



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

GEORGE RODRIGUES RIEDEL DA COSTA

**ÓLEO EXTRAÍDO DAS VÍSCERAS DA TILÁPIA DO NILO: PRÉ-TRATAMENTO,
ADEQUAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

FORTALEZA

2017

GEORGE RODRIGUES RIEDEL DA COSTA

ÓLEO EXTRAÍDO DAS VÍSCERAS DA TILÁPIA DO NILO: PRÉ-TRATAMENTO,
ADEQUAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Petróleo.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Alexandra Sousa Rios.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C872Ó Costa, George Rodrigues Riedel da.
Óleo extraído das vísceras da tilápia do Nilo : pré-tratamento, adequação e produção de biodiesel / George Rodrigues Riedel da Costa. – 2017.
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Maria Alexsandra Sousa Rios.

1. Biodiesel. 2. Engenharia de petróleo. 3. Óleo de peixe. 4. Óleo residual de peixe. I. Título.

CDD 665.5092

GEORGE RODRIGUES RIEDEL DA COSTA

ÓLEO EXTRAÍDO DAS VÍSCERAS DA TILÁPIA DO NILO: PRÉ-TRATAMENTO,
ADEQUAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Petróleo.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dr.^a. Maria Alexsandra Sousa Rios.
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Prof. Dr. Clodoaldo de Oliveira Carvalho Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio e incentivo que me deram durante esse período de graduação.

À Professora Maria Alexandra pela orientação e por sua disponibilidade em me ajudar sempre que solicitada, e pela oportunidade de estágio que me foi concedida no Laboratório de Referência de Biocombustíveis (LARBIO), onde pude somar conhecimento e desenvolver este trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Referência de Biocombustíveis (LARBIO), Rosali Marques e Erick Felipe por me ajudarem na execução dos experimentos necessários para realização deste trabalho.

A todos os amigos que fiz no curso por me ajudarem nessa jornada.

“Isto não é o fim. Não é sequer o princípio do fim. Mas é, talvez, o fim do princípio”

(Winston Churchill)

RESUMO

O Brasil está entre os maiores produtores de pescado do mundo, com uma estimativa de 20 milhões de toneladas em 2030, conforme aponta a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO). O estado do Ceará, por sua vez, se destaca na produção da Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). À medida que se processa uma maior quantidade de pescado, aumenta também a quantidade de subprodutos, como as vísceras. Um possível reaproveitamento seria a obtenção de óleo de peixe, a partir das vísceras, para produção de biodiesel. O uso de diferentes matérias primas para a obtenção do biodiesel vem se tornando cada vez mais comum nas usinas produtoras. Entretanto, as condições de armazenamento afetam diretamente as propriedades físicas e químicas do óleo. O presente trabalho teve como objetivo obter uma metodologia para o tratamento do óleo de peixe armazenado por aproximadamente 18 meses visando à produção de biodiesel, com foco na redução do índice de acidez, bem como a caracterização de outras propriedades como massa específica, umidade, viscosidade e aspecto visual tanto do óleo como do biodiesel produzido. O padrão seguido está em conformidade com a Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014, adotado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Após o tratamento, o óleo de peixe apresentou redução do índice de acidez da ordem de 97%. Todas as propriedades medidas estão dentro dos parâmetros exigidos pela ANP.

Palavras-chave: Armazenamento, óleo de peixe, acidez, biodiesel.

ABSTRACT

According to the United Nations Food and Agriculture Organization, Brazil is among the world's largest fish producers, with an estimated production of 20 million tons in 2030. The state of Ceará stands out in the production of Tilapia of Nilo (*Oreochromis niloticus*). As more fish are processed, the quantity of by-products such as viscera increases. A possible reuse would be the obtaining of fish oil, from the viscera, for the production of biodiesel. The use of different raw materials to obtain biodiesel is becoming increasingly common in the producing plants. However, storage conditions directly affect the physical and chemical properties of the oil. The objective of this work was to outline a methodology for the treatment of fish oil stored for approximately 18 months in order to produce biodiesel, with a focus on reducing the acidity index, as well as the characterization of other properties such as specific mass, moisture, viscosity and visual aspect of both the oil and biodiesel produced. The standard followed is in accordance with ANP Resolution No. 45, dated 8.25.2014, adopted by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). After the treatment, the fish oil had its acidity index reduced in about 97%. All measured properties are within the required parameters required by the ANP.

Keywords: Storage, fish oil, acidity, biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Matriz elétrica brasileira, 2015 e 2014.....	16
Figura 2– Participação no consumo de energia no Brasil, 2015 e 2014.....	17
Figura 3– Matriz de energia nos transportes, 2015	18
Figura 4– Perfil nacional do biocombustível.....	18
Figura 5– Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo.....	20
Figura 6– Produção da piscicultura por região em 2011	24
Figura 7 - Gráfico da variação de índice de acidez com o tempo de armazenamento	26
Figura 8– Óleo residual de peixe após coleta	32
Figura 9– Processo de neutralização do óleo residual de peixe	33
Figura 10– Separação das fases óleo e sabão	33
Figura 11 – Aspecto visual do óleo após etapa de lavagem	34
Figura 12– Equipamento Karl-Fischer	37
Figura 13– Sistema para medição do índice de saponificação	38
Figura 14– Sistema para reação de transesterificação	40
Figura 15– Separação das fases biodiesel e glicerina.....	41
Figura 16– Processo de desumidificação.....	42
Figura 17– Óleo após etapa de secagem.....	43
Figura 18– Biodiesel resultante	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Projeções do Consumo Final de Energia (em milhões de tep)	19
Tabela 2– Métodos ABNT/ASTM.....	22
Tabela 3– Resultado de processo de extração do óleo de víscera de tilápia.....	26
Tabela 4– Reagentes Utilizados no Trabalho.	31
Tabela 5– Propriedades do óleo residual de peixe.....	44
Tabela 6– Resultados das caracterizações do biodiesel.	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BEN	Balanço Nacional Energético
MME	Ministério de Minas e Energia
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Norma Brasileira aprovada pela ABNT
ASTM	American Society for Testing and Materials
FAO	Food and Agriculture Organization
LARBIO	Laboratório de Referência em Biocombustíveis
NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.2 Objetivos.....	15
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	15
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Panorama sobre energia.....	16
2.2 Biodiesel.....	19
2.2.1 <i>Especificações do biodiesel</i>	21
2.3 Matéria-Prima.....	23
2.3.1 <i>Produção de peixe</i>	23
2.3.2 <i>Aproveitamento dos resíduos do pescado</i>	24
2.3.3 <i>Problemática do armazenamento</i>	25
2.4 Tecnologias de refino do óleo de peixe.....	27
2.4.1 <i>Neutralização</i>	27
2.4.2 <i>Lavagem</i>	27
2.4.3 <i>Desumidificação</i>	28
2.4.4 <i>Secagem</i>	28
2.5 Ensaio Físico-Químicos.....	28
2.5.1 <i>Índice de acidez</i>	28
2.5.2 <i>Índice de saponificação</i>	28
2.5.3 <i>Viscosidade Cinemática</i>	29
2.5.4 <i>Massa específica</i>	29
2.5.5 <i>Teor de umidade</i>	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Reagentes.....	31
3.2 Matéria Prima.....	31

3.3 Refino do óleo	32
3.3.1 Neutralização	32
3.3.2 Lavagem	34
3.3.3 Desumidificação	34
3.3.4 Secagem	34
3.4 Caracterização físico-química do óleo	35
3.4.1 Índice de acidez (ABNT NBR 14448)	35
3.4.2 Massa específica a 20 °C (ASTMD4052)	36
3.4.3 Viscosidade cinemática a 40 °C (ABNT NBR10441)	36
3.4.4 Teor de umidade (ASTMD6304)	36
3.4.5 Índice de saponificação	37
3.5 Produção do biodiesel	38
3.6 Caracterização do biodiesel	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Processo de refino do óleo residual de peixe	42
4.2 Caracterização físico-química do óleo residual de peixe	43
4.3 Reação de transesterificação	44
4.4 Caracterização físico-química do biodiesel	45
5. CONCLUSÃO	47
6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são a base da atual matriz energética mundial. Devido ao seu grande potencial energético e relativa disponibilidade, a humanidade vem utilizando esses combustíveis com mais intensidade desde o século XIX. No final do século XX, entretanto, a humanidade atentou para a importância da preservação do meio ambiente e os problemas causados pelo uso indiscriminado desse tipo de combustível, dentre eles a emissão de gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono. Desde então, diversas fontes de energias alternativas vêm sendo utilizadas e desenvolvidas, dentre elas, os biocombustíveis. (MENEZES, 2016).

Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável e podem ser produzidos de óleos vegetais ou de gorduras animais e, adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Os principais biocombustíveis utilizados no Brasil são o biodiesel e o etanol. Uma de suas principais vantagens é que, por serem biodegradáveis e livre de compostos de enxofre e aromáticos, não causam impactos significativos ao meio ambiente. O Brasil, devido a sua disponibilidade territorial e condições climáticas favoráveis a obtenção das matérias-primas necessárias a produção dos biocombustíveis, tem incentivado investimentos em políticas públicas que valorizem o potencial regional de cada região, gerando emprego e renda e fomentando um desenvolvimento sustentável. O país, que já possui em sua matriz energética 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos classificados como renováveis é pioneiro mundial no uso de biocombustíveis e alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes alternativas de energias em sua matriz. (ANP, 2016)

Dentre as fontes que podem ser usadas para a produção de biodiesel está o óleo de peixe. Este óleo é tido como material residual das indústrias beneficiadoras de pescado e, sua alta produção e baixo custo, fazem desse óleo uma alternativa importante para produção energética (BERY *et al.*, 2012). Segundo o Boletim Estatístico da Pesca e da Aquicultura de 2011, a região Nordeste responde por 25% da produção de pescado no Brasil, gerando também uma grande quantidade de subprodutos que poderiam ser submetidos à extração de óleo para futura produção de biodiesel. Essa alternativa, além de positiva do ponto de vista de impacto ambiental, seria também uma alternativa de renda para os produtores no semiárido nordestino. (DIAS, 2009).

Nesse contexto, a indústria do pescado se mostra como uma alternativa de elevado potencial para produção de biodiesel, uma vez que seus descartes são facilmente transformados em matéria prima para obtenção de óleo. Entretanto, devido a atual maneira

como esses resíduos vem sendo armazenados nas empresas de beneficiamento, acabam sendo rapidamente degradados pela ação bacteriana, afetando sua qualidade e limitando sua utilização para obtenção de bioprodutos. Dessa forma, o índice de acidez pode fornecer uma importante avaliação a respeito do estado de conservação do óleo e do biodiesel a partir dessa fonte. (DIAS, 2009).

O presente trabalho teve como objetivo principal a obtenção de uma metodologia para o tratamento do óleo obtido a partir das vísceras de peixe, da espécie Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) armazenado por aproximadamente 18 meses, visando à produção de biodiesel. O índice de acidez, por estar diretamente ligado ao estado de conservação, foi usado como principal parâmetro para avaliação do óleo. Outras características como aspecto visual, massa específica, umidade e viscosidade foram avaliadas. Uma vez que o óleo foi tratado para adequação à produção de biodiesel, o mesmo foi posteriormente submetido a um processo de transesterificação alcalina. O biodiesel, por sua vez, também teve as propriedades citadas avaliadas. Todas as propriedades foram avaliadas de acordo com a Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014, adotada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo geral*

O trabalho teve como objetivo a obtenção de uma metodologia para o tratamento do óleo residual de peixe armazenado por aproximadamente 18 meses visando adequá-lo à produção de biodiesel. Para tanto, buscou-se uma redução significativa do índice de acidez e a adequação das propriedades físico-químicas em conformidade com a Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014, adotada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que versa sobre os parâmetros de qualidade do biodiesel.

1.2.2 *Objetivos específicos*

- a) Coletar o óleo residual de peixe e medir seu índice de acidez;
- b) Aplicar a metodologia proposta para neutralizar o óleo;
- c) Medir a acidez e as propriedades massa específica, umidade, viscosidade e aspecto visual do óleo;
- d) Obter o biodiesel por meio da transesterificação alcalina;
- e) Caracterizar as propriedades físico-químicas do biodiesel;
- f) Comparar as propriedades do biodiesel com os parâmetros estabelecidos pela Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014, adotada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

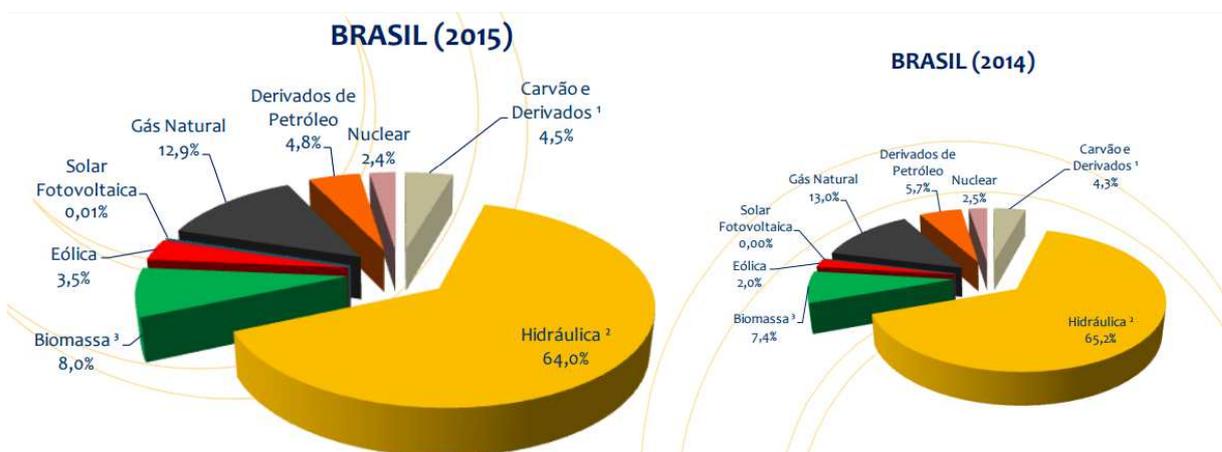
2.1 Panorama sobre energia

Desde o advento da máquina a vapor na Revolução Industrial no século XVIII, a energia se tornou um fator essencial para a competitividade econômica das nações, bem como para a qualidade de vida dos seus habitantes. Nesse contexto, o país que se posiciona no cenário internacional com uma matriz energética de baixo custo e reduzido impacto ambiental obtêm importantes vantagens comparativas (TOLMASQUIM, 2007).

Historicamente, o Brasil, a partir do século XX, passou por um intenso crescimento econômico, que se refletiu numa crescente demanda de energia primária. Os principais fatores que impulsionaram esse crescimento foram o expressivo processo de industrialização que o país atravessou e uma notável expansão demográfica, o que ocasionou um rápido processo de urbanização no país. Para se ter uma ideia, em 1970 o país contava com uma população de 93 milhões de habitantes e com uma demanda inferior a 70 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo). Já no ano 2000, com uma população de 170 milhões de habitantes, a demanda energética praticamente triplicou, alcançando 190 milhões de tep (TOLMASQUIM, 2007).

