapor indireto e “chuveiro” ou atomizador para a solução alcalina e para a água, respectivamente (Mandarino, 2001) (Figura 01). As concentrações de hidróxido de sódio e outros parâmetros da neutralização são apresentados na Tabela 01.

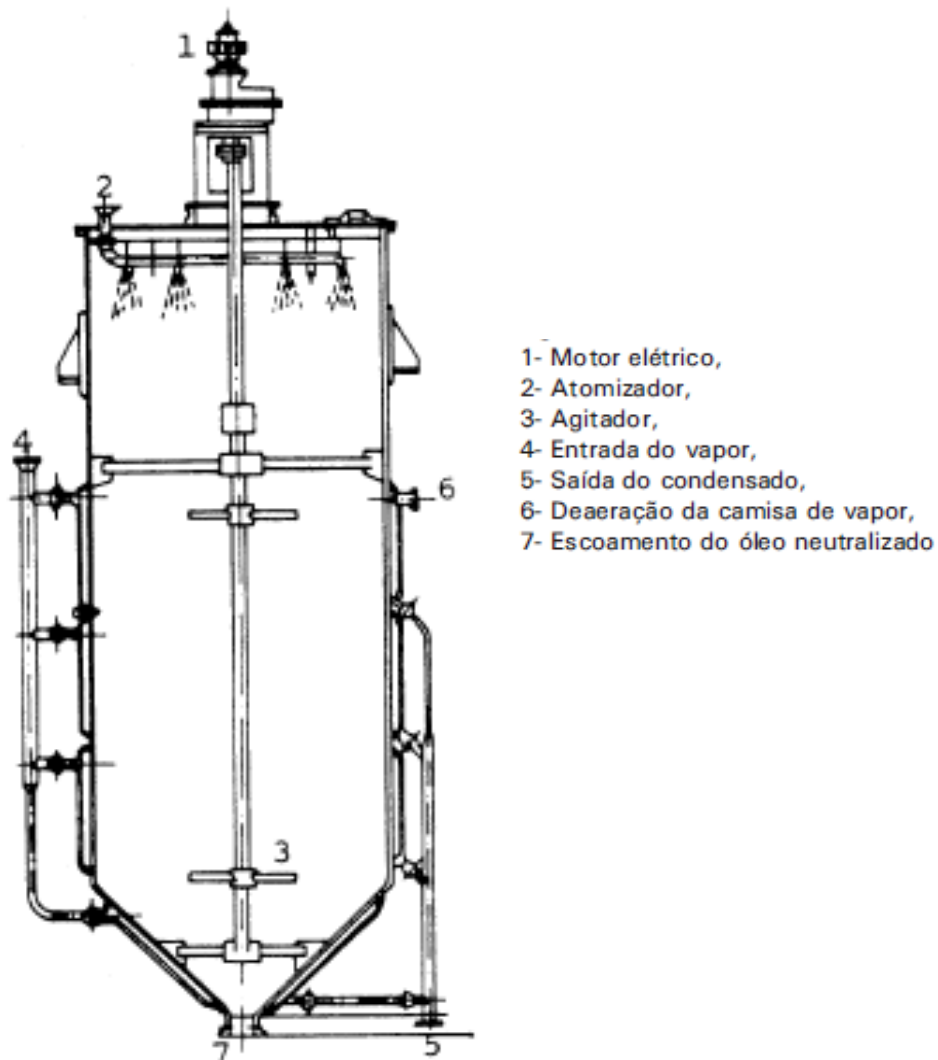


Figura 01 - Neutralizador de óleo descontínuo

Tabela 01 Concentrações de Hidróxido de sódio para neutralização de acidez de óleo.

| Porcentagem de ácidos graxos livres no óleo | Concentração (%) da solução de hidróxido de sódio | Temperatura final do óleo (°C) |
|--|--|---------------------------------------|
| 1 a 1,5 | 3 a 5 | 90 a 95 |
| 1,5 a 3,0 | 5 a 10 | 65 a 70 |
| Acima de 3,0 | 12 a 18 | 50 a 55 |

Fonte: Mandarinino (2001).

No caso do óleo com baixa acidez, adiciona-se, às vezes, a solução aquosa e quente, de hidróxido de sódio, ao óleo aquecido entre 90°C e 95°C, sem agita-lo. Aos óleos com acidez elevada, a solução alcalina mais concentrada é adicionada, à temperatura ambiente, sob intensa agitação, para facilitar o contato entre as duas fases. Depois de 15 a 30 minutos, aquece-se a mistura à temperatura apropriada (50°C a 70°C) para quebrar a emulsão, com velocidade do agitador reduzida. Em seguida, a mistura é deixada em repouso por algumas horas até a separação do sabão formado ou da chamada “borra”. Após a retirada da “borra” pela torneira no fundo do tacho, o óleo é lavado de três a quatro vezes com porções de 10% a 20% de água fervente, em relação à quantidade de óleo, deixando a carga em repouso por cerca de 30 minutos a cada lavagem (Mandarino, 2001).

O processo de neutralização contínua é utilizado na maioria das indústrias esmagadoras de soja pois permite economia de tempo e de perdas no processo. A solução de hidróxido de sódio é adicionada ao óleo após seu aquecimento à temperatura de 65°C a 90°C. O óleo neutralizado é separado da “borra” por centrifugação. Além do hidróxido de sódio, existe a possibilidade do emprego do carbonato de sódio ou da mistura de ambos os reagentes; o gás carbônico formado durante a neutralização é eliminado por um dispositivo especial. O uso do carbonato de sódio reduz a saponificação do óleo neutro ao mínimo, mas afeta a eliminação dos fosfatídeos, corantes e outras impurezas. Por isso, sua aplicação diminuiu nos últimos anos, após a neutralização o óleo é submetido a uma ou duas lavagens com porções de 10% a 20% de água aquecida à temperatura de 80°C a 90°C e centrifugado novamente para remover o sabão residual (Mandarino, 2001).

Já para o processo de neutralização pelo método “Zenith” o óleo bruto é aquecido a 95°C, em forma de gotículas com 1 mm de diâmetro, através de uma

coluna de solução alcalina diluída e pré-aquecida a 95°C. Este sistema consiste de três unidades: a primeira serve para o tratamento com ácido fosfórico; a segunda, como neutralizador propriamente dito, no qual o óleo, transformado em gotículas por um dispositivo de aletas, entra em contato com a solução de hidróxido de sódio; e a terceira elimina os traços dos sabões no óleo neutralizado, por meio da adição de ácido cítrico. Nesse sistema, as perdas são mínimas, apesar do fato de a separação do óleo e da solução de sabões serem efetuadas por força de gravidade, sem o uso de centrífugas (Mandarino, 2001).

O rendimento da neutralização resulta das perdas devidas ao arraste de óleo neutro pela “borra” e pela saponificação do óleo neutro por excesso de solução de hidróxido de sódio empregada. Há dois modos de se expressar a perda ou rendimento. Um deles consiste em relacionar o percentual de óleo neutro obtido com a percentagem de óleo neutro presente no óleo bruto. Assim, o “rendimento de neutralização” é igual a

$$\text{Rendimento} = \frac{\% \text{ de óleo neutralizado obtido} \times 100}{\% \text{ de óleo neutro presente no óleo bruto}}$$

Uma neutralização eficiente resulta num valor acima de 99%.

O outro método relaciona a perda percentual do óleo resultante da neutralização com o conteúdo de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto. Assim, o chamado “fator de perda” é igual a:

$$\text{Fator de perda} = \frac{\% \text{ da perda na neutralização}}{\% \text{ de ácidos graxos livres no óleo bruto}}$$

Em geral, esse fator fica abaixo de dois, mas depende da acidez e do conteúdo de impurezas presentes no óleo bruto.

3.5 Biodiesel

A energia tem sido através da história a base do desenvolvimento das civilizações. É crescente a necessidade energética para a produção de alimentos, bens de consumo, de serviços, de produção, lazer e para promover os desenvolvimentos econômicos, sociais e culturais (Santos, 2008).

Grande parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente do petróleo, do carvão e do gás natural. Contudo, estas fontes de energia apresentam uma previsão de esgotamento futuro, tornando a procura por fontes alternativas de energia uma realidade cada vez mais relevante (Ferrari *at al.*, 2005).

A busca por alternativas renováveis e menos poluentes tende a conferir um importante papel para a agricultura, seja pela produção de matérias-primas ou pelo aproveitamento de resíduos de natureza energética (Vieira, 2006), nesse contexto surge o biodiesel como alternativa ao consumo de diesel.

De acordo com a Resolução nº 7 de 19 de março de 2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº. 42/2004, que integra a referida resolução (ANP, 2004).

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel/biodiesel.

No desempenho dessa nova função, ela editou normas de especificação do biodiesel puro, também conhecido como B100 e das misturas óleo diesel-biodiesel, promoveu a adaptação das normas regulatórias e realizou leilões para estimular a oferta do combustível para a mistura (Tavares, 2009).

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social, e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel (Conceição, 2005).

O biodiesel é um combustível limpo, do ponto de vista ambiental, uma vez que é renovável e menos poluente. Quando queimado no motor a diesel, libera 50% menos material particulado e 98% menos enxofre que o diesel de petróleo, além de ser biodegradável e atóxico. Devido às propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo, pode ser usado diretamente em motores convencionais, necessitando de mínimas modificações para operar. Também pode ser usado puro

ou em mistura, uma vez que se mistura facilmente com o diesel de petróleo, tornando-se um aditivo e não requer armazenamento especial (Aranda *et al.*, 2003).

Além das vantagens mencionadas do biodiesel em relação ao óleo diesel, o biodiesel também se apresenta como uma alternativa para a diminuição do uso de petróleo, não um substituto. Contudo, cabe a ressalva de que a produção de biodiesel em termos gerais compete com alimentos por recursos naturais durante a sua produção e por preços durante a comercialização, fato que não ocorre quando o biodiesel é produzido a partir de resíduos. Assim, o biodiesel surge, então, como uma opção interessante e promissora para projetos ambientais, sociais e econômicos.

Assim, o desenvolvimento de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis, tem recebido considerável atenção. Uma alternativa é o aproveitamento de resíduos gerados nas industriais de beneficiamento de tilápia, para produção de biodiesel (Fonseca, 2011).

O Brasil tem um imenso potencial de matérias-primas para produção de Biodiesel, devido a sua grande extensão territorial, clima e alternativas variadas (Lima, 2005).

Uma das alternativas está na produção dessa energia a partir do biodiesel de óleos vegetais e gorduras animais, como o sebo bovino, o óleo de frango (Cunha, 2008) e de peixe.

No Brasil a maioria dos óleos utilizados para a produção de biodiesel são provenientes de oleaginosas tradicionais, contudo, empregar a princípio uma única matéria-prima para produzir biodiesel num país com a diversidade do Brasil seria um grande equívoco. Na Europa se usa predominantemente o óleo de colza, por falta de alternativas, embora se fabrique biodiesel também com óleos residuais de fritura e resíduos gordurosos. No Brasil, há dezenas de alternativas, como demonstram experiências realizadas em diversos trabalhos com oleaginosas como, mamona (Conceição *et al.*, 2007), soja (Candeia, 2008), girassol (Georgogiannia *et al.*, 2008), algodão (Souza *et al.*, 2007), canola (Albuquerque, 2006), babaçu (Santos, 2008), milho (Dantas, 2007), sebo bovino (Moura, 2008), peixe entre outros (Tavares, 2009).

Devido à variedade de óleos ou gorduras e a facilidade de se produzir o biodiesel, um grande problema que vem sendo enfrentado não é a sua produção mais sim a certificação de sua qualidade uma vez que produzi-lo de modo a se

encaixar perfeitamente em todos os parâmetros da ANP - (Agencia Nacional do Petróleo) é algo mais complexo. A acidez de um óleo é de extrema importância para se evitar problemas com relação ao processo reacional, como consumo excessivo do catalisador, ocorrência de reações paralelas assim como também a não ocorrência da reação (Silva *et al.*, 2010).

3.6 Fontes para produção de Biodiesel

Como já foi dito, o biodiesel é denominação genérica para combustíveis e aditivos derivados de fontes renováveis (Lima, 2005). Conforme CANDEIA (2008), as opções de fontes de matéria-prima para produção dos combustíveis renováveis são bem diversificadas, entretanto, as principais fontes para a produção de biodiesel são:

a) Óleos Vegetais – são enquadrados na categoria de óleos fixos e essenciais ou voláteis. Entre as inúmeras oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as mais comumente usadas são as de: soja, canola, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, babaçu, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Os óleos essenciais, não são apropriados como matérias-primas para a produção de biodiesel, devido ser óleos voláteis constituídos de misturas de terpenos e fenóis, dentre outras substâncias aromáticas. No entanto, alguns óleos essenciais podem ser utilizados, *in natura*, em motores do ciclo a diesel, especialmente em mistura com o óleo diesel fóssil e/ou com o biodiesel. Além de também serem usados como matéria-prima para o biodiesel, tal como o óleo da andiroba (Silva, 2005). São exemplos de óleos essenciais: o óleo de pinho, óleo da casca de laranja, óleo de marmeleiro, óleo da casca da castanha de caju e outros.

b) Gorduras de animais – as gorduras e óleos de animais são semelhantes, nas suas estruturas químicas aos óleos vegetais, sendo diferenciados na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos combinados com o glicerol; assim, podem ser transformados em biodiesel: sebo bovino, óleo de peixe, óleo de mocotó, banha de porco, entre outras.

c) Óleos Usados e Gorduras Residuais – são os resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, como de: lanchonetes, restaurantes e cozinhas industriais, comerciais e domésticas (frituras de alimentos); os esgotos ricos em matéria graxa, possível de extraírem-se óleos e gorduras;

águas residuais de processos de indústrias de alimentos, como de pescados, couro etc.

Cada tipo de óleo origina um tipo de biodiesel com características próprias e diferentes. O ideal seria utilizar uma combinação de óleos que permitisse obter um biodiesel com as melhores características possíveis. No entanto, devido a fatores econômicos e aos parâmetros específicos de cada óleo, o número de óleos usados na produção de biodiesel reduz-se significativamente. O preço da matéria-prima na produção de biodiesel resulta entre 70% e 80% do custo de produção final, logo, a escolha do óleo está fortemente interligada ao preço do mesmo (Rei, 2007).

Dentre as gorduras animais que estão sendo utilizadas para obtenção de biodiesel, o sebo bovino é bastante utilizado, sendo definido como produto obtido a partir de resíduos de tecidos de bovinos, processados em digestores de batelada ou contínuos, extração da gordura por prensas, centrífuga ou pelo método de extração de solventes orgânicos. É uma gordura de fácil obtenção e apresenta um custo relativamente baixo como subproduto em indústrias alimentícias (Cunha, 2008). Ainda conforme CUNHA, 2008 também é possível obter o biodiesel a partir da transesterificação de gordura de frango, banha e óleo de peixe na presença de catalisadores. Os óleos ou gorduras de frango resultam do processamento com aquecimento controlado das partes não comestíveis das aves abatidas, seguido de prensagem, decantação ou filtração do óleo. O óleo de resíduos de peixes aplicado para a obtenção de biodiesel apresenta-se como alternativa, já que a produção pesqueira mundial gera anualmente um montante de aproximadamente 66,5 milhões de toneladas métricas de resíduos, que implicam em problemas sociais, ambientais e econômicos (Lima *et al.*, 2007).

