



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO DE PEIXE E POTENCIAL
DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

LUANA DA COSTA CARDOSO

Dissertação de Mestrado

Maringá
2017



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA**

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO DE PEIXE E POTENCIAL
DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Luana da Costa Cardoso

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

**Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos necessários para
obtenção do grau de Mestre em
Bioenergia, Área de concentração
Biocombustível.**

**Maringá
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

C268c Cardoso, Luana da Costa
Cracterização de óleo de peixe e potencial de
produção de biodiesel/Luana da Costa Cardoso. - -
Maringá, 2017.
68 f. : il. : color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.
Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Em-
genharia Química, Programa de Pós-Graduação em Bio-
energia, 2017.

1. Engenharia química. 2. Biodiesel. 3. Óleo de
peixe - Transesterificação. 4. Bioenergia. I.Perei-
ra, Nehemias Curvelo, orient. II. Universidade Esta-
dual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento
de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em
Bioenergia. III. Título.

CDD 21.ed. 660.63

MGC-002012

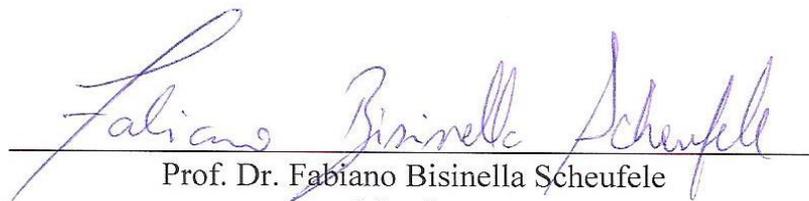
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Luana da Costa Cardoso** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 21 de fevereiro de 2017.

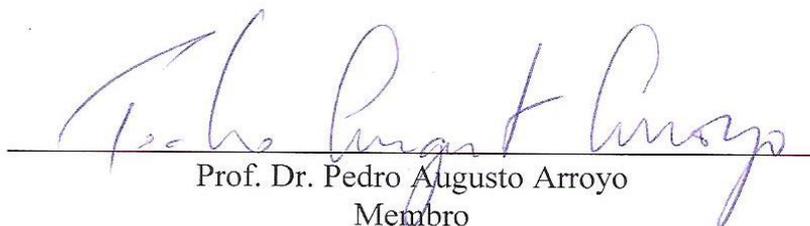
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele
Membro



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro

**Dedico este trabalho
ao meu Deus, que sempre é fiel
para cumprir suas promessas em minha vida.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo Araújo Cardoso e Magali Cristina da Costa Cardoso, aos meus avós, Martinho Rodrigues da Costa e Irene Bordin Rodrigues, e minhas tias Jucelene Bordin da Costa e Fernanda Bordin Rodrigues, pelo amor, carinho, confiança, incentivo e apoio de sempre.

Ao Professor Dr. Nehemias Curvelo Pereira, meus sinceros agradecimentos pela orientação na elaboração deste trabalho, pela confiança, incentivo e amizade, que tanto contribuíram para o meu crescimento pessoal e acadêmico.

Aos professores Dr. Pedro Augusto Arroyo e Dr. Fabiano Bisinella Scheufeleque, que aceitaram o convite para participar da banca avaliadora e contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Aos meus amigos de laboratório: Fernanda Naiara, Alexandre Diório, Janaína Medeiros, Natália Dolfini, Jéssica Violin, Matheus Oliveira, Isabela Asanome e César Cancian, entre outros, que contribuíram com idéias, sugestões e auxílios no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos de pós-graduação Ellen Rodrigues, Raí Rigonatto, Grace Magalhaes e Carina Araki, pela amizade, sempre tão queridos comigo.

Aos meus amigos Paola Tiemy, Sandy Rodrigues e Caio Barbaça, que sempre me incentivaram com muito carinho e amizade.

À minha família de Maringá Dona Cida, Carla e Aline.

Aos funcionários e professores do Departamento de Engenharia Química da UEM, principalmente a Maria Sueli, Sérgio Henrique e Donizete.

À Capes pelo auxílio financeiro.

E a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Os que confiam no Senhor Deus recebem sempre novas forças. Voam nas alturas como as águias, correm e não perdem as forças, andam e não se cansam.”

Isaías 40.31

CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO DE PEIXE E POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

AUTOR: LUANA DA COSTA CARDOSO

ORIENTADOR: NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco D-90 – 09. CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil, defendida em 21 de fevereiro de 2017, 68 p.

RESUMO

O biodiesel é uma fonte de energia renovável, que pode substituir o diesel, total ou parcialmente. Novas matérias-primas estão sendo pesquisadas para produção de biodiesel. Os resíduos do beneficiamento de peixe são ricos em compostos orgânicos e inorgânicos, gerando preocupação sobre impactos ambientais causados pela disposição inadequada desses materiais no ambiente. O óleo de peixe é um dos produtos que pode ser extraído desses resíduos, agregando valor a essas partes do peixe e pode ser uma alternativa de matéria-prima para produção de biodiesel, reduzindo os custos de produção desse biocombustível e contribuindo para sustentabilidade. Desse modo, o objetivo desse trabalho foi a produção de biodiesel, utilizando como matéria-prima o óleo do peixe em reação com etanol por transesterificação via catálise básica. Foram analisadas algumas características físico-químicas do óleo de peixe como o teor de umidade, índice de saponificação, índice de acidez, massa específica, viscosidade, índice de iodo e a composição em ácidos graxos. O óleo de peixe é constituído principalmente por ácidos graxos poli-insaturados e com alto teor de acidez ($10,86 \pm 0,05$ mg KOH/g). Deste modo, o óleo passou por um tratamento de neutralização e a acidez foi reduzida para $0,68 \pm 0,01$ mg KOH/g, sendo assim viável para reação transesterificação via catálise básica. A influência da quantidade de catalisador (0,5; 0,7; 1; 1,3; 1,5% m/m), razão molar óleo:álcool (7; 8,21; 10; 11,79; 13) e temperatura (30; 36; 45; 54; 60 °C), sobre o rendimento em ésteres etílicos foi avaliada utilizando um planejamento fatorial DCCR e a metodologia de superfície de resposta. A quantidade de catalisador foi a variável que mais influenciou a transesterificação do óleo de peixe. A melhor condição operacional produzida foi com 0,7% m/m de catalisador, razão molar óleo:álcool de 1:11,79 e temperatura de 54 °C. Por fim, a caracterização dos ésteres etílicos foi realizada pelo teor de umidade, índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática, teor de éster e teor de glicerol livre. Os resultados obtidos demonstram que as características físico-químicas dos ésteres etílicos obtidos atendem aos padrões exigidos pela ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, sendo estes considerados como biodiesel.

Palavras-chave: biodiesel; óleo de peixe; transesterificação; catálise básica.

CHARACTERIZATION OF FISH OIL AND BIODIESEL PRODUCTION POTENTIAL

AUTHOR: LUANA DA COSTA CARDOSO

SUPERVISOR: NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Master Thesis; Bioenergy Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL D90 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on February 21, 2017. 68 p.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable energy source that may replace diesel in whole or in part. New feedstocks are being researched for biodiesel production. The waste from fish processing is rich in organic and inorganic compounds, this generating concerns about the environmental impacts caused by the inadequate disposal of this material in the environment. Fish oil is one of the products that can be extracted from these residues, adding value to these fish parts and can be a feedstock alternative for biodiesel production, reducing the production costs of this biofuel and contributing to sustainability. In this sense the objective of this work was the production of biodiesel, by fish oil a feedstock in transesterification reaction with ethanol via alkaline catalysis. Some physico-chemical characteristics of fish oil were analyzed, such as moisture content, saponification number, acid number, specific mass, viscosity, iodine content and composition in fatty acids. Fish oil consists mainly of polyunsaturated fatty acids with a high acid content (10.86 ± 0.05 mg KOH/g). In this way, the oil underwent to a neutralization treatment and the acidity reduced to 0.68 ± 0.01 mg KOH/g, thus becoming feasible for transesterification reaction via basic catalysis. The influence of the amount of catalyst (0.5, 0.7, 1, 1.3, 1.5% m/m), molar ratio oil: alcohol (7, 8.21, 10, 11.79, 13) and temperature (30; 36; 45; 54; 60 °C) on the yield of ethyl esters was evaluated using CCD design and response surface methodology. The amount of catalyst was the variable that most influenced the transesterification of fish oil. The best operating condition was obtained at 0.7% m/m catalyst, molar ratio (oil:alcohol) of 1:11.79 and temperature of 54 °C. Finally, the characterization of the ethyl esters was determined by its moisture content, acid number, specific mass, kinematic viscosity, ester content and free glycerol content. The results showed that the physico-chemical characteristics of the ethyl esters meet the standards required by the ANP - National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, to be considered as biodiesel.

Keywords: biodiesel; fish oil; transesterification; basic catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional).	7
Figura 2 - Composição do triglicerídeo.	8
Figura 3 - Processo de beneficiamento do peixe. Fonte: Castro, 2009.	13
Figura 4 - Reação de Transesterificação. Fonte: Racaczski et al. (2006).	16
Figura 5 - Reação de Transesterificação, na qual o triacilglicerol convertido sequencialmente em diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol. Fonte: Freedman et al. (1986).	17
Figura 6 - Óleo de peixe (A); Óleo de peixe neutralizado (B).	32
Figura 7 - Separação de fases no funil de decantação (ésteres na parte superior e glicerol na parte inferior).	35
Figura 8 - Variação da massa específica do óleo de peixe em função da temperatura.	41
Figura 9 - Variação da massa específica do óleo de peixe após a neutralização em função da temperatura.	41
Figura 10 - Comportamento reológico nas temperaturas 20 e 60 °C antes da neutralização ..	42
Figura 11 - Comportamento reológico nas temperaturas 20 e 60 °C depois da neutralização	43
Figura 12 - Comportamento reológico do óleo de peixe antes da neutralização a 40 °C (A); Depois da neutralização (B).	44
Figura 13 - Viscosidade do óleo de peixe antes da neutralização, na faixa de temperatura de 20 a 60 °C (A); Depois da neutralização (B).	45
Figura 14 - Perfil cromatográfico do óleo de peixe.	47
Figura 15 - Cinética de reação de transesterificação do óleo de peixe.	49
Figura 16 - Gráfico de Pareto do planejamento DCCR para rendimento em ésteres.	52
Figura 17 - Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da temperatura e a quantidade de catalisador (DCCR).	53
Figura 18 - Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da temperatura e a razão molar (Óleo:Etanol) (DCCR).	54
Figura 19 - Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da razão molar (Óleo:Etanol) e a quantidade de catalisador (DCCR).	54
Figura 20 - Gráfico de otimização numérica, perfis para valores previstos e desejabilidade.	55
Figura 21 - Cinética de reação na melhor condição operacional da transesterificação do óleo de peixe.	56
Figura 22 - Ésteres etílicos a partir do óleo de peixe.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas de ácidos graxos comuns e suas nomenclaturas.....	9
Tabela 2 - Composição química e propriedades físicas de óleos de peixes	11
Tabela 3 - Condições operacionais de produção de biodiesel e características físico-químicas dos biodieseis.....	18
Tabela 4 - Especificação do Biodiesel B100 no Brasil.	24
Tabela 5 - Matriz experimental para o planejamento fatorial composto	34
Tabela 6 - Características físico-químicas do óleo de peixe antes e após a neutralização.	38
Tabela 7 - Viscosidades do óleo de peixe no intervalo de temperatura de 20 a 60 °C	44
Tabela 8 - Percentagem dos ácidos graxos do óleo de peixe.....	46
Tabela 9 - Massa molar do óleo de peixe e dos ésteres etílicos correspondentes	48
Tabela 10 - Matriz do planejamento fatorial e os teores de ésteres (% massa) obtidos das variáveis para análise da transesterificação alcalina do óleo de peixe.	50
Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) para o teor em ésteres obtidos a partir do óleo de peixe	51
Tabela 12 - Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos do óleo de peixe	57

ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

- ANP** - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- AG** - Ácidos Graxos
- AGS** - Ácido Graxo Saturado
- AGP** - Ácido Graxo Poli-insaturado
- AGM** - Ácido Graxo Monoinsaturado
- AGL** - Ácido Graxo Livre
- ATP** - Adenosina Trifosfato
- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AOAC** - Association of Official Analytical Chemists
- AOCS** - American Oil Chemists' Society
- ASTM** - American Society for Testing and Materials
- CEN** - European Committee for Standardization
- EN/ISO** - International Organization for Standardization
- R** - Radicais do ácido graxo
- MM_{óleo}** - massa molar média do óleo em g/mol
- MM_{ácido graxo}** - massa molar do ácido graxo em g/mol
- P_{ácido graxo}** - percentual do ácido graxo no óleo determinado por cromatografia gasosa
- MM_{ésteres etílicos}** - massa molar média dos ésteres etílicos em g/mol
- MM_{éster etílico}** - massa molar do éster etílico em g/mol
- P_{éster etílico}** - percentual do éster etílico determinado por cromatografia gasosa
- A** - volume gasto na titulação do branco (mL)
- B** - volume gasto na titulação da amostra (mL)
- f** - fator da solução de HCl 0,5 (mol/L)
- P** - massa da amostra em g
- v** - volume em mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação
- f** - fator de correção da solução de hidróxido de sódio
- P** - massa da amostra em g
- ni** - viscosidade cinemática (mm²/s)
- μ** - viscosidade dinâmica (cP)
- ρ** - densidade (g/cm³)

V_a - volume em mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 eq/L gasto na titulação da amostra de óleo

V_b - volume em mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 eq/L gasto na solução do branco

M - molaridade

P - massa da amostra em g

2^k - número de pontos fatoriais

2k - número de pontos axiais

m - número de replicações do ponto central

C - concentração exata da solução de arsenito de sódio (g.mL⁻¹)

V_b - volume gasto na titulação da amostra em branco (mL)

V_a - volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL)

m - massa total da amostra de biodiesel (g)

M_x - (% m/m) de éster no biodiesel que se quer determinar

M_p - massa do padrão interno em mg

M_B - massa da amostra de biodiesel em mg

A_x - somatório das áreas de todos os ésteres, exceto a do padrão interno

A_p - área no cromatograma relativa ao padrão interno

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Breve histórico	3
2.2 Biodiesel.....	4
2.2.1 Vantagens do biodiesel.....	5
2.2.2 Desvantagens do biodiesel.....	6
2.3 Matérias-Primas	7
2.3.1 Óleos e gorduras	8
2.3.2 Óleo de peixe	10
2.3.2.1 Obtenção do óleo de peixe.....	13
2.3.3 Catalisadores.....	14
2.3.4 Álcoois.....	15
2.4 Produção de biodiesel.....	16
2.5 Variáveis que influenciam a reação de transesterificação.....	19
2.5.1 Razão molar óleo:álcool	19
2.5.2 Quantidade de catalisador.....	19
2.5.3 Tempo de reação.....	20
2.5.4 Temperatura de reação.....	20
2.6 Propriedades do biodiesel.....	21
2.7 Conclusão da revisão bibliográfica	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Caracterização da matéria-prima.....	27
3.1.1 Composição em ácidos graxos	27
3.1.2 Teor de umidade	29
3.1.3 Índice de saponificação	29
3.1.4 Índice de acidez	30
3.1.5 Massa específica.....	30
3.1.6 Viscosidade.....	30

3.1.7	Determinação do índice de iodo	31
3.2	Neutralização do óleo de peixe	32
3.3	Planejamento experimental	33
3.4	Reação de Transesterificação	34
3.4.1	Análises de controle de qualidade do biodiesel.....	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Caracterização físico-química do óleo de peixe.....	38
4.1.1	Teor de umidade	38
4.1.2	Índice de saponificação	39
4.1.3	Índice de acidez	39
4.1.4	Massa específica	40
4.1.5	Viscosidade.....	42
4.1.6	Índice de iodo	45
4.1.7	Composição dos ácidos graxos.....	46
4.2	Determinação das melhores condições de produção do biodiesel	49
4.2.1	Cinética da reação.....	49
4.2.2	Planejamento experimental.....	50
4.2.3	Cinética da reação na melhor condição operacional	56
4.3	Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de peixe	57
5.	CONCLUSÕES	60
6.	REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de combustíveis e a restrição da oferta de petróleo sugerem a busca por fontes alternativas de energia. Outro problema associado ao uso excessivo do petróleo é o aumento da emissão de poluentes, tais como CO₂, HC, NO_x e SO_x. Estes gases prejudicam o sistema respiratório, o sistema nervoso e causam uma série de doenças na pele humana. Além disso, prejudicam a saúde dos animais e afetam a vegetação. São responsáveis, também, pela formação da chuva ácida e o agravamento do efeito estufa (MA e HANNA, 1999).

O biodiesel é um combustível alternativo constituído de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais e é miscível com o diesel de petróleo em qualquer proporção (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel tem a vantagem de ser renovável, agride menos o ambiente, fortalece a economia do país, gerando mais empregos e traz a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. Além disso, emite menores quantidades de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais e materiais particulados, quando comparado ao diesel (ATABANI et al., 2013).

Atualmente, um dos maiores problemas para a produção de biodiesel é o tipo de matéria-prima utilizada. Deve-se, portanto utilizar matérias-primas que não apresentem conflitos futuros com a produção de alimentos e que proporcionem um valor competitivo para o biodiesel, tornando-o economicamente viável frente ao diesel de petróleo e que tenha certificação de sua qualidade, de modo a se encaixar perfeitamente em todos os parâmetros da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Dependendo da matéria-prima utilizada, a produção de biodiesel, em termos gerais, compete com produção de alimentos, fato que não ocorre quando é produzido a partir de resíduos. Assim, o biodiesel obtido a partir de resíduos é uma opção interessante e promissora em projetos ambientais, sociais e econômicos.

O Brasil tem potencial pesqueiro como poucos países do mundo, pelo grande contingente de águas marítimas e continentais, gerando uma alternativa a mais para a matriz

energética a partir do aproveitamento dos resíduos gerados nas indústrias de beneficiamento de peixe, para produção de biodiesel (MARTINS et al., 2015a)

O Brasil detém 12% da água doce do planeta, 3,5 milhões de km² de Zona Econômica Exclusiva, 8.400 km de costa, além de clima e diversidade de espécies aquáticas (IBAMA, 2002), possuindo grande quantidade de peixes e resíduos, gerados pela pesca e industrialização.

A utilização do óleo de peixe para fabricação de biodiesel, além de ser uma alternativa para matriz energética, proporciona viabilidade econômica para o biodiesel por ser extraído de um resíduo e soluciona o problema de destinação incorreta desses resíduos do beneficiamento do peixe. Além disso, gera uma alternativa de renda para a piscicultura, por meio dessa matéria-prima de alta produtividade e baixo custo, minimizando os impactos ambientais (BERY et al., 2012).

O aproveitamento de resíduos de peixes pode promover a inclusão social, podendo ser mais uma ação geradora de empregos. Também, permite um abastecimento contínuo, fato que não é possível com oleaginosas, devido à sua produção sazonal (KRAUSE, 2008).

A produção mundial de peixe é de aproximadamente 141,6 milhões de toneladas anualmente e cerca de 50% do total de peixe processado transformam-se em resíduos. Isso representa 70,8 milhões de toneladas de resíduos de peixes, dos quais a quantidade de óleo varia de 40% a 65% (WIGGERS et al., 2009).

Em face da disponibilidade desta matérias-prima potencial para produção de biodiesel, o presente trabalho teve como objetivo geral sintetizar, pela reação de transesterificação via catálise básica, ésteres etílicos a partir do óleo de peixe. Para atingir o objetivo geral os seguintes objetivos específicos foram alcançados: caracterizar o óleo de peixe físico-quimicamente; produzir biodiesel etílico por catálise alcalina; caracterizar o biodiesel físico-quimicamente, por meio de análises de teor de glicerol livre, densidade, viscosidade, índice de acidez, teor de umidade e teor de ésteres; comparar os resultados obtidos com os disponíveis na literatura e os estabelecidos pela ANP.

Esta dissertação está estruturada nos capítulos contendo: revisão bibliográfica, necessária para a elaboração do trabalho de dissertação; materiais e métodos; utilizados para que a pesquisa fosse realizada; resultados e discussão; conclusões; e todas as referências utilizadas na elaboração da dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Breve histórico

A história do biodiesel começa junto com a criação dos automóveis com motores à diesel, no final do século XIX, pelo inventor Rudolph Diesel. O primeiro motor a diesel foi produzido pela Otto (companhia francesa), movido por óleo de amendoim, apresentado na Exposição em Paris em 1900 (KNOTHE et al., 2006).

A mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida hoje como biodiesel, pode ser obtida pela transesterificação de triacilglicerídeos com metanol ou etanol. O biodiesel pode, ainda, ser obtido pela esterificação de ácidos graxos com metanol ou etanol. Para fins energéticos, esta reação foi estudada inicialmente na Bélgica e, em decorrência, surgiu em 1937 a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos (KNOTHE et al., 2006).

No Brasil, os estudos na área de combustíveis oriundos de óleos vegetais foram iniciados na década de 1970, com os trabalhos do professor Expedito Parente, na Universidade Federal do Ceará, autor da patente PI-8007957. Esta foi a primeira patente, em termos mundiais, de biodiesel e de querosene vegetal de aviação (PARENTE, 2003).

Com a poluição ambiental, que já atingiu níveis alarmantes, os biocombustíveis nunca foram tão populares, pois além de substituírem os combustíveis de origem fóssil são relacionados aos conceitos de “tecnologia limpa” e “desenvolvimento sustentável”. Por isso, as fontes de energia renovável assumiram papel crescente na matriz energética mundial, com técnicas mais avançadas e preocupadas com a preservação do ambiente (OLIVEIRA, 2001). Em janeiro de 2005 o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097/2005 (ANP, 2016), sendo uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo e um biocombustível que emite menos poluentes que o diesel.

2.2 Biodiesel

A busca por alternativas renováveis e menos poluentes tende a conferir um importante papel para a agricultura e no âmbito ambiental, seja pela produção de matérias-primas ou pelo aproveitamento de resíduos de natureza energética. Nesse contexto, surge o biodiesel como alternativa ao consumo de diesel.

A definição para biodiesel adotada na Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira é: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamentos para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (ANP, 2014).

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas com o combustível de origem fóssil, em diferentes proporções. As misturas recebem o nome de acordo com os percentuais do biodiesel adicionados à mistura. Para a mistura de 2%, a denominação é B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel), a mistura de 5% chama-se B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel), e assim por diante. O biodiesel puro é denominado de B100 (100% de biodiesel).

A mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2%, a comercialização passou a ser voluntária. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo CNPE até o atual percentual de 7,0% (ANP, 2016).

O biodiesel compõe importante oferta para o segmento de combustíveis, por ser derivado da biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser utilizada para a produção de energia), sendo também considerado ecologicamente correto, menos poluente e renovável. As características de biodegradabilidade, propriedades lubrificantes, baixos teores de emissões na combustão, dentre outros, fazem com que o biodiesel seja uma alternativa no sentido de reduzir o consumo de combustíveis fósseis (SEBRAE, 2007).

2.2.1 Vantagens do biodiesel

O Brasil dispõe de muitas terras cultiváveis que podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas para geração de biodiesel, com isso, o trabalhador se sente seguro no campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia autossustentável essencial para a autonomia do país. Também possui uma grande extensão aquática, para geração de óleo de peixe, que pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. A produção de biodiesel a partir do óleo de peixe, do ponto de vista social, aponta benefícios decorrentes de um alto índice de geração de empregos (estima-se em 200.000 empregos) por capital investido. Como exemplo, beneficia mais de 300 piscicultores cearenses ao garantir a compra de 15 toneladas de resíduos de gordura de peixe todos os meses e, ainda, demanda por mão de obra qualificada para o processamento e beneficiamento do óleo e posteriormente do biodiesel (UDAETA et al., 2004).

O biodiesel é um eficiente lubrificante, que pode prolongar o tempo útil do motor. O risco de explosão é muito baixo, pois o biodiesel necessita de uma fonte de calor acima de 150 °C para que a explosão aconteça, com isso, torna simples e seguro o transporte e armazenamento do produto (BIODIESELBR, 2012a).

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 materiais particulado, monóxido de carbono, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (compostos cancerígenos), gás carbônico 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).

Ao reduzir a poluição, o uso do biodiesel permitiria que se evitassem custos de variadas ordens, relacionados principalmente à saúde. As estimativas indicam que a substituição do diesel de origem fóssil pelo biodiesel puro (B100) proporcionaria redução desses custos com a saúde da ordem de R\$ 192 milhões anuais, nas dez principais cidades brasileiras, e em aproximadamente R\$ 873 milhões, em nível nacional (BIODIESELBR, 2012b).

O aproveitamento do biodiesel traz o efeito econômico benéfico de reversão no fluxo internacional de capitais, além da comercialização internacional de certificados de redução de emissões de gases de efeito estufa. O Brasil importa cerca de 35% do diesel que consome, 15% na forma de petróleo para refinar e 20% do diesel já refinado. O diesel corresponde a 42% dos derivados de petróleo usados no país, sendo a gasolina responsável por 26%. Com a produção de biodiesel o Brasil compraria 33% a menos de petrodiesel, o que, de acordo com estudos, representaria uma economia nas importações brasileiras do petrodiesel próxima a US\$ 75 milhões anuais (o álcool, em quase três décadas, já permitiu uma economia acima de US\$ 4 bilhões com a quantidade evitada de petróleo importado) (UDAETA et al., 2004).

2.2.2 Desvantagens do biodiesel

A produção de biodiesel gera grandes volumes de glicerina que não possuem ainda mercado certo para absorver 100% desse subproduto. Apesar de a glicerina ser utilizada em vários segmentos, estes ainda não são suficientes para absorver tudo o que é gerado. Para ser aproveitada totalmente no mercado a glicerina necessita ser ofertada a preços muito inferiores aos atuais e, com isso, todo o mercado de óleo-químico poderia ser afetado. Porém, ainda não há perspectivas sobre os possíveis impactos potenciais desta oferta de glicerina. Estudos estão sendo realizados por empresas e cientistas para novas utilizações dessa glicerina gerada da produção de biodiesel (BIODIESELBR, 2012a).

O maior preço do biodiesel em relação ao diesel mineral é o principal problema na sua comercialização. Em muitos países, o alto custo tem sido compensado por legislações específicas, marco regulatório ou subsídios na forma de isenção fiscal, podendo este problema ser parcialmente resolvido pelo uso de matérias-primas de menor valor agregado, como óleos residuais (KNOTHE et al., 2006).

Outro fator importante é que no Brasil e na Ásia, lavouras de soja e dendê, cujos óleos são fontes potencialmente importantes de biodiesel, podem invadir florestas tropicais, que são importantes bolsões de biodiversidade (BIODIESELBR, 2012a). O biodiesel produzido a partir do óleo de peixe, que advém de resíduos do peixe, não gera essa possível desvantagem.

2.3 Matérias-Primas

No Brasil, a maior parte do biodiesel produzido é obtida a partir de óleo vegetal refinado de soja, como é possível visualizar na Figura 1, existindo dezenas de outras espécies vegetais que podem ser utilizadas, tais como: mamona; palma; girassol; babaçu; amendoim; outras.

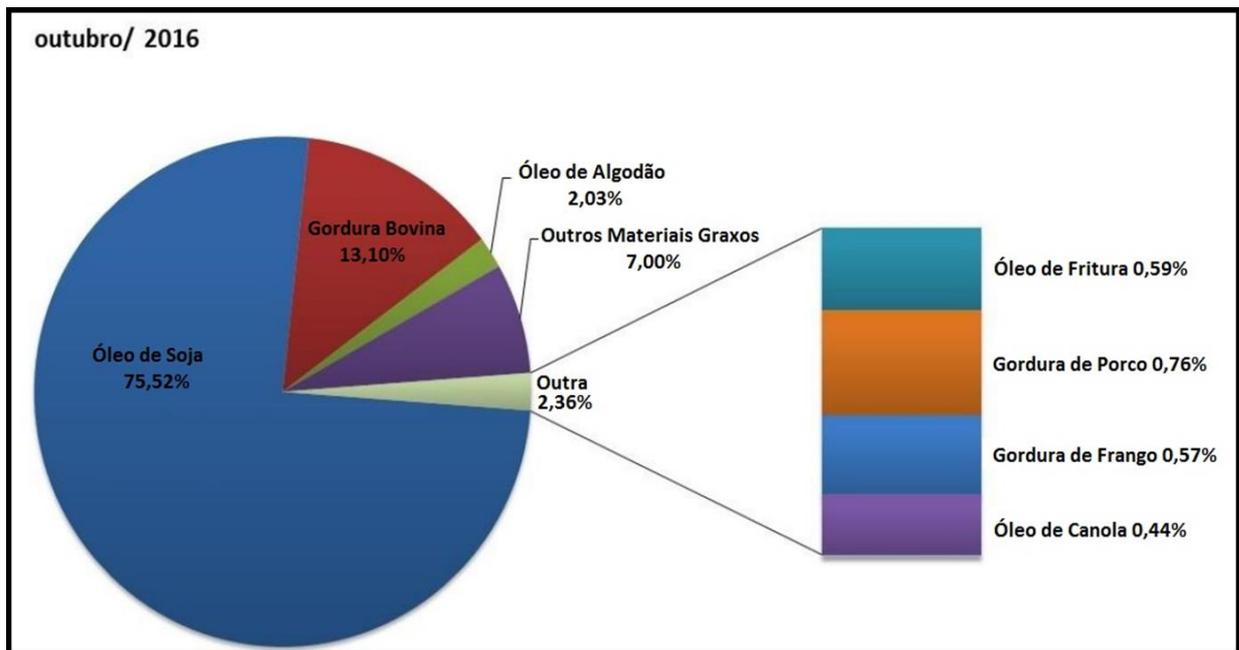


Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional).

Fonte: ANP (2016).

Devido à grande extensão territorial e ao seu clima propício às atividades agroindustriais, o Brasil é um país com grande potencial para exploração da biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos, portanto, para a produção de biodiesel (FELTES et al., 2010).

Apenas aproximadamente 16% do biodiesel produzido no país é proveniente de óleos residuais. Constitui-se óleo residual os óleos usados na fritura de alimentos, ácidos graxos resultantes do refino dos óleos vegetais, gorduras animais obtidas nos abatedouros (sebo bovino, graxa suína, óleo de peixe, gordura de frango) e óleos presentes nos esgotos sanitários. Assim, os óleos residuais representam cerca de 1,5 bilhões de litros anuais (CASTRO, 2009).

2.3.1 Óleos e gorduras

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos vegetais ou rejeitos gordurosos. Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas constituídas de um mol de glicerol e três mols de ácidos graxos, conforme mostrado na Figura 2. Os triacilgliceróis de óleos e gorduras contêm diferentes tipos de ácidos graxos. Os ácidos graxos podem variar de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, grau de insaturação e presença de outras funções químicas. Como cada ácido graxo apresenta propriedades químicas peculiares, a composição de ácidos graxos é, provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos e gorduras (KNOTHE et al., 2006).

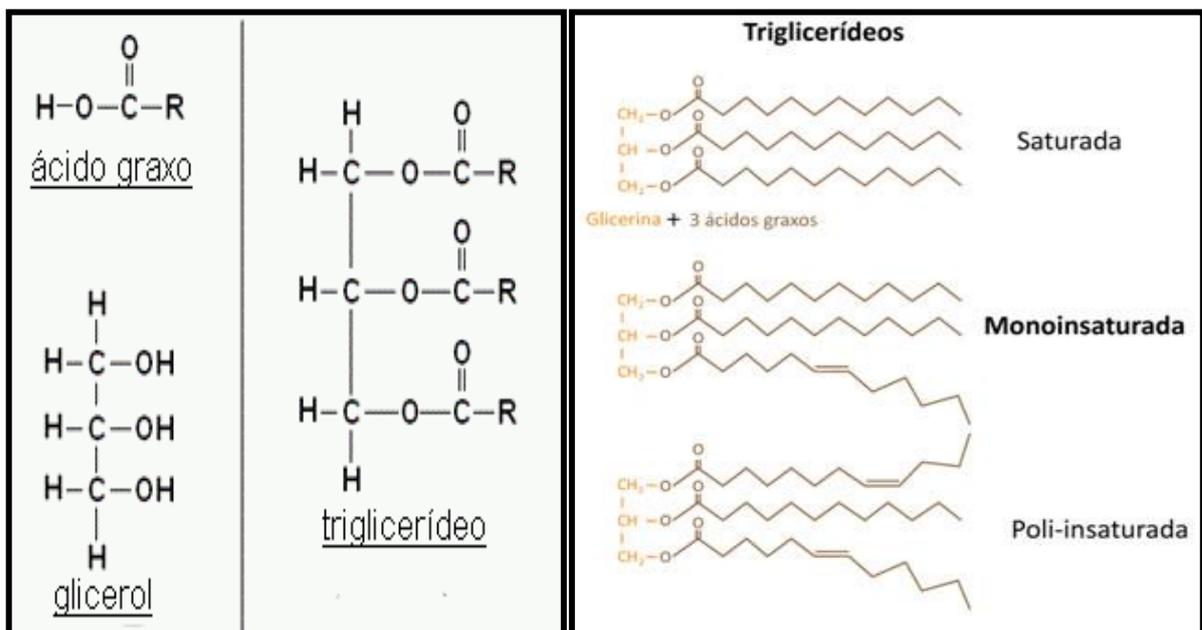


Figura 2 - Composição do triglicerídeo.

Fonte: Gomes (2009).

A diferença entre os óleos e as gorduras está exatamente no radical que vem do ácido graxo. É considerado gordura se pelo menos dois dos radicais (R) do ácido graxo forem saturados, ou seja, possuírem somente ligações simples entre os carbonos. É considerado óleo se pelo menos dois dos radicais (R) do ácido graxo forem insaturados, ou seja, possuírem ligações duplas entre os carbonos. Quanto maior o número de insaturações, menor o ponto de

fusão da substância. Consequentemente, moléculas que apresentam muitas insaturações são líquidas à temperatura ambiente, ou seja, os óleos, e as gorduras são sólidas (GOMES, 2009).

Na Tabela 1 estão presentes alguns ácidos graxos que podem compor um triglicerídeo.

Tabela 1 - Estruturas de ácidos graxos comuns e suas nomenclaturas.

Ácidos graxos	Nomenclatura IUPAC	Estrutura	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Araquídico	Eicosanóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behênico	Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Ligonocérico	Tetracosanóico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleico	Cis-9-Octadecenóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	Cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	Cis-9, cis-12 cis15-Octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erúxico	Cis-13-Docosenóico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

Fonte: Srivastava (2000).

A distinção dos óleos com base no seu grau de insaturação, no tamanho das moléculas e pela presença ou não de um grupo químico reflete diretamente nas qualidades do biocombustível produzido. Dessa forma, quanto maior a cadeia hidrocarbônica, maior o número de cetano, a lubricidade do combustível, o ponto de nevoa e o ponto de entupimento (GOMES, 2009).

Quanto às insaturações, quanto menor o número de duplas ligações nos ácidos graxos, maior a cetanagem do combustível, ocasionando uma melhor qualidade da combustão. Os óleos com maior quantidade de ácidos graxos saturados proporcionam um

biodiesel mais viscoso, mas são mais eficientes contra a oxidação. Entretanto, sua viscosidade alta, junto à resistência à oxidação, atrapalha a sua degradação e limpeza. Um biodiesel com supremacia de ácidos graxos combinados monoinsaturados (oleico, ricinoléico) são os que possuem melhores característica físico-químicas. Óleos com maior quantidade de ácidos graxos poli-insaturados proporcionam um biodiesel menos viscoso e menos sensível aos climas frios (GOMES, 2009).

Os óleos e gorduras brutos geralmente contêm ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis, água, substâncias odorantes e outras impurezas, que tem efeito significativo na reação de transesterificação dos triacilgliceróis utilizando álcool e catalisador. Além disso, interferem na separação dos ésteres e do glicerol após a reação (MA e HANNA, 1999). Sendo assim, de acordo com a qualidade da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel, é necessário que haja um pré-tratamento adequado antes da sua transformação em ésteres alquílicos de ácidos graxos. Diversos tratamentos podem ser empregados, tais como a remoção de gomas, a desodorização, a redução dos ácidos graxos livres e o branqueamento (KNOTHE et al., 2006).

Atualmente, o óleo mais utilizado na produção de biodiesel é o óleo de soja, que também é um dos mais usados para fins alimentícios. Suas características físico-químicas são um dos fatores relevantes para seu uso. O óleo de soja, de acordo com Gomes et al. (2011), tem baixa acidez de 0,87 mg KOH/g e baixo teor de umidade de 127 mg/kg, a viscosidade a 40 °C de 32,55 mm²/s e a massa específica a 20 °C de 915,6 Kg/m³, os ácidos graxos presentes em maior quantidade em sua composição são o linoleico (51,0%), oleico (25,5%), palmítico (12,1%), entre outros, essas características do óleo de soja o tornam viável para produção de biodiesel.

2.3.2 Óleo de peixe

O óleo de peixe está atualmente classificado como um produto de baixo valor agregado. No Brasil, estes óleos são usados principalmente nas fábricas de curtumes, na fabricação de tintas e vernizes, como lubrificantes, selantes ou comercializados como produtos de baixo valor acrescentado (MENEGAZZO et al., 2015).

O óleo de peixe tem 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, mas também por se tratar de uma matéria-prima abundante e ao grande território que pode ser ocupado com aquicultura no Brasil (GUNSTONE et al., 1994).

Do peixe são extraídos 10% de vísceras, dos quais 50% é óleo, cerca de 90% desse óleo pode ser transformado em biodiesel. O aproveitamento dos resíduos de peixes, além de fornecer matéria-prima relativamente barata, pode beneficiar a inclusão social, podendo ser mais uma ação geradora de empregos. Também permite um abastecimento contínuo, fato que não é possível com oleaginosas devido à sazonalidade produtiva (AQUINO, 2010).

A composição do óleo de peixe é determinada pela composição em ácidos graxos, que é a identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes. O principal aporte nutricional do óleo de peixe são os Ácidos Graxos Poli-insaturados (AGP) da família ácidos graxos n-3 derivados do ácido α -linolênico (ALA), os quais desenvolvem funções biológicas de grande importância nos mamíferos (SEGURA, 2012).

O óleo de peixe compõe o conjunto de lipídios de reserva energética do peixe, e a principal função dos seus ácidos graxos é a produção de energia metabólica na forma de ATP via oxidação mitocondrial, para o processo de crescimento e reprodução, atuando também como componente dos fosfolipídios da membrana celular (SEGURA, 2012).

Na Tabela 2 estão presentes a composição química e as propriedades físicas de óleos de peixes, determinadas por alguns autores.

Tabela 2 - Composição química e propriedades físicas de óleos de peixes

Autores	Composição química e propriedades físicas
Souza et al. (2005)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Tilápia • Ácidos Graxos Majoritarios: Oleico 32,8%; Palmítico 19,9%; Linoleico 18,2%.
Moura et al. (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de peixes marinhos • Ácidos Graxos Majoritarios: Docosaenoico (DHA) (18,15%); Palmítico 17,98%; Eicosapentaenoico (EPA) (14,80%).
Melo et al. (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Tilápia • Índice de acidez: 5,6 mg KOH/g • Massa específica a 25 °C: 914 kg/m³ • Viscosidade a 20 °C: 37,1 mm²/s

Santos et al. (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Tilápia • Ácidos Graxos Majoritarios: Eicosapentaenoico 18,1%; Palmítico 15,9%; Docosaenoico 15,8%; Oleico 12,1%; Outros 38,1%. • Massa molar: 903 g/mol • Teor de umidade: 300 mg/kg, • Índice de saponificação: 193 mg KOH/g, • Índice de acidez: 2,81 mg KOH/g, • Massa específica a 25 °C: 911 kg/m³ • Viscosidade a 37 °C: 32,1 mm²/s • Índice de iodo 88,1 gI₂/100g.
Vilela (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de peixes marinhos • Índice de acidez: 2,42 mg KOH/g • Massa específica a 15 °C: 923 kg/m³ • Viscosidade a 40 °C: 29,59 mm²/s • Índice de iodo: 158 gI₂/100g.
Bery et al. (2012)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de peixes marinhos • Teor de umidade: 181 mg/kg • Índice de saponificação: 180 mg KOH/g, • Índice de acidez: 1,47 mg KOH/g • Massa específica a 20 °C: 919 kg/m³ • Viscosidade a 40 °C: 32 mm²/s • Índice de iodo: 136 gI₂/100g
Segura (2012)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Pacu e Truta arco-íris • Ácidos Graxos Majoritarios: Oleico 38,94% e 35,80%; Palmítico 20,0% e 25,84%; Linoleico 19,41% e 13,43%. • Índice de saponificação: 226,49 e 237,80 mg KOH/g • Índice de acidez: 6,06 e 4,92 mg KOH/g • Massa específica a 20 °C: 901 e 899 kg/m³ • Viscosidade a 40 °C: 32,20 e 33,09 mm²/s • Índice de iodo: 91,02 e 73 gI₂/100g
Oliveira et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Tilápia • Ácidos Graxos Majoritarios: Eicosapentaenoico 18,1%; Palmítico 15,9%; Docosaenoico 15,8%; Oleico 12,1%. • Massa molar: 929,36 g/mol • Teor de umidade: 120 mg/kg • Índice de saponificação: 177,8 mg KOH/g • Índice de acidez: 5,8 mg KOH/g • Índice de iodo: 72,35 gI₂/100g

Kwon et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Sevelha • Ácidos Graxos Majoritarios: Palmítico 22%; Palmitoléico 16,4%; Eicosapentaenoico 13,9%.
Yahyaee et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de peixe • Ácidos Graxos Majoritarios: Oleico 40,34%; Palmítico 20,91%; Linoleico 13,86%.
Martins et al. (2015a)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Tilápia • Índice de acidez: 2,67 mg/KOHg • Teor de umidade: 466 mg/Kg.