Hoje, segundo o Balanço Energético Nacional de 2016 (BEN), o consumo de energia no Brasil em 2015 foi de 260 milhões de tep, Na Figura 1 está apresentada a divisão da Matriz Elétrica Brasileira, em uma comparação dos anos de 2014 e 2015.

Figura 1 – Matriz elétrica brasileira, 2015 e 2014

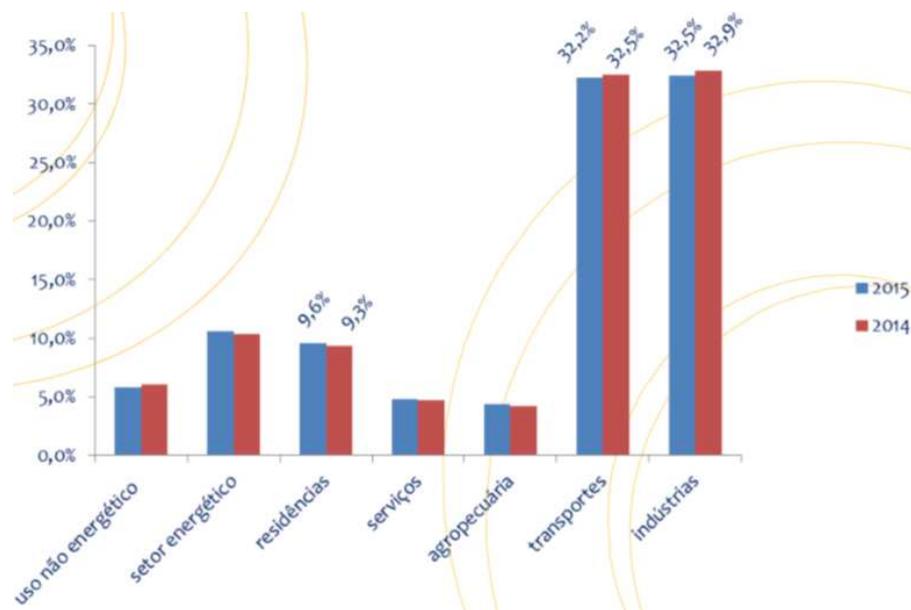


Fonte: Adaptado do Balanço Energético Nacional (2016).

De acordo com os dados apresentados pela Figura 1, pode-se observar que em 2015 a maior parte 75,5% é composta por fontes renováveis, sendo composta por hidráulica, solar fotovoltaica, eólica e biomassa. O restante, 24,5%, representa fontes não renováveis que são compostas pelo carvão e seus derivados, petróleo e seus derivados, nuclear e gás natural. Essa divisão faz do Brasil um exemplo a ser seguido entre os países industrializados, uma vez que sua matriz é bastante diversificada e renovável.

De acordo com o BEN 2016, o setor de transportes foi responsável pelo segundo maior consumo de energia no Brasil nos anos de 2014 (32,5%) e 2015 (32,2%), conforme mostra a Figura 2, ficando atrás apenas da indústria, que respondeu por 32,5% em 2015.

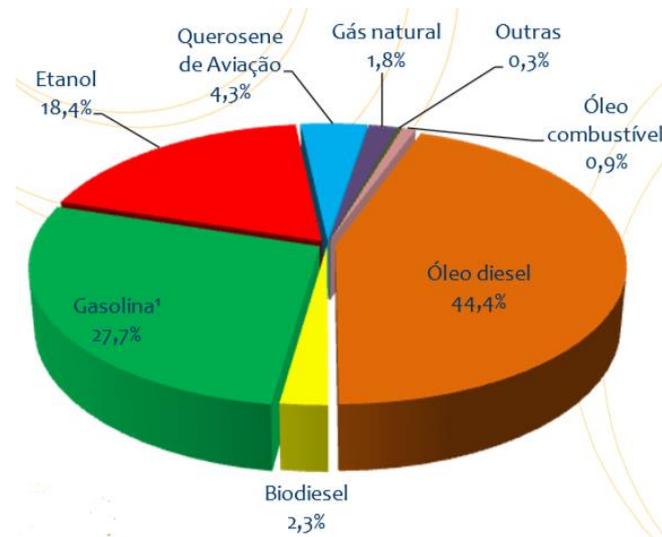
Figura 2– Participação no consumo de energia no Brasil, 2015 e 2014



Fonte: Adaptado do Balanço Energético Nacional (2016).

Analisando o setor de transportes na Figura 3 (BEN, 2016), podemos concluir que as fontes de energias renováveis correspondem a 21%, sendo divididas em etanol (18,4%) e biodiesel (2,3%), e as não renováveis (79%) tem como principal componente o óleo diesel (44,4%), que também é misturado com biodiesel em diferentes proporções.

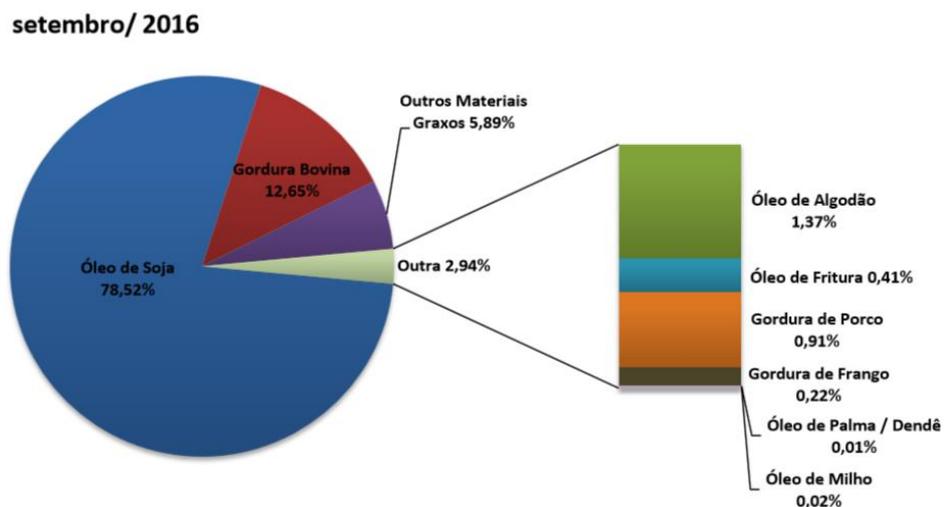
Figura 3– Matriz de energia nos transportes, 2015



Fonte: Adaptado do Balanço Energético Nacional (2016).

Dentre as diversas fontes das quais o biodiesel pode ser produzido, se destacam o óleo de soja (78,25%) e a gordura bovina (12,65%). O óleo de peixe, objeto de estudo desse trabalho, está contido na seção outros materiais graxos (5,89%), Figura 4, retirado do Boletim Mensal do Biodiesel (ANP, 2016).

Figura 4– Perfil nacional do biocombustível



Fonte: Adaptado do Boletim Mensal do Biodiesel (outubro, 2016).

Segundo o próprio Ministério de Minas e Energia, em um documento intitulado Matriz Energética Brasileira 2030 de 2007, o Brasil seguirá diretrizes na projeção do consumo final

de energia que priorizem o consumo de energias renováveis. Desse modo, se perceberá uma maior penetração dos combustíveis líquidos renováveis, etanol e biodiesel, em substituição ao uso de derivados do petróleo, principalmente nos setores agropecuário e de transportes. Assim, a previsão é que os derivados do petróleo, em 2030, continuem a responder pela maior parte do consumo final de energia no Brasil. O biodiesel, entretanto, será a fonte que apresentará o maior aumento percentual, ver Tabela 1.