Diante de toda diversidade de matéria-prima para a produção do biodiesel no Brasil, faz-se necessárias avaliações perante as suas reais potencialidades tecnológicas, econômicas, agrícolas, levando em consideração as características da regionalização, como sazonalidade e escala periódica, características físicas e químicas (Candeia, 2008).

3.7 Processos de produção de biodiesel

Gorduras animais e óleos vegetais são substâncias promissoras como biocombustíveis, pois têm propriedades comparáveis com o diesel e podem ser fatores limitantes ao uso de óleos vegetais e gorduras de animais como

combustível em motores diesel, está na tendência de solidificação do biocombustível a temperaturas baixas, como no inverno do sul do país (Krause, 2008).

Os óleos vegetais e gorduras animais contêm, além dos triacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolípidios, esteróis, água, odores e outras impurezas. Estes compostos conferem propriedades especiais a esta matéria prima, que impede o seu uso diretamente como combustível. Estes problemas podem ser superados com leves modificações químicas, uma dessas é a transesterificação do óleo bruto chamada também de alcoólise (Krause, 2008).

De acordo com GERIS (2007), transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoila. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Para a obtenção de biodiesel, a reação de transesterificação de óleos ou gorduras com álcoois primários pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (Silva *et al.*, 2010).

Segundo Santos (2008), o processo de produção de biodiesel constitui-se das etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação (Figura 02), separação de fases, recuperação e desumidificação do álcool e purificação do biodiesel. A transesterificação é um dos métodos mais empregados, visto que utiliza baixas temperaturas e tem como agentes transesterificantes, álcoois comuns, como etanol e o metanol. Isto diminui os custos e viabiliza o processo. A transesterificação de óleos ou gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, onde cada etapa produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo, sendo o mono- e diacilglicérides, os intermediários da reação, e o glicerol, também chamado de glicerina, o coproduto.

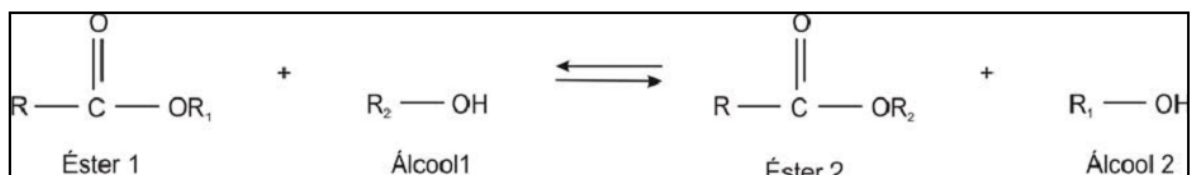


Figura 02 – Equação geral da reação de transesterificação (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Os principais fatores que influenciam a reação de transesterificação são: tipo de óleo, tipo de álcool, razão molar óleo:álcool, quantidade e tipo de catalisador, e tempo de reação (Silva *et al.*, 2010).

Dentre os alcoóis comumente utilizados, destaca-se o metanol e o etanol. O metanol é obtido de gás natural ou extraído do petróleo, sendo assim não renovável. O etanol é um álcool considerado 100% verde, mas a produção dos ésteres etílicos é um pouco mais complexa que a dos ésteres metílicos, exigindo maiores quantidades de álcool, mais etapas e uso de equipamentos tais como centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres (Santos, 2008).

Outras variáveis a serem avaliadas para a essa reação são o tipo e a quantidade de catalisador. A catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante, no meio industrial para a produção de biodiesel, devido a sua rapidez e facilidade que tornam esta opção economicamente viável (Ma & Hanna, 1999; Zagonel & Ramos, 2001). Os catalisadores alcalinos são mais utilizados que os ácidos, porque as reações catalisadas por ácidos requerem maiores quantidades de álcool, tempo reacionais elevados e temperatura em torno de 70°C. Os catalisadores básicos mais usados são os hidróxidos de sódio e de potássio. A quantidade de catalisador adicionada é extremamente importante, pois dependendo da sua origem e do estado de conservação do óleo, boa parte da substância pode ser consumida por ácidos graxos livres desfavorecendo a transesterificação com a formação de sabão (Santos, 2008).

Muitos estudos foram realizados utilizando catalisadores heterogêneos, tais como os complexos de estanho, chumbo e zinco na transesterificação de diversos óleos vegetais. Os óleos de babaçu e soja apresentaram maiores rendimentos na reação. Estes estudos concluíram que devido a fatores estéricos, a atividade catalítica foi mais efetiva em óleos constituídos em grande parte por triacilglicerídeos de cadeia curta ou com elevado grau de insaturação (Peter *et al.*, 2002; Abreu *et al.*, 2004; Barbosa *et al.*, 2005; Suarez *et al.*, 2007).

O tempo de reação é outra variável importante, pois a transesterificação é um processo reversível e o equilíbrio reacional pode acontecer em tempos variáveis (Santos, 2008).

Além dessas variáveis, destaca-se ainda outros fatores importantes tais como, a umidade e o teor de ácidos graxos livres. A presença de umidade provoca a hidrólise dos ésteres monoalquílicos na transesterificação e os ácidos carboxílicos,

produtos da hidrólise, reagem com o catalisador alcalino formando sabão. O rendimento da transesterificação etílica em meio alcalino (2% de NaOH) cai de 95,8% para 73,2% quando a concentração de água é alterada de 0,15% à 0,66% (Brandão *et al.*, 2006, Santos, 2008).

Na catálise ácida, o teor elevado de ácidos graxos livres é uma alternativa interessante para a obtenção de ésteres monoalquílicos. Entretanto na catálise básica, um teor elevado desses ácidos no óleo leva à produção de sabão e água, o que diminui consideravelmente o rendimento da reação principal para níveis inferiores a 90%, principalmente quando a concentração de ácidos graxos livres é superior a 5% (Silva *et al.*, 2010).

3.8 Propriedades e Especificações do biodiesel

No Brasil, o biodiesel é regulamentado, pela ANP. A determinação das características físico-químicas é feita conforme as normas nacionais da NBR e da ABNT, e das normas internacionais da ASTM, da ISO, e do CEN. A Tabela 02 apresenta algumas especificação do biodiesel B100, segundo a Resolução ANP no 7/2008, que é exigida para que o produto seja utilizado no mercado brasileiro, com os seus respectivos limites de contaminantes e os métodos que devem ser empregados no seu controle de qualidade (Santos, 2008).

3.8.1 Umidade

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 elevado grau de hidrosopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento. A norma brasileira determina que o teor máximo de água no biodiesel é de 500mg kg⁻¹ (Lobo *et al.*, 2009).

Tabela 02 Características compulsórias do Biodiesel para comercialização em território nacional

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE | MÉTODO | | |
|--|--------------------|---------|---------------|--------------|---------------|
| | | | ABNT NBR- | ASTM D- | EN/ISO- |
| MASSA ESPECÍFICA A 20° C | Kg/m ³ | 850-900 | 7148 14065 | 1298 4052 | 3675 12185 |
| VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C | mm ² /s | 3,0-6,0 | 10441 | 445 | 3104 |
| TEOR DE ÁGUA, MÁX. | mg/kg | 500 | - | 6304 | 12937 |
| PONTO DE FULGOR, MÍN. | °C | 100,0 | 14598 | 93 | 3679 |
| PONTO DE ENTUPIAMENTO DE FILTRO A FRIO, MÁX. | °C | 19 | 14747 | 6371 | 116 |
| ÍNDICE DE ACIDEZ, MÁX. | mg KOH/g | 0,50 | 14448 | 664 | 14104 |
| ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO, A 110°C, MIN. | H | 6 | - | - | 14112 |

Fonte: ANP, 2008

3.8.2 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido pela quantidade de alcali, expressa em miligramas de KOH por g de amostra que é necessário atingir o ponto de viragem da titulação da amostra. Este ponto informa o quanto há de ácidos graxos livres, provenientes dos triacilgliceróis hidrolisados na amostra original (Cunha, 2008). A conservação do óleo também é indicada por este índice, sendo que a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

Como o valor da acidez pode refletir na eficiência do processo de obtenção do biodiesel, o índice de acidez deve ser uma das primeiras análises realizadas, sendo que de acordo com a Resolução 07 da ANP o limite máximo estipulado é de 0,5mg KOH g⁻¹. No entanto, se for encontrado um índice de acidez alto (superior a 2mg KOH g⁻¹ de amostra) é possível supor que alguns ácidos graxos livres permanecem no biodiesel (Moraes, 2008).

3.8.3 Massa específica a 20 °C

A massa específica, determinada pela medida da razão entre a massa e o volume de uma substância à temperatura e pressão especificadas, também chamada de densidade, é outra importante propriedade a ser estudada para o

biodiesel. O objetivo deste parâmetro é restringir a utilização de algumas matérias-primas para a produção de biodiesel, devido a esta característica exercer grande influência em processos como a injeção de combustível e a preparação deste para a ignição automática. O equipamento de injeção de combustível opera dentro de um sistema de medição de volume, onde uma elevada massa específica para o biodiesel resulta em uma entrega maior da massa de combustível (Cunha, 2008).

A justificativa para que se obtenha um valor mínimo para a massa específica está na obtenção de uma potência máxima para o motor, que usa o combustível com controle de vazão na bomba de injeção. Há também a necessidade de prevenção da formação de fumaça quando este motor operar com potência máxima, o qual pode resultar em um aumento na razão de equivalência na câmara de combustão (Cunha, 2008).

3.8.4 Viscosidade cinemática

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (Lobo *et al.*, 2009).

Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40°C (Lobo *et al.*, 2009).

3.8.5 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura, na qual o combustível ao ser aquecido, sob condições controladas, gera uma quantidade de vapor suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar (Bajpai & Tyagi, 2006).

Logo, quanto maior o ponto de fulgor do combustível menos este apresenta perigo de explosão. Esta propriedade não exerce influência direta no funcionamento dos motores, no entanto está relacionada à inflamabilidade e serve como indicativo

das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível. Com respeito ao biodiesel, a especificação do ponto de fulgor tem como objetivo limitar a quantidade de álcool residual presente neste biocombustível (Cunha, 2008).

Geralmente o biodiesel apresenta ponto de fulgor em torno de 130°C, maior que o do diesel que fica em torno de 52°C. Isso também é devido ao alto peso molecular do biodiesel, o que diminui sua volatilidade. Sendo assim, o biodiesel é um combustível mais seguro que o diesel, levando-se em consideração o ponto de fulgor (Fernando *et al.*, 2007).

3.8.6 Ponto de Névoa

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem, e ainda, ao álcool utilizado na reação de transesterificação. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado (Melo, 2009).

3.8.7 Poder calorífico

O poder calorífico define-se como a quantidade de energia na forma de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa do combustível (Jara, 1989).

O poder calorífico divide-se em superior e inferior. O poder calorífico superior é aquele em que a combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante a combustão é condensada e o calor que é derivado desta condensação é recuperado (Briane & Doat, 1985). O poder calorífico inferior é a energia efetivamente disponível por unidade de massa de combustível após deduzir as perdas com a evaporação da água (JARA, 1989).

Ressalta-se que, atendendo a suas propriedades, os óleos vegetais ou gorduras são, talvez, os derivados da biomassa que exibem maior similaridade com o Diesel, em particular, quanto ao poder calorífico, o que os tornaria candidatos naturais à substituição deste combustível (Bist, 2004).

Deve-se observar que o poder calorífico, obtido utilizando um calorímetro, é a máxima energia disponível de um combustível sob condições perfeitas de combustão; porém, a energia disponível pode ser inferior (Bist, 2004).

O poder calorífico do biodiesel é ligeiramente menor que do óleo diesel mineral. A Tabela 03 mostra o poder calorífico superior e inferior de alguns tipos de biodieseis (Altin, 2001).

Tabela 03 - Poder calorífico superior e inferior do biodiesel (Resíduos, 1998)

| Biodiesel | PCS [kJ/kg] | PCI [kJ/kg] |
|-----------------------|--------------------|--------------------|
| Biodiesel de girassol | 39 745 | 37 220 |
| Biodiesel de soja | 39 856 | 37 545 |
| Biodiesel de colza | 39 765 | 37 190 |
| Biodiesel de mamona | 36 140 | 33 650 |
| Biodiesel de fritura | 40 090 | 37 440 |

3.9 Oxidação de óleos e gorduras

Para assegurar que o combustível apresente a mesma qualidade durante todo processo de transporte e manuseio, é necessário conhecer as condições ideais de armazenamento a fim de garantir que não haja degradação das propriedades físico-químicas durante o período de estocagem (Correia *et al.*, 2009).

A estabilidade oxidativa depende do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes, daí óleos que contenham altas proporções de ácidos graxos polinsaturados apresentarem problemas de conservação (Pacheco, 2005).

Os óleos de peixes são muito susceptíveis a processos oxidativos. Isto ocorre por possuírem várias insaturações em sua cadeia carbônica. Os processos oxidativos comprometem a integridade das duplas ligações e a concentração e funcionalidade dos ácidos graxos. Para evitar os processos peroxidativos deve-se criar uma barreira ao oxigênio, à umidade e às radiações luminosas. Quanto mais insaturações possuírem os lipídeos, maior deverá ser essa proteção durante o armazenamento (Pacheco, 2005).

A reação de oxidação pode ser definida como o processo de adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio ou elétrons, sendo que tal reação pode ser acelerada pelo calor, luz (fotooxidação), ionização, traços de metais (Cu e Fe), metaloproteínas e pela enzima lipoxigenase (Reda, 2004).

Óleos e gorduras são substâncias vulneráveis ao processo de oxidação e a resistência do óleo ou da gordura aos processos oxidativos determina a sua estabilidade oxidativa (Santos, 2008).

Os biodieseis podem ser oxidados por diferentes mecanismos, citam-se como exemplos reações hidrolíticas, oxidação enzimática, fotoxidação e autooxidação. Nas reações hidrolíticas as reações são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres (Tavares, 2009). No mecanismo de oxidação enzimática, as reações ocorrem pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbônica poliinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (Silva *et al.*, 1999). A fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$). O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos (Tavares, 2009). Já a autooxidação apresenta-se como o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras, conseqüentemente, também do biodiesel. Na Figura 03, FARMER *et al.* (1942) descreve a autooxidação, como uma reação em cadeia constituída por três distintas etapas:

a) Iniciação - Ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor;

b) 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;

c) Término - Dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (como alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos, além de produtos resultantes de dimerização e polimerização - produtos secundários de

oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (Tavares, 2009).