2.3.2.1 Obtenção do óleo de peixe

O óleo de peixe é extraído de rejeitos do peixe, proveniente do processo de beneficiamento de peixes crus. Os peixes são levados para cozimento, em seguida passam por uma trituração, a torta é retirada e a parte líquida passa por decantação e centrifugação, extraindo assim o óleo de peixe cru (CASTRO, 2009). É possível visualizar na Figura 3 o processo de beneficiamento do peixe de forma simplificada.

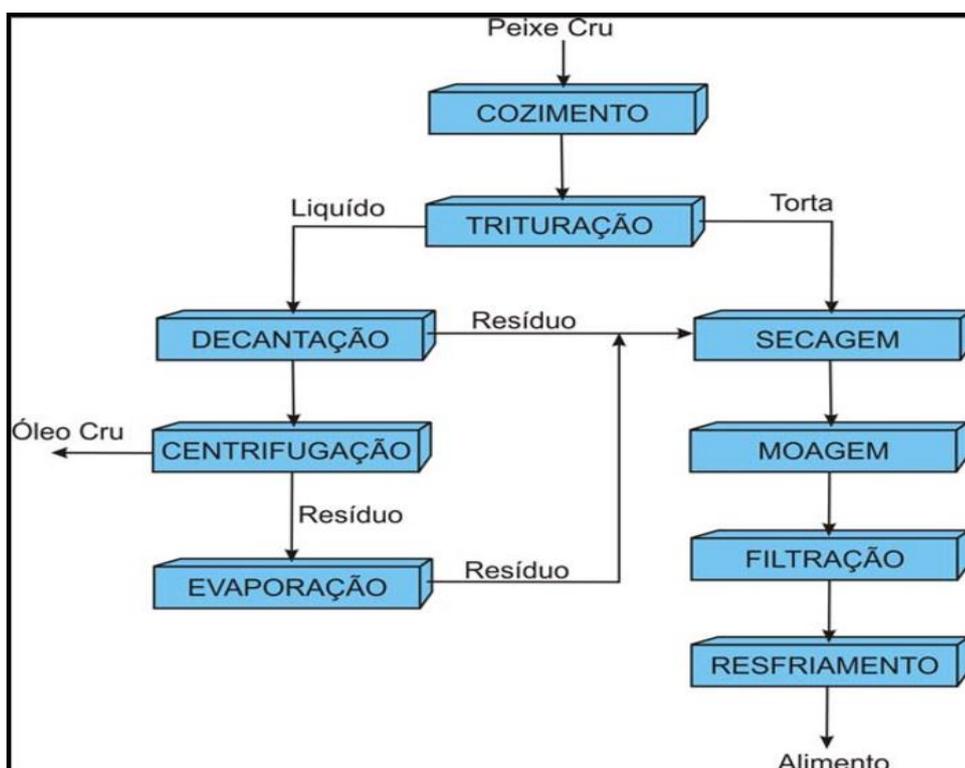


Figura 3 - Processo de beneficiamento do peixe. **Fonte:** Castro, 2009.

2.3.3 Catalisadores

Para ocorrer a reação de obtenção do biodiesel é fundamental o uso de catalisadores, que podem ser alcalinos, ácidos ou enzimáticos. O tipo de catalisador é estabelecido pela pureza da matéria-prima a ser usada para a produção do biodiesel.

- a. catalisadores alcalinos: os mais utilizados são hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Apresentam reação rápida, cerca de 20 a 60 minutos, com alta conversão e não necessitam de altas temperaturas, cerca de 50 e 60 °C é o aceitável. São os mais usados em escala industrial, pois produzem uma grande quantidade de biodiesel. Para utilizá-los, deve-se ter um grande controle das matérias-primas, pois este catalisador não tolera materiais estranhos na reação, como água e Ácidos Graxos Livre (AGL), que resultaria na reação de saponificação. Portanto, a reação que mais utiliza estes catalisadores é a transesterificação (CARVALHO JÚNIOR, 2010);
- b. catalisadores ácidos: o ácido sulfúrico H_2SO_4 é o mais utilizado. Apresentam tempo médio a lento de conversão, levando cerca de 2 a 4 horas. A produção de biodiesel a partir deste é considerada de baixa a média, necessita de temperaturas elevadas (100 °C) para a reação se completar. São usados principalmente com matérias-primas degradadas, com presença de impurezas e umidade, pois estes catalisadores não reagem com materiais estranhos, não alterando o resultado da reação em presença de água e ácidos graxos livres. Porém necessita da remoção dos demais produtos formados no final da reação para evitar danos ao motor. Os catalisadores ácidos são aplicados na reação de esterificação, que utiliza como matéria-prima óleos com teores elevados de ácidos graxos, com presença de umidade e impureza (CARVALHO JÚNIOR, 2010);
- c. catalisadores enzimáticos: o uso de enzimas como catalisadores, geralmente lipases, apresentam a desvantagem de reação muito lenta, cerca de 12 horas para se completar. A conversão é considerada de médio a baixo e o alto custo das enzimas torna estas inviáveis. Entretanto, a principal vantagem destas é menor sensibilidade às características

apresentadas pela matéria-prima, como a umidade e o teor de AGL, que não interferem na reação e no produto final. O que deve se atentar é a temperatura que será aplicada na reação, que não pode ser elevada para não desnaturar a enzima. Outra vantagem é a recuperação e reutilização da enzima como catalisador de outra reação (KNOTHE et al., 2006).

2.3.4 Álcoois

Dentre os álcoois que podem ser utilizados na reação de transesterificação destacam-se o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. O metanol e o etanol são os álcoois mais produzidos em escala industrial e frequentemente utilizados na produção de biodiesel (MA e HANNA, 1999).

O álcool, que é o agente transesterificante, é utilizado em excesso na reação para aumentar o rendimento em ésteres alquílicos e, também, permitir a formação de uma fase separada do glicerol. O excesso de álcool desloca a reação no sentido de formação de produtos, aumentando a conversão (FERRARI et al., 2005).

Exceto no Brasil, onde o etanol é produzido em grande escala e com preços competitivos, o metanol é o álcool predominantemente utilizado em todo o mundo para a produção de biodiesel, por ser o álcool de menor custo. O metanol possui algumas vantagens em relação ao etanol, como o menor teor de água, facilidade na separação do glicerol e dos ésteres metílicos e obtenção de rendimentos em ésteres metílicos em uma maior velocidade reacional e com menor consumo de álcool. Porém, é altamente tóxico e, embora possa ser produzido a partir de biomassa, tradicionalmente é obtido de fontes não renováveis (MA e HANNA, 1999).

A desvantagem do etanol é possuir uma cadeia mais longa, que deixa os ésteres etílicos mais miscíveis na glicerina e dificulta a separação. O problema do maior teor de água é resolvido com o uso de etanol anidro. O emprego de ésteres etílicos melhora a combustão nos motores diesel, pois a presença de um carbono a mais na molécula eleva o número de cetano, que é um indicador da qualidade de ignição do combustível. Além disso, o etanol não é tóxico e é produzido, como dito anteriormente, a preços competitivos no Brasil (MA e HANNA, 1999).

2.4 Produção de biodiesel

Alguns dos processos utilizados para reações de conversão dos óleos em biodiesel são o craqueamento, a esterificação e a transesterificação.

Os óleos vegetais e gorduras animais contêm, além dos triacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água, odores e outras impurezas. Estes compostos conferem propriedades especiais a estas matérias-primas, que as impedem de serem usadas diretamente como combustível. Estes problemas podem ser superados com leves modificações químicas, uma dessas é a transesterificação do óleo bruto chamada também de alcoólise. O processo de produção de biodiesel constitui-se das etapas de preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, recuperação e desumidificação do álcool, separação de fases e purificação do biodiesel (KRAUSE, 2008).

A transesterificação é o processo mais comum para a produção de biodiesel, em que um triacilglicerídeo reage com um álcool, na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme esquematizado na Figura 4. O processo geral é uma seqüência de três reações consecutivas, no qual mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários (SCHUCHARDT et al., 1998).

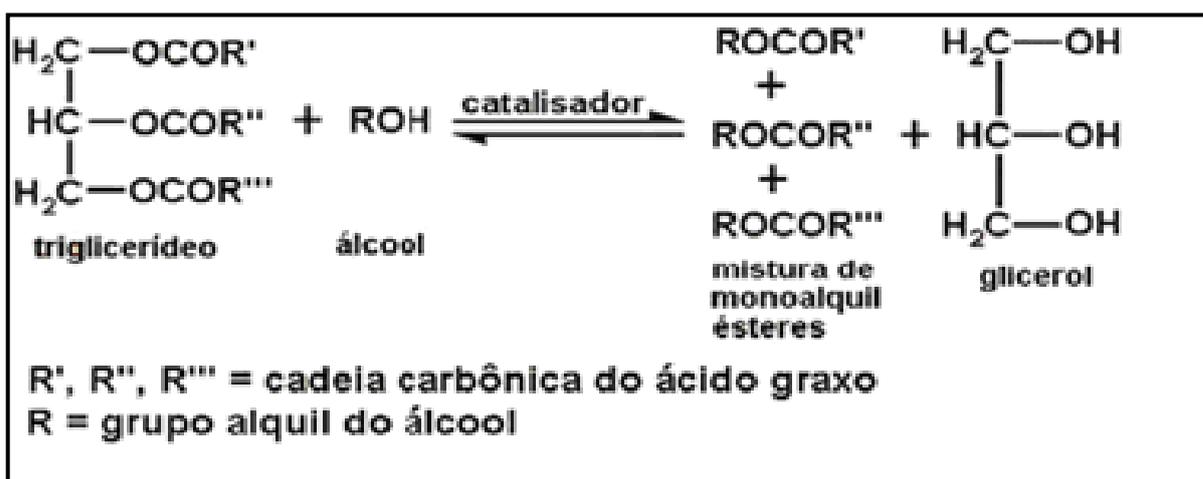


Figura 4 - Reação de Transesterificação. **Fonte:** Racaczski et al. (2006).

Na reação de transesterificação, os óleos vegetais ou gorduras animais em conjunto com um álcool (etanol ou metanol) e na presença de um catalisador ácido (H_2SO_4 , HCl , entre outros), alcalino (NaOH , KOH , entre outros), homogêneos ou heterogêneos e temperatura

apropriada são transformados em ácidos graxos e, posteriormente, a ésteres, tendo glicerina como subproduto. O procedimento separa a glicerina do óleo vegetal, pois esta torna o óleo mais viscoso (cerca de 20% da molécula de óleo é formada por glicerina) (KNOTHE, et al., 2006).

O reagente utilizado na transesterificação é o triacilglicerol, molécula formada por três ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol. O processo deve ocorrer em constante agitação, para que haja a interação entre o triacilglicerol, o álcool e o catalisador. Quando o álcool utilizado for o etanol, é essencial sua utilização em estado anidro, pois a ausência de água facilita a separação do éster do glicerol e não causa a saponificação da reação, favorecendo um rendimento máximo (KNOTHE, et al., 2006).

Na transesterificação, o triacilglicerol ou triglicerídeo é convertido sequencialmente em diacilglicerol, monoacilglicerol e, finalmente, em glicerol, conforme ilustrado na Figura 5. Um mol de éster é liberado em cada passo. A reação de transesterificação é uma reação reversível, embora durante a produção de ésteres alquílicos de óleos vegetais a reação reversa não ocorra, ou seja, é consideravelmente desprezível em razão do glicerol formado não ser miscível no produto (FREEDMAN et al., 1986).

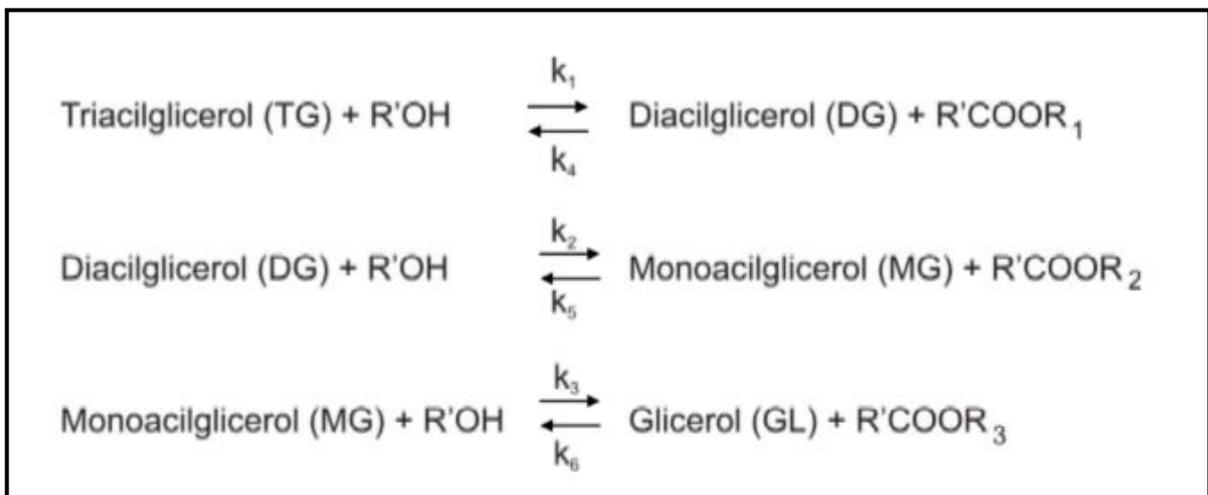


Figura 5 - Reação de Transesterificação, na qual o triacilglicerol convertido sequencialmente em diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol. **Fonte:** Freedman et al. (1986).

Na Tabela 3 estão apresentadas as melhores condições operacionais de produção de biodiesel a partir de óleos de peixe, obtidas por alguns autores, e as características físico-químicas dos biodieseis gerados.

Tabela 3 - Condições operacionais de produção de biodiesel e características físico-químicas dos biodieseis.

Autores	Condições Operacionais de Produção de Biodiesel	Biodiesel
Moura et al. (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Tilápia • 1% de catalisador NaOH • Razão molar 1:5,4 Óleo:Etanol • Temperatura 40 °C • Tempo de reação de 5 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de éster: 95% em massa
Castro (2009)	<ul style="list-style-type: none"> • 20g de óleo de peixe • 0,3g de catalisador NaOH • 20g de etanol anidro • Temperatura 50 °C • Tempo de reação de 1 hora 	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de éster: 97% em massa • Viscosidade a 40 °C: 4,31 mm²/s • Massa específica a 20 °C : 889 kg/m³ • Índice de acidez: 0,41 mg KOH/g
Vilela (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de peixe • Catalisador KOH • Razão molar 1:6 Óleo:Metanol • Temperatura 60 °C • Tempo de reação de 120 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de éster: 90% em massa • Viscosidade a 40 °C: 8,98 mm²/s • Massa específica a 15 °C: 898 kg/m³ • Índice de acidez: 0,05 mg KOH/g • Teor de umidade: 270 mg/kg.
Melo et al. (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Tilápia 500 ml • 1% de catalisador KOH • 200 mL de metanol • Temperatura 50 °C • Tempo de reação de 30 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de éster: 84% em massa • Viscosidade a 40 °C: 4,4 mm²/s • Massa específica a 20 °C: 914 kg/m³ • Índice de acidez: 0,11 mg KOH/g
Kwon et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Sevelha • 2% de catalisador KOH • Razão molar 1:12 Óleo:Metanol • Temperatura 55 °C • Tempo de reação de 120 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de éster: 97,2% em massa • Viscosidade a 40 °C: 4,8 mm²/s • Massa específica a 20 °C : 870 kg/m³ • Índice de acidez: 0,20 mg KOH/g.
Yahyaee et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de peixe • 1% de catalisador KOH • Razão molar 1:4 Óleo:Metanol • Temperatura 60 °C • Tempo de reação de 120 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de éster: 90% em massa • Viscosidade a 40 °C: 4,7 mm²/s • Massa específica a 20 °C: 869 kg/m³
Martins et al. (2015b)	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo de Tilápia • 0,6% de catalisador KOH • Razão molar 1:5 Óleo:Metanol • Temperatura 60 °C • Tempo de reação de 20 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de éster: 90% em massa • Viscosidade a 40 °C: 5,34 mm²/s • Massa específica a 20 °C: 877 kg/m³ • Índice de acidez: 0,19 mg KOH/g • Teor de umidade: 95 mg/Kg.

2.5 Variáveis que influenciam a reação de transesterificação

2.5.1 Razão molar óleo:álcool

A reação de transesterificação é influenciada pela razão molar entre o óleo e o álcool. A estequiometria da reação requer três mols de álcool e um mol de triacilglicerol para formar três mols de éster de ácido graxo e um mol de glicerol. Entretanto, em razão do caráter reversível da reação, uma alta quantidade de álcool é normalmente utilizada para que o equilíbrio seja deslocado para o lado direito da reação, ou seja, no sentido de formação dos produtos (MA e HANNA, 1999).

Segundo Moura et al. (2006), a variável etanol apresentou efeito positivo na conversão em ésteres etílicos na reação de transesterificação, quando utilizada entre as razões molares de 1:5,3 e 1:6,6 (óleo de peixe:etanol), respectivamente. Verificou-se um menor rendimento em ésteres etílicos para razões molares inferiores a 1:5,3 e superiores a 1:6,6. Quando foi utilizada a razão molar de 1:6,6 a conversão em ésteres alcançou 95%. Por outro lado, a razão molar de 1:4,5 causou a diminuição do rendimento em ésteres para 86%.

2.5.2 Quantidade de catalisador

A quantidade de catalisador influencia na reação de transesterificação para a conversão em ésteres. Castro (2009) verificou que a quantidade de catalisador foi a variável que mais influenciou no rendimento da transesterificação de óleo de peixe residual. Com a mesma temperatura de 50 °C e o mesmo tempo de duração de 1 hora de reação, mudando o catalisador de 0,1% para 0,3% em massa de óleo, observou-se o aumento de 20% para 97% em massa de teor de éster.

Kwon et al. (2013) constataram que com o aumento da quantidade de catalisador alcalino KOH acima de 2,0% em massa de óleo de peixe, a separação do biodiesel foi difícil depois da reação de transesterificação, devido ao aumento da viscosidade do glicerol.

Kiany et al. (2010) explicaram que uma quantidade muito elevada de catalisador alcalino na reação pode induzir a saponificação dos ácidos graxos livres presentes na matéria-prima, prejudicando assim a purificação do biodiesel.

2.5.3 Tempo de reação

O tempo necessário para que ocorra a reação de transesterificação está diretamente relacionado com o catalisador utilizado. As reações com catalisadores alcalinos são geralmente rápidas, com tempos de reação variando de cinco minutos até uma hora, dependendo da temperatura, concentração, agitação e razão molar óleo:álcool. A catálise ácida é mais lenta, com tempo de reação entre dez minutos e duas horas. As reações catalisadas por enzimas são ainda mais lentas, normalmente realizadas em etapas, com tempo total de reação entre quatro e quarenta horas (VAN GERPEN et al., 2004).