Tabela 1 – Projeções do Consumo Final de Energia (em milhões de tep)

	2005	2010	2020	2030	$\Delta\%$ ao ano 2005-2030
Total	165.044	206.149	288.663	402.821	3,6
Derivados do Petróleo	66.875	81.784	107.054	144.931	3,1
Eletricidade	31.103	40.346	58.618	85.325	4,1
Produtos da cana	20.046	25.087	39.240	60.289	4,5
Gás Natural	9.411	13.756	22.259	32.645	5,1
Carvão mineral	9.938	14.338	22.850	26.349	4,0
Lenha e carvão vegetal	22.367	22.792	22.811	25.174	0,5
Biodiesel		2.115	6.558	15.415	10,4
Outros	5.304	5.932	9.274	12.711	3,6

Fonte: Adaptado do Ministério de Minas e Energia (2007)

2.2 Biodiesel

A ideia de se utilizar como matéria prima óleos vegetais para a produção de combustíveis não é recente. Em 1895, Rudolf Diesel desenvolveu um motor de combustão interna que funcionava a base de óleos vegetais. Já em 1900, apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal de Paris que funcionava com diferentes tipos de óleos, como o óleo de amendoim e o óleo de peixe (DA CUNHA, 2008).

Na década de 30, buscando alcançar independência energética, o governo francês incentivava os experimentos com o óleo de amendoim. Durante a Segunda Guerra, as rotas de abastecimento de combustíveis ficaram escassas, o que incentivou ainda mais as pesquisas na área visando diminuir a dependência do petróleo. Nesse contexto, os combustíveis de origem vegetal ocuparam espaço importante em países incluindo a China, a Índia e a Bélgica. Com o

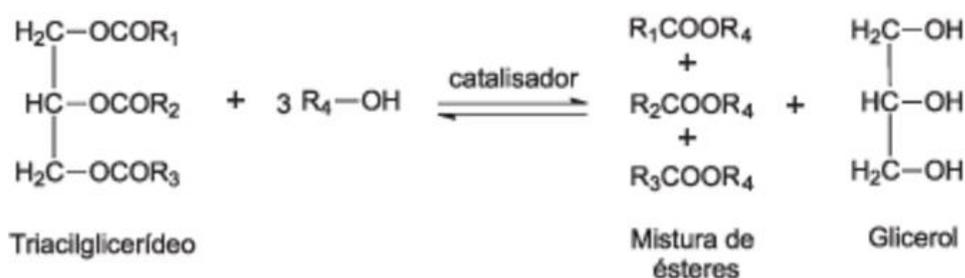
final da Guerra e o fornecimento de petróleo reabastecido, o desenvolvimento de combustíveis alternativos foi praticamente abandonado, uma vez que o petróleo era encontrado com preços baixos e abundância no Oriente Médio (DA CUNHA, 2008).

Já na década de 70, o petróleo se consolidou como principal fonte de energia do mundo, pois atendia aos requisitos de combustível para o motor a combustão e era relativamente abundante. Todavia, por consequência do choque do petróleo em 1970 e das variações nos preços devido a questões geopolíticas como a Guerra do Golfo, 1991, e as guerras do Afeganistão e Iraque, em 2002 e 2003, pesquisas sobre fontes alternativas de energias voltaram a ser estimuladas, como por exemplo o programa brasileiro de biodiesel (OLIVEIRA 2001, DE FARIA 2016).

A primeira patente de biodiesel no Brasil foi obtida no ano de 1980 pelo Professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará. No projeto PRODIESEL, o biodiesel era obtido a partir de óleos vegetais por meio de uma reação de transesterificação (DE FARIA, 2016)

A reação de transesterificação pode ser definida como uma reação química entre moléculas de triglicerídeos e álcool na presença de uma base ou ácido forte (Figura 5), resultando em uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, sendo preferível a utilização de óleos com uma acidez baixa, uma vez que apresentam uma concentração maior de triglicerídeos (DA CUNHA, 2008, DE FARIA 2016).

Figura 5– Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo



Fonte: Geris *et al*, 2007.

A reação consiste em uma série de três reações consecutivas e reversíveis. Primeiramente, há a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Depois, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que são então convertidos em glicerol, havendo a liberação de uma molécula de éster metílico para cada etapa anterior, caso o álcool utilizado seja o metanol (CAMARGOS, 2005). Para um processo estequiometricamente completo, a

proporção de 3:1: de álcool por triglicerídeo é necessária. Porém, devido à reação apresentar característica reversível, o álcool, agente transesterificante, geralmente é adicionado em excesso, contribuindo para o aumento do rendimento do éster e para permitir sua separação do glicerol formado. O processo reacional ocorre preferencialmente se o transesterificante possuir baixa massa molecular, isto é, metanol, etanol, propanol e butanol. Entretanto, o metanol e o etanol são mais frequentemente usados. O uso do metanol se dá principalmente devido ao seu baixo custo e suas propriedades físicas e químicas como polaridade, cadeia curta e rápida capacidade de reagir com o triglicerídeo e de dissolver o catalisador básico. Além disso, permite a rápida separação simultânea do glicerol. Quando se utiliza o etanol, a reação se torna mais complexa, uma vez que exige um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol (GERIS, *et al.*, 2007, DE FARIA 2016).

O processo de produção de biodiesel é composto das seguintes etapas: preparação da matéria prima, reação de transesterificação, separação das fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação desse combustível renovável (QUESSADA, 2007).

2.2.1 Especificações do biodiesel

Segundo a definição da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, originando éster e glicerina. O primeiro somente pode ser comercializado como biodiesel após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo principalmente destinado à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel).

No Brasil, os primeiros estudos visando à criação de uma política para o biodiesel se iniciaram em 2003, quando foi criada a Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor, pelo governo federal. Já em 2004, com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o biodiesel foi lançado na matriz energética brasileira, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional. O principal resultado dessa primeira fase foi a definição de um arcabouço legal e regulatório (ANP, 2016).

A mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004 em caráter experimental. Entre 2005 e 2007, no teor de 2%, a comercialização passou a ser voluntária. De acordo com

a Lei nº 11.097/2005, artigo 2º, a qual introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Já a obrigatoriedade da mistura no teor de 2% (B2), entrou em vigor em janeiro de 2008 em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, o percentual da mistura foi sucessivamente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), alcançando 7% em novembro de 2014. Em 2016, a Lei nº 13.263/2016 determinou um novo cronograma no teor de biodiesel a ser misturado, que vigora a partir de 2017, visando um teor de 10% até março de 2019 (ANP, 2016).

Em relação aos testes realizados no combustível, a resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 especifica as normas. Algumas delas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2– Métodos ABNT/ASTM

NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica.
ASTMD6304	Determinação de água em produtos derivados do petróleo, óleos lubrificantes e aditivos pela titulação Karl-Fisher colouométrico.