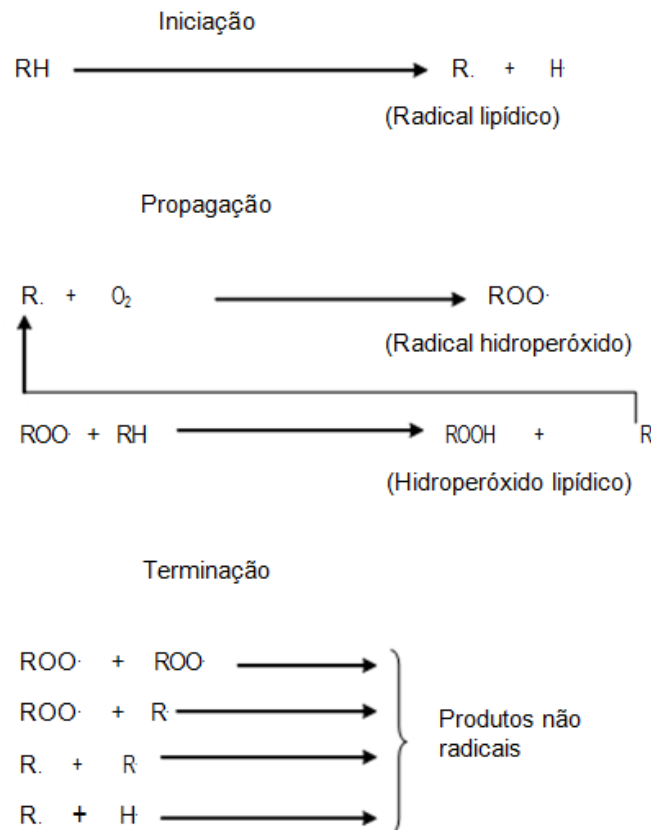


Figura 03 - Mecanismo da autooxidação de lipídeos Fonte: Farmer et al. (1942)

Os óleos ricos em ácidos graxos polinsaturados têm facilidade de sofrer deterioração oxidativa e formam facilmente sabores e odores desagradáveis. A inibição da oxidação é de extrema importância no processamento de óleos de peixe (Shahidi, 1998). Sabe-se também que o aquecimento do óleo leva à formação de produtos de degradação voláteis e não voláteis (Pacheco, 2005). Recomenda-se ainda para que uma maior estabilidade seja alcançada, tomar extremo cuidado no manuseio de óleos de peixe, aconselhando-se ainda o uso de antioxidantes e cuidado com o armazenamento que deve, preferencialmente, ocorrer em lugar seco e frio (Shukla & Perkins, 1998, Pacheco, 2005).

Medidas para evitar a autooxidação de óleos e gorduras e reduzir a incidência de todos os fatores que a favorecem, também são recomendadas como: manter ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz), responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres evitando a presença

de traços de metais no óleo, bem como o contato com oxigênio, estas são as principais formas de mitigar a oxidação. É possível também bloquear a formação de radicais livres por meio de aditivos (antioxidantes), os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídeos (Tavares, 2009).

3.10 Estabilidade oxidativa do Biodiesel

Como já foi visto, óleos e gorduras são substâncias vulneráveis ao processo de oxidação. A resistência do óleo ou da gordura aos processos oxidativos determina a sua estabilidade oxidativa (Santos, 2008).

Defini-se estabilidade oxidativa como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução, que é o tempo dado em horas entre o início da medição e o aumento brusco na formação dos produtos de oxidação. Esta é um parâmetro utilizado para avaliar a qualidade de óleos e gorduras e não depende apenas da composição química, mas também reflete as condições de manuseio, processamento e estocagem do produto (Garcia *et al.*, 1993).

As alterações mais frequentes em óleos e gorduras ocorrem principalmente por processos bioquímicos e/ou químicos. Os processos bioquímicos dependem da umidade, da atividade enzimática e da presença de microrganismos, e os químicos, também chamados de auto-oxidação e foto-oxidação ocorrem com a intervenção do oxigênio (Smouse, 1995).

O biodiesel por ser um combustível derivado de óleos e gorduras também está sujeito a oxidação tais fatores como longos tempos de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e peróxidos podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade do biodiesel (Santos, 2008).

A estabilidade oxidativa do biodiesel dependem das proporções diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos e gorduras vegetais utilizados na transesterificação. Ácidos graxos saturados, são mais estáveis que os insaturados, a presença de insaturações favorecem processos oxidativos (Knothe, 2005; Santos, 2008).

Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel são utilizados testes de oxidação acelerada. Dentre os quais o método do Rancimat é o oficial e baseia-se na metodologia do ensaio acelerado proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher (Santos, 2008).

A Norma Européia EN 14112 estabelece que a estabilidade oxidativa do biodiesel seja determinada pelo método do Rancimat a uma temperatura de 110°C, com a exigência de um tempo mínimo de análise de 6 horas para o aparecimento dos produtos primários de oxidação (Sharma & Stipanovic, 2003).

Devido ao fato de o biodiesel pode ser obtido de diferentes fontes, o conhecimento sobre a estabilidade oxidativa é importante para estabelecer condições adequadas de armazenamento e transporte para o produto (Santos, 2008).

A Figura 04 apresenta o Rancimat que consiste na passagem de fluxo de ar através da amostra mantida sob aquecimento constante, que para o biodiesel é 110°C por um período mínimo de 6 horas. Depois de passado pela amostra, o ar é recebido e lavado em água deionizada, que é monitorada continuamente por um condutímetro durante o teste. Os produtos de oxidação são solubilizados, e a perda da estabilidade oxidativa da amostra se manifesta no momento em que ocorre um aumento da condutividade elétrica na água (Santos, 2008).



Figura 04 Rancimat de ensaio de estabilidade à oxidação

REFERÊNCIAS

ABREU, F.L.B de; SANTOS FILHO, D.M.E.; PEREIRA, R.G.; BALDNER, F.O.; BARBOSA, A.P.F.; RODRIGUES, C.R.C.; SANTOS JUNIOR, J.J.P.; SIQUEIRA, J.R.R. Avaliação da viscosidade dinâmica do biodiesel - rota etílica - e outros óleos utilizando-se duas abordagens. Trabalho apresentado no II Congresso Internacional de Metrologia Mecânica, Natal, 2011. 5 p.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal of Molecular Catalysis*, **29**: 209, 2004.

ALTIN, R.; ÇETINKAYA, S.; YUCESU, H. S. (2001), "The potential of using vegetable oil fuels as fuel for Diesel engines"; *Energy Conversion and Management*, Vol. 42, 529-538;

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n.7, de 19 de março de 2008. Brasília: Diário Oficial da União, 2008. p.37-38.

ARANDA, D. A. G.; ROSA, L. P.; OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O.; PIMENTEIRA, C. A. P.; MATTOS, L. B. R.; HENRIQUES, R. M.; MOREIRA, J. R. Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.

ARAUJO, K. L. G. V.; **Avaliação físico-química do óleo de peixe**. Dissertação de Mestrado, UFPB, 2007.

ARAUJO, K. L. G. V.; EPAMINONDAS, P. S.; LIMA, A. E. A.; SOUZA, A. L.; QUEIROZ, N.; SOUZA, A. G. Implicação da degradação térmica nas propriedades físico-químicas do óleo de peixe. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro - SP. 2010.

ARO, T.; TAHVONEN, R.; MATTILA, T.; NURMI, J.; SIVONEN, T.; KALLIO, H. Effects of season and processing on oil content and fatty acids of baltic herring (*Clupea harengus membras*). *Journal of Agricultural Food Chemistry*, v.48, n.12, p.6085-6093, 2000.

ARRUDA, L. F. BORGHESI, R.; BRUM, A.; REGITANO D'ARCE, M.; OETTERER, M. Nutritional aspects of nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) silage. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.26, n.4, p.749-756, 2006.

ARRUDA, L. F.; BORGHESI, R.; OETTERER, M. Use of fish waste as silage – a review. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.50, n.5, p.879-886, 2007.

ARRUDA, L.F. **Aproveitamento do resíduo do beneficiamento da tilápia do Nilo para obtenção de silagem e óleo como subprodutos**. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2004. Dissertação de

Mestrado. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-05112004-142653/>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 18:42:30.

BAJPAI D., TYAGI V.K. **BIODIESEL: source, production, composition, properties and its benefits.** Journal Oleo Science, 55, 487–502, 2006.

BANCO DO NORDESTE. Manual de impactos ambientais. Orientações básicas sobre aspectos ambientais de atividades produtivas. Fortaleza: Banco do Nordeste, 1999. 297p.

BARBOSA, S. L.; DABDOUB, M. J.; HURTADO, G. R.; KLEIN, S. I.; CUNHA, C. R.; BARONI, A. C. M.; SANTANA, B. M.; ANDRADE, P. B; ARAÚJO, M. L.; BOTOLETO, D. A. *Catalisadores Ácidos de Fase Sólida em Reações de Esterificação*, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.

BIST, S. (2004), “Development of Vegetable Lipids Derived Fatty Acid Methyl Esters as Aviation Turbine Fuel Extenders”. Master Thesis of Purdue University;

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; LOUZEIRO, H. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de babaçu. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, artigos técnicos-científicos, 2006.

BRASIL ATUAL. **Ministério da Pesca anuncia edital ofertando tanques-rede em três barragens.** Disponível em: <<http://www.brasilatual.com.br/sistema/?p=2698>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 18:45:30.

BRASIL. Ministério da Pesca e Agricultura. *Boletim estatístico da pesca e aqüicultura Brasil 2008- 2009.* Brasília, Brazil, Ministério da Pesca e Agricultura, 101p.

BRIANE, D.; DOAT, J. **Guide technique de la carbonisation: la fabrication du charbon de bois.** Aix-en-Provence, ÉDISUD, 1985. 180p.

BRUSCHI, F. L. F. Rendimento, composição química e perfil de ácidos graxos de pescados e seus resíduos: uma comparação. Trabalho de conclusão de curso, Universidade do Vale do Itajaí, SC, curso de Oceanografia, 2001, 65 p.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias.** João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2008. Tese de Doutorado.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel.** Rio de Janeiro, 2009. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES JR., V. J.; SOUZA, A. G. Rheological behavior of castor oil biodiesel. *Energy & Fuels.* 19: 2185-2188. 2005

CONTRERAS-GUZMÁN, E.S. **Bioquímica de pescados e derivados**. Jaboticabal: FUNEP, 1994. 409 p.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v.23, n.4, p.531-537, 2000.

CORRÊA, C. V. T.; MOURA, G. G. D.; MARCELINO, I. P.; WAENGA, B. H. **Reaproveitamento de gordura animal: Energia para o futuro**. In: VII Mostra Científica Tecnológica da UFSC, 2008, Araquari. Disponível em: <http://www.caaq.ufsc.br/1/mct/2008/saude/VIIMCT_SaudeMeioAmbiente_Reaproveitamento%20d.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2010, 16:57:30.

CORREIA, B. M. O, MATOS, D. B., CAMPOS, E. B., SILVA, G. F. Armazenamento de biodiesel puro e em misturas com diesel. In: Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, 2009.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**, Porto alegre, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do sul (UFRS), 2008. Dissertação de Mestrado.

DEMIRBAS, A.; *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31, 466

ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A.; *Fuel Processing Technology*, 2007, 88, 513.

ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol**. *Energy & Fuels*, v.16, p.443-450, 2002.

FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D. A.; Farmer, E. H., G. F. Bloomfield, A. Sundralingam and D. A. Sutton. 1942. The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances, including rubber. **Trans. Faraday Soc.** 38:348-356.

FELTES, M. M. C., CORREIA, J. F. G., BEIRÃO, L. H., BLOCK, J. M., NINOW, J. L., & SPILLER, V. R. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Vol.14, No.6, pp. 669-677, ISSN 1415-4366. 2010

FERNANDO, S., KARRA, P., HERNANDEZ, R., KUMAR JHAA, S. **Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality**. *Energy*, Volume 32, p. 844–851, 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. 2005. **Biodiesel de Soja: Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia**. *Química Nova*, 28, 19-23.

GARCIA, M.J.A.; LUQUE, C.M.D.; VALCARCEL, M. **Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils.** Journal of the American oil Chemists' Society, 70: 3, 1993.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S., CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M.; *Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica*; **Química Nova**, vol. 30, nº 5, 1369-1373, 2007.

GONCALVES, A., SOARES, J., BRASIL, A. N., NUNES, D. L. Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel. In: 3º Congresso da rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - RBTB, 2009, Brasília. **3º Congresso da rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel**, 2009.

GOMES, M. A. ; GONTIJO, L.C. ; NEVES, S. F. P. . Extração de óleo de tilápia (*Oreochromis Niloticus*) e avaliação físico-química da fração lipídica. In: V CONGRESSO LATINO AMERICANO E XI CONGRESSO BRASILEIRO DE HIGIENISTAS DE ALIMENTOS, 2011, Salvador. V CONGRESSO LATINO AMERICANO E XI CONGRESSO BRASILEIRO DE HIGIENISTAS DE ALIMENTOS, 2011.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. Marine oils: fish and whale oils. In: Gunstone, F.D. The lipid handbook. London: Chapman & Hall, 1994. cap.3, p.167-171.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físicos e químicos para análises de alimentos. Zenebon, O.; Pascuet, N. S.; Tiglea, P. (Coord). 4ª. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

ITAIPU BINACIONAL – **Mais Peixes em Nossas Águas**. Disponível em: <<http://www.brasilatual.com.br/sistema/?p=2698>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 16:31:30.

KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel from palm oil – an analysis of its properties and potential. *Biomass and Bioenergy*, v.23, p.471-479, 2002.

KRAUSE, L. **Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal**. 2008. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, março de 2008.

KNOTHE, G.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2006, 108, 493.

KNOTHE, G.; GERPEN, V.J.; KRAHL, J.; RAMOS, P.L. Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. P. F.; WILHEM, H. M.; RAMOS, L. P.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007, 84, 385.

JARA, E. R. P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989. (Comunicação Técnica, 1797)

LACERDA FILHO, A. F.; DEMITO, A.; VOLK, M. B. S. Qualidade da soja e acidez do óleo. Nota Técnica. Disponível em: <<http://www.sop.eng.br/pdfs/6d2b57671ce672243df5ff377a083fb3.pdf>>. 2008

LANDS, W. E. M. Fish, omega-3 and human health. 2.ed. Champaign: AOCS Press, 2005. 220p.

LIMA, P. C. R. **Biodiesel: um novo combustível para o Brasil**. Brasília, DF, 2005, 31 p.

LIMA, A. E. A.; DANTAS, M. B.; ARAÚJO, K. L. G. V.; SILVA, M. C. D.; Santos, I. M. G.; CAVALCANTE, E. H. S.; SOUZA, A. G. **Estudo Térmico do Biodiesel Etílico de Óleo de Peixe e Caracterização Físico-Química do Biodiesel e das Misturas**. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007, Brasília. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/29.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 18:30:30.