Kwon et al. (2013) determinaram o rendimento em biodiesel em função do tempo da reação de transesterificação, para confirmar o tempo ótimo de reação de produção de biodiesel utilizando o óleo de Savelha. Em geral, o tempo de reação ótimo do processo de produção de biodiesel é de 60 minutos, mas neste estudo a eficiência da reação foi avaliada pelo aumento do tempo de reação de 60 a 180 minutos. O rendimento em biodiesel não mostrou alterações significativas após o tempo de reação de 120 minutos (teor de éster 97,2% em massa), sendo que em maior tempo de reação tende a aumentar o tempo de separação do biodiesel e glicerol. Por isso, foi concluído o tempo de reação ótimo do processo de biodiesel de 120 minutos.

2.5.4 Temperatura de reação

A transesterificação pode acontecer em diferentes temperaturas, dependendo do óleo utilizado (MA e HANNA, 1999). Segundo Van Gerpen (2004), existem pesquisas usando temperaturas na faixa de 25 a 85 °C na transesterificação, entretanto, a temperatura de reação acima de 60 °C deve ser evitada, porque esta tende a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise.

Kwon et al. (2013) verificaram que o rendimento em biodiesel de óleo de Savelha aumentou com a temperatura da reação de transesterificação, mas diminuiu em temperaturas acima de 65 °C. Em temperaturas compreendidas entre 55 a 60 °C, o biodiesel produzido satisfaz o padrão com teor de éster acima de 96,5% em massa, portanto, concluiu-se que a temperatura de reação ótima para rendimento do biodiesel foi de 55 °C.

2.6 Propriedades do biodiesel

A especificação do biodiesel destina-se a garantir a sua qualidade e é pressuposto para um produto adequado ao uso. Os focos principais da especificação do biocombustível são: assegurar a qualidade; garantir os direitos do consumidor; e preservar o ambiente. A viabilidade técnica de um combustível para motores diesel deve ser vista sob os seguintes grupos de fatores: poder de combustão; impactos ambientais das emissões; compatibilidade ao uso; e compatibilidade ao manuseio. Atualmente, o documento que estabelece os métodos, as normas e os valores de especificação do biodiesel é a Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014.

Conforme a Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é definido como um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº. 3/2014, que integra a referida resolução. 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 (ANP, 2014).

Pode-se conferir abaixo algumas características físico-químicas do biodiesel e porque são importantes para se obter um biodiesel de qualidade assegurada. Na Tabela 4 estão as especificações do biodiesel B100, estabelecidas pela ANP.

- a. teor de água: a água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos e corrosão em tanques de estocagem, com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento (LÔBO et al., 2009);

- b. índice de acidez: é definido pela quantidade de álcali, expressa em miligramas de KOH por g de amostra que é fundamental atingir o ponto de viragem da titulação da amostra. A determinação da acidez do biodiesel é um ensaio de extrema importância, a fim de evitar a corrosão de partes metálicas do motor, garantindo a sua vida útil. A acidez elevada poderá levar à formação de precipitados, provocando o entupimento do filtro de combustível ou a diminuição de sua pressão. Está relacionado à compatibilidade ao uso do combustível, o que diz respeito à longevidade do motor e de seus entornos, representada pela lubricidade e pela corrosividade, sendo esta última definida principalmente pela acidez do combustível (CUNHA, 2008);
- c. ponto de fulgor: é a temperatura mais baixa, na qual o combustível ao ser aquecido, sob condições reguladas, produz uma quantidade de vapor suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar. O biodiesel apresenta ponto de fulgor em torno de 130 °C, maior que o do diesel, que fica em torno de 52 °C, aumentando assim a segurança de manuseio, armazenagem e transporte (BAJPAI; TYAGI, 2006);
- d. teor de cinzas: estes são resíduos inorgânicos não combustíveis que sobram após a combustão do biodiesel. Um teor elevado de cinzas pode formar depósitos nos pistões, anéis, válvulas, bomba injetora, injetores turbocompressor e câmara de combustão, afetando o seu desempenho e durabilidade (VISENTAINER; SANTOS JUNIOR, 2013);
- e. ponto de névoa: é a temperatura em que o fluido, por refrigeração, começa a ficar turvo e cristalizar. Esta propriedade é considerada relevante no que diz respeito à temperatura ambiente em que o combustível deva ser armazenado e utilizado (MELO, 2009);
- f. teor de enxofre: o enxofre presente levará à formação de seus óxidos, os quais reagem com a água formando o indesejável ácido sulfúrico, que desgasta os componentes do motor rapidamente. Além disto, os óxidos de enxofre também causam problemas nas vias respiratórias (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013);

- g. poder calorífico: caracteriza-se como a quantidade de energia na forma de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa do combustível (JARA, 1989);
- h. número de cetano: define o poder de auto inflamação e combustão condicionando o desempenho global do motor, refletindo na partida à frio, ruído e gradiente de pressão;
- i. teor de sódio, potássio, cálcio, magnésio e fósforo: podem formar sabões, os quais tem efeito abrasivo, além de poderem entupir os filtros e injetores. Os teores de fósforo superiores ao permitido causam sua adsorção pelo catalisador do automóvel, provocando o ‘envenenamento’ deste catalisador e assim diminuindo seu desempenho. Além disso, provocam a formação de depósitos nos pistões, válvulas e sistema de injeção do automóvel, afetando seu desempenho e durabilidade (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013);
- j. 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, injeção de combustível e circulação. Os sabões residuais, e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente por meio da determinação da viscosidade cinemática a 40°C (LÔBO et al., 2009);
- k. massa específica: os motores são projetados para operar com combustíveis com uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa este combustível. Valores acima da norma levam à formação de uma mistura rica ar/combustível, aumentando a emissão de poluentes; valores abaixo da norma levam à formação de uma mistura pobre, provocando perda de potência e o aumento do consumo do combustível (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013);
- l. glicerol livre: é um importante parâmetro a ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. A presença de glicerol livre pode, em níveis elevados, aumentar a viscosidade do

combustível e reduzir a eficiência da combustão, ocasionando a formação de depósitos no motor. Além disso, a queima de glicerol gera, dentre outros compostos tóxicos, a acroleína que é um aldeído cancerígeno causador de problemas respiratórios, caso a pessoa seja exposta por um longo período, assim resulta na necessidade de serem monitorados e controlados (VALDEZ et al., 2012);

m. estabilidade oxidativa: no biodiesel está diretamente relacionada com o grau de instauração dos ésteres alquílicos presentes, como também com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. A baixa estabilidade oxidativa indica que o biodiesel produzido está mais susceptível à degradação, tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível de motor (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013).

Tabela 4 - Especificação do Biodiesel B100 no Brasil.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884

Revisão Bibliográfica

Sódio+Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio+Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908	6584 -	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	H	6	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: ANP, (2014).

2.7 Conclusão da revisão bibliográfica

Como conclusão da revisão bibliográfica apresentada, pode ser estabelecido que o óleo de peixe é uma matéria-prima com boas características para produção de biodiesel, além disso é abundante, de baixo custo, pois é extraída de resíduos e permite abastecimento contínuo, fato que não é possível com oleaginosas, devido à produção sazonal. A produção de biodiesel a partir do óleo de peixe pode trazer vantagens econômicas e sociais para indústria pesqueira bem como aos pescadores artesanais, agregando valor aos resíduos do peixe, pode ainda proporcionar viabilidade ao biodiesel por reduzir os custos com matéria-prima, evitando também possíveis conflitos futuros com a produção de alimento e beneficia o ambiente dando destino aos resíduos do peixe que são depositados de modo incorreto. O processo mais comum para a produção de biodiesel é a transesterificação e esta tem sido realizada em diferentes condições operacionais de tempo, temperatura e quantidade de álcool e catalisador. Desta forma, a busca por uma melhor condição operacional visando a obtenção de um biodiesel dentro das especificações da ANP é um contínuo desafio para novas pesquisas utilizando este resíduo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no departamento de engenharia química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. Foi utilizado óleo de peixe adquirido da empresa Campestre, cuja origem foi de resíduos de peixes marinhos, tais como a sardinha, atum e o salmão (CAMPESTRE, 2016). O Etanol anidro foi fornecido pela Usina Santa Terezinha (Tapejara, Paraná) e o catalisador escolhido foi o hidróxido de sódio.

O processo de produção do biodiesel foi composto das seguintes etapas: caracterização da matéria-prima, neutralização do óleo de peixe, reação de transesterificação, separação de fases, lavagem do biodiesel, secagem e análise para controle de qualidade desse combustível renovável.

3.1 Caracterização da matéria-prima

3.1.1 Composição em ácidos graxos

Para a determinação da composição em ácidos graxos do óleo de peixe por cromatografia em fase gasosa, utilizou-se o cromatógrafo da marca Thermo Scientific, modelo Trace GC Ultra, com detector de ionização em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para separação de ácidos graxos (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm. O gás Hélio foi utilizado como gás de arraste, em uma razão Split de 1:10. A análise foi realizada com programação de temperatura da coluna, iniciada a 110 °C, com aquecimento até 160 °C a 8 °C.min⁻¹ e 230 °C a 3,5 °C.min⁻¹. A temperatura do detector foi mantida em 220 °C e a do injetor em 260 °C.

Primeiramente, foi realizada uma derivatização do óleo de peixe, para realizar a análise do óleo, pois o mesmo precisa ser convertidos em ésteres etílicos, que são componentes de maior volatilidade (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

Para realizar o procedimento de derivatização foram pesados entre 30 e 100 mg do óleo de peixe em tubo de centrífuga de 30 mL com tampa. Adicionaram-se 3 mL de n-hexano para solubilizar a amostra (ou de 2 a 5 mL da solução de padrão interno). Adicionaram-se 4

mL de solução 0,5 mol/L de NaOH. O tubo foi fechado e aquecido em banho de água com temperatura entre 65 e 70 °C até dissolução dos glóbulos de gordura e a solução ficar transparente (3-5 min). O tubo foi esfriado sob água corrente. Adicionaram-se 5 mL da solução esterificante, fechou e agitou o tubo, por 30 segundos. O tubo foi aquecido em banho de água com temperatura entre 65 e 70 °C, por 5 minutos, em seguida, foi resfriado sobre água corrente o mais rápido possível. Adicionaram-se 4 mL de solução saturada de NaCl e agitou-se vigorosamente por 30 segundos em agitador. Adicionaram-se 3 mL de n-hexano e agitou-se vigorosamente por 30 segundos em agitador. A amostra foi deixada em repouso por aproximadamente 1 - 1,5 horas na geladeira. O sobrenadante foi usado para injetar no cromatógrafo.

O preparo da amostra para injeção no cromatógrafo foi feita em um *vial*, no qual acrescentou-se 0,4 mL de padrão interno dissolvido em iso-octano (1,3 mg/mL), evaporado o solvente com nitrogênio. Retirou-se 1 mL da amostra a ser analisada (sobrenadante) e adicionou-se ao *vial* com o padrão interno já seco. Assim, as amostras ficaram prontas para serem analisadas.

A identificação dos picos dos ácidos graxos foi realizada por comparação com os tempos de retenção de uma mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (SupelcoTM37 FAME Mix, Sulpeco, Inc., Bellefonte, PA).

A partir dos resultados da composição em ácidos graxos, foram calculadas a massa molar média do óleo e a massa molar média dos ésteres etílicos, de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente (GEORGOGIANNI et al., 2007).

$$MMM_{\text{óleo}} = 3 \sum MM_{\text{ácido graxo}} \cdot P_{\text{ácido graxo}} + 38,05 \quad (1)$$

$$MMM_{\text{ésteres etílicos}} = \sum MM_{\text{éster etílico}} \cdot P_{\text{éster etílico}} \quad (2)$$

Sendo:

$MMM_{\text{óleo}}$ = massa molar média do óleo em g/mol.

$MM_{\text{ácido graxo}}$ = massa molar do ácido graxo em g/mol.

$P_{\text{ácido graxo}}$ = percentual do ácido graxo no óleo determinado por cromatografia gasosa.

$MMM_{\text{ésteres etílicos}}$ = massa molar média dos ésteres etílicos em g/mol.

$MM_{\text{éster etílico}}$ = massa molar do éster etílico em g/mol.

$P_{\text{éster etílico}}$ = percentual do éster etílico determinado por cromatografia gasosa.

3.1.2 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado por meio do método Karl Fischer. Para isto, foi utilizado o equipamento Volumetric Karl Fisher, marca Metrohm, modelo 899Coulometer.

A determinação de umidade por Karl Fischer foi realizada com base na reação quantitativa da água com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo, na presença de uma base orgânica, (imidazol) em metanol, que adicionou os íons hidrogênio formados. Com este reagente podem ser determinadas pequenas quantidades de água. Na presença de água, o dióxido de enxofre é oxidado pelo iodo e o ponto final da reação é determinado por bi-amperometria (*dead stop*). Quando não houver mais água na amostra, um excesso de iodo livre agirá como despolarizador, causando aumento na corrente.

3.1.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi realizado de acordo com a norma AOCS Cd 3-52.

Para realização da análise filtrou-se o óleo de peixe em papel filtro para remover impurezas e traços de umidade. Pesou-se uma quantidade da amostra completamente seca. Adicionaram-se 50 mL da solução alcoólica de KOH. Foi preparado um branco e procedeu ao andamento analítico, simultaneamente com a amostra. Foi conectado o condensador e deixou ferver suavemente até a completa saponificação da amostra (aproximadamente uma hora). Desconectou-se o condensador, adicionou-se 1 mL do indicador e titulou-se com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L até o desaparecimento da cor rósea.

A Equação 3 expressa o índice de saponificação em mg KOH/g óleo.

$$\frac{28,06.f.(A-B)}{P} = \text{Índice de saponificação} \quad (3)$$

Sendo:

A = volume gasto na titulação do branco (mL);

B = volume gasto na titulação da amostra (mL);

f = fator de correção da solução de HCl 0,5 mol/L;

P = massa da amostra em g.

3.1.4 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada conforme o método da AOAC 948-28.

Para realização da análise pesaram-se 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de solução éter-álcool (2:1) neutra. Adicionaram-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento da coloração rósea.

Utilizou-se a Equação 4 para o cálculo do índice de acidez, em mgKOH/g óleo.

$$\frac{v \cdot f \cdot 5,61}{P} = \text{Índice de acidez} \quad (4)$$

Sendo:

v = volume em mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação;

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

P = massa da amostra em g.

3.1.5 Massa específica

A determinação da densidade foi analisada no departamento de física da Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr. Foi utilizado um densímetro, marca Anton Paar, modelo DMA 5000. A massa específica do óleo de peixe foi determinada variando-se a temperatura, na faixa de 20 °C a 60 °C, em intervalos de 10 °C.

3.1.6 Viscosidade

Para o estudo do comportamento reológico do óleo de peixe foi utilizado um reômetro digital Brookfield modelo DV-III. Foram realizadas nas temperaturas entre 20 °C e 60 °C, em intervalos de 10 °C. O “*spindle*” para análise do óleo de peixe foi o SC4-21 com

velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm. A viscosidade foi obtida para cada temperatura por meio de um ajuste linear nos gráficos de tensão de cisalhamento (dinas/cm²) por taxa de cisalhamento (s⁻¹). O valor obtido para o coeficiente angular da reta obtida corresponde à viscosidade dinâmica da amostra na temperatura analisada. Para obter a viscosidade cinemática utilizou-se a Equação 5.

$$n_i = \frac{\mu}{\rho} \quad (5)$$

Sendo:

n_i = viscosidade cinemática (mm²/s);

μ = viscosidade dinâmica (cP);

ρ = densidade (g/cm³).

3.1.7 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo de um óleo ou gordura e a medida do seu grau de insaturação são expressos em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). As determinações do índice de iodo foram baseadas no método da AOAC - 920.159.

Para realização da análise pesou-se 0,2 g de óleo de peixe em um Erlenmeyer de 500 mL contendo 25 mL de tetracloreto de carbono. Adicionaram-se em uma bureta 25 mL de solução de Wijs. Agitou-se assegurando máxima homogeneização. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz a 25 °C, por 30 minutos. Adicionaram-se 20 mL de solução de iodeto de potássio a 25% e 100 mL de água destilada fervida e fria. Titulou-se o conteúdo com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L adicionado lentamente e com agitação constante até a obtenção de cor fraca amarelada. Adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido 0,5% e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Analogamente, foi realizada uma titulação do branco. Os resultados numéricos foram obtidos pela Equação 6.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_b - V_a) M \cdot 12,68}{p} \quad (6)$$

Sendo:

V_a = volume em mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 eq/L gasto na titulação da amostra de óleo;

V_b = volume em mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1eq/L gasto na solução do branco;

M = molaridade;

P = massa da amostra em g.

3.2 Neutralização do óleo de peixe

O óleo de peixe foi neutralizado pelo método de Zumach et al. (2012) com algumas adaptações. Adicionaram-se 64,94 mL de uma solução de NaOH 7,2 mol/L, em 600 g óleo de peixe a 56 °C e manteve por agitação durante o período de 15 minutos. Após a agitação, o óleo foi centrifugado durante 10 minutos em uma velocidade de rotação de 4000 rpm, em seguida o óleo sobrenadante foi retirado. O óleo foi transferido para um funil de separação e lavado quatro vezes com água a 40 °C, a fim de que houvesse uma significativa remoção de hidróxido de sódio e sabão. Logo após, a amostra foi adicionada a um becker e colocada na estufa a 65 °C, por aproximadamente quinze horas, para que a água residual fosse removida. Após ser retirado da estufa o óleo de peixe permaneceu no dessecador até atingir a temperatura ambiente.

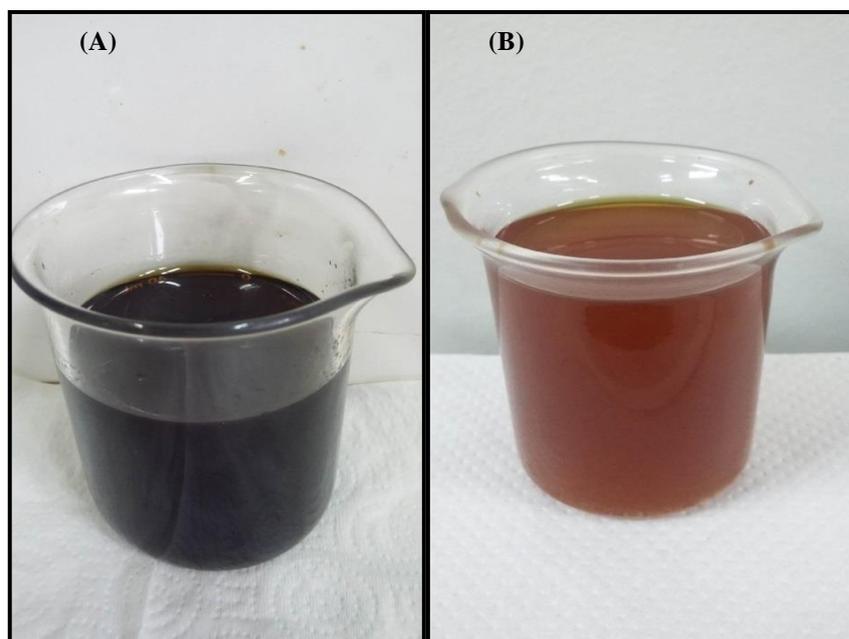


Figura 6 - Óleo de peixe (A); Óleo de peixe neutralizado (B).

3.3 Planejamento experimental

O planejamento fatorial é uma técnica utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Este permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se, assim, a análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. O planejamento fatorial permite identificar a interação entre os fatores. Neste trabalho, foram avaliados três fatores, quantidade de catalisador, temperatura e razão molar (óleo:álcool). Sendo assim, foi realizado um planejamento estatístico de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) fatorial aliado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

O número total de ensaios foi calculado conforme mostra a Equação 7.

$$n = 2^k + 2k + m \quad (7)$$

Sendo:

2^k = número de pontos fatoriais;

$2k$ = número de pontos axiais;

m = número de replicações do ponto central.

O valor α corresponde a $F^{1/4}$, em que F é o número de pontos fatoriais e corresponde a 2^k quando um experimento fatorial completo é usado.