Fonte: Adaptado ANP (2016)

A especificação do biodiesel vem sendo aprimorada constantemente ao longo dos anos no Brasil. Esse processo tem contribuído para sua harmonização com as normas internacionais e alinhamento da sua qualidade às condições do mercado brasileiro, assegurando maior segurança e previsibilidade aos agentes econômicos. Desse modo, pode-se dizer que o biodiesel já é uma realidade no País e coloca o Brasil em uma posição de destaque em relação a outros países do mundo. Juntos, etanol e biodiesel são de fundamental importância para a participação de biocombustíveis na matriz energética nacional, fortalecendo a imagem do Brasil como país que valoriza a diversidade de fontes energéticas (ANP, 2016)

2.3 Matéria-Prima

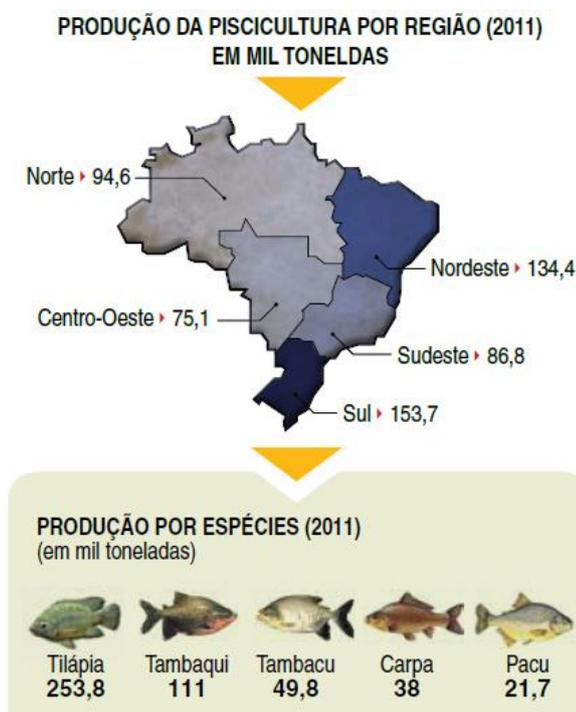
A matéria-prima utilizada nesse trabalho foi o óleo de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), sendo a região nordeste a maior produtora da espécie no Brasil, com destaque para os estados do Ceará, Bahia e Pernambuco (MME, 2016).

2.3.1 Produção de peixe

Segundo o Primeiro Anuário Brasileiro da Pesca e Aquicultura de 2014, a produção de tilápia nos últimos anos cresceu 130% de 2008 a 2011. A secretaria de Planejamento e Ordenamento da Aquicultura do Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA) destaca que a abundância de recursos hídricos e as condições climáticas fazem do Brasil um país com grande potencial para a produção da espécie, que apresenta lucratividade compensadora em curto prazo.

A Tilápia do Nilo é uma dentre as mais de 70 espécies de tilápia existentes, sendo a mais cultivada no mundo. A tilápia é a espécie de peixe mais criada no Brasil, alcançando uma produção de 253,8 mil toneladas em 2011, o que responde por mais de 53% da produção de piscicultura no Brasil, Figura 6.

Figura 6– Produção da piscicultura por região em 2011



Fonte: Primeiro Anuário Brasileiro da Pesca e Aquicultura (2014).

A produção no Nordeste se concentra principalmente em dois polos: Nos reservatórios do Rio São Francisco, próximo a Paulo Afonso (BA), e nos açudes cearenses de Castanhão, Orós e Sítios Novos.

2.3.2 Aproveitamento dos resíduos do pescado

Segundo a Organização das Nações Unidas Para a Alimentação e a Agricultura (FAO, da sigla do inglês Food and Agriculture Organization), em 2008, cerca de 70% do total da captura mundial de pescado foram utilizados nos mercados de peixe fresco, congelados, empanado, fermentado, enlatado, defumado, minced (reestruturados como nuggets, almôndegas, etc). Os 30% restantes ou foram utilizados para o preparo de rações ou acabaram sendo desperdiçados como resíduos. As indústrias de beneficiamento de pescado geram grandes quantidades de resíduos, devido principalmente à falta de reconhecimento destes recursos como matéria prima e fonte para outros produtos (DIAS, 2009).

Segundo Pessatti (2001), No Brasil, o aproveitamento de resíduos de pescado é muito pequeno. Cerca de 50% da biomassa no Brasil são descartadas durante o processo de enlatamento ou em outras linhas de produção, como a filetagem. O aproveitamento dos resíduos de peixe se mostra uma alternativa interessante, pois além de fornecer matéria-prima

relativamente barata, diminui o risco ambiental, uma vez que os resíduos gerados pelas indústrias acabam se tornando fontes poluidoras.

Os resíduos de pescado referem-se a todos os subprodutos e sobras do processamento de alimentos que possuem um valor nutricional relativamente baixo. (OETTERER, 2006 dias). Esses resíduos, no caso do pescado, podem ser peixes fora do tamanho ideal para o consumo, carne escura, resíduos obtidos nos processamento como fígado, cabeças, carcaças, pele e vísceras (DIAS, 2009).

Para o Ceará, bem como para outros estados que ocupam lugar de destaque na produção de tilápia no cenário nacional, é interessante o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o reaproveitamento desses resíduos de forma a minimizar os impactos ambientais causados por eles, sendo a extração do óleo residual visando à produção de biodiesel uma alternativa viável.

2.3.3 Problemática do armazenamento

Diversos são os fatores que podem afetar a obtenção de biodiesel, como o tipo de catalisador (alcalino ou ácido), razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes e teor de ácidos graxos livres. Desse modo, levando em consideração que dependendo do tempo e das condições de armazenamento pode ocorrer um aumento na acidez do óleo, ou seja, na presença de ácidos graxos livres, as condições de armazenamento podem interferir na taxa de conversão do óleo em biodiesel (DIAS, 2009).

Em pesquisa realizada por Dias (2009), foi possível constatar uma relação direta entre o tempo de armazenamento e o índice de acidez de óleo de vísceras de tilápia. No estudo, foi gerada uma tabela, Tabela 3 abaixo, que mostra que após 6 horas de armazenamento, o óleo apresentou uma acidez acima de 2 mg KOH/g, valor não recomendado para reação de transesterificação. Além disso, após esse tempo, foi observada uma alta taxa de fermentação, liberando um odor desagradável característico de peixe. Desse modo, é possível perceber que o índice de acidez aumenta com o aumento de tempo de armazenamento das vísceras, indicando possivelmente a degradação do resíduo, devido a microrganismos presentes.

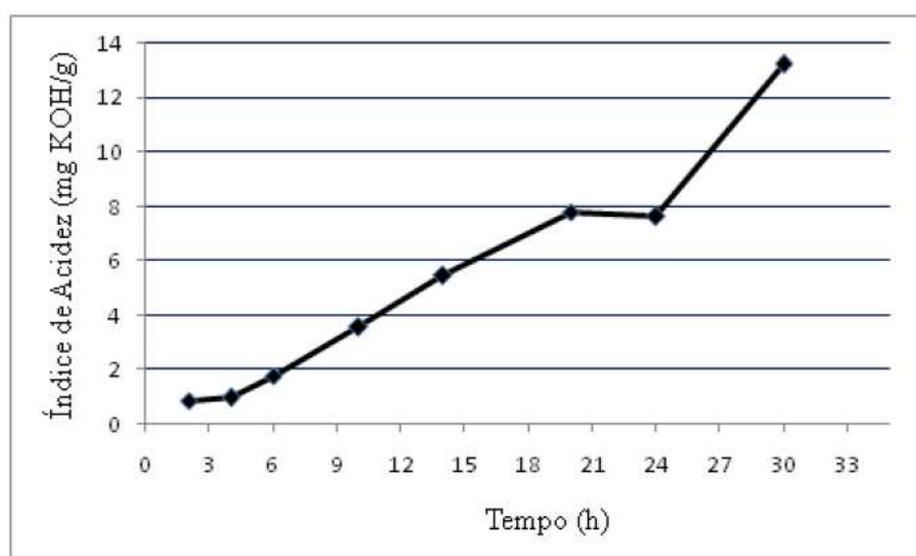
Tabela 3– Resultado de processo de extração do óleo de víscera de tilápia

Experimentos	Tempo de evisceração e extração (h)	Índice de acidez (mg KOH/g)
01	2	0,89 ± 0,00
02	4	0,98 ± 0,00
03	6	1,76 ± 0,00
04	10	3,56 ± 0,00
05	14	5,45 ± 0,00
06	20	7,79 ± 0,00
07	24	7,63 ± 0,00
08	30	13,2 ± 0,00

Fonte: Adaptado Dias (2009)

A relação obtida por Dias (2009) também pode ser vista no Gráfico 1, que mostra o perfil do índice de acidez com o tempo de armazenamento das vísceras. Podemos observar que existe uma relação linear entre o tempo de armazenamento entre a acidez e o aumento do tempo de armazenamento.