LIMA, L. P. ; COSTA, E. ; MATOS, L.J.B.L. ; FERNANDES, F.A.N. . Produção de ácidos graxos livres assistida por ultrassom a partir do óleo das vísceras de peixe (*Oreochromis niloticus*) visando a produção de biodiesel. In: 4º Congresso Internacional de Bioenergia e 1º Congresso Brasileiro de Geração Distribuída e Energia Renováveis, 2010.

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

LUSTOSA NETO, A. D. **Elaboração e caracterização química funcional e nutricional de ensilados de resíduos de pescado da família *Lutjanidae***. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 1994. Dissertação de Mestrado.

MAIA, W.M. **Adequação do processamento da silagem de resíduos de tilápia, caracterização dos lipídios e da fração seca em pó**. João Pessoa. Universidade Federal da Paraíba, 1998. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos).

MA, F.; HANNA, M. A., Biodiesel Production: a review. *Bioresour. Technol.* 70:1, 1999.

MANDARINO, J. M. G. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos - Londrina: Embrapa Soja - Documentos / Embrapa Soja, ISSN 1516-781X; n. 171 - 2001 - 40p.

JARA, E. R. P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989. (Comunicação Técnica, 1797)

MELO, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro**. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, 2009.

MORAES, M. S. A. **Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel.** 2008. f118. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

MORALES-ULLOA, D. F.; OETTERER, M. Composição em aminoácidos de silagens químicas, biológicas e enzimáticas preparadas com resíduos de sardinha. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.17, n.3, p.252-258. 1997.

NAZZARO, P. e PORTER, S. A fleet managers guide for the handling, receipt and storage of biodiesel fuel. Ottawa. Biodiesel Association of Canada, 2005.

NREL. Biodiesel handling and use guide, 4th edition. NREL/TP-540-43672. Oak Ridge TN: National Renewable Energy Laboratory, 2009.

NUNES, S. B. Estabelecimento de um plano de análise de perigo e pontos críticos de controle (APPCC) para Peixe-Sapo (*Lophius piscatorius*) eviscerado e congelado. Florianópolis: UFSC, 2001. 121p. Dissertação Mestrado

NUTEC – Fundação Núcleo de Tecnologia industrial do Ceara. **NUTEC viabiliza produção de biodiesel de gordura de peixe.** Disponível em: <<http://www.nutec.ce.gov.br/categoria2/nutec-viabiliza-producao-de-biodiesel-de-gordura>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 16:16:30.

O'BRIEN, Richard. *Fats and oils: Formulating and processing for applications.* 3 ed. CRC Press, 2009. 765p.

O DIARIO DE LONDRINA. Produção de pescado no Paraná cresceu 39% em três anos. Disponível para acesso em: <<http://londrina.odiario.com/noticias/imprimir/555065>>. Publicado em 20 Mar. 2012

OETTERER, M. *Tecnologia do pescado – da adoção de técnicas de beneficiamento e conservação do pescado de água doce.* Piracicaba: ESALQ/USP, 2003. 13p.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.24, n.2, p.178-182, 2004.

PACHECO, M.T.B; Barrera-Arellano, D. Fraccionamiento del aceite de hígado de tiburón azul (*Prionace glauca*) y su estabilización con antioxidantes. *Grasas y Aceites*, v.45, n.3, p.155-160, 1994.

PARENTE, E.J. de S. **O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos.** Biodiesel no plural. Brasília, DF: MDIC, 2006. p. 91-104. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/ofuuturodaindustria%20-%20Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 20:26:30.

PACHECO, S. G. A. **Estabilidade oxidativa de óleo de peixe encapsulado e acondicionado em diferentes tipos de embalagem em condição ambiente.** 2005. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)–Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

PETER, S. K. F. GANSWINDT, R.; NEUNER, H. P.; WEIDNER, E. Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis, *Eur.J.Lipid Sci. Tecnol.*, **104**: 324, 2002.

PERES, S.; SCHULER, A. ; ALMEIDA. C; CAMPOS, R.; LUCENA, A. Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de cetano de Vários Tipos de Biodiesel através de Cromatografia. In: II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL, 2007, BRASÍLIA. II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL. BRASILIA : MCT-SETEC-ABIPTI, 2007.

PESSATTI, M.L. Aproveitamento dos sub-produtos do pescado. Itajaí: MAPA/UNIVALI, 2001. 130p.

PIMENTA, T. V.; ANTONIASSI, R.; ANDRADE, M. H. C. de. **Neutralização do óleo da polpa da macaúba.** In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL, 4.; CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BODIESEL, 7., 2010, Belo Horizonte. Biodiesel: inovação tecnológica e qualidade: anais: trabalhos científicos. Lavras: UFLA, 2010. v. 2, p. 775-776. **URL/URI:** <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/25888/1/2010-084.pdf>

REI, P. A.G.V. **Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do Biodiesel**, Lisboa, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, 2007. Dissertação de Mestrado.

REDA, S. Y. Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Dissertação de Mestrado. Ponta Grossa - PR. 2004

RESÍDUOS. **Revista Técnica**. Ano VIII - Nº 44 Set/Out de 1998, pp.43-45

SANTA ROSA, M. J. *Aproveitamento integral dos resíduos da filetagem de tilápia e avaliação do impacto econômico* (Dissertação de Mestrado). Jaboticabal/SP: Universidade Estadual Paulista, Centro de Aquicultura. 2009

SANTOS. A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; FARIAS, M. F.; SILVA, E. F. B.; ARAÚJO, A. S.; FERNADES, V. J. **Síntese, caracterização e estudo cinético do óleo de dendê e seu biodiesel.** *Congresso de Mamoma, 4 & Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: Anais... Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 188-192.*

SANTOS, J.R. de J. **BIODIESEL DE BABAÇU: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias.** João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2008. Tese de Doutorado.

SEIBEL, N. F.; SOARES, L. A. de S. Produção de silagem química com resíduos de pescado marinho. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.6, n.2, p.333-337, 2003.

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, **402: 1, 2003**.

SHAHIDI, F. y Lípidos Proteínas funcionales del pescado In: MAZZA, G. **funcionales Alimentos**. Zaragoza: Acribia Editorial, 1998. p. 381-401

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; Transesterification of Vegetable Oils: a review; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 9, nº 1, p.199-210, São Paulo maio/junho 1998.

SHUKLA, V. K. S.; PERKINS, E. G Rancidity in encapsulated health-food oils. *Inform*, v.9, n.10, p.955-961, 1998.

SHAHIDI, F.; SHUKLA, V. K. S. Nontriacylglycerol constituents of fats, oils. *Inform*, v.7, n.11, p.1227-1232, 1996.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A., Método para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Quim. Nova*. 22: 94, 1999.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de Ésteres Etílicos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol**. Campinas, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2005. Dissertação de Mestrado. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha67381.htm>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 17:35:30.

SILVA, H. K. T. A. S.; CARVALHO, F. C. C.; GONDIM, A. D.; ALBUQUERQUE, M. H. O.; FERNADES JUNIOR, V. J. Estudo da estabilidade oxidativa em blends de biodiesel de girassol e mamona por Rancimat e P-DSC. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro – SP - Brasil, 2010.

SILVA, E. P.; SILVA, H. M. G.; ALMEIDA, R. S.; MONTEIRO, E.; ROCHA, T. M. Determinação do índice de acidez em óleo de milho para produção de biodiesel. V CONNEPI - Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, Palmas - Tocantins, 2010.

SMOUSE, T. H. **Factors affecting oil quality and stability**. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. Methods to assess quality and stability of oils and fatcontaining foods. Champaign, IL: AOCS, 17, 1995.

SOUZA, C. D. R. ; CHAAR, J. S. ; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F. ; SOUZA, K. S. ; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. **Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas**. *Acta Amaz.* [online]. 2009, vol.39, n.2, pp. 383-387.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R., Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica, *Quím Nova*. 30(3): 667, 2007.

TAVARES, M. L. A.; Análise termo-oxidativa do biodiesel de Girassol (*Helianthus annuus*), Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB. 2009.

VALLE, C. P.; LIMA, A. A. S.; BEZERRA, G. K. M.; MALVEIRA, J. Q.; MORAIS, S. M.; ROCHA, N. C.; ALEXANDRINO, C. D.; MOTA, F. A. S. Comparativo do processo de extração do óleo de vísceras de peixe com e sem seleção da vesícula biliar e outras matérias não adiposas como insumos para produção de biocombustível. 51º Congresso Brasileiro de Química, 2011.

VASCONCELOS, M. M. M.; MESQUITA, M. S. C.; ALBUQUERQUE, S. P. Padrões físico-químicos e rendimentos de silagem ácida de tilápia. *Rev. Bras. Eng. Pesca* 6(1): 27-37, 2011.

VENDRUSCOLO, F.; RIBEIRO, C. S.; ESPÓSITO, E.; NINOW, J. L. Tratamento biológico do bagaço de maçã e adição em dietas para alevinos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.13, n.4, p.487-493, 2009.

VIEIRA, J. N. S. **O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos. A agroenergia e os novos desafios para a política agrícola no Brasil.** Brasília, DF: MDIC, 2006. p. 37-48. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/ofuuturodaindustria%20-%20Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 17:19:30.

VIDOTTI, R. M. ; BORINI, M. S .M. Aparas da filetagem da tilápia se transformam em polpa condimentada. **Panorama da Aquicultura**. v. 16, n. 96, p. 38-41. 2006.

VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, G. S. *Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de Tilápia e sua utilização na alimentação animal.* 2006. Disponível em: <ftp://ftp.sp.gov.br/ftppesca/producao_caracterizacao.pdf>. Acesso em: 2 maio 2010.

VOLPATO, C. E. S. Desempenho de motor diesel quatro tempos alimentado com biodiesel de óleo de soja (B100). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.33, n.4, p.1125-1130, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cagro/v33n4/a25v33n4.pdf>>. Acesso em: 31 Mai. 2012. doi: 10.1590/S1413-70542009000400025.

WARD, O. P. Microbial production of long-chain pufas. *Inform*, v.6, n.6, p.683-688, 1995.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.717, p.17-26, 2001.

ZUTA, P. C.; SIMPSON, B. K.; ZHAO, X.; LECLERC, L. The effect of -tocopherol on the oxidation of mackerel oil. *Food Chemistry*, v.100, p.800-807, 2007.

CAPÍTULO I

POTENCIAL DO ÓLEO DE PEIXE E DOS RESÍDUOS DA PISCICULTURA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

RESUMO

O óleo de peixe mostra-se como alternativa tecnológica para o aproveitamento dos resíduos do processamento da tilápia, como uma maneira de se agregar valor a este material, sob o enfoque da tecnologia limpa. Deste modo, o presente trabalho objetivou avaliar o rendimento e o índice de acidez do óleo de tilápia em função do tipo de resíduo do peixe e estimar o potencial de produção de biodiesel em função do óleo obtido. O resíduo de peixe consistiu de vísceras, nadadeiras, cabeças, pele, escamas e a mistura de todos os resíduos citados. Os resíduos foram fornecidos pelo Frigorífico de Peixe e mantidos refrigerados por 24 horas, quando foi obtido o óleo pelo método da cocção e prensagem dos resíduos. Pelo método utilizado não foi possível obter óleo das escamas e da pele da tilápia. As vísceras apresentaram teor de óleo de 22% e a mistura dos resíduos apresentou teor de óleo de 6,12%. O óleo obtido das vísceras apresentou índice de acidez inadequado para a produção de biodiesel por transesterificação, necessitando assim sofrer um processo de neutralização para sua transformação em biodiesel. Os demais resíduos apresentaram índice de acidez adequados para transesterificação e produção de biodiesel. O óleo de peixe apresenta potencial de produção de biodiesel a partir dos resíduos do processamento da tilápia. O óleo obtido das vísceras apresentou o maior potencial de produzir biodiesel (217 litros por tonelada de víscera processada), seguida do resíduo obtido das cabeças do peixe (91 litros de biodiesel por tonelada de cabeça processada) e da mistura dos resíduos (60 litros de biodiesel por tonelada de resíduo processado), evidenciando que existe o potencial de transformação do resíduo em Biodiesel, que pode substituir total ou parcialmente a utilização de diesel.

Palavras-chave: índice de acidez, teor de óleo, biodiesel.

POTENTIAL OF FISH OIL AND FISH FARMING OF WASTE FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL

ABSTRACT

Fish oil shows up as an alternative technology for the recovery of waste from processing of tilapia as a way to add value to this material, with a focus on clean technology. Thus, this study aimed to evaluate the yield and the acid number of oil tilapia according to the type of waste from the fish and estimate the potential for biodiesel production as a function of the oil obtained. The residue consisted of fish guts, fins, heads, skin, scales and mixing of all wastes mentioned. The residues were provided by Refrigerator Fish and kept refrigerated for 24 hours, when oil was obtained by the method of cooking and pressing the waste. By the method used was not possible to obtain oil from the scales and skin of tilapia. The viscera were oil content of 22% and the mixture made of waste oil content of 6.12%. The oil obtained from the viscera showed the acid unsuitable for the production of biodiesel by transesterification, thus necessitating undergo a process of neutralization for processing into biodiesel. The remaining residues were suitable for the acid transesterification and biodiesel. Fish oil has potential for biodiesel production from waste processing of tilapia. The oil obtained from the viscera had the highest potential to produce biodiesel (217 liters per ton of processed viscera), then the residue obtained from the heads of the fish (91 liters of biodiesel per ton of processed head) and mixed waste (60 gallons of biodiesel per tonne of waste processed), showing that there is the potential of transforming waste into biodiesel, which can replace all or part of the use of diesel.

Keywords: acidity index, oil content, biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

A produção de tilápias, em 2009, representou 39% do total de pescado proveniente da piscicultura continental (Brasil, 2009). De acordo com SANTA ROSA (2009) essa espécie se destaca por apresentar um manejo simples, adaptação às condições climáticas e apresentar um custo de produção relativamente baixo, além do que sua carne é de boa qualidade, com filé magro, sem espinhas entremeadas e de ótima aceitação pelo mercado consumidor tanto nacional como internacional (Vasconcelos *et al.*, 2011).

O Paraná é quinto maior produtor de peixes do Brasil, e a região Oeste do Estado concentra a maior produção, respondendo por mais de 50% do volume total de pescado. A tilápia responde por cerca de 75% do volume total de pescado no Paraná, que é um dos pioneiros na produção de filé de tilápia. Nessa região do estado, no município de Nova Aurora, encontra-se o maior Frigorífico de Tilápia do país, com capacidade atual de produção de 20 toneladas por dia e capacidade máxima de 50 toneladas por dia, a saber o Frigorífico de peixes da Copacol.

Os processos de comercialização e industrialização do pescado para o consumo humano no mundo aproveitam de 25% a 70% da matéria-prima como produtos comestíveis. As partes não aproveitáveis perfazem milhões de toneladas e a essas são somados o volume de resíduos gerados pelas plantas beneficiadoras aliado a uma quantia considerável da pesca que não é aproveitada para o consumo humano (Vasconcelos *et al.*, 2011). Para SANTA ROSA (2009) o aproveitamento dos resíduos gerados por estas indústrias surge como uma alternativa para tornar o setor mais sustentável ao longo da cadeia produtiva, trazendo melhorias sociais, econômicas e ambientais.