O planejamento experimental foi utilizado na determinação das melhores condições reacionais para a produção de biodiesel a partir do óleo de peixe. Foi avaliada a influência da temperatura, razão molar óleo:etanol e a % de catalisador para sintetizar o biodiesel. A metodologia de superfície de resposta foi implementada por um planejamento composto central concepção rotativa (DCCR) com 3 variáveis, os pontos axiais foram $\alpha=1,68$ como mostra a Tabela 5. Foram realizados 17 ensaios (considerando 3 repetições no ponto central), o delineamento foi realizado em duplicata, assim o número de ensaios dobrou para 34. Para cada condição a resposta avaliada foi os teor de ésteres (% massa). Os níveis do planejamento DCCR foram definidos a partir de dados de referências bibliográficas e testes anteriores. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 5 - Matriz experimental para o planejamento fatorial composto

Ensaio	Variáveis reais			Variáveis codificadas		
	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Razão Molar Óleo:Etanol	X _C	X _T	X _{RM}
1	0,7	36	1:8,21	-1	-1	-1
2	0,7	54	1:11,79	-1	1	1
3	1,3	36	1:11,79	1	-1	1
4	1,3	54	1:8,21	1	1	-1
5	0,7	36	1:11,79	-1	-1	1
6	0,7	54	1:8,21	-1	1	-1
7	1,3	36	1:8,21	1	-1	-1
8	1,3	54	1:11,79	1	1	1
9	0,5	45	1:10	-1,68	0	0
10	1,5	45	1:10	1,68	0	0
11	1	30	1:10	0	-1,68	0
12	1	60	1:10	0	1,68	0
13	1	45	1:7	0	0	-1,68
14	1	45	1:13	0	0	1,68
15	1	45	1:10	0	0	0
16	1	45	1:10	0	0	0
17	1	45	1:10	0	0	0

3.4 Reação de Transesterificação

As reações foram conduzidas em um balão de três bocas, equipado com um agitador mecânico e um termômetro. O balão foi imerso em um banho termostático para que a temperatura permanecesse constante durante todo o tempo de reação.

Para cada reação, o óleo foi colocado no balão e permaneceu sob agitação até que se atingisse a temperatura desejada. Em seguida, foi adicionado ao reator o hidróxido de sódio, como catalisador, e o etanol, como álcool escolhido, previamente misturados até completa dissolução do catalisador e a mistura permaneceu sob agitação em torno de 350 rpm por uma hora e meia.

O tempo de reação foi fixado em uma hora e meia, baseado em ensaio reacional prévio, cujos resultados são apresentados na seção 4.2.1 e demonstraram que este tempo é suficiente para que o teor máximo em ésteres seja obtido.

Após o término da reação, a mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo sob vácuo de 600 mmHg e temperatura em torno de 60 °C, para a recuperação do álcool. Após a evaporação do álcool, foi realizada a metodologia de Geris et al. (2007), na qual a mistura foi levada a um funil de separação para descanso por 15 minutos. Durante este tempo o glicerol, por ser mais denso, depositou-se na parte inferior do funil e os ésteres na parte superior, sendo as duas fases recolhidas separadamente, como pode ser visualizado na Figura 7. Os ésteres foram lavados inicialmente com 50 mL da solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5% (v/v); em seguida, uma lavagem com 50 mL de solução saturada de NaCl e, finalmente, com 50 mL de água destilada. Para remoção dos traços de umidade os ésteres foram levados a um evaporador rotativo a 80 °C, sob vácuo de 600 mmHg, sendo armazenados e protegidos de luz, para posterior análise.



Figura 7 - Separação de fases no funil de decantação (ésteres na parte superior e glicerol na parte inferior).

3.4.1 Análises de controle de qualidade do biodiesel

Foram realizadas as análises de teor de umidade, índice de acidez, viscosidade e densidade. Todos esses procedimentos de análise já foram descritos anteriormente, com exceção do glicerol livre e quantificação dos ésteres etílicos por cromatografia gasosa.

O glicerol livre foi determinado com uma metodologia modificada, baseada no método oficial da AOCS para análise de glicerol livre em óleos e gorduras (Ca 14-56), sugerida por Dantas (2006).

O procedimento experimental consistiu na pesagem, em balança analítica, de aproximadamente 3 g do biodiesel. Essa massa foi colocada em um funil de separação e adicionaram-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de H₂SO₄ (1:4). A mistura foi agitada e deixada em repouso até que ocorresse a formação de duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada e colocada em um erlenmeyer de 250 mL, ao qual foram adicionados 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L. Após 10 minutos em repouso, foram adicionados 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio. A amostra foi agitada para homogeneização e titulada com arsenito de sódio 0,1 mol/L até que a coloração se tornasse um pouco mais clara. Após a adição de gotas de solução de amido, a titulação prosseguiu até o ponto de viragem, ou seja, quando a solução se tornou incolor. Todo o procedimento acima foi realizado, também, para uma amostra em branco.

O percentual mássico de glicerol foi calculado de acordo com a Equação 8.

$$\%_{\text{glicerol}} = \frac{0,059077 C (V_b - V_a)}{m} 100 \quad (8)$$

Sendo:

C = concentração exata da solução de arsenito de sódio (g/mL);

V_b = volume gasto na titulação da amostra em branco (mL);

V_a = volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL);

m = massa total da amostra de biodiesel (g).

Para a quantificação dos ésteres etílicos produzidos foi utilizada a metodologia da padronização interna, conforme descrita em Visentainer e Santos Junior (2013). Esta metodologia foi escolhida por ser menos sensível a erros de injeções e variações instrumentais, como, por exemplo, o fluxo do gás de arraste e a temperatura da coluna. Isto ocorre devido à injeção da amostra e do padrão serem feitas conjuntamente, em que os possíveis erros na injeção ou variações instrumentais ocorrem em ambos, anulando-se mutuamente (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013).

O padrão interno (PI) utilizado foi o éster metílico do ácido tricosanóico 99%, adquirido da Sigma-Aldrich. Este éster foi escolhido como PI por não estar presente nas amostras de biodiesel analisadas. Além disso, é um composto estável e permite a adição de uma quantidade precisa na amostra e, principalmente, apresenta a resposta próxima aos componentes encontrados no biodiesel produzido (VISENTAINER e SANTOS JUNIOR, 2013).

Para o cálculo do teor de éster etílico na amostra foi utilizada a Equação 9, de acordo com Visentainer e Santos Junior (2013).

$$M_x = \frac{M_p \cdot A_x}{A_p \cdot M_B} \times 100 \quad (9)$$

Sendo:

M_x = (% m/m) de éster no biodiesel que se quer determinar;

M_p = massa do padrão interno em mg;

M_B = massa da amostra de biodiesel em mg;

A_x = somatório das áreas de todos os ésteres, exceto a do padrão interno;

A_p = área no cromatograma relativa ao padrão interno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química do óleo de peixe

As determinações das características físico-químicas do óleo de peixe representam importantes considerações para verificar se é necessário realizar algum tratamento no óleo e para escolha dos métodos catalíticos a serem utilizados nos processos reacionais.

Na Tabela 6 são apresentadas as características físico-químicas do óleo de peixe antes e após o tratamento de neutralização que precisou ser realizado depois de se constatar um alto índice de acidez.

Tabela 6 - Características físico-químicas do óleo de peixe antes e após a neutralização.

Parâmetros	Valores Obtidos ^a	
	Óleo de peixe	Após a neutralização
Teor de Umidade (mg/Kg)	518±1,62	210±1,46
Índice de Saponificação (mgKOH/g)	181,46±0,23	170,10±1,15
Índice de Acidez (mgKOH/g)	10,86±0,05	0,68±0,01
Massa Específica 20 °C (Kg.m ³)	931±0,14	923±0,17
Viscosidade 40 °C (mm ² /s)	27,25±1,22	26,66±1,18
Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	100±0,90	98,10±0,20

^a Média ± desvio padrão

4.1.1 Teor de umidade

O óleo de peixe apresentou teor de umidade de 518±1,62 mg/kg, após a neutralização o teor de umidade baixou para 210±1,46 mg/kg. Os teores de umidade encontrados por Santos et al. (2010) foi de 300 mg/kg, Bery et al. (2012) de 181 mg/kg e Oliveira et al. (2013) de 120 mg/kg, que foram próximos ao teor de umidade do óleo de peixe após a neutralização e não prejudicaram a reação de transesterificação. O teor de umidade do óleo de soja, mais utilizado na produção de biodiesel é de 127 mg/kg de acordo com Gomes et al. (2011). Tanto a acidez

quanto a rancificação de um óleo ou gordura podem ser provocadas pela presença de teores de água envolvidos no processo de degradação.

De acordo com Freedman et al. (1984) o teor de umidade de 3000 mg/kg já prejudica a reação de transesterificação alcalina, a umidade na mistura reacional consome catalisador e reduz significativamente o rendimento de éster.

4.1.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação é um indicativo do comprimento da cadeia de ácido graxo. Conforme Ribeiro e Seravalli (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de estabilidade do óleo, em que valores elevados indicam a redução da massa molar, devido à quebra das cadeias de triacilglicerídeos à medida que o óleo vai se deteriorando. O índice de saponificação obtido no óleo de peixe foi de $181,46 \pm 0,23$ mg KOH/g, e após a neutralização o índice baixou para $170,10 \pm 1,15$ mg KOH/g. Estes valores foram bem próximo aos reportados por Santos et al. (2010), de 193 mg KOH/g; Bery et al. (2012) com 180 mg KOH/g e Oliveira et al. (2013) com 177,8 mg KOH/g. Segundo os autores, esses valores não interferiram negativamente nas reações de transesterificação para produção de biodiesel.

4.1.3 Índice de acidez

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição de acilglicerídeos acelerada por aquecimento e pela luz e a rancificação, quase sempre acompanhada pela formação de AGL. Óleos de elevados valores de acidez produzem estruturas saponificadas em reações de transesterificação por catálise básica, diminuindo os rendimentos reacionais e dificultando as separações espontâneas das fases (fase com biodiesel e fase com glicerol) (MORETTO, 1998).

O índice de acidez do óleo de peixe foi de $10,86 \pm 0,05$ mg KOH/g, que está acima dos valores encontrados na literatura em óleos de peixe, como mostrado por Santos et al. (2010), com 2,81 mg KOH/g ; Vilela (2010) com 2,42 mg KOH/g; Bery et al. (2012) com 1,47 mg KOH/g e Oliveira et al. (2013) com 5,8 mg KOH/g e acima do índice de acidez do óleo de soja encontrado por Gomes et al. (2011) que foi de 0,87 mg KOH/g.

O óleo de peixe passou por uma redução da acidez, sendo que o índice de acidez de $10,86 \pm 0,05$ mg KOH/g apresentado inicialmente não era viável para a produção de biodiesel por rota alcalina, pois promoveria uma elevada formação de sabão, o que poderia diminuir o teor de ésteres etílicos. O óleo de peixe, após a redução da acidez, apresentou o índice de acidez de $0,68 \pm 0,01$ mg KOH/g, sendo um valor aceitável para a produção de biodiesel por rota alcalina.

De acordo com Dorado et al. (2002) a quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras deve ser no máximo 3% para que a transesterificação seja eficiente.

4.1.4 Massa específica

O óleo de peixe apresentou massa específica $931 \pm 0,14$ kg/m³ a 20 °C. Após a neutralização a massa específica do óleo ficou menor com $923 \pm 0,17$ kg/m³ a 20 °C. Os índices obtidos foram próximos aos encontrados na literatura em óleos de peixe sendo estes 914 kg/m³ a 20 °C (MELO et al., 2010), 911 kg/m³ a 25 °C (SANTOS et al., 2010), 923 kg/m³ a 15 °C (VILELA, 2010) e 919 kg/m³ a 20 °C (BERY et al., 2012). Estes também foram próximos à massa específica encontrada no óleo de soja, que é de 915,6 kg/m³ a 20 °C, de acordo com Gomes et al. (2011).

A pequena diferença na massa específica de diferentes tipos de óleos se deve à presença de cadeias de AG de diversos tamanhos. Conforme aumenta o número de carbonos na cadeia e conseqüentemente a massa molar do ácido graxo, maior será a massa específica do óleo. A massa específica relativa depende da origem do óleo, da composição de AG e de outros componentes, da qualidade do óleo e da temperatura em que se faz sua determinação (LÔBO et al., 2009). Como o óleo de peixe estudado neste trabalho é rico em ácidos graxos de cadeias longas a sua massa específica é alta.

É possível visualizar na Figura 8 a variação da massa específica em função da temperatura do óleo de peixe. Na Figura 9 pode-se verificar a variação da massa específica em função da temperatura do óleo de peixe após a neutralização.

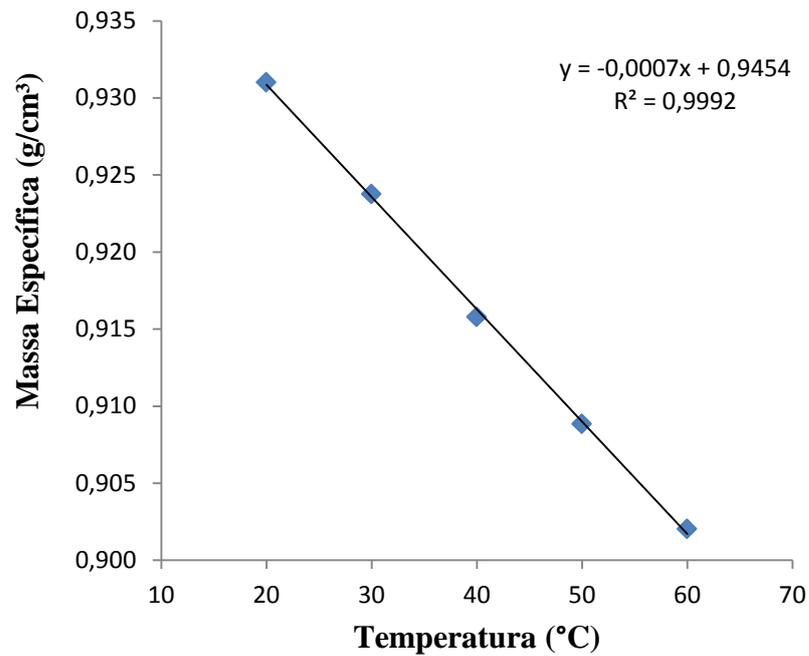


Figura 8 - Variação da massa específica do óleo de peixe em função da temperatura.

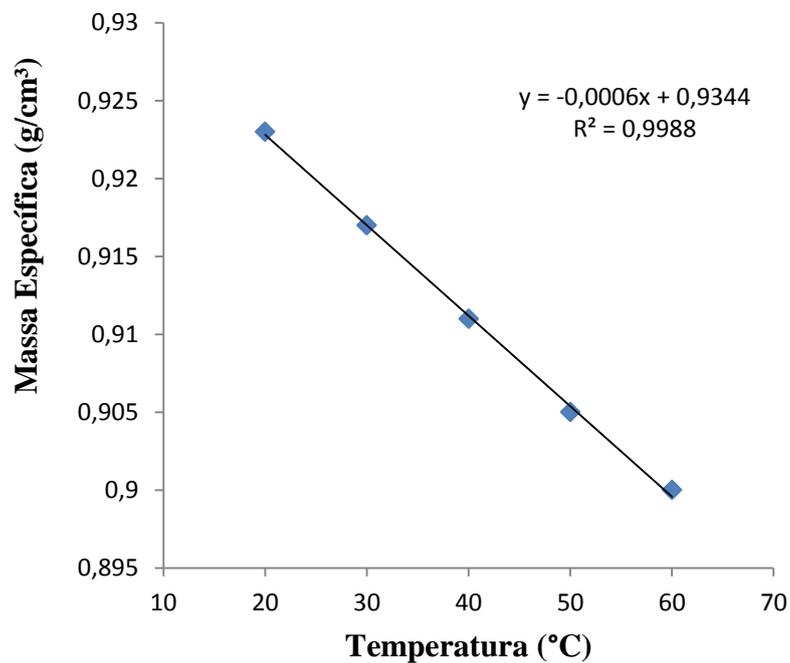


Figura 9 - Variação da massa específica do óleo de peixe após a neutralização em função da temperatura.

Observou-se entre as temperaturas 20 a 60 °C uma diferença na massa específica de 3% no óleo de peixe e depois de neutralizado de 2%. Assim, esta diferença na massa

específica dos líquidos com o aumento da temperatura é devida à energia cinética presente entre os átomos da substância fazendo com que ela se expanda (aumentando volume). A massa da substância será a mesma, mas em volume diferente.

4.1.5 Viscosidade

Na Figura 10 pode-se visualizar o diagrama de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para óleo de peixe antes da neutralização e na Figura 11 depois da neutralização nas temperaturas de 20 e 60 °C. O comportamento reológico foi caracterizado por uma análise modelo linear (lei de Newton da viscosidade). O comportamento reológico foi igual, antes e depois da neutralização do óleo.

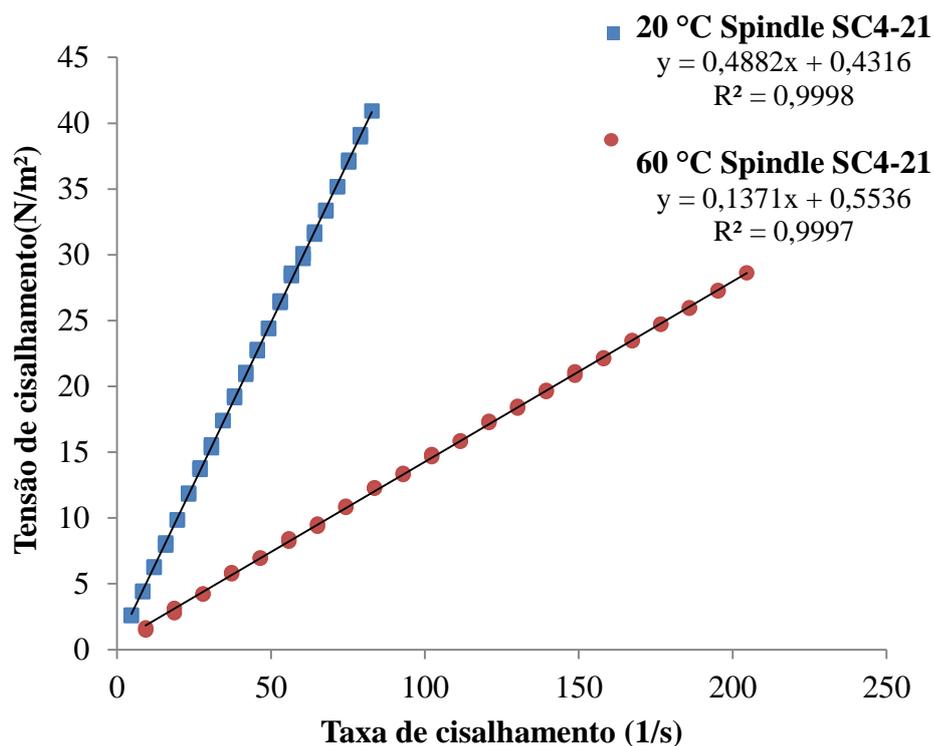


Figura 10 - Comportamento reológico nas temperaturas 20 e 60 °C antes da neutralização

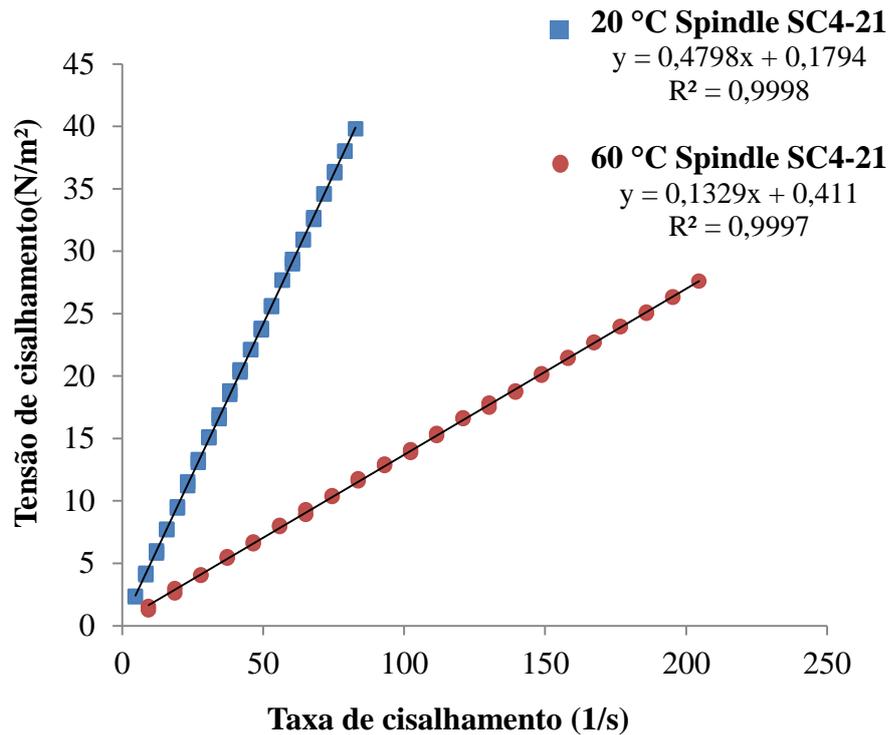


Figura 11 - Comportamento reológico nas temperaturas 20 e 60 °C depois da neutralização

Com o aumento da temperatura a viscosidade dinâmica (μ) diminui, para uma mesma tensão de cisalhamento aplicada sobre o fluido, ocasiona um gradiente de velocidade superior (para altas temperaturas), ou seja, há uma menor resistência do fluido ao movimento.