Figura 7 - Gráfico da variação de índice de acidez com o tempo de armazenamento



Fonte: Dias (2009)

Outro estudo realizado por Bezerra *et al.* (2015) teve como objetivo, dentre outros, observar o efeito do armazenamento na qualidade do óleo de crambe, grão utilizado para

produção de biodiesel no estudo realizado. O armazenamento dos grãos ocorreu por um período de doze meses, com avaliações realizadas no momento do armazenamento (tempo zero), com seis meses e ao final de um período de doze meses. As embalagens utilizadas eram do tipo impermeáveis e comum. Foram usados ambientes diversos. O resultado considerando embalagem comum e ambiente controlado que simulava uma condição de estresse por alta temperatura (32,5 °C) e elevada umidade relativa (UR = 82%), apresentou o maior índice de acidez entre as amostras, 12,07 mg KOH/g, no final de 12 meses, evidenciando que o estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a qualidade da matéria prima, principalmente com as condições de conservação durante o armazenamento.

2.4 Tecnologias de refino do óleo de peixe

Para a produção de biodiesel se faz necessário um tratamento prévio do óleo utilizado no processo de transesterificação. Esse tratamento tem como finalidade melhorar as propriedades organolépticas do óleo, como a cor, a textura e o odor, bem como eliminar a presença de componentes indesejáveis, como substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição, ácidos graxos livres, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais, polímeros, álcoois, cetonas, ésteres de baixo peso molecular, substâncias inorgânicas como sais de cálcio, silicatos, fosfatos, além de reduzir o teor de umidade do óleo. Dentre as etapas que compõem esse tratamento, se destacam a neutralização, que reduz o índice de acidez, a lavagem, a desumidificação e a secagem (DIAS, 2009)

2.4.1 Neutralização

A adição de solução aquosa de álcalis, tais como, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou, às vezes, carbonato de sódio, tem como função eliminar do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos oxidados fosfatídeos e produtos de decomposição de glicerídeos). O processo também resulta em um branqueamento parcial do óleo. O resultado do processo é a redução da acidez do óleo (DIAS, 2009).

2.4.2 Lavagem

Após a neutralização, o óleo ainda contém pequenas quantidades de resíduos de sabão. Assim, se faz necessária uma lavagem visando à retirada desses resíduos, uma vez que a

presença deles diminui o rendimento da reação de transesterificação, além de contribuir para o aumento da viscosidade cinemática (KNOTHE, 2006).

2.4.3 Desumidificação

É nesta etapa que a água emulsionada no óleo, resquício do processo de lavagem, é retirada. A água atua como agente oxidante e acelera o processo de degradação, por isso a importância desta etapa (KNOTHE, 2006).

2.4.4 Secagem

Esta etapa é responsável pela remoção de possíveis traços de água, sabão, glicerina, partículas em suspensão, além de outras impurezas. Nela, é feita uma filtração do óleo sobre uma camada de sulfato de sódio anidro (KNOTHE, 2006).

2.5 Ensaios Físico-Químicos

2.5.1 Índice de acidez

O acompanhamento do índice de acidez é muito importante. Serve como parâmetro para avaliação do estado de conservação tanto de um biodiesel, quanto do óleo usado como matéria prima para sua produção. Portanto, apresenta relação direta com a qualidade da matéria-prima e de seu estado de conservação. A formação de ácidos graxos livres pode ser acelerada por luz e calor. O índice de acidez pode ser definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura (MORRETO; FETT, 1989, LÔBO, 2009)

No Brasil, a ANP estabelece o método ABNT NBR 14448, que utiliza uma solução de hidróxido de potássio (KOH) como titulante e fenolftaleína como indicador ácido base. O método também estabelece um limite máximo de acidez de 0,5 mg KOH/g de amostra

2.5.2 Índice de saponificação

Este índice é definido como sendo a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para saponificar totalmente 1 grama de óleo ou gordura. Seu valor está diretamente ligado a quantidade em peso de ácidos graxos obtidos após saponificação, já que é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos e dos glicerídeos presentes. Seu cálculo decorre da importância de demonstrar a presença de óleos ou gorduras

com alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular em mistura com outros óleos e gorduras (ALMEIDA, 2011).

2.5.3 Viscosidade Cinemática

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) caracteriza a viscosidade de um fluido como sendo a medida de sua resistência ao escoamento a uma determinada temperatura. É uma das características de maior importância do óleo combustível, que determinará as condições de manuseio e utilização do produto.

Segundo Lôbo (2009) o biodiesel apresenta uma maior viscosidade quanto maior for sua cadeia carbônica e seu grau de saturação. A viscosidade também influencia a queima na câmara de combustão do motor. Um alto valor para essa propriedade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, o que acarreta a deposição de resíduos nas partes internas do motor. A ANP recomenda o método ABNT NBR 10441, realizado a 40 °C com uma faixa de viscosidade permitida entre 3 e 6 mm²/s.

2.5.4 Massa específica

A massa específica é definida como a razão entre massa e volume de uma amostra. O biodiesel possui relação direta com a estrutura molecular de seus componentes moleculares. O valor da massa específica será maior quanto maior for o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster e menor quando maior for o número de insaturações presentes na molécula. Impurezas presentes no biodiesel como álcool ou substâncias adulterantes também podem alterar o valor dessa propriedade (LÔBO, 2009).

A ANP estabelece os métodos NBR 7148 e NBR 14065. e uma faixa de valores aceitáveis de massa específica entre 850 e 900 kg/m³.

2.5.5 Teor de umidade

A água promove a hidrólise do biodiesel, o que resulta em ácidos graxos livres. Além disso, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. O monitoramento do teor de água no biodiesel se faz necessário durante o armazenamento, pois este apresenta certo grau de hidroscopicidade (LÔBO, 2009).

De acordo com a ANP, o ensaio deve ser feito pelo método coulométrico (Karl Fisher), seguindo a norma ASTM D 6304, que estabelece um teor de água máximo de 200,0 mg/kg.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de refino do óleo de residual de peixe, assim como a reação de transesterificação e os ensaios de caracterização físico-químicos foram realizados no Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor Expedito José de Sá Parente (LARBIO), que integra a Fundação Núcleo de Tecnologia do Estado do Ceará (NUTEC). Todos os ensaios físico-químicos seguiram os procedimentos e métodos descritos no manual de Métodos Físico-Químicos para análise de Alimentos do Instituto Adolfo Lutz, normas ASTM (American Society for Testing & Materials), EN (European Standard), AOCS (American Oil Chemists Society) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

3.1 Reagentes

Na Tabela 4 está apresenta a lista de reagentes, soluções e agente secante utilizado no trabalho.

Tabela 4– Reagentes Utilizados no Trabalho.

Material	Pureza (%)	Fabricante
Álcool Metílico	99,5	SYNTH
Álcool Etilico	95	SYNTH
Éter Etilico	99	VETEC
Hidróxido de Potássio	85	VETEC
Solução Hidróxido de Sódio 0,1M	-	LARBIO
Solução Indicadora de Fenolftaleína 1% p/v	-	LARBIO
Sulfato Anidro	99	DINÂMICA
Óleo Residual de Peixe		

Fonte: Próprio Autor

3.2 Matéria Prima

O óleo de Peixe foi cedido pelo LARBIO. O óleo se encontrava armazenado há aproximadamente 18 meses no almoxarifado sem controle de temperatura. Devido ao tempo e

as condições de armazenamento o óleo apresentava elevado índice de acidez de 11,4 mg KOH/g. A Figura 7 mostra o aspecto visual do óleo após ser coletado.