O destino correto dos resíduos permite que uma receita adicional seja gerada para as unidades processadoras com a inserção de novos produtos no mercado, evitando desperdícios e o impacto no meio ambiente. Assim, a busca por alternativas viáveis para o aproveitamento dos resíduos gerados não só em grande escala, mas também para pequenas produções faz-se necessária. Nesse contexto surge óleo de resíduos de peixes como alternativa para a obtenção de biodiesel (Arruda, 2004).

O percentual de óleo de tilápia obtidos após o processamento do resíduo dependem de vários fatores, sendo o tamanho do peixe e o sistema de produção os que mais influem nos resultados finais (Vidotti & Borini, 2006).

Entre os problemas relacionados a qualidade do óleo de peixe, observa-se a elevação da acidez. O óleo de peixe pode apresentar teor de água elevado e ser passível de atividade enzimática o que favorece a hidrólise dos triacilgliceróis liberando ácidos graxos (Pimenta *et al.*, 2010). Aliado a isso, um dos grandes problemas encontrados para a produção de biodiesel, pelo método mais tradicional, ou seja pela reação de transesterificação é a ressalva da utilização de matérias primas com alto índice de acidez, restringindo o método ao uso de uma pequena variedade de óleos (Lima *et al.*, 2010).

A reação de transesterificação consiste no processo onde os triglicerídios reagem com um álcool formando ésteres e glicerina, e para sua utilização adequada o óleo deve apresentar índice de acidez menor que 1mg KOH/g (Araujo *et al.*, 2010).

Nesse sentido o objetivo deste trabalho foi o de avaliar o rendimento e o índice de acidez do óleo de tilápia em função do tipo de resíduo do peixe e estimar o potencial do produção de biodiesel em função do óleo obtido.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Biocombustíveis na Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Campus Cascavel e o material utilizado no experimento foram provenientes do frigorífico de peixes da Copacol (Cooperativa Agroindustrial Consolata). A unidade da Copacol fica no município de Nova Aurora, região Oeste do Paraná.

2.1 Coleta das amostras

Os resíduos (cabeça, nadadeira, pele, escamas, vísceras e mistura de todos os resíduos) da tilápia foram cedidos pela COPACOL, que forneceu amostras com em média, 5 Kg de cada resíduo, em recipientes limpos e que foram processados no frigorífico no dia do abate dos peixes e mantidos refrigerados até o início do experimento, que ocorreu na manhã do dia seguinte.

Foram avaliadas amostras dos resíduos individualmente, sendo elas:

- Cabeça (Figura 01);
- Nadadeira (Figura 02);
- Pele (Figura 03);
- Escamas (Figura 04);
- Vísceras (Figura 05) e,
- Mistura de todos os resíduos (cabeça, nadadeira, pele, escamas e vísceras).



Figura 01 Resíduo de peixe: Cabeça



Figura 02 Resíduo de peixe: Nadadeira



Figura 03 Resíduo de peixe: Pele



Figura 04 Resíduo de peixe: Escamas



Figura 05 Resíduo de peixe: Visceras

Para a produção do óleo, 1 Kg de resíduo foi cozido em uma panela de pressão, em alta temperatura ($110\pm 10^{\circ}\text{C}$) e por um tempo médio de 1 h e 30 minutos. Após o cozimento, o material foi prensado (Figura 06), obtendo-se o óleo e a torta de prensa, que foi descartada. Após a obtenção do óleo o material foi levado a estufa a $60\pm 10^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, para a retirada do excesso de água. Todas as análises foram realizadas em triplicata.



Figura 06 Prensagem do Resíduo cozido

2.2 Caracterização do óleo de peixe

A matéria-prima (óleo de peixe) foi caracterizado quanto o rendimento do resíduo em óleo e ao teor de ácidos graxos livres (índice de acidez).

2.21 Rendimento em óleo

O rendimento em óleo de tilápia obtido após o processamento do resíduo foi calculado tendo como referência a massa de óleo (m_o), e a massa de resíduo (m_r). Com isso, o valor do rendimento do processo reacional foi obtido mediante a Equação:

$$R = \frac{m_o}{m_r} * 100 \%$$

Em que:

R = rendimento do resíduo em óleo, em %;

m_o = massa do óleo, g;

m_r = massa do resíduo, g.

2.22 Índice de Acidez

Realizadas em triplicata segundo as normas analíticas do IAL - Instituto Adolfo Lutz (2008).

2.23 Análise estatística

O delineamento estatístico foi inteiramente casualizado com 6 tratamentos (cabeça, nadadeira, pele, escamas, vísceras e mistura de todos os resíduos) e 3 repetições para cada tratamento. As médias foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

2.3 Potencial de produção de óleo de peixe pela Copacol

O presente trabalho utilizou os valores médios obtidos do rendimento de óleo do resíduo de peixe para descrever o potencial de produção de óleo e biodiesel de peixe a partir do resíduo gerado pelo processamento da tilápia.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 01 são apresentadas os valores médios do teor de óleo de tilápia em função do tipo de resíduo processado.

Tabela 01 Teor de óleo em função do tipo do resíduo.

| Resíduos | Teor de óleo (%) | C.V (%) | DMS |
|------------|------------------|---------|------|
| Vísceras | 22,02 A | 13,52 | 2,05 |
| Cabeças | 9,23 B | 1,04 | 0,06 |
| Mistura | 6,12 B | 55,17 | 2,49 |
| Nadadeiras | 4,33 C | 24,09 | 0,73 |
| Pele | 0,00 C | 0,00 | 0,00 |
| Escamas | 0,00 C | 0,00 | 0,00 |

* Médias de tratamentos seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a nível de 5% de significância.

De acordo com os resultados, o tipo de resíduo interfere no teor de óleo, sendo que as Vísceras apresentam o maior teor de óleo (22,02%), diferindo estatisticamente das médias dos demais tratamentos. Os teores de óleos obtidos da cabeça (9,23%) e mistura dos resíduos (6,12%) não diferiram significativamente entre si. Os menores teores de óleo foram encontrados para a nadadeira (4,33%), sendo que das escamas (0%) e a pele (0%) não foi possível obter óleo após a cocção e prensagem do resíduo.

VIDOTTI & GONÇALVES (2006) extraíram óleo de tilápias (mistura de todos os resíduos), empregando cocção e prensagem e, obtiveram um rendimento de 15%. GOMES *et al.*, (2011) empregou o método de extração pelo Soxhlet e obteve rendimento médio de 16% em óleo de tilápia. No presente trabalho, empregando o método da cocção e prensagem obteve-se da mistura dos resíduos rendimento de 6,12% em óleo, valores que podem ser decorrentes pela forma da composição da mistura das amostras ensaiadas, onde deviam estar presentes maiores proporções de pele, escamas e nadadeiras, que apresentam baixo rendimento em óleo.

As Figuras 07 a 10 apresentam as 3 repetições obtidas para os tratamentos: nadadeiras, cabeças, vísceras e mistura de resíduos, respectivamente. As figuras ilustram a quantidade de óleo após a secagem.



Figura 07 Óleo das nadadeiras



Figura 08 Óleo das cabeças



Figura 09 Óleo das Vísceras

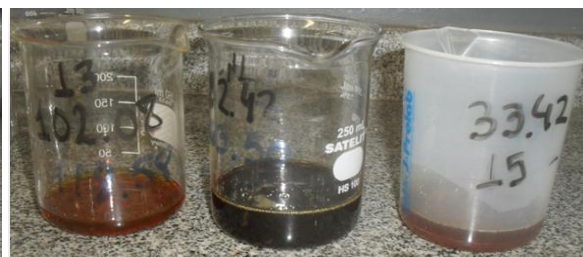


Figura 10 Óleo das misturas do resíduo

Observa-se nas figuras 07 a 10 que as vísceras apresentaram maior quantidade de óleo de tilápia. As vísceras do peixe são passíveis de atividade enzimática o que favorece a hidrólise dos triacilgliceróis liberando ácidos graxos e elevando o índice de acidez do óleo (Feltres *et al.*, 2010). Assim, uma alternativa para tratamento desse óleo seria uma etapa preliminar de esterilização para inativar estas enzimas endógenas presentes no estômago do animal. O processo ocorre, normalmente, em temperatura ambiente, com a homogeneização do material (Arruda *et al.*, 2006; Seibel & Soares, 2003, Feltres *et al.*, 2010) e é utilizado para obtenção de óleos com níveis mais baixos de acidez (Pimenta *et al.*, 2010).

Na Tabela 02 verifica-se a média do índice de acidez do óleo de tilápia.

Tabela 02 Índice de acidez do óleo de tilápia.

| Resíduos | Índice de acidez (mg KOH/g) | C.V (%) | DMS |
|------------|-----------------------------|---------|-------|
| Nadadeiras | 0,10 A | 15,12 | 0,010 |
| Cabeças | 0,10 A | 10,87 | 0,008 |
| Mistura | 0,86 B | 45,68 | 0,276 |
| Vísceras | 2,67 C | 5,25 | 0,107 |

* Médias de tratamentos seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Tukey a nível de 5% de significância.

Observa-se que não houve diferença significativa no índice de acidez dos óleos obtidos da nadadeira (0,10mg KOH/g) e da cabeça (0,10mg KOH/g), que diferiram significativamente do índice de acidez da mistura dos resíduos (0,86mg

KOH/g) e das vísceras (2,67mg KOH/g), que apresentaram diferenças significativas entre sí.

VALLE *et al.* (2011), comparou a acidez do óleo de tilápia utilizando peixes com e sem seleção de vesícula biliar e outras matérias não adiposas e encontrou índice de acidez de 7,14mg KOH/g para o óleo sem seleção, e índice de acidez de 0,65mg KOH/g para o óleo de vísceras selecionadas. GOMES *et al.*, (2011) encontrou índice de acidez para óleo de tilápia sob o processo de extração por cocção e prensagem de 7,6 mg KOH/g. ARAUJO (2007) verificou que o óleo bruto extraído a quente da tilápia teve um índice de acidez maior em comparação aos resultados do óleo extraído a frio, obtido através de prensagem, que foi de 1,29mg KOH/g, indicando que a extração a quente interfere na qualidade da fração lipídica, devido ao fato de que os óleos de peixe apresentam facilidade de sofrer deterioração oxidativa principalmente quando aquecidos.

A produção de biodiesel a partir do óleo vegetal ou gordura animal pode ser feita por transesterificação ou esterificação ácida. O que vai diferenciar o método é a utilização do óleo utilizado. A reação de transesterificação é um processo o qual os triglicerídios reagem com o álcool formando ésteres e glicerina (Lima *et al.*, 2010).

Utiliza-se reação de transesterificação para óleos com índice de acidez menor que 1mg KOH/g. Já a reação de esterificação ácida é utilizada para óleos com índice de acidez maior que 1mg KOH/g, portando os óleos obtidos das nadadeiras, das cabeças atendem o requisito citado acima, ou seja apresentam índice de acidez inferior a 1mg KOH/g e podem ser transesterificados sem necessidade de neutralização do óleo. Já os óleos obtidos das vísceras e da mistura dos resíduos de peixe, apresentaram índice elevado de acidez, sendo necessária a neutralização do óleo para que possa ocorrer a sua transesterificação.

Assim, verifica-se que a extração do óleo contido nos resíduos do peixe, com exceção das escamas e da pele que não produziram óleo, constitui uma excelente opção para produção de biodiesel, uma vez que esses resíduos são, em sua maioria, descartadas, gerando contaminação do solo, do ar e do lençol freático, além de representar um complemento de renda para pescadores e ser um agente impulsionador para a indústria do biocombustíveis, devido ao baixo custo do óleo extraído do peixe.

Para estimar o potencial de extração de óleo de tilápia foi considerada a pesquisa de MELO *et al.* (2010), que encontrou massa específica de $914\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, para

o óleo de tilápia e os teores de óleo encontrados para cada resíduo analisado neste experimento. Para estimar o potencial de produção de biodiesel, foi considerada a reação de transesterificação por catálise básica, de óleo com teor elevado de acidez, o que diminui consideravelmente o rendimento da reação para níveis inferiores a 80% (vide capítulo II), principalmente quando a concentração de ácidos graxos livres é superior a 5% (Silva *et al.*, 2010).

Tabela 03 Potencial de extração de óleo de tilápia em função do tipo de resíduo.

| RESÍDUO | CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (L ÓLEO . ton RESÍDUO ⁻¹) | CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (L BIODIESEL . ton RESÍDUO ⁻¹) |
|------------|---|--|
| VÍSCERAS | 241 | 193 |
| CABEÇAS | 101 | 81 |
| MISTURAS | 67 | 54 |
| NADADEIRAS | 47 | 38 |
| PELE | 0 | 0 |
| ESCAMAS | 0 | 0 |

Grande parte do pescado produzido acaba se transformando em resíduo industrial e a sobrevivência da indústria pesqueira está relacionada à capacidade de tratar ou dar uma nova finalidade a esse resíduo, busca que vem de encontro não só as demandas de consumo, mas também às novas atitudes de consumo (Brusch, 2001). Nesse sentido, observa-se que com a melhoria do processo de seleção do resíduo, extração, processamento pode-se obter um óleo com qualidade, e que este óleo pode ser utilizado como alimentação animal, humana ou se neutralizado a sua acidez como matéria prima para produção de biocombustíveis como o Biodiesel.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As vísceras, nadadeiras, cabeças e as misturas dos resíduos de peixes demonstraram ser uma opção de matéria prima para produção de óleo de peixe. As vísceras apresentaram maior teor de óleo entre os resíduos, contudo o índice de acidez desse resíduo não é adequado para produção de biodiesel pelo processo de transesterificação, sendo necessária a correção da acidez do óleo para sua utilização como biodiesel, os demais resíduos apresentaram índices adequados para a reação de transesterificação.

Quando foi adotado o método da cocção e prensagem para obtenção de óleo de peixe, as escamas e a pele não produzem óleo, sendo portanda recomendada a sua utilização para outras finalidades que não seja a produção de biodiesel, como por exemplo: artesanato.