Ao contrario de gases (em que a viscosidade dinâmica (μ) aumenta com a temperatura, devido ao aumento da energia cinética das moléculas, causando maior número de colisões), a viscosidade de líquidos é fortemente afetada pela temperatura (especialmente óleos). No entanto a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, devido ao enfraquecimento das interações intermoleculares no sistema.

A viscosidade foi obtida para cada temperatura por meio de um ajuste linear nos gráficos de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento, os gráficos expostos na Figura 12 representam os dados referentes à temperatura de 40 °C antes e depois da neutralização do óleo de peixe.

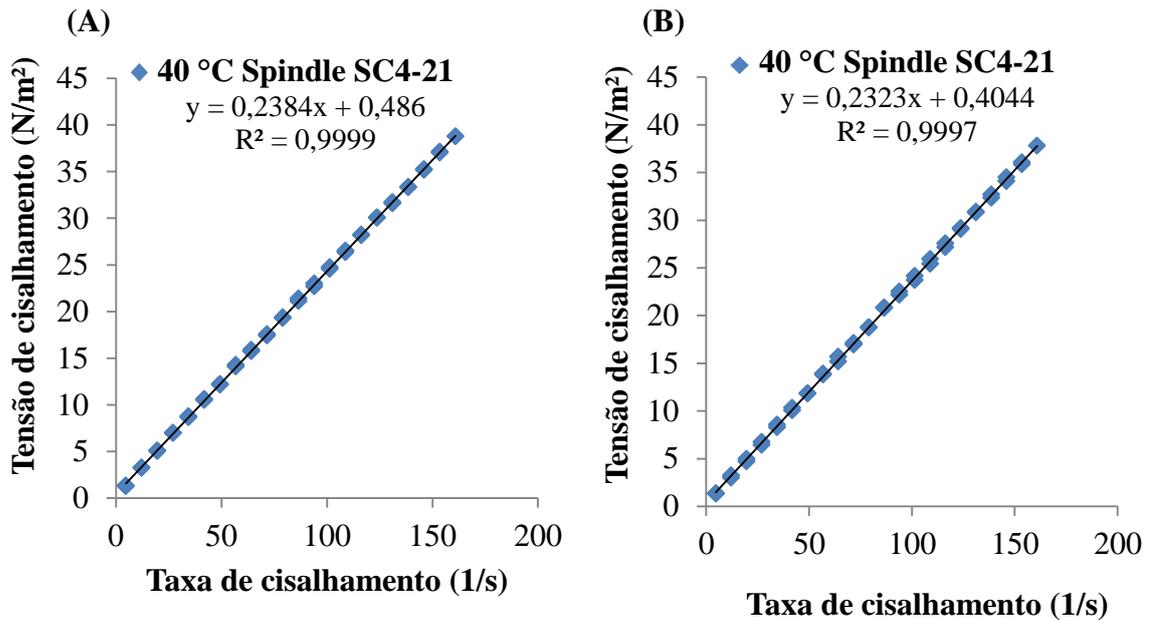


Figura 12 - Comportamento reológico do óleo de peixe antes da neutralização a 40 °C (A); Depois da neutralização (B).

A viscosidade cinemática a 40 °C do óleo de peixe foi de $27,25 \pm 1,12$ mm²/s e após a neutralização baixou para $26,66 \pm 1,18$ mm²/s, próximo aos valores apresentados na literatura para óleos de peixe, sendo de $32,1$ mm²/s a 37 °C (SANTOS et al, 2010); $29,59$ mm²/s a 40 °C (VILELA, 2010) e 32 mm²/s a 40 °C (BERY et al., 2012) e próximas à viscosidade do óleo de soja de $32,55$ mm²/s a 40 °C encontradas por Gomes et al. (2011).

Os valores da viscosidade cinemática do óleo de peixe medidos antes e depois da neutralização, no intervalo de temperaturas de 20 a 60 °C encontram-se indicados na Tabela 7.

Tabela 7 - Viscosidades do óleo de peixe no intervalo de temperatura de 20 a 60 °C

Temperatura (°C)	Viscosidade cinemática (mm ² /s) ^a	
	Óleo de peixe	Após a neutralização
20	$54,15 \pm 1,50$	$52,78 \pm 0,59$
30	$37,67 \pm 1,34$	$36,76 \pm 1,41$
40	$27,25 \pm 1,12$	$26,66 \pm 1,18$
50	$20,39 \pm 0,68$	$19,89 \pm 0,53$
60	$16,17 \pm 0,80$	$15,46 \pm 0,62$

^aMédia \pm desvio padrão

Observa-se, na Figura 13, a diminuição acentuada na viscosidade do óleo à medida que a temperatura é acrescida. Os parâmetros encontrados estão indicados na Tabela 5.

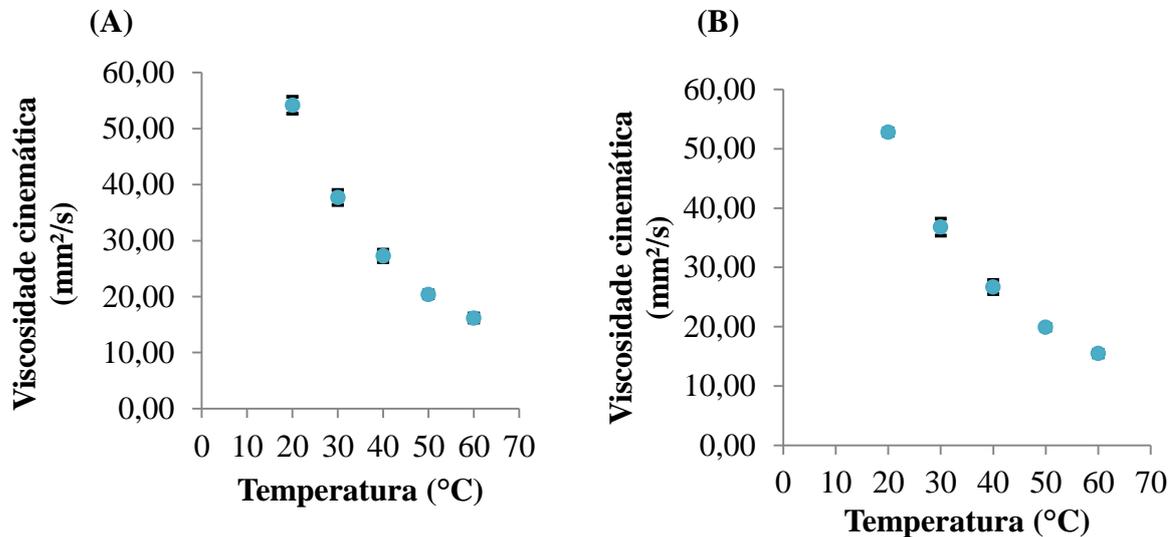


Figura 13 - Viscosidade do óleo de peixe antes da neutralização, na faixa de temperatura de 20 a 60 °C (A); Depois da neutralização (B).

A diminuição acentuada da viscosidade com o aumento da temperatura é característicos em óleos. Brock et al. (2008) verificaram que, para valores de baixa temperatura, ocorre uma diferença mais nítida entre os valores de viscosidade quando comparados às temperaturas mais elevadas.

4.1.6 Índice de iodo

O índice de iodo obtido foi de $100 \pm 0,90$ gI₂/100g óleo, e após a neutralização o índice de iodo baixou para $98,10 \pm 0,20$ gI₂/100g. Estes valores foram bem próximo aos dados reportados por Santos et al. (2010) que observa 88,1 gI₂/100g, Bery et al. (2012) com 136 gI₂/100g e Oliveira et al. (2013) com 72,35 gI₂/100g.

O número de insaturações tem efeito nos valores de estabilidade oxidativa dos óleos. O índice de iodo pode determinar o grau de saturação e insaturação de um óleo (LÔBO et al., 2009).

4.1.7 Composição dos ácidos graxos

Os resultados do óleo de peixe antes e após a neutralização, obtidos por cromatografia gasosa, são apresentados na Tabela 8 e Figura 14. Os valores obtidos neste trabalho, para a composição química em ácidos graxos do óleo de peixe, foram concordantes com os dados da literatura para composição química em ácidos graxos do óleo de peixe encontrados por Moura et al. (2006).

Tabela 8 - Percentagem dos ácidos graxos do óleo de peixe

Ácidos graxos	Composição (%) ^a		
	Óleo de peixe	Após neutralização	Óleo de peixe (MOURA et al., 2006)
Láurico (C12:0)	-	-	0,31
Mirístico (C14:0)	7,67±0,10	7,61±0,30	7,06
Pentadecanóico (C15:0)	-	-	0,59
Palmítico (C16:0)	21,52±0,41	22,13±0,15	17,98
Palmitoléico (C16:1)	5,81±0,32	6,18±0,27	7,55
Margárico (C17:0)	-	-	0,90
Margaroléico (C17:1)	-	-	1,04
Estearico (C18:0)	4,59±0,09	4,69±0,32	5,25
Oleico (C18:1)	8,08±0,53	8,93±0,13	13,53
Linoléico (C18:2)	5,25±0,22	4,28±0,10	2,37
Linolaídico (C18:2n-6t)	2,64±0,30	1,82±0,22	-
Linolênico (C18:3)	2,43±0,67	2,44±0,10	1,13
Estearidônico (C18:4)	-	-	3,37
Araquídico (C20:0)	3,02±0,61	3,03±0,40	0,46
Gadoléico (C20:1)	-	-	1,31
Araquidônico (C20:4)	-	-	0,77
Eicosatrienóico (C20:3n-3)	2,09±0,20	2,02±0,45	0,87
Eicosapentaenóico (EPA) (C20:5)	13,42±0,11	13,59±0,21	14,80
Lignocérico (C24:0)	1,68±0,13	1,08±0,29	-
Beênico (C22:0)	-	-	0,63
Docosapentaenóico (DPA) (C22:5)	-	-	1,92
Docosahexaenóico (DHA) (C22:6)	21,80±0,20	22,20±0,11	18,15
Ácidos Graxos Saturados	38,48	38,54	33,18
Ácidos Graxos Monoinsaturados	13,89	15,11	23,43
Ácidos Graxos Insaturados	47,63	46,35	43,38

^a Média ± desvio padrão

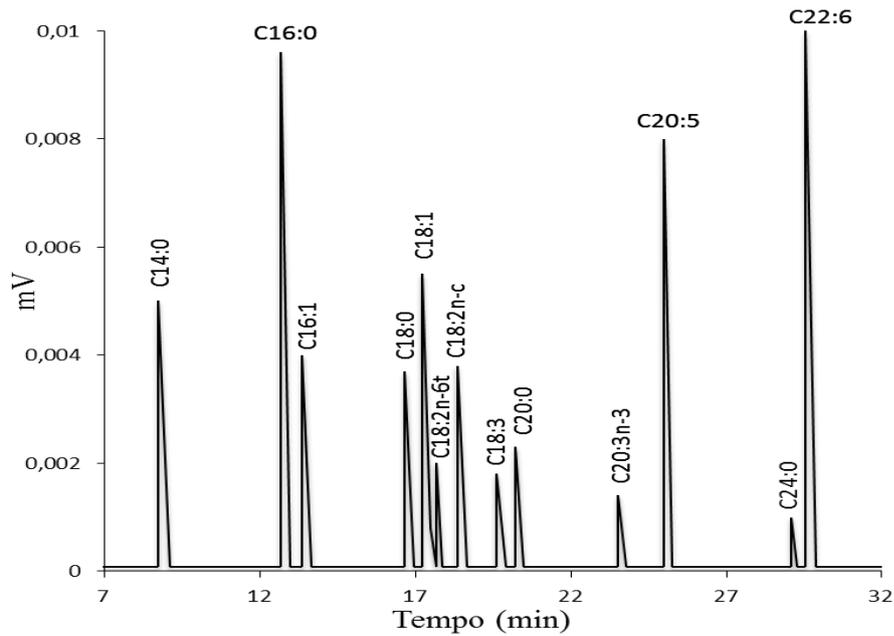


Figura 14 - Perfil cromatográfico do óleo de peixe.

A estrutura molecular dos ésteres alquílicos (biodiesel) varia segundo as características estruturais dos triglicerídeos dos óleos. O tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel. Como exemplo, observa-se que a elevação do número de cetano, do calor de combustão (medida do conteúdo energético) e dos pontos de fusão e de ebulição do combustível são reflexos do aumento no comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. Já o aumento no número de insaturações ocasiona uma diminuição da estabilidade oxidativa. Mas, por outro lado, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização) do combustível (SILVA, 2005).

Após a reação de neutralização o óleo de peixe continuou com a mesma composição, sendo que não ocorreram alterações significativas nas porcentagens dos ácidos graxos encontrados.

O teor de AG saturados presentes no óleo de peixe foi de 38,48% e após a neutralização foi de 38,54%, sendo o ácido palmítico (C16:0) o componente dominante. O óleo de peixe apresentou um teor de AG monoinsaturados de 13,89% e após a neutralização foi de 15,11%, sendo o ácido oleico (C18:1) o componente predominante. Além disso constatou-se que o óleo de peixe tem valores elevados de AG poliinsaturados, sendo que o docosaenoico (DHA) (C22:6) foi o componente predominante, representando 21,80%.

Após a neutralização foi observado um teor de 22,20% dos ácidos graxos totais. A composição de AG investigada foi semelhante aos relatados por Moura et al. (2006), conforme mostrado na Tabela 8.

O óleo de peixe apresentou um teor elevado de ácidos graxos insaturados de 61,52% e após a neutralização 61,46%, com uma composição química baseada principalmente nos ácidos docosahexaenóico (DHA) (C22:6), palmítico (C16:0), eicosapentaenóico (EPA) (C20:5), oleico (C18:1), mirístico (C14:0), palmitoléico (C16:1), linoléico (C18:2) e estearico (C18:0), diferentemente da composição química do óleo de soja, o mais utilizado na produção de biodiesel que, de acordo com Gomes et al. (2011), é baseada principalmente nos ácidos linoleico (C18:2), oleico (C18:1) e palmítico (C16:0).

Como visto, o óleo de peixe possui alto índice de ácidos graxos insaturados e, de acordo com Knothe et al. (2006) e Lee et al. (2010), óleos com grande quantidade de ácidos graxos insaturados são adequados para produção de biodiesel, por proporcionarem uma elevada fluidez ao biodiesel, ou seja, biodiesel menos viscoso, mais apto à climas frios. Por outro lado, pode haver uma diminuição significativa na estabilidade oxidativa deste biodiesel e no número de cetano.

Utilizando-se a composição química do óleo de peixe e as Equações 1 e 2, foi possível calcular a massa molar média do óleo de peixe e a massa molar média dos ésteres etílicos, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Massa molar do óleo de peixe e dos ésteres etílicos correspondentes

	Massa molar média (g/mol)	Massa molar média dos ésteres etílicos (g/mol)
Óleo de peixe	893,36±0,15	299,13±0,22
Óleo de peixe após a neutralização	891,97±0,33	298,66±0,20

^a Média ± desvio padrão

A massa molar média está diretamente relacionada com o tamanho da cadeia carbônica e nesse caso também com as espécies de peixe da qual o óleo foi extraído. Assim, o valor obtido da massa molar do óleo de peixe está próximo aos valores apresentados por Santos et al. (2010) que obtiveram o valor de 903 g/mol, Oliveira et al. (2013) com 929,36

g/mol, Hajamini et al. (2016) com 871 g/mol em diversos óleos de peixe. A massa molar do óleo de peixe obtida é um pouco mais alta do que a observada para o óleo de soja que apresenta o valor de 845 g/mol, segundo Gomes et al. (2011). Isto pode ser devido à maior contribuição de ácidos graxos de cadeia maior o C22:6 e o C20:5, que praticamente não estão presentes no óleo de soja, e à ausência de ácidos graxos de cadeias mais curtas, os quais, geralmente, estão presentes no óleo de soja mesmo em proporções mais baixas.

4.2 Determinação das melhores condições de produção do biodiesel

4.2.1 Cinética da reação

Antes da realização dos experimentos previstos no planejamento experimental, foi realizado um experimento com o objetivo de se determinar o tempo necessário para que o teor máximo em ésteres fosse obtido. Para isto, a transesterificação do óleo foi realizada nos níveis mínimos de temperatura, quantidade de catalisador e razão molar (óleo:etanol) escolhidos no planejamento experimental, que foram 30 °C, 0,5% e 1:7. A reação foi realizada por 120 minutos e foram coletadas amostras de 10 em 10 minutos para a quantificação do teor de ésteres por cromatografia gasosa. Na Figura 15 é apresentada a cinética do processo de transesterificação em função da variação do teor de ésteres ao longo do tempo de reação.

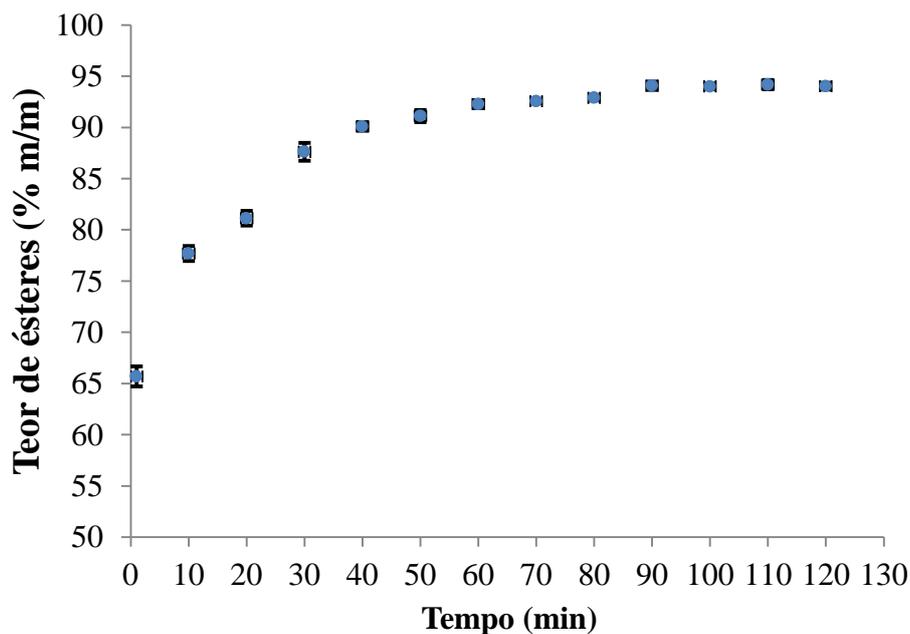


Figura 15 - Cinética de reação de transesterificação do óleo de peixe.

Pode-se observar pela curva cinética que a conversão dos triacilgliceróis em ésteres ocorre principalmente nos 30 minutos iniciais da reação, de modo que, com 90 minutos de reação se atingiu o teor máximo em ésteres. Este resultado confirma que, para o óleo de peixe, uma hora e meia é o tempo suficiente para que seja obtido um teor máximo em ésteres, valor observado de $94,07 \pm 0,41\%$ massa. Foi estabelecido após esses resultados o tempo de 90 minutos para todas as reações do planejamento experimental.