Figura 8– Óleo residual de peixe após coleta



Fonte: Próprio Autor.

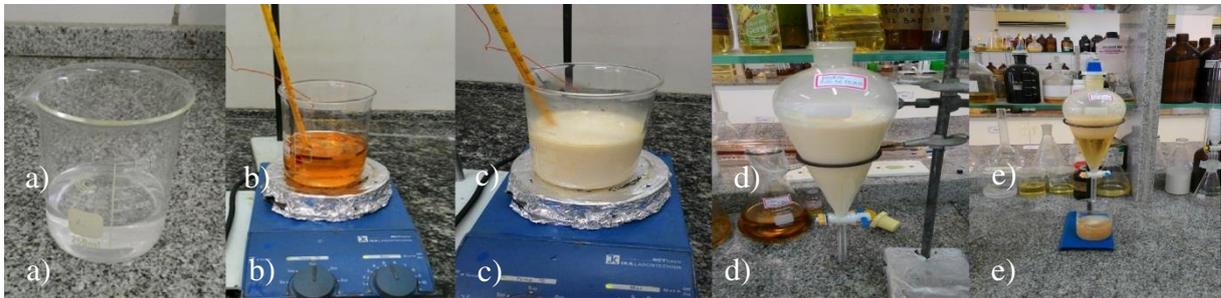
3.3 Refino do óleo

O óleo passou pelo processo de refino seguindo as seguintes etapas de neutralização, lavagem, desumidificação e secagem.

3.3.1 Neutralização

Nesta etapa, foi feita uma solução de 100 ml de hidróxido de sódio (NaOH) de acordo com a acidez do óleo. A proporção usada varia de acordo com a massa de óleo que se deseja neutralizar. A amostra de óleo foi aquecida entre 50 e 60 °C por 40 minutos, com agitação magnética lenta, aproximadamente 60 rotações por minuto. Após esse tempo, a solução de NaOH foi lentamente acrescentada ao óleo em um intervalo de 5 minutos. Após concluída essa etapa, a mistura foi vertida em um funil de decantação e se aguardou 24 horas para total separação das fases. A Figura 8 ilustra esse processo em ordem cronológica da esquerda para a direita.

Figura 9– Processo de neutralização do óleo residual de peixe

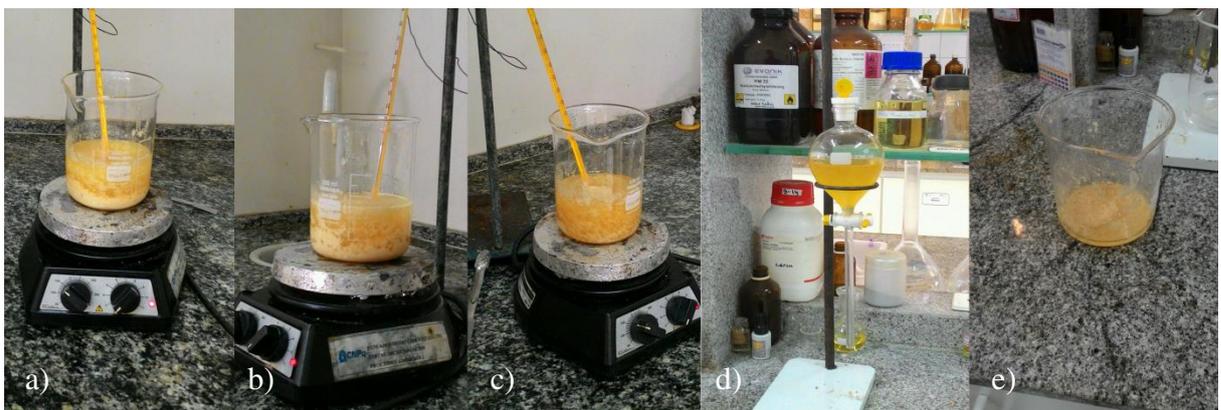


a) Solução NaOH; b) Óleo de peixe; c) Mistura óleo com solução de NaOH; d) Mistura óleo com solução de NaOH homogeneizada; e) Mistura após decantação

Fonte: Próprio Autor.

Depois de decantar por 24 horas, a mistura foi lavada com solução salina de cloreto de sódio saturada na proporção de 50 ml de solução para cada 100 ml de mistura. Esperou-se decantar por 30 minutos. As fases foram então separadas. O sabão foi separado em um béquer para ser aquecido e recuperar o óleo, e a parte líquida foi devidamente descartada. Depois de separado, o óleo foi levado para centrifugação para total separação das fases óleo e sabão. A Figura 9 ilustra esse processo de forma cronológica da esquerda para a direita.

Figura 10– Separação das fases óleo e sabão



a) Sabão em aquecimento no início; b) Óleo e sabão em aquecimento; c) Óleo em aquecimento homogeneizado; d) Óleo após centrifugação; e) Sabão que não foi convertido em óleo.

Fonte: Próprio Autor.

3.3.2 Lavagem

Nesta etapa, o óleo foi lavado duas vezes com água destilada em uma proporção de 30 ml de solução para cada 100 ml de óleo. Após cada lavagem se esperou 30 minutos para a água e possíveis contaminantes decantarem no balão. A Figura 10 mostra o aspecto visual do óleo depois da etapa de lavagem.

Figura 11 – Aspecto visual do óleo após etapa de lavagem



Fonte: Próprio Autor.

3.3.3 Desumidificação

A desumidificação foi realizada à vácuo na faixa de temperatura de 40 a 50 °C. O processo durou até o óleo perder o aspecto visual turvo.

3.3.4 Secagem

A última etapa de refino do óleo consistiu em adicionar 5% de sulfato de sódio anidro em relação à massa de óleo, ao funil Buchner, visando à remoção de possíveis partículas em

suspensão, fração de água e sabão e outras impurezas.

3.4 Caracterização físico-química do óleo

Após o processo de refino do óleo, o mesmo foi caracterizado determinando-se as propriedades de índice de acidez, massa específica, viscosidade do óleo, teor de umidade e índice de saponificação.

3.4.1 Índice de acidez (ABNT NBR 14448)

Como já mencionado, o índice de acidez é um parâmetro importante para avaliação do estado de conservação da amostra. O índice de acidez do óleo antes do processo de refino era de 11,4 mg KOH/g, muito devido ao tempo de armazenamento, 18 meses, e de suas condições, sem controle de temperatura.

Para execução da medição pesou-se 2 g do óleo em um erlenmeyer de 250 ml. Foram adicionados 25 ml de solução éter-álcool na proporção 2:1 para dispersão das moléculas. Em seguida foram adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína e a solução foi titulada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M até a mudança de cor para a coloração rosa claro. O ensaio foi realizado em duplicata e a média aritmética foi calculada. O cálculo do índice de acidez (IA) é dado pela Equação 1, em mg KOH/g.

$$IA = \frac{V \times f \times 56,11}{P} \quad (1)$$

Na qual:

V= volume em mL da solução de hidróxido de sódio 0,1 ou 0,01 M gasto na titulação;

f= fator da solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 ou 0,01M

P = massa em g da amostra usado na titulação

Massa molar de KOH = 56,11 g/mol.

3.4.2 Massa específica a 20 °C (ASTMD4052)

A massa específica foi medida utilizando um densímetro digital de marca Anton Paar, modelo DMA 4500.