As vísceras da tilápia apresentam o maior potencial de produção de biodiesel entre os resíduos avaliados. O óleo proveniente da mistura dos resíduos, das nadadeiras e das cabeças do peixe atendem o requisito referente a acidez do óleo para produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, K. L. G. V.; **Avaliação físico-química do óleo de peixe**. Dissertação de Mestrado, UFPB, 2007.
- ARAÚJO, K. L. G. V.; EPAMINONDAS, P. S.; LIMA, A. E. A.; SOUZA, A. L.; QUEIROZ, N.; SOUZA, A. G. Implicação da degradação térmica nas propriedades físico-químicas do óleo de peixe. **VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, São Pedro - SP. 2010.
- ARRUDA, L. F. BORGHESI, R.; BRUM, A.; REGITANO D'ARCE, M.; OETTERER, M. Nutritional aspects of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) silage. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.4, p.749-756, 2006.
- ARRUDA, L.F. **Aproveitamento do resíduo do beneficiamento da tilápia do Nilo para obtenção de silagem e óleo como subprodutos**. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2004. Dissertação de Mestrado. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-05112004-142653/>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 18:42:30.
- BRASIL**. Ministério da Pesca e Agricultura. *Boletim estatístico da pesca e aquicultura Brasil 2008- 2009*. Brasília, Brazil, Ministério da Pesca e Agricultura, 101p.
- BRUSCHI, F. L. F. **Rendimento, composição química e perfil de ácidos graxos de pescados e seus resíduos: uma comparação**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade do Vale do Itajaí, SC, curso de Oceanografia, 2001, 65 p.
- FELTES, M. M. C., CORREIA, J. F. G., BEIRÃO, L. H., BLOCK, J. M., NINOW, J. L., & SPILLER, V. R. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Vol.14, No.6, pp. 669-677, ISSN 1415-4366. 2010
- GOMES, M. A. ; GONTIJO, L.C. ; NEVES, S. F. P. **Extração de óleo de tilápia (*Oreochromis Niloticus*) e avaliação físico-química da fração lipídica**. In: V CONGRESSO LATINO AMERICANO E XI CONGRESSO BRASILEIRO DE HIGIENISTAS DE ALIMENTOS, 2011, Salvador. V CONGRESSO LATINO AMERICANO E XI CONGRESSO BRASILEIRO DE HIGIENISTAS DE ALIMENTOS, 2011.
- IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas **Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físicos e químicos para análises de alimentos**. Zenebon, O.; Pascuet, N. S.; Tiglia, P. (Coord). 4ª. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- LIMA, L. P. ; COSTA, E. ; MATOS, L.J.B.L. ; FERNANDES, F.A.N. . **Produção de ácidos graxos livres assistida por ultrassom a partir do óleo das vísceras de peixe (*Oreochromis niloticus*) visando a produção de biodiesel**. In: 4º

Congresso Internacional de Bioenergia e 1º Congresso Brasileiro de Geração Distribuída e Energia Renováveis, 2010.

MELO, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro.** Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, 2009.

PIMENTA, T. V.; ANTONIASSI, R.; ANDRADE, M. H. C. de. **Neutralização do óleo da polpa da macaúba.** In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 4.; CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 7., 2010, Belo Horizonte. Biodiesel: inovação tecnológica e qualidade: anais: trabalhos científicos. Lavras: UFLA, 2010. v. 2, p. 775-776. **URL/URI:** <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/25888/1/2010-084.pdf>

SANTA ROSA, M. J. *Aproveitamento integral dos resíduos da filetagem de tilápia e avaliação do impacto econômico* (Dissertação de Mestrado). Jaboticabal/SP: Universidade Estadual Paulista, Centro de Aquicultura. 2009

SEIBEL, N. F.; SOARES, L. A. de S. Produção de silagem química com resíduos de pescado marinho. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.6, n.2, p.333-337, 2003.

SILVA, E. P.; SILVA, H. M. G.; ALMEIDA, R. S.; MONTEIRO, E.; ROCHA, T. M. Determinação do índice de acidez em óleo de milho para produção de biodiesel. V CONNEPI - Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, Palmas - Tocantins, 2010.

VIDOTTI, R. M. ; BORINI, M. S .M. Aparas da filetagem da tilápia se transformam em polpa condimentada. **Panorama da Aquicultura**. v. 16, n. 96, p. 38-41. 2006.

VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, G. S. *Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de Tilápia e sua utilização na alimentação animal*. 2006. Disponível em: <ftp://ftp.sp.gov.br/ftppesca/producao_caracterizacao.pdf>. Acesso em: 2 maio 2010.

VASCONCELOS, M. M. M.; MESQUITA, M. S. C.; ALBUQUERQUE, S. P. Padrões físico-químicos e rendimentos de silagem ácida de tilápia. *Rev. Bras. Eng. Pesca* 6(1): 27-37, 2011.

VALLE, C. P.; LIMA, A. A. S.; BEZERRA, G. K. M.; MALVEIRA, J. Q; MORAIS, S. M.; ROCHA, N. C.; ALEXANDRINO, C. D.; MOTA, F. A. S. Comparativo do processo de extração do óleo de vísceras de peixe com e sem seleção da vesícula biliar e outras matérias não adiposas como insumos para produção de biocombustível. 51º Congresso Brasileiro de Química, 2011.

CAPÍTULO II

REDUÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO RESÍDUAL DE PEIXE

RESUMO

Com a crescente busca por materiais alternativos para produção de biocombustíveis, uma saída que tem se mostrado interessante é o uso de óleos residuais ou gorduras de animais para a produção de biodiesel. Contudo, a produção brasileira é praticamente toda realizada por transesterificação via catálise básica o que requer algumas condições experimentais como um baixo teor de umidade e baixa acidez do óleo utilizado. Com o intuito de indicar uma metodologia que pode promover a neutralização da acidez do óleo de tilápia de maneira eficiente, permitindo um processo com maior rendimento em óleo este estudo foi conduzido. No estudo foram avaliadas diferentes concentrações de NaOH e modo de separação óleo-borra pelo método de neutralização contínua, e sua influência no rendimento e redução do índice de acidez do óleo bruto de peixe. O óleo bruto de peixe apresentou teor de umidade adequado para produção de biodiesel, contudo apresentou elevada acidez sendo necessário o tratamento do óleo para redução dos ácidos graxos livres. O processo de neutralização contínua com separação do óleo-borra em funil de separação por decantação proporciona a correção da acidez do óleo, contudo ocorrem perdas significativas em relação ao rendimento em óleo neutralizado, sendo que o processo de neutralização contínua com sistema de filtragem por filtro de papel superou as expectativas favorecendo o uso de matérias primas como óleos de alta acidez, apresentando rendimento em óleo neutralizado em torno de 80% e proporcionando ao óleo de peixe, após o processo de neutralização poder ser transesterificado via catálise básica para produção de biodiesel. Recomenda-se ainda que a neutralização ocorra com a maior concentração de hidróxido de sódio para a obtenção de óleo com menor índice de acidez, favorecendo assim a conversão do óleo em biodiesel.

Palavras-chave: resíduo, neutralização, ácidos graxos livres, biodiesel,

REDUCTION OF THE CONTENTS OF ACIDITY RESIDUAL OIL FISH

ABSTRACT

With the growing demand for alternative materials for production of biofuels, an exit that has proved to be interesting is the use of waste oils or animal fats for biodiesel production. However, domestic production is almost entirely carried out by transesterification via base catalysis which requires some experimental conditions as a low moisture content and low acidity of the oil used. In order to indicate a methodology that can promote the neutralization of the acidity of the oil tilapia efficiently, allowing a process with the highest oil yield this study was conducted. The study evaluated various concentrations of NaOH and method of separating sludge-oil by continuous neutralization method, and its influence on the yield and reducing the acid value of the raw fish oil. The crude oil of fish includes moisture content suitable for biodiesel production, however the oil showed high acidity is necessary to treat oil to reduce free fatty acids. The continuous neutralization process with sludge-oil separation in a separatory funnel by decantation provides the acidity in the oil, yet significant losses occur in relation to the neutralized oil yield, and the neutralization process with continuous filtering system filter paper exceeded expectations favoring the use of materials such as oils of high acidity, a yield in the neutralized oil and about 80% fish oil providing that after the neutralization process can be transesterified basic catalysis means for producing biodiesel. It is further recommended that neutralization occurs at the highest concentration of sodium hydroxide to obtain oil with lower acid number, thereby converting the oil to biodiesel.

Keywords: waste, neutralization, free fatty acids, biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

A utilização da gordura do peixe para fabricação de biodiesel é uma alternativa a mais para a matriz energética, contribuindo para suprir a necessidade de novos insumos para a produção do biocombustível, além de sanar o problema de eliminação dos resíduos sólidos gerados com o beneficiamento do peixe (NUTEC, 2010, *on line*), contudo o óleo de peixe apresenta problemas relacionados a qualidade do óleo, podendo apresentar teor de água e acidez elevados (Feltus *et al.*, 2010).

O índice de acidez é uma análise muito importante para o óleo uma vez que elevada acidez dificulta a reação de produção do biodiesel, enquanto que um biodiesel ácido pode provocar corrosão do motor, ou deterioração do biocombustível. Assim, torna-se importante analisar a acidez de um óleo para a produção de biodiesel e a partir disso comparar os resultados com os parâmetros pré-estabelecidos pela ANP (Silva *et al.*, 2010).

O principal método para produção de biodiesel é pela reação de transesterificação alcalina. Tal sistema reacional requer o fornecimento de matéria-prima de elevada qualidade com características como ausência de água, fosfolipídios e baixo índice de acidez (Gonçalves *et al.*, 2010).

A correção do índice de acidez ocorre pelo processo de neutralização do óleo. A neutralização consiste de uma etapa do refino de óleos, onde ocorre a adição de uma solução alcalina, geralmente de hidróxido de sódio, ao óleo bruto e esta solução é responsável por uma série de reações químicas e processos físicos. O álcali reage com os ácidos graxos livres formando sabões; os fosfolipídios e gomas absorvem o álcali e são degradados, absorvidos pelas gomas e solubilizados em água. Com aquecimento e tempo, o excesso de solução cáustica pode levar a saponificação do óleo neutro. Nesses processos, a concentração da solução de NaOH, tempo de mistura, temperatura e a quantidade de excesso cáustico são fatores importantes para sua eficiência e efetividade (O'Brien, 2009).

Nesse sentido, o presente trabalho buscou indicar uma metodologia que promova a neutralização da acidez do óleo de tilápia de maneira eficiente, permitindo maior rendimento em óleo. Foram avaliadas diferentes concentrações de NaOH e modo de separação óleo-borra pelo método de neutralização contínua, e

determinado sua influência no rendimento e redução do índice de acidez do óleo bruto de peixe.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

O óleo proveniente da mistura dos resíduos da tilápia (Figura 01) foi cedido pela COPACOL - Unidade Industrial de Peixes da Copacol, em Nova Aurora – PR.



Figura 01 Óleo bruto de tilápia.

2.2 Caracterização física do óleo de peixe

A matéria-prima (óleo/gordura de peixe) foi caracterizada quanto aos teores de umidade, ácidos graxos livres (índice de acidez) e rendimento do óleo após a neutralização da acidez.

2.2.1 Umidade

O teor de umidade foi determinado baseando-se no princípio da evaporação da água e outros materiais voláteis quando a amostra é submetida a temperaturas elevadas. Realizada conforme procedimento descritos na metodologia oficial da “American Oil Chemists Society” – AOCS.

Foram pesadas 5 gramas do resíduo previamente homogeneizado em béquer cujo peso era conhecido. Em seguida o béquer de 50mL contendo a amostra foi aquecido sobre a chapa de aquecimento, fazendo-se pequenos movimentos circulares para evitar que se formem respingos de água resultantes da rápida evaporação. O final do processo de evaporação foi verificado através da ausência de condensação em vidro de relógio sobre o béquer. Em seguida o

líquido foi resfriado em dessecador durante 20 minutos e obtido a massa em balança.

A umidade foi calculada com base na massa perdida por evaporação e expressa em percentuais de umidade. Nas figuras 02 e 03 são representadas a secagem e o resfriamento do óleo de tilápia.



Figura 02 Secagem do óleo de tilápia



Figura 03 Resfriamento do óleo em dessecador

2.2.2 Índice de Acidez

Realizada segundo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). As análises foram realizadas em triplicata.

A Resolução nº 07 de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), determina os padrões nacionais de qualidade e preconiza que o índice de acidez do biodiesel deve ser inferior a 0,50mg KOH/g, deste modo, o óleo deve apresentar índice de acidez inferior a 1mg KOH/g para ser transformado em biodiesel pelo processo de transesterificação via catálise básica (Araujo *et al.*, 2010).



Figura 04 Determinação da acidez

2.2.3 Neutralização da Acidez do óleo de peixe

O estudo da neutralização dos ácidos graxos livres do óleo de peixe ocorreu em dois momentos.

Num primeiro momento, a neutralização foi realizada com a adição de solução aquosa de NaOH 16%, na proporção de 4mL da solução de hidróxido de sódio para cada 100 mL de óleo a neutralizar. Após a adição da solução o óleo foi levado a agitação durante 10 minutos, em chapa quente. Desligada a agitação, a solução foi aquecida até 60°C, o que provocou a quebra da emulsão e separação da fase aquosa da fase orgânica (óleo). O óleo foi transferido para um funil de separação, escoado e descartado a fase orgânica (borra) (Figura 05), uma nova determinação do índice de acidez do óleo foi realizada.

O óleo neutralizado foi lavado três vezes com porções de 20 mL de água quente (60 °C) e levado a secagem em estufa a 85°C por 48 h.

Durante a outra etapa do experimento foram avaliadas diferentes concentrações da solução aquosa de hidróxido de sódio, de acordo com o proposto por MANDARINO (2001) (Tabela 1), sendo que o experimento foi conduzido da seguinte maneira:

Foram preparadas diferentes concentrações das soluções aquosas com diferentes concentrações de NaOH, sendo elas 4%, 10% e 16%. Para cada 100 mL de óleo foram adicionados 4,0 mL da solução de NaOH e colocado em chapa quente com agitação durante 15 minutos. Após este período foi desligado a agitação e aquecido a solução até 90, 70 e 60°C, respectivamente, conforme a ordem das concentrações de NaOH. O óleo neutralizado foi transferido para um funil de vidro com filtro de papel até escoar o óleo (Figura 06), o filtro foi descartado juntamente

com a fase orgânica retida. Foi avaliado o rendimento do óleo em relação ao seu volume inicial.



Figura 05 Neutralização do óleo de peixe - separação em funil de vidro.



Figura 06 Neutralização do óleo de peixe - separação por filtragem.

O óleo neutralizado foi lavado três vezes com porções de 20 mL de água fervente (Figura 07). A secagem do óleo ocorreu em estufa a 85°C por 48 horas.



Figura 07 Lavagem do óleo de tilápia neutralizado.

O índice de acidez do óleo foi determinado novamente.

Os tratamentos foram realizados de acordo a Tabela 01.

Tabela 01 Tratamentos em função da concentração da solução de Hidróxido de sódio e modo de separação.

| TRATAMENTO | CONCENTRAÇÃO (%) DA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO | TEMPERATURA FINAL DO ÓLEO (°C) | MODO DE SEPARAÇÃO (ÓLEO-BORRA) |
|------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| FS - 16 | 16 | 60 | FUNIL DE SEPARAÇÃO |
| FV - 16 | 16 | 60 | FUNIL DE VIDRO |
| FV - 10 | 10 | 70 | FUNIL DE VIDRO |
| FV - 04 | 4 | 90 | FUNIL DE VIDRO |

2.3 Análise estatística

O delineamento estatístico foi inteiramente casualizado com 4 tratamentos e 3 repetições para cada tratamento. As médias foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O óleo bruto de peixe obteve, para os dois momentos de realização do experimento, teores médios de umidade de 333 e 466mg.kg⁻¹, respectivamente, valores abaixo do recomendado pela norma brasileira que determina que o teor máximo de água no biodiesel é de 500mg kg⁻¹ (Lobo *et al.*, 2009).