4.2.2 Planejamento experimental

No planejamento experimental foram avaliadas as melhores condições experimentais por meio de um planejamento fatorial DCCR, seguido de uma metodologia de superfície de resposta. Foram observados os efeitos simultâneos, que influenciam o rendimento da reação de transesterificação. Realizou-se uma triagem entre as variáveis: % catalisador, temperatura e razão molar óleo:etanol. Na Tabela 10 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento experimental e os respectivos valores de rendimento em ésteres para a reação de transesterificação alcalina via rota etífica com óleo de peixe.

Tabela 10 - Matriz do planejamento fatorial e os teores de ésteres (% massa) obtidos das variáveis para análise da transesterificação alcalina do óleo de peixe.

Ensaio	Variáveis reais			Variáveis codificadas			Y% ^a
	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Razão Molar Óleo:Etanol	X _C	X _T	X _{RM}	
1	0,7	36	1:8,21	-1	-1	-1	90,25 ±0,25
2	0,7	54	1:11,79	-1	1	1	96,41 ±0,22
3	1,3	36	1:11,79	1	-1	1	80,38 ±0,30
4	1,3	54	1:8,21	1	1	-1	74,94 ±0,17
5	0,7	36	1:11,79	-1	-1	1	92,98 ±0,20
6	0,7	54	1:8,21	-1	1	-1	93,43 ±0,03
7	1,3	36	1:8,21	1	-1	-1	70,29 ±0,09
8	1,3	54	1:11,79	1	1	1	85,07 ±0,25
9	0,5	45	1:10	-1,68	0	0	93,32 ±0,33

Resultados e Discussão

10	1,5	45	1:10	1,68	0	0	70,22 ±0,15
11	1	30	1:10	0	-1,68	0	87,75 ±0,13
12	1	60	1:10	0	1,68	0	90,63 ±0,41
13	1	45	1:7	0	0	-1,68	87,03 ±0,17
14	1	45	1:13	0	0	1,68	85,25 ±0,11
15	1	45	1:10	0	0	0	90,45 ±0,15
16	1	45	1:10	0	0	0	90,48 ±0,24
17	1	45	1:10	0	0	0	90,24 ±0,19

^a Média ± desvio padrão

Pode-se observar na Tabela 10 que o teor máximo de éster obtido foi de 96,41 ±0,22% em massa, dentro do limite estabelecido pela ANP, de no mínimo 96,5% em massa de teor de éster, para ser considerado como biodiesel. As variáveis utilizadas na reação que obteve maior teor de éster foram: 0,7% de catalisador, temperatura de 54 °C e razão molar 1:11,79 óleo:etanol.

A análise de variância (ANOVA) dos rendimentos foi realizada para determinar a significância e qualidade do ajuste do modelo quadrático, os efeitos significativos dos termos individuais e as interações no rendimento em ésteres, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) para o teor em ésteres obtidos a partir do óleo de peixe

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados médios	F _{Calc.}	p-Valor
Modelo	9	1015,319	1015,3194	94,0206317	
X_{C(L)}	1	750,921	750,9213	22649,38	0,000000
X_{C(Q)}	1	132,618	132,6181	4000,04	0,000000
X_{T(L)}	1	31,679	31,6792	955,51	0,000001
X_{T(Q)}	1	2,340	2,3404	70,59	0,000391
X_{RM(L)}	1	38,702	38,7022	1167,34	0,000000
X_{RM(Q)}	1	31,780	31,7796	958,54	0,000001
X_CX_T	1	0,932	0,9316	28,10	0,003190
X_CX_{RM}	1	26,336	26,3357	794,34	0,000001
X_TX_{RM}	1	0,011	0,0113	0,34	0,585499
Resíduo	10	53,994	10,7989		
				F_{Tab.(0,05;9;10)=3,0204}	
Total	19	1056,060			
Corrigido					

Pode-se observar na Tabela 11 que para os valores de F calculados maiores que o valor de F tabelado (3,0204), demonstra que o modelo é estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95%. Da mesma maneira, os p-valores são menores do que 0,05%, indicando também que os termos lineares, quadráticos e de interação são estatisticamente significativos no modelo, com exceção da interação temperatura e razão molar, como pode ser observado no gráfico de pareto na Figura 16. Além disso, é possível observar que o catalisador foi a variável que apresentou maior efeito significativo.

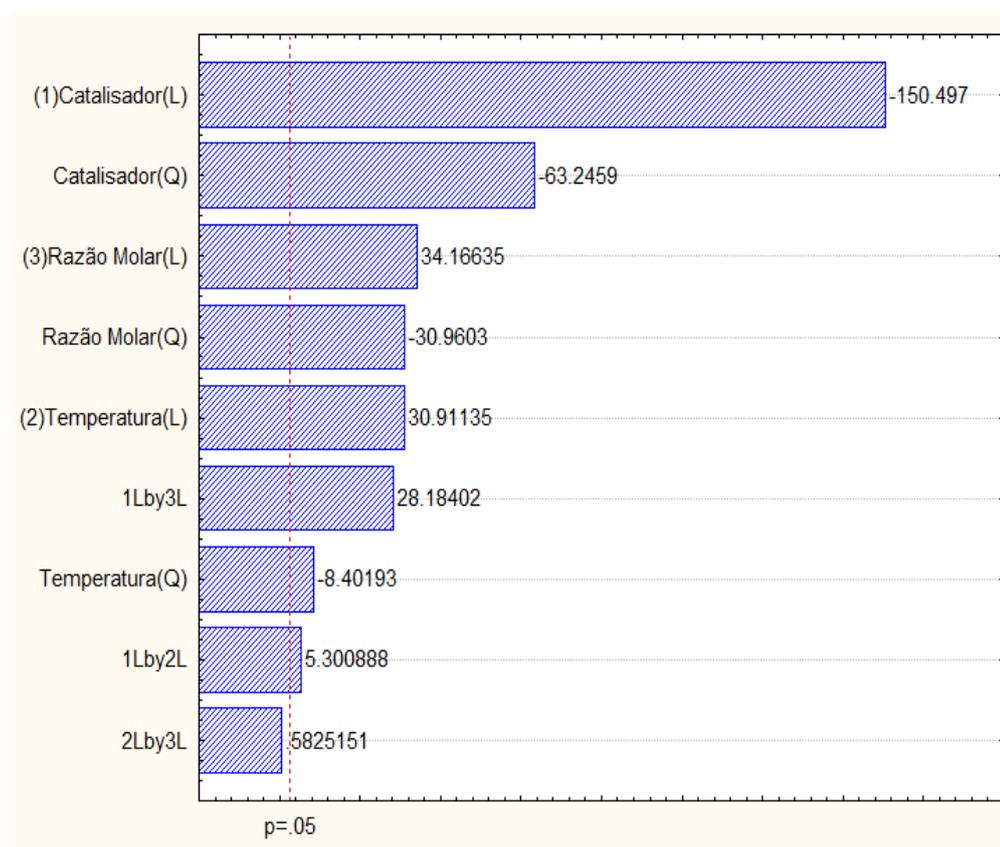


Figura 16 - Gráfico de Pareto do planejamento DCCR para rendimento em ésteres.

A partir das análises foram construídos gráficos de contorno e superfície de resposta, conforme Figura 17, 18 e 19, para que fossem avaliadas as condições em que se obtém o teor máximo de ésteres.

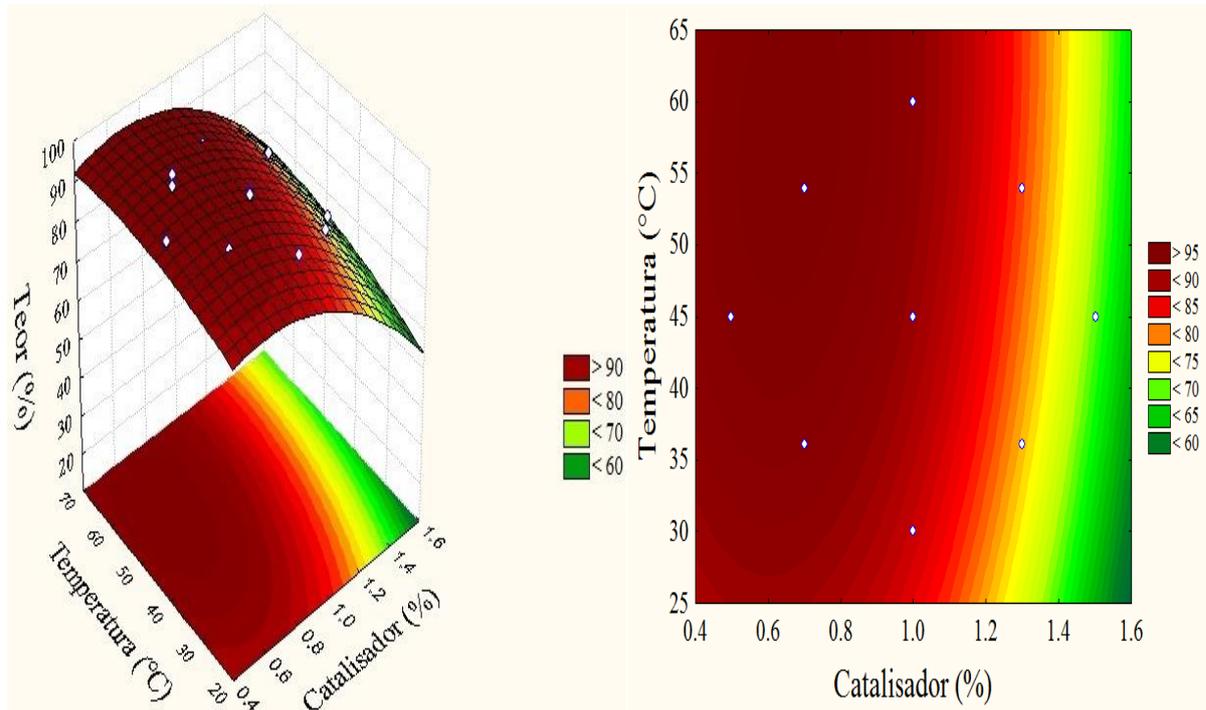


Figura 17 - Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da temperatura e a quantidade de catalisador (DCCR).

É possível observar na Figura 17 que o teor máximo de éster é alcançado na região na qual a temperatura é acima de 40 °C e a quantidade de catalisador entre 0,5% e 0,8%.

Kiany et al. (2010) explica que uma quantidade muito elevada de catalisador alcalino na reação pode induzir a saponificação dos ácidos graxos livres presente na matéria-prima. Kwon et al. (2013) constatou que o aumento da quantidade de catalisador alcalino acima de 2,0% em massa de óleo de peixe, prejudicou a separação do biodiesel depois da reação de transesterificação, devido ao aumento da viscosidade do glicerol. O mesmo pode ser constatado observando as Figuras 17 e 19, quantidades acima de 0,8% de catalisador afetaram no rendimento de éster na reação de transesterificação alcalina do óleo de peixe.

A faixa de temperatura observada na Figura 17 e 18 ficou próxima da mencionada por Kwon et al. (2013) de 55 à 65 °C para se obter os teores máximos de ésteres.

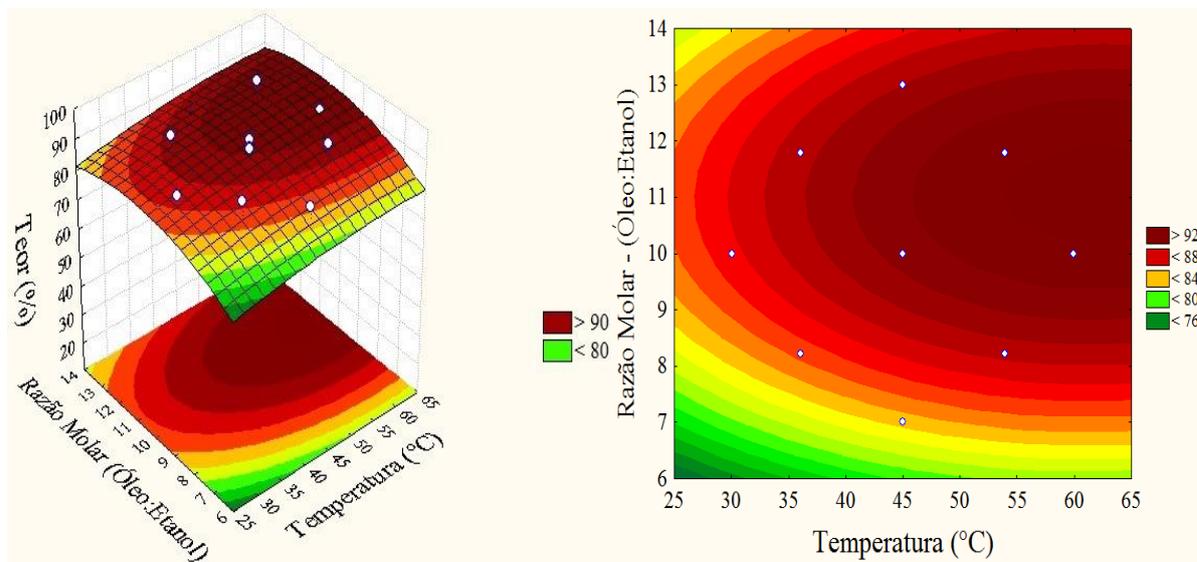


Figura 18 - Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da temperatura e a razão molar (Óleo:Etanol) (DCCR).

É possível constatar na Figura 18 que o teor máximo de ésteres é alcançado na região na qual a temperatura esteve acima de 45 °C e a razão molar (Óleo:Etanol) entre 1:9 e 1:12.

Ma e Hanna (1999) explicam que uma alta quantidade de álcool desloca o equilíbrio da reação para o lado direito, ou seja, no sentido de formação dos produtos. Foi possível constatar isso na Figura 18 e 19.

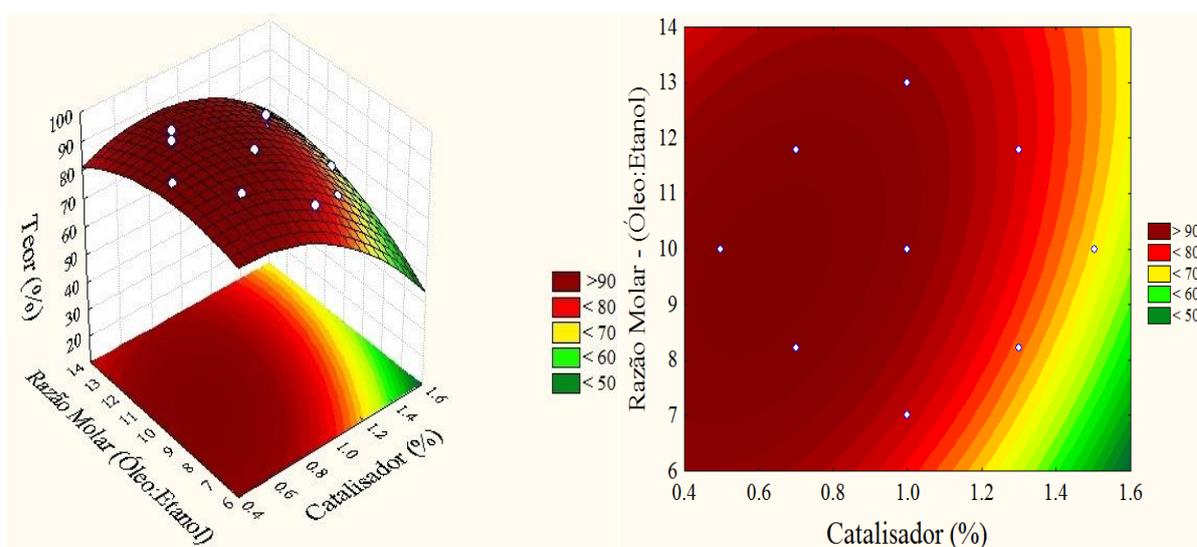


Figura 19 - Gráfico de superfície e contorno para o teor em ésteres obtidos em função da razão molar (Óleo:Etanol) e a quantidade de catalisador (DCCR).

Pode-se verificar na Figura 19 que o teor máximo de ésteres é atingido na região na qual a razão molar (Óleo:Etanol) está entre 1:7 e 1:12 e a quantidade de catalisador entre 0,5% e 0,8%.

Os dados foram analisados usando metodologias estatísticas convencionais (programa Statistica 7.1®) e foi obtido o modelo de regressão representado pela Equação 10.

$$Y = 90,3902 - 7,43067X_C - 3,05649X_C^2 + 1,526221X_T - 0,40604X_T^2 + 1,686934X_{RM} - 1,496219X_{RM}^2 + 0,34125X_CX_T + 1,814375X_CX_{RM} + 0,0375000X_TX_{RM} \quad (10)$$

O modelo de regressão apresentado na Equação 10 indica que o rendimento em ésteres foi influenciado negativamente pelo catalisador, ou seja, o aumento da quantidade de catalisador causa efeito negativo no rendimento em ésteres. A temperatura e a razão molar (óleo:etanol) influenciaram positivamente no rendimento em ésteres. O efeito de interação entre as variáveis catalisador e temperatura, catalisador e razão molar (óleo:etanol), temperatura e razão molar (óleo:etanol), são positivos no rendimento dos ésteres. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para este modelo foi de 0,949 indicando que 94,9% da variabilidade das respostas podem ser explicados por este modelo.

Na Figura 20, encontra-se disposto os dados de otimização numérica para a produção de ésteres etílicos a partir do óleo de peixe.

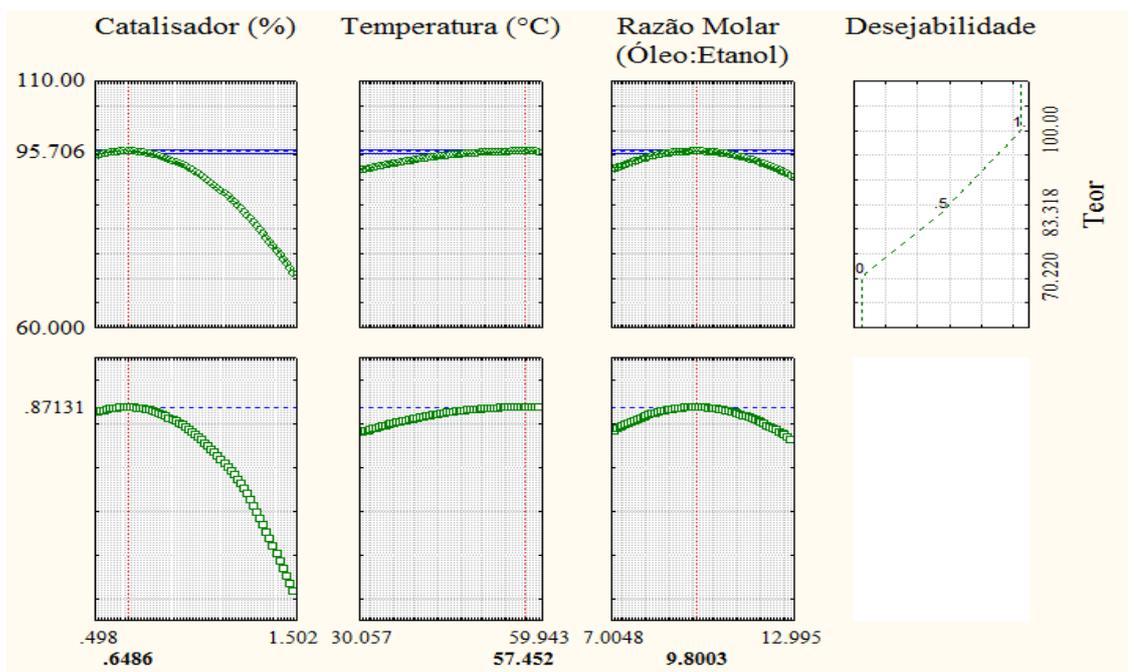


Figura 20 - Gráfico de otimização numérica, perfis para valores previstos e desejabilidade.

Analisando os dados contidos na Figura 20, verificou-se que a melhor condição operacional estatisticamente, estimado pelo modelo empírico de 2º ordem, foi de 0,64% de catalisador, temperatura de 57 °C e razão molar óleo:etanol de 1:9,8, com teor de éster 95,7% massa.