Na Tabela 02 observa-se a redução do índice de acidez do óleo bruto após a neutralização e o rendimento do processo em função dos tratamentos realizados.

Tabela 02 Valores obtidos da neutralização da acidez do óleo e rendimento da reação em óleo em função dos tratamentos

| TRATAMENTO | ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO BRUTO (mg KOH/g) | ÍNDICE DE ACIDEZ ÓLEO NEUTRALIZADO (mg KOH/g) | DMS/ (%) | C.V | RENDIMENTO APÓS NEUTRALIZAÇÃO (%) | DMS/ (%) | C.V |
|------------|---|---|-------------|------|-----------------------------------|-------------|-----|
| FS - 16 | 1,45 | 0,24 a | 0,01 / 6,28 | 49 b | | 0,67 / 2,04 | |
| FV - 16 | 2,34 | 0,28 a | 0,01 / 6,09 | 80 a | | 0,44 / 0,72 | |
| FV - 10 | 2,34 | 0,93 b | 0,03 / 4,39 | 82 a | | 1,56 / 2,55 | |
| FV - 04 | 2,34 | 1,26 c | 0,01 / 1,35 | 83 a | | 3,00 / 5,42 | |

* Médias de tratamentos seguidas por letras distintas diferem significativamente pelo teste de Tukey a nível de 5% de significância.

Os resultados mostram que o óleo bruto de peixe, em todas as etapas do experimento apresentavam índice de acidez superior ao considerado como máximo para que o óleo fosse transesterificado via catalise básica, ou seja, índice de acidez superior a 1mg KOH/g, conforme recomendado por ARAUJO *et al.*, (2010), justificando assim a neutralização da acidez do óleo. Observa-se que as amostras tratadas com maior concentração da solução de hidróxido de sódio, FS - 16 e FV - 16, apresentaram menores índices de acidez após a neutralização, diferindo estatisticamente do índice de acidez obtido para o tratamento FV - 10 e FV - 04, que apresentaram diferença estatística entre si. O tratamento com a menor concentração de hidróxido de sódio (FV - 04) obteve média do índice de acidez após neutralização superior a 1mg KOH/g, índice elevado para transformação em biodiesel pela reação de transesterificação via catalise básica, sendo que os demais mostraram-se eficiente no processo de redução da acidez do óleo de peixe.

Observa-se que o método de separação da mistura óleo-borra foi decisivo para melhorar a eficiência do rendimento da neutralização, indicando que com a separação pelo funil de vidro com papel filtro a porcentagem de óleo neutralizado foi cerca de 80%, ou seja, mais eficiente em relação a porcentagem de óleo neutro, obtendo-se assim mais matéria-prima para produção de biodiesel.

Quando observamos a Tabela 2, verifica-se que os tratamentos FS - 16, FV - 16 e FV - 10, após neutralizados são compatíveis ao processo de transesterificação via catalise básica, sendo que os tratamento com separação óleo-borra por filtragem em funil a filtro apresentam maiores rendimentos em porcentagem de óleo, sendo portanto recomendados como mais eficientes para o tratamento de óleos de elevada acidez. Levando em consideração que o processo de transesterificação requer o fornecimento de matéria-prima de elevada qualidade e com baixo teor de ácidos graxos livres para se obter um biodiesel dentro das especificações regidas pela ANP, e que os ácidos graxos livres reagem rapidamente com os catalisadores básicos podendo ocasionar a formação de emulsões e sabões, desativando assim parte do catalisadores utilizados durante a transesterificação, recomenda-se também que a neutralização ocorra com a maior concentração de hidróxido de sódio para a obtenção de óleo com menor índice de acidez, favorecendo assim a conversão do óleo em biodiesel.

Conforme LACERDA FILHO *et al.*, (2008) o processo mais utilizado para o tratamento de óleos com elevada acidez é a neutralização alcalina, contudo, apesar

da importância da pesquisa não foi encontrada literatura para discussão dos resultados obtidos, mostrando que pouco ou nenhum estudo tem sido realizado para avaliar o referido processo de neutralização.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de neutralização contínua favorece o uso de matérias primas como óleos de alta acidez, como o óleo de peixe, óleos pós-fritura, gordura animal e resíduos gordurosos, que após o processo de neutralização podem ser transesterificados via catalise básica para produção de biodiesel.

O sistema de filtragem por filtro de papel superou as expectativas, demonstrando que o óleo de peixes apesar de elevada acidez pode ser uma excelente matéria prima para produção de biodiesel por transesterificação via catalise básica após o processo de neutralização contínua utilizando papel de filtro, apresentando eficiência em torno de 80% no rendimento em óleo neutralizado, recomenda-se também que a neutralização ocorra com a maior concentração de hidróxido de sódio para a obtenção de óleo com menor índice de acidez, favorecendo assim a conversão do óleo em biodiesel.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, K. L. G. V.; EPAMINONDAS, P. S.; LIMA, A. E. A.; SOUZA, A. L.; QUEIROZ, N.; SOUZA, A. G. Implicação da degradação térmica nas propriedades físico-químicas do óleo de peixe. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro - SP. 2010.

FELTES, M. M. C., CORREIA, J. F. G., BEIRÃO, L. H., BLOCK, J. M., NINOW, J. L., & SPILLER, V. R. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Vol.14, No.6, pp. 669-677, ISSN 1415-4366. 2010

GONCALVES, A., SOARES, J., BRASIL, A. N., NUNES, D. L. Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel. In: 3º Congresso da rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - RBTB, 2009, Brasília. **3º Congresso da rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel**, 2009.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físicos e químicos para análises de alimentos. Zenebon, O.; Pascuet, N. S.; Tiglea, P. (Coord). 4ª. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

LACERDA FILHO, A. F.; DEMITO, A.; VOLK, M. B. S. Qualidade da soja e acidez do óleo. Nota Técnica. Disponível em: <<http://www.sop.eng.br/pdfs/6d2b57671ce672243df5ff377a083fb3.pdf>>. 2008

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

MANDARINO, J. M. G. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos - Londrina: Embrapa Soja - Documentos / Embrapa Soja, ISSN 1516-781X; n. 171 - 2001 - 40p.

NUTEC – Fundação Núcleo de Tecnologia industrial do Ceara. **NUTEC viabiliza produção de biodiesel de gordura de peixe**. Disponível em: <<http://www.nutec.ce.gov.br/categoria2/nutec-viabiliza-producao-de-biodiesel-de-gordura>>. Acesso em: 30 jan. 2010, 16:16:30.

O'BRIEN, Richard. Fats and oils: Formulating and processing for applications. 3 ed . CRC Press, 2009. 765p.

SILVA, E. P.; SILVA, H. M. G.; ALMEIDA, R. S.; MONTEIRO, E.; ROCHA, T. M. Determinação do índice de acidez em óleo de milho para produção de biodiesel. V CONNEPI - Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, Palmas - Tocantins, 2010.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE PEIXE

RESUMO

Devido a crise energética causada pelo progressivo esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, a busca por combustíveis alternativos a partir de fontes renováveis e ambientalmente correta é promissora. O Biodiesel é um combustível biodegradável, atóxico e menos danoso para o ambiente, produzido a partir de óleos vegetais, óleos residuais e gorduras animais. Nesse contexto, a fabricação do biodiesel de resíduos de peixe contribui para uma solução ambiental e energética, sendo uma alternativa para a redução destes resíduos que descartados agredem o meio ambiente e como substituto, ainda que parcial, do diesel. Foi produzido biodiesel proveniente de óleo residual de tilápia através do processo de transesterificação, via catalise básica e rota metálica e caracterizado físico-quimicamente parâmetros estabelecidos como obrigatórios para a comercialização do biodiesel utilizado em território nacional, a saber, a nº 07 de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Foi avaliado a massa específica, viscosidade cinemática, teor de água, índice de acidez, ponto de fulgor, estabilidade oxidativa e poder calorífico do biodiesel de peixe. A análise do poder calorífico do biodiesel apresentou valores próximos ao do

diesel de petróleo, valores que conferem ao biodiesel de peixe uma boa combustibilidade em relação ao óleo diesel, os demais parâmetros avaliados caracterizam físico-quimicamente o biodiesel de peixe de acordo com as especificações estabelecidas na Resolução Nº 7/ANP, indicando que o óleo de peixe mostra-se promissor para produção de Biodiesel através do processo de reação de transesterificação.

Palavras-chave: biocombustíveis, estabilidade oxidativa, poder calorífico.

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BIODIESEL FISH

ABSTRACT

Because the energy crisis caused by the progressive depletion of fossil fuels, the search for alternative fuels from renewable sources and environmentally friendly is promising. The biodiesel fuel is a biodegradable, non-toxic and less harmful to the environment, produced from vegetable oils, waste oils and animal fats. In this context, the production of biodiesel from fish waste contributes to a solution environment and energy as an alternative to the reduction of waste disposed of environmentally friendly and as a substitute, even partially, of diesel. It was produced biodiesel from waste oil tilapia through the transesterification process via basic catalysis and methylic route and physico-chemically characterized as mandatory parameters established for the commercialization of biodiesel used in the country, namely, No. 07, 19.3.2008 - published 03/20/2008 by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), was evaluated for the density, kinematic viscosity, water content, acid number, flash point, oxidative stability and calorific value of biodiesel from fish. The analysis of the calorific value of biodiesel showed similar to that of petroleum diesel, biodiesel values that give the fish a good combustibilidade compared to diesel oil, other parameters were characterized

physico-chemically biodiesel fish in accordance with specifications laid down Resolution No. 7/ANP, indicating that fish oil shows promise for producing Biodiesel through the process of transesterification reaction.

Keywords: biofuels, oxidative stability, calorific value.

1 INTRODUÇÃO

Devido à diferença de perfil entre o diesel e biodiesel, se faz necessário estabelecer padrões de qualidade para o biodiesel, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem. A qualidade do biodiesel pode sofrer alterações devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima do processo de produção ou podem ser formados durante a estocagem do biodiesel (Lobo *et al.*, 2009).

Para introdução de novos combustíveis automotivos na matriz energética é preciso estabelecer padrões de qualidade de forma garantir a segurança do consumidor, salvaguardar o motor e avaliar a qualidade das emissões da queima. Estes parâmetros estão associados a características químicas do combustível, que podem ser avaliadas através de métodos físico-químicos de análise. Desta forma, procura-se conquistar a confiança do mercado e da indústria automotiva, garantindo

o sucesso do novo combustível. Parte dos métodos de análise físico-químicas do biodiesel são métodos clássicos bem estabelecidos para análise do diesel mineral. Os demais são métodos analíticos há muito tempo empregados na determinação da qualidade de óleos e gorduras (Lobo *et al.*, 2009).

Em conjunto com os óleos vegetais (Ferrari *et al.*, 2005; Kalam & Masjuki, 2002; Oliveira *et al.*, 2004), o óleo de peixe apresenta grande potencial para ser utilizado como substrato para a produção de biodiesel, não só devido à sua composição lipídica, rica em ácidos graxos de cadeia longa (Gunstone *et al.*, 1994), mas também por se tratar de uma matéria-prima abundante no Brasil. Cabe mencionar que o óleo de peixe muitas vezes se encontra em estado avançado de oxidação do óleo, influenciado pelos procedimentos adotados durante sua manipulação, o que muitas vezes limita sua utilização como substrato para a síntese de biodiesel (Costa Neto *et al.*, 2000).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi de caracterizar o biodiesel de peixe, obtido a partir do óleo de tilápia previamente neutralizado com solução de NaOH 16%. Foram avaliados parâmetros como massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de água, índice de acidez, estabilidade oxidativa e poder calorífico do biodiesel de peixe com o finalidade de fornecer resultados esclarecedores quanto à qualidade do biodiesel.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

O experimento foi realizado com óleo de tilápia, cedido pela COPACOL - Unidade Industrial de Peixes da Copacol, em Nova Aurora – PR, o óleo foi previamente neutralizado com solução de NaOH 16% (FV - 16), conforme procedimento descrito no capítulo anterior, apresentando no momento da transesterificação índice de acidez igual a 0,28mg KOH/g.

2.2 Síntese do biodiesel - Transesterificação via catalise básica

A reação de transesterificação foi realizada em presença de catalisador alcalino (KOH) e metanol, utilizou-se razão molar de 5:1 de óleo:álcool, na presença de 0,6% do catalisador. A solução de metóxido de potássio, previamente preparada, sob agitação mecânica foi adicionada lentamente ao óleo de peixe (aproximadamente 1 min.). O tempo de reação foi de 20 minutos, mantendo a temperatura em até 60°C com agitação mecânica constante de 600 rpm.

Alcançado o tempo de reação, a mistura foi levada a um funil de separação

para descanso por 8 horas. Durante este tempo o glicerol, por ser mais denso, deposita-se na parte inferior do funil e os biodiesel na parte superior, sendo as duas fases recolhidas separadamente.

2.2.1 Purificação do biodiesel de peixe

O biodiesel foi lavado três vezes com porções de 30% do volume em água quente, 60°C, ou seja, adicionou-se água ao biodiesel em funil de separação que foi agitado manualmente. Em seguida foi retirada e descartada a fase aquosa. O biodiesel foi seco em estufa a 85°C por 48 horas.

2.3 Caracterização do biodiesel

2.3.1 Umidade

O teor de umidade foi determinado baseando-se no princípio da evaporação da água e outros materiais voláteis quando a amostra é submetida a temperaturas elevadas. Realizada conforme procedimento descritos na metodologia oficial da “American Oil Chemistis Society” – AOCS.

2.3.2 Índice de Acidez

Realizada segundo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). As análises foram realizadas em triplicata.

A Resolução nº 07 de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), determina os padrões nacionais de qualidade e preconiza que o índice de acidez do biodiesel deve ser inferior a 0,50mg KOH/g.

2.3.3 Massa específica a 20 °C, Kg m⁻³

Este método cobre a determinação da massa específica de destilados de petróleo e óleos viscosos que podem ser manuseados normalmente como líquidos à temperatura de teste entre 15 e 35°C. Ele consiste em introduzir o densímetro de vidro em uma proveta de vidro de 1.000 mL contendo a amostra do produto a ser analisado.

Todas as leituras foram feitas na parte superior do menisco, com a amostra a 20°C. Foi utilizado densímetro de bulbo simétrico, calibrado a 20°C, graduado de 850 a 900 Kg m⁻³.

2.3.4 Viscosidade cinemática a 40°C, mm² s⁻¹

O método de teste é um procedimento para determinação da viscosidade cinemática de produtos líquidos, tanto transparentes quanto opacos, pela medição do tempo de um volume de líquido fluindo sob gravidade através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. O Teste foi realizado através do viscosímetro Cannon-Fenske em banho termostático a 40°C.

2.3.5 Ponto de Fulgor, °C

A aparelhagem foi colocada em local onde com pouca presença de luz e sem correntes de ar. O recipiente de ensaio foi cheio com a amostra até um nível especificado. A temperatura da amostra foi aumentada em chapa com aquecimento, de início rapidamente e depois lentamente, a uma taxa constante na medida em que se aproxima do ponto de fulgor. A intervalos de tempo especificados (de 2°C em 2°C), uma pequena chama-piloto foi passada sobre o recipiente passando pelo centro da amostra em movimento circular horizontal. O movimento da chama foi primeiro em um sentido e, na leitura seguinte, no sentido oposto. O tempo de passagem da chama sobre o recipiente foi de cerca de 1 segundo. A mais baixa temperatura, na qual a aplicação da chama-piloto provocou a ignição dos vapores acima da superfície do líquido, foi tomada como o ponto de fulgor.

2.3.6 Estabilidade à oxidação a 110 °C, h

Para avaliação da estabilidade à oxidação do biodiesel, foi utilizado o método padronizado pela norma EN 14112, adotado no Brasil pela ANP. O equipamento utilizado nos ensaios foi o Rancimat, marca Metrohm, modelo 873. No método (Figura 01), 3 g de amostra foi envelhecida por um fluxo de ar (10 L/h a 110°C) em célula de medição abastecida por água bidestilada e deionizada. O tempo de indução foi determinado pela medida da condutividade. No Brasil o limite adotado é no mínimo 6 h de ensaio.

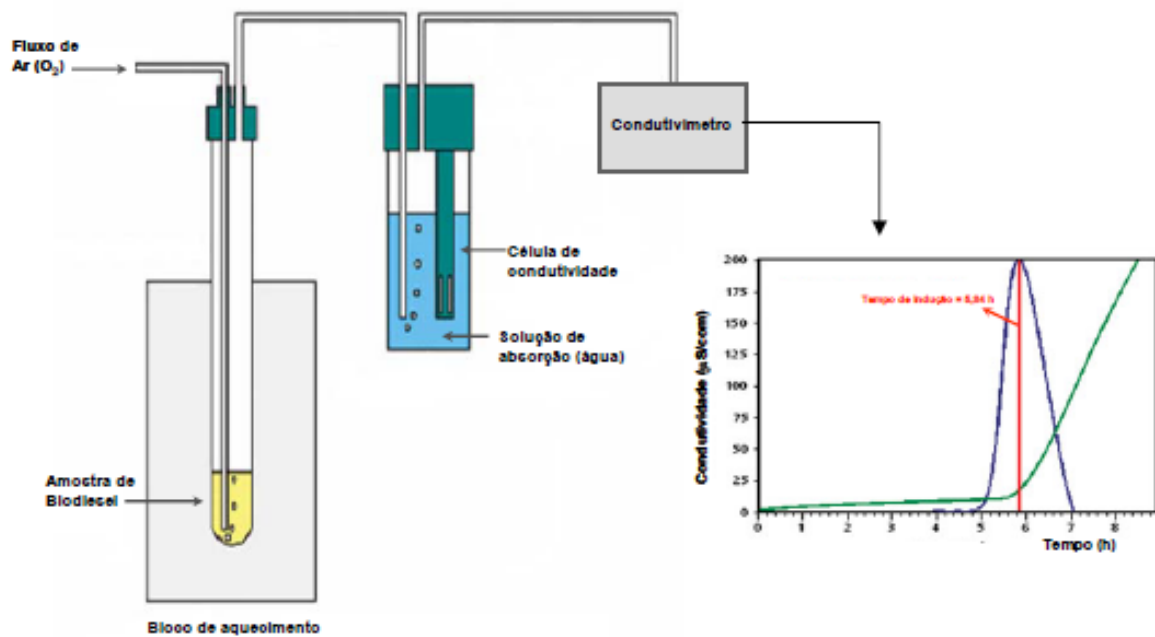


Figura 01 Organograma do Rancimat para o teste de oxidação acelerada

2.3.7 Poder calorífico, MJ kg⁻¹

Para determinar o poder calorífico dos combustíveis foi utilizado calorímetro de bomba modelo E2K. Sendo que cada amostra foi ensaiada com 0,5g de biodiesel em bomba pressurizado com 30atm de oxigênio, pressão manométrica, à temperatura ambiente. Após o ensaio foi examinado o interior da bomba para verificar se houve combustão completa e, desprezado o ensaio caso fosse verificado queima incompleta da amostra.

O método descrito determina o poder calorífico superior. Para determinar o poder calorífico inferior foi utilizada a equação descrita em VOLPATO *et al.* (2009) que leva em consideração o poder calorífico superior:

$$PCI = PCS - 3,052$$

em que:

PCS: poder calorífico superior, MJ kg⁻¹

PCI: poder calorífico inferior, MJ kg⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 01 são apresentados os dados referentes à caracterização físico-química do Biodiesel de peixe. Pode-se observar que o biodiesel de peixe apresentou-se em conformidade as especificações vigentes da Resolução ANP N°7/2008 em todos os ensaios realizados.

O biodiesel de peixe apresentou 877 Kg/m³ de massa específica a 20°C, valor adequado ao requerido pela ANP para comercialização de biodiesel, ressaltando que a partir da determinação da densidade do biodiesel é possível garantir a longevidade e funcionamento adequado do motor.

Os resultados de massa específica para o biodiesel de peixe, apresentaram valores próximos aos encontrados por DEMIRBAS (2005), KUCEK (2007), ENCIMAR

et al. (2007) e CUNHA (2008), que encontraram valores entre 860 e 900 Kg.m⁻³ a 20°C, ou seja, todos valores adequados a resolução nº 7 da ANP.

A resolução brasileira estabelece ainda que o biodiesel produzido tem um prazo máximo de um mês, a contar da data de certificação, para ser comercializado. Passado este prazo, deve ser realizada uma nova análise da massa específica a 20°C, onde, havendo diferença inferior a 3,0 kg/m³ em relação ao valor do certificado, deverão ser novamente analisados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverão ser reavaliados todos os parâmetros de qualidade da resolução (Lobo *et al.*, 2009).

A viscosidade cinemática expressa a resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento e seu controle visa garantir o funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubrificidade do biodiesel. A viscosidade afeta a atomização do combustível durante sua injeção na câmara de combustão, acarretando inúmeros problemas como entupimento e formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade do combustível, maiores os problemas causados nas peças do motor, diminuindo o desempenho e tempo de vida útil da máquina. O biodiesel obtido apresentou viscosidade cinemática a 40°C de 5,34mm²/s, valor satisfatório e adequado a resolução nº 7 da ANP, que estabelece uma faixa de 3,0 a 6,0mm²/s para a viscosidade cinemática a 40°C.

Tabela 01 - Análises Físico-Químicas do Biodiesel de peixe.

| PROPRIEDADES | BIODIESEL DE PEIXE | LIMITES PELA ANP | RECOMENDADOS |
|----------------------------------|--------------------|------------------|---------------------|
| MASSA ESPECÍFICA A 20°C | 877 | 850-900 | Kg/m ³ |
| VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C | 5,34 | 3,0-6,0 | mm ² /s |
| TEOR DE ÁGUA | 95 | até 500 | mg/kg |
| ÍNDICE DE ACIDEZ | 0,19 | máx. 0,50 | mg KOH/g |
| PONTO DE FULGOR | 145 | mín.100,0 | °C |
| ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO, A 110°C | 8,70 | mín. 6 | h |
| PODER CALORÍFICO INFERIOR | 35,479 | --- | MJ kg ⁻¹ |
| PODER CALORÍFICO SUPERIOR | 38,531 | --- | MJ kg ⁻¹ |

Quanto a análise do teor de água do biodiesel, observa-se que os valores encontrados, 95mg/kg, então consideravelmente abaixo limite máximo recomendado pela ANP, que limita a presença de água no biodiesel a 500mg/kg. A umidade no biodiesel age promovendo o aumento da acidez e subsequente formação de sabão. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também favorece a proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos.

O monitoramento da acidez no biodiesel também apresenta grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. As amostras de biodiesel avaliadas apresentaram índice de acidez aceitável (0,19mg KOH/g) de acordo com norma seguida para sua execução, que limita o valor máximo desta análise para o biodiesel em até 0,5mg KOH/g. O controle da acidez é de extrema importância a fim de evitar a corrosão do motor. CASTRO (2009) obteve índice de acidez de 0,41mg KOH/g para biodiesel sintetizado a partir de rejeitos de peixe por transesterificação pelo rota etílica.

Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral, fato que pode ser afirmado no experimento, onde a temperatura do ponto de fulgor do biodiesel apresentou um valor acima do limite mínimo estabelecido pela ANP (100°C), comportamento vantajoso, por apresentar menores riscos de explosão em condições normais de transporte, manuseio e armazenagem. O ponto de fulgor é um dado muito importante para classificação dos produtos combustíveis, sendo que o biodiesel obtido a partir dos resíduos da piscicultura de tilápia apresentou valor de 145°C, valor que confere garantia especial no que tange à segurança e aos riscos de transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel.

De acordo com a Tabela 01 e Figura 02 o período de indução do biodiesel de tilápia (8,70h) atende as especificações da ANP que preconiza o tempo mínimo em 6 horas para avaliar a estabilidade a oxidação do biodiesel. A curva possibilita a verificação do tempo de decomposição do combustível, sabe-se que quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas

de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor.

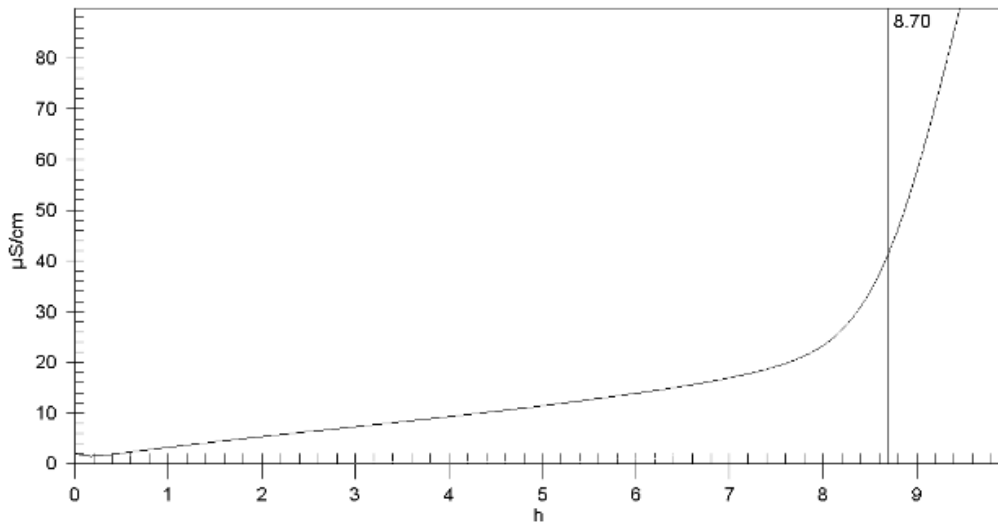


FIGURA 02 Curva do período de indução para o Biodiesel de peixe

A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel, contudo, quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo o biodiesel é significativamente afetado. A presença de água no biodiesel pode também promover a oxidação (oxidação hidrolítica), no entanto, em menor extensão. A viscosidade e principalmente o período da indução de Rancimat são parâmetros que podem ser utilizados para monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem (Lobo *et al.*, 2009).

O poder calorífico determina a quantidade de energia que está disponível no combustível e que é liberada na câmara de combustão, através de uma reação química. Quanto maior for o poder calorífico maior a energia do combustível. O poder calorífico é dividido em poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico superior (PCS). A diferença entre os dois, esta na água, sendo que no PCI a água formada entra em forma de vapor e no PCS a água encontra-se na fase líquida, essa diferença de valor entre os dois está na quantidade de calor necessária para evaporar a água contida nos gases de exaustão (Peres *et al.*, 2007).

Apesar de tanto o poder calorífico superior quanto o inferior não serem obrigatórios nem especificados na resolução nº 7 da ANP, são considerados dados importantes, pois podem ser comparados ao poder calorífico do diesel (em torno de 44 MJ Kg^{-1}), e quanto menor for o valor do poder calorífico do combustível, maior

será o consumo de biodiesel para liberar a mesma energia do óleo diesel. O poder calorífico superior do biodiesel de peixe ($38,531\text{MJ.kg}^{-1}$), apresentou em média, valores cerca de 10% inferiores aos apresentados pelo diesel de petróleo, valores semelhantes ao encontrado por PERES *et al.* (2007) para os biodieseis de soja, mamona, pinhão-manso, sebo bovino e óleo de frango. Valores que conferem ao biodiesel de peixe uma boa combustabilidade em relação ao óleo diesel.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O biodiesel de peixe apresentou características apropriadas para ser utilizado em motor a diesel, sendo que a amostra de biodiesel obtido por via metílica está em conformidade com as especificações estabelecidas pela ANP para os parâmetros avaliados. O biodiesel está dentro das especificações exigidas para a massa específica, viscosidade cinemática, teor de água, índice de acidez, ponto de fulgor e estabilidade a oxidação. O presente estudo comprova a potencialidade da aplicação do óleo residual de tilápia como matéria-prima de qualidade na produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n.7, de 19 de março de 2008. Brasília: Diário Oficial da União, 2008. p.37-38.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel**. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, v.23, n.4, p.531-537, 2000.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**, Porto alegre, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do sul (UFRS), 2008. Dissertação de Mestrado.

DEMIRBAS, A.; Progress in Energy and Combustion Science, 2005, 31, 466

ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A.; Fuel Processing Technology, 2007, 88, 513.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. 2005. **Biodiesel de Soja: Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia**. Química Nova, 28, 19-23.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. Marine oils: fish and whale oils. In: Gunstone, F.D. The lipid handbook. London: Chapman & Hall, 1994. cap.3, p.167-171

KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel from palm oil – an analysis of its properties and potential. Biomass and Bioenergy, v.23, p.471-479, 2002.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. P. F.; WILHEM, H. M.; RAMOS, L. P.; Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 84, 385.

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

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.24, n.2, p.178-182, 2004.

PERES, S.; SCHULER, A. ; ALMEIDA. C; CAMPOS, R.; LUCENA, A. Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de cetano de Vários Tipos de Biodiesel através de Cromatografia. In: II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2007, BRASÍLIA. II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. BRASÍLIA : MCT-SETEC-ABIPTI, 2007.

VOLPATO, C. E. S. Desempenho de motor diesel quatro tempos alimentado com biodiesel de óleo de soja (B100). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.33, n.4, p.1125-1130, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cagro/v33n4/a25v33n4.pdf>>. Acesso em: 31 Mai. 2012. doi: 10.1590/S1413-70542009000400025.