4.2.3 Cinética da reação na melhor condição operacional

Foi realizada a cinética da reação com o objetivo de se determinar o tempo necessário para que o teor máximo em ésteres fosse obtido na melhor condição operacional estabelecida estatisticamente. Para isto, a transesterificação do óleo de peixe foi executada nos níveis ótimos estatisticamente de 0,64% de catalisador NaOH, temperatura de 57 °C e razão molar óleo:etanol de 1:9,8. A reação foi realizada em 120 minutos e foram retiradas amostras de 10 em 10 minutos para a quantificação do teor de ésteres por cromatografia gasosa. A Figura 21 apresenta a variação do teor em ésteres ao longo do tempo de reação.

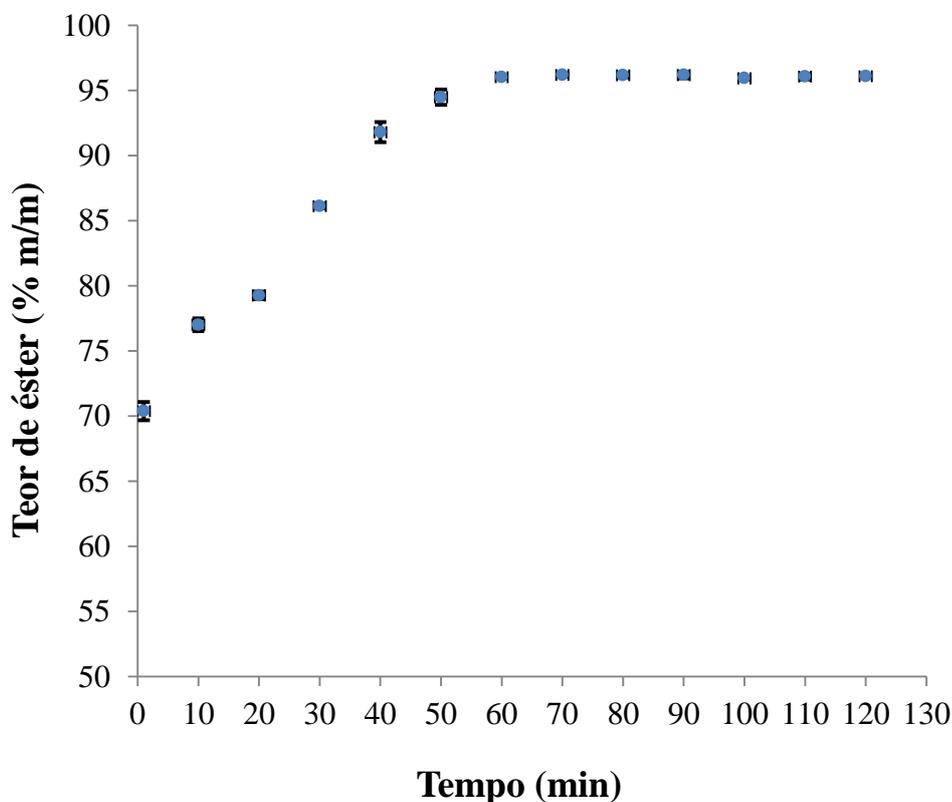


Figura 21 - Cinética de reação na melhor condição operacional da transesterificação do óleo de peixe.

Pode-se constatar pela cinética que o teor máximo em ésteres foi atingido em 60 minutos de reação. O tempo de reação para se alcançar o teor máximo de ésteres teve redução de 30 minutos, comparando com o tempo de 90 minutos estabelecido na cinética de reação realizada com os níveis mínimos do planejamento experimental (0,5% catalisador, 30 °C e razão molar (óleo:etanol) 1:7). Este resultado estabelece que nos níveis ótimos da melhor condição operacional estatisticamente 60 minutos é o suficiente para que seja obtido o teor máximo em ésteres, valor observado de $96,02 \pm 0,09\%$ massa, bem próximo ao resultado previsto estatisticamente de 95,7% massa.

4.3 Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de peixe

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO et al., 2009).

As especificações do B100 são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da Resolução ANP N° 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos.

Na Tabela 12 são apresentadas as características físico-químicas dos ésteres etílicos mostrados na Figura 22 e que foram obtidos a partir óleo de peixe.

Tabela 12 - Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos do óleo de peixe

Parâmetros	Unidade	Límite ANP	Éster Etílico ^a
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,50	0,32 \pm 0,08
Massa Específica (20 °C)	Kg/m ³	850 a 900	885 \pm 0,09
Viscosidade (40 °C)	mm ² /s	3,0 a 6,0	4,62 \pm 0,08
Teor de Umidade	mg/kg	Máx. 200,0	119 \pm 0,91
Glicerol livre	% massa	Máx. 0,02	0,015 \pm 0,006
Teor de Ésteres	% massa	96,5	96,41 \pm 0,22

^a Média \pm desvio padrão



Figura 22 - Ésteres etílicos a partir do óleo de peixe.

O alto índice de acidez do biodiesel pode levar à formação de sabão, depósitos e corrosão no motor (MITTELBAACH, 1996). O índice de acidez obtido nos ésteres etílicos a partir do óleo de peixe foi de $0,32 \pm 0,08$ mg KOH/g, que está de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP de no máximo 0,5 mg KOH/g. Castro (2009), Melo et al. (2010), Martins et al. (2015b) e Kwon et al. (2013) obtiveram índices de acidez semelhantes em ésteres etílicos a partir do óleo de peixe.

A massa específica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster alquílico, maior será a massa específica, no entanto, este valor decrescerá quanto maior forem os números de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LÔBO et al., 2009). A massa específica ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) dos ésteres etílicos a partir do óleo de peixe foi de $885 \pm 0,09$ kg/m³, dentro do limite estabelecido pela ANP de 850,0 a 900,0 kg/m³ e próximo aos valores encontrados por Castro (2009), Vilela (2010), Martins et al. (2015b), Kwon et al. (2013) e Yahyae et al. (2013) em ésteres etílicos a partir do óleo de peixe.

A viscosidade cinemática dos combustíveis é de grande importância na caracterização do biodiesel e no projeto dos sistemas de bombeamento e injeção de combustível, bem como influencia o atraso da ignição (TEIXEIRA et al., 2013). O valor da viscosidade cinemática ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) dos ésteres etílicos a partir do óleo de peixe foi de $4,62 \pm 0,08$

mm²/s, dentro das especificações da ANP de 3,0 a 6,0 mm²/s e semelhante aos valores encontrados por Castro (2009), Vilela (2010), Martins et al. (2015b), Kwon et al. (2013) e Yahyae et al. (2013) em ésteres etílicos a partir do óleo de peixe.

A presença de água no biodiesel leva à oxidação hidrolítica e ao surgimento de condições favoráveis de crescimento microbiano que causam corrosão de tanques de estocagem e aumento dos processos de oxidação (MONTEIRO et al., 2008). O teor de umidade dos ésteres etílicos a partir do óleo de peixe foi de 119±0,91 mg/kg, dentro do limite estabelecido pela ANP de no máximo 200,0 mg/kg. Vilela (2010) e Martins et al. (2015b), obtiveram teores de umidade semelhantes em ésteres etílicos a partir do óleo de peixe.

O glicerol livre no biodiesel provoca problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel (LÔBO et al., 2009). A ANP limita o teor máximo de glicerol livre em 0,02%. O valor obtido para o teor de glicerol livre nos ésteres etílicos a partir do óleo de peixe foi 0,015±0,006%, dentro do limite estabelecido pela ANP.

O teor de éster no biodiesel é um parâmetro previsto nas normas da ANP, cuja porcentagem mínima exigida de teor de éster é 96,5% em massa para ser considerado como biodiesel. O teor de éster máximo obtido nesse trabalho foi de 96,41±0,22% em massa, dentro da porcentagem estabelecida pela ANP.

5. CONCLUSÕES

As conclusões obtidas por meio dos resultados alcançados nesse trabalho são apresentadas a seguir:

- De acordo com a caracterização da matéria-prima, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, demonstrando que o óleo de peixe, extraído de resíduos do beneficiamento do peixe, é apto para a produção de biodiesel;
- A redução da acidez da matéria-prima foi um fator muito importante para a produção dos ésteres, a acidez encontrada no óleo de peixe foi alta ($10,86 \pm 0,05$ mg KOH/g), mas após um tratamento de neutralização a acidez baixou ($0,68 \pm 0,01$ mg KOH/g), tornando o óleo viável para reação de transesterificação alcalina;
- Os resultados obtidos por meio do planejamento experimental DCCR 2^3 demonstram que a quantidade de catalisador, a temperatura e a razão molar (óleo:etanol) influenciaram significativamente no processo de produção de ésteres etílicos do óleo de peixe;
- A quantidade de catalisador foi a variável que mais influenciou significativamente o processo de produção de ésteres etílicos a partir do óleo de peixe, a utilização de quantidades acima de 1% de catalisador (NaOH) não favoreceu a reação de transesterificação e o teor de ésteres etílicos gerados, porque quantidades excessivas de catalisador alcalino induz à saponificação e prejudica na separação do biodiesel depois da reação de transesterificação, dificultando a purificação do biodiesel;
- Os resultados obtidos com a ANOVA indicaram que o modelo ajustado aos dados experimentais pode ser considerado estatisticamente significativo e válido de acordo com o teste F no nível de 95 % de confiança. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o modelo foi de 0,949 indicando que 94,9% da variabilidade das respostas podem ser explicados por este modelo;
- A reação realizada que obteve maior teor de éster de $96,41 \pm 0,22\%$ massa, foi com razão molar 1:11,79 óleo:etanol, 0,7% de catalisador (NaOH) e temperatura de 54°C . Os resultados foram bem próximos aos valores de melhor condição operacional determinados estatisticamente pelo modelo, que foram razão molar 1:9,8 óleo:etanol, 0,64% de catalisador e temperatura de 57°C e teor de éster de 95,7% massa;

Conclusões

- O tempo necessário para obter o teor máximo de éster foi de 60 minutos, de acordo com a cinética da melhor condição operacional realizada;
- Os ésteres etílicos produzidos apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos pela ANP para serem considerados como biodiesel.

6. REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.** Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 13 abr. 2015.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em 20 jan. 2017.

A.O.A.C. - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of AOAC International.** Food composition, additives, natural contaminants. 16. ed. v. 2. Gaithersburg: AOAC, 1997.

A.O.C.S. - American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.** Champaign, Ill.: AOCS, 2004.

AQUINO, D. **Vísceras de peixe na produção de biodiesel.** [S.l.]: Portal Luis Nassafi, 2010. Disponível em: <<http://blogln.ning.com/profiles/blogs/visceras-depeixe-na-producao>>. Acesso em: 14 abr. 2015.

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.

ATABANI, A. E.; SILITONGA A. S.; ONG H. C.; MAHLIA T. M. I.; MASJUKI H. H.; BADRUDDIN I. A.; FAYAZ H. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.18 p. 211-245, 2013.

BAJPAI, D.; TYAGI V.K. BIODIESEL: source, production, composition, properties and its benefits. **Journal of Oleo Science**, v. 55, n.10, p. 487-502, 2006.

BERY, C. C. S.; NUNES, M. L.; SILVA, G. F.; SANTOS, J. A. B.; BERY, C. S. ESTUDO DA VIABILIDADE DO ÓLEO DE VÍSCERAS DE PEIXES MARINHOS (*Seriola Dumerlii* (ARABAIANA), *Thunnus ssp* (ATUM), *Scomberomorus cavala* (CAVALA) e *Carcharrhinus ssp* (CAÇÃO)) COMERCIALIZADOS EM ARACAJU-SE PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL. **Revista Geintec**, v. 2, n. 3, p.297-306, 2012.

- BIODIESELBR. **Vantagens do Biodiesel**, 2012a. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.htm>> Acesso em: 26 maio 2015.
- BIODIESELBR. **Emissão de Gases Poluentes e Biodiesel**. 2012b. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/efeito-estufa/gases/emissoes.htm>> Acesso em: 25 jan. 2016.
- BROCK, J.; NOGUEIRA, M.R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V.; Determinação Experimental da Viscosidade e Condutividade Térmica de Óleos Vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p.564-570, 2008.
- CAMPESTRE - CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. **Óleo de peixe**. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br/oleo-de-peixe.shtml>>. Acesso em: 25 jul. 2016.
- CARVALHO JÚNIOR, R. M. de. **Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise in situ**. 99 f. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos), Programa de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.
- 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**. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- CAVALCANTE, K. S. B.; PENHA, M. N. C.; MENDONÇA, K. K. M.; LOUZEIRO, H. C.; VASCONCELOS, A. C. S.; MACIEL, A. P.; DE SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**, v.89, n.5, p.1172-1176, 2010.
- CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 72f. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós - Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.
- DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- DORADO, M.P., BALLESTERO, E., DE ALMEIDA, J.A., SCHELLERT, C., LÖHRLEIN, H.P., KRAUSE, R. An alkalai-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v.45, n. 3, p. 525-529, Maio, 2002.

- 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**, v.14, n.6, p. 669-677, ISSN p.1415-4366, 2010.
- FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. v. 28, n.1, p.19-23, 2005.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n.10, p.1375-1380, 1986.
- GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V.; Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oils. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 3023-3027, 2007.
- 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**, v.30, n.5, p.1369-1373, 2007.
- GOMES, M. M. R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe**. 75f. Dissertação (Mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.
- GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel Production From Degummed Soybean Oil and Glycerol Removal Using Ceramic Membrane. **Journal of Membrane Science** 378 - 453 - 461. May. 2011.
- GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **Marine oils: fish and whale oils**. The lipid handbook. London: Chapman & Hall, cap.3, p.167-171, 1994.
- HAJAMINI, Z.; SOBATI, M.A.; SHAHHOSSEINI, S.; GHOBADIAN B. Waste fish oil (WFO) esterification catalyzed by sulfonated activated carbon under ultrasound irradiation. **Applied Thermal Engineering**, p.41-150, n.94, 2016.
- IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Geo Brasil 2012 Perspectivas do Meio Ambiente no Brasil**. 2002. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/publicacoes/livros/geo_brasil_2002.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2015.

- JARA, E. R. P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989.
- KIANY, S. B. C; PENHA, M. N. C; MENDONÇA, K. K. M; LOUZEIRO, H. C; VASCONCELOS, A. C. S; MACIEL, A. P; SOUZA, A. G; SILVA, F. C. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**. v. 89, p. 1172-1176, 2010.
- KNOTHE, G; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.
- KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo produção de biodiesel de origem animal**. 130f. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós - Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.
- KWON, H.; PARQUE, J. W.; LEE,S. B. Optimization of fish-oil-based biodiesel synthesis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, p. 764–768, 2013.
- LEE, S.B.; HAN, K.H.; LEE, J.D.; HONG, I.K. Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 1006-1010, 2010.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. v.32, n.6, p. 1596-1608, 2009.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MARTINS, G. I.; SECCO, D.; TOKURA,L. K.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B.D; SANTOS, R. F. Potential of tilapia oil and wastes in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 234- 239, 2015a.
- MARTINS, G. I.; SECCO, D.; ROSA, H. A.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; SOUZA,S. N. M.; SANTOS, R. F.; SILVA, T. R. B. GURGACZ, F. Physical and chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 154-157, 2015b.
- MELO, G. O.; DRUMMON, A. R. F.; PEREIRA, F. S. G.; MELO, J. A.; ALENCAR, R.; DANTAS, D. M. M.; GÁLVEZ, A. O. **Biodiesel de óleo de peixe uma alternativa para regiões semi-áridas**, Congresso Brasileiro de mamona e simpósio Internacional de oleaginosas energéticas, Campina grande: Embrapa Algodão, p. 30-35. 2010.
- MELO, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro**. 93f. Dissertação

(Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2009.

MENEGAZZO, M. L.; LUCAS, B. F.; ALCADE, L. B.; Maria Eugenia PETENUCCI, M. E.; FONSECA, G. G. Production of biodiesel via methyl and ethyl routes from Nile tilapia and hybrid Sorubim crude oils. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, n. 1, p. 150-154, março 2015.

MITTELBAACH, M., Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, VI: Specifications and Quality. Control of Biodiesel. **Bioresource Technology**, v.56, p.7-11, 1996.

MONTEIRO M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**. v.77, n. 2, p. 593-605, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, p.151, 1998.

MOURA J. M. L. N.; GONÇALVES L. A. G.; GRIMALD R.; SOARES S. M.; RIBEIRO A. P. B. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos w-3. **Química Nova**. v.29 n.5, Set./Out. 2006.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAM, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of biodiesel from non edible oils – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 825-834, 2009.

OLIVEIRA, L. B.; **Biodiesel: Combustível Limpo para o Transporte Sustentável**; Rio de Janeiro, COOPE/UFRJ, 2001.

OLIVEIRA L. E.; BARBOZA J. C. S.; DA SILVA M. L. C. P. Production of ethylic biodiesel from Tilápia visceral oil. **Renewable Energy and Power Quality Journal** , v. 13, p. 412, 2013.

PARENTE, E. J. de Sá. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza. p.66. 2003.

RACACZESKI, C. C.; ZANCANARO, D.; ALZANI, A.; FERREIRA, E. A. Biodiesel, um combustível em expansão. **Synergismus scyentifica UTFPR**, Pato Branco, v.1, n. 1-4, p. 324-330, 2006.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de alimentos**. Editora Edgard Blucher, 1ª ed. São Paulo. 2004.

- SANTOS, F. F.P.; MALVEIRA, J. Q.; CRUZ, M. G.A.; FERNANDES, F. A.N. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**, v.89, p. 275-279, 2010.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
- SEBRAE. **Cartilha biodiesel**. Serviço brasileiro de apoio às micro e pequenas empresas, 2007.
- SEGURA, J. G. **Extração e Caracterização de Óleos de Resíduos de Peixes de Água Doce**. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Faculdade de Zootecnia e engenharia de alimentos, Universidade de São Paulo. Pirassununga, SP, 2012.
- SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 64 f. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química; Campinas - SP, 2005.
- SOUZA, N. E.; MATSUSHITA, M.; FRANCO, M. R. B.; PRADO, I. N.; VISENTAINER, J. V. Composição química, perfil de ácidos graxos e quantificação dos ácidos α -linolênico, eicosapentaenóico e docosahexaenóico em vísceras de tilápias (*Oreochromis niloticus*). **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 27, n. 1, p. 73-76, Jan./Jun, 2005.
- SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Combustíveis diesel à base de Triglicerídeos. **Renovável e sustentável de energia**, v.4, n.2, p.111-133, 2000.
- TEIXEIRA, C. V.; COLAÇO, M. J.; CALDEIRA, A. B. Viscosidade e desempenho de misturas diesel/biodiesel em um motor monocilíndrico. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v.29, p.3-12, 2013.
- UDAETA, M. E. M.; BAITELO, R. L.; BURANI, G. F.; GRIMONI, J. A. B. **Comparação da Produção de Energia com Diesel e Biodiesel Analisando Todos os Custos Envolvidos**. 5º Encontro de Energia no Meio Rural e Geração Distribuída, p.1-8, 2004.
- VALDEZ, H. C.; AMADO, R. S.; SOUZA, F. C.; D'ELIA, E.; VIEIRA E. Determinação de Glicerol Livre e Total em Amostras de Biodiesel por Método Enzimático com Detecção Colorimétrica. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p.601-607, 2012.
- VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. **Midwest Research Institute**, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, United States, p.105, 2004.

-
- VILELA, L. A. N. **Valorização de Óleos de Peixe para a Produção de Biodiesel**. 59f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Cidade do Porto, Portugal. 2010.
- VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B., 2006, **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**, Ed. Varela, São Paulo, 120p.
- VISENTAINER, J. V.; SANTOS JÚNIOR, O. de O. **Aspectos analíticos e reacionais na produção e controle de qualidade do biodiesel de óleos e gorduras**. Maringá - PR: Editora da Universidade Estadual de Maringá - Eduem, p.94, 2013.
- WIGGERS V. R.; WISNIEWSKI Jr. A.; MADUREIRA L. A. S.; CHIVANGA B. A. A.; MEIER H. F., Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant **Fuel**, v.88, n.11, p. 2135-2141, 2009.
- YAHYAEE, R.; GHOBADIAN, B.; NAJAFI, G. Waste fish oil biodiesel as a source of renewable fuel in Iran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.17, p.312-319, 2013.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, p.1-16, 2003.
- ZUMACH, F. C.; SIMONELLI, G.; STINGUEL, L.; MOTTA, V. C. N. Determinação das variáveis que afetam a neutralização do óleo de pinhão manso. **Enciclopédia Biosfera** , v.8, p. 2257-2266, 2012.