3.4.3 Viscosidade cinemática a 40 °C (ABNT NBR10441)

Para medição da viscosidade foi utilizado um viscosímetro capilar (Figura 10). Inseriu-se o viscosímetro com a amostra dentro em um banho termostático, da marca Petrotect (Figura 11), à temperatura de 40 °C e deixou-se em repouso para que o equilíbrio térmico fosse atingido. Passado o tempo, a amostra foi succionada com ajuda de uma pera até que ultrapassasse o menisco superior o viscosímetro em 5 mm. A pera foi então removida e o tempo de escoamento entre o menisco superior e o inferior foi cronometrado. A medição foi realizada em duplicata e a média aritmética foi calculada. A viscosidade pode ser calculada pela Equação 2.

$$v = C t \quad (2)$$

Na qual:

v = viscosidade Cinemática em mm²/s

C = constante do tubo capilar (0,5584)

t = tempo (s)

3.4.4 Teor de umidade (ASTMD6304)

Para se realizar a análise do teor de umidade foi utilizado um titulador Karl-Fischer Coulométrico (Figura 11). O equipamento tem a capacidade de detectar umidade na ordem de mg/kg. Para análise é requerido por volta de 1 g de amostra.

Figura 12– Equipamento Karl-Fischer similar ao utilizado.



Fonte: <http://www.metrohm.com/> (acesso em: 20 nov. 2016).

3.4.5 *Índice de saponificação*

Para medir o índice de saponificação do óleo residual de peixe, foram pesadas amostras de 2 g, em duplicata, e adicionadas a uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 4% m/v em relação ao álcool etílico com indicador fenolftaleína. Outra amostra, chamada branco, sem o óleo, foi usada como controle. As amostras foram aquecidas na chapa por 3 horas, com um condensador em refluxo para evitar a evaporação do álcool. Passado 3 horas, as amostras foram tituladas com solução de HCl 0,5 M até que a coloração rosa desaparecesse. O cálculo do índice de saponificação (IS), dado em mg KOH/g, foi realizado utilizando a Equação 3. A Figura 12 ilustra esse processo.

Figura 13– Sistema para medição do índice de saponificação



Fonte: Próprio Autor.

$$IS = \frac{28,06 \times f \times (B-A)}{P} \quad (3)$$

Na qual:

A = volume gasto na titulação da amostra;

B = volume gasto na titulação do branco;

f = fator 1,066 para a solução de HCl 0,5 M;

P = n° de gramas da amostra.

3.5 Produção do biodiesel

O biodiesel foi produzido por de uma reação de transesterificação alcalina, por rota metálica. Na reação de transesterificação do óleo residual de peixe foi utilizado o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. O catalisador foi dissolvido no álcool metílico e a solução foi misturada ao óleo previamente aquecido a temperatura entre 55 e 65 °C. A mistura permaneceu em aquecimento por aproximadamente uma hora. A massa de álcool e a massa de catalisador utilizadas foram calculadas pelas Equações 4 e 5 respectivamente. Na Figura 13 está apresentado o aparato experimental para a execução da reação de transesterificação.

$$m_{\text{álcool}} = \frac{(IS-IA)}{MM_{\text{KOH}}} \times MM_{\text{álcool}} \times m_{\text{óleo}} \times 2 \quad (4)$$

Na qual:

$m_{\text{álcool}}$ = Massa de álcool (metanol)

IS = Índice de saponificação

IA = Índice de acidez

MM_{KOH} = Massa molecular do KOH (56,1056 mg/mol)

$MM_{\text{álcool}}$ = Massa molecular do álcool (metanol)

O fator 2 representa o excesso (100%)

$$m_{\text{catalisador}} = \frac{0,6}{100} \times \frac{m_{\text{óleo}}}{\text{Pureza}_{\text{catalisador}}} \quad (5)$$

Na qual:

$m_{\text{catalisador}}$ = Massa do catalisador (KOH)

$m_{\text{óleo}}$ = Massa de óleo usada na reação

$\text{Pureza}_{\text{catalisador}}$ = Pureza do catalisador (85%)

O segundo termo da equação é referente à porcentagem de catalisador.

Figura 14– Sistema para reação de transesterificação



Fonte: Próprio Autor.

Após o término da reação, o meio reacional solução foi submetido à decantação em um funil de separação por aproximadamente 1 hora, visando à separação do biodiesel e da glicerina (Figura 14).

Figura 15– Separação das fases biodiesel e glicerina



Fonte: Próprio Autor.

Em seguida, o biodiesel foi submetido a uma lavagem com solução HCl 0,5% e quatro lavagens com água a temperatura ambiente em uma proporção de 10% de massa de água com relação a massa de biodiesel. Todas as lavagens foram intercaladas por um período de decantação de aproximadamente 30 minutos. Depois das lavagens, o biodiesel passou pelas etapas de desumidificação e secagem, similares às aplicadas ao óleo, visando à remoção da umidade restante e de eventuais impurezas.

3.6 Caracterização do biodiesel

Após o processo de refino do óleo, o óleo foi caracterizado para as propriedades de índice de acidez, massa específica, viscosidade do óleo, e teor de umidade. A metodologia empregada foi a mesma usada pra caracterização do óleo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico, primeiro serão apresentados os resultados para óleo e em seguida para o biodiesel produzido.

4.1 Processo de refino do óleo residual de peixe

Para o refino do óleo visando à reação de transesterificação, foi utilizada uma massa de 200 g de óleo. Para esse valor, com o índice de acidez calculado de 11,4 mg KOH/g, chegou-se a um valor de 2,3 g de base (NaOH) para realização da neutralização. Após a neutralização, o óleo foi lavado uma vez 100 ml de solução salina saturada e esperou-se decantar por 30 minutos. Depois de passar pela etapa de desumidificação, o óleo apresentou um aspecto visual límpido, Figura 15.

Figura 16– Processo de desumidificação



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 16 demonstra o aspecto visual do óleo depois de realizada a etapa de secagem. Pode-se perceber uma redução ainda maior na turbidez do óleo.

Figura 17– Óleo após etapa de secagem



Fonte: Próprio Autor

Após as etapas de refino já descritas e depois de caracterizado, a massa de óleo restante foi de 82,6 g.

4.2 Caracterização físico-química do óleo residual de peixe

Após as etapas de refino, para a medição do índice de acidez foram utilizadas uma amostra de 2,03 g e outra de 2,01 g para o processo de titulação já descrito (ABNT NBR 14448). A média aritmética foi de 0,35 mg KOH/g. O índice de acidez previamente calculado para o óleo antes de passar pelo processo de refino era de 11,4 mg KOH/g. Verificou-se que houve uma redução de 97% no valor do índice de acidez depois da rota de refino do óleo utilizada, comprovando sua eficácia para o tratamento de óleos residuais expostos a longos períodos de armazenamento sem controle de temperatura. As outras propriedades medidas para o óleo, médias das duplicatas, se encontram na Tabela 5.

Tabela 5– Propriedades do óleo residual de peixe

Parâmetro	Resultado
Massa específica	0,915 g/cm ³ .
Viscosidade cinemática a 40 °C	39,65 mm ² /s
Teor de umidade	208, 8 mg/Kg.
Índice de saponificação	192,18 mg KOH/g

Fonte: Próprio Autor.

4.3 Reação de transesterificação

Para o cálculo da massa de álcool, metanol utilizado na reação de transesterificação descrita na seção 4.5, necessitou-se dos índices de acidez e saponificação do óleo. Chegou-se a um valor de 18,07 g para a massa de álcool metílico e para a massa de catalisador, hidróxido de potássio (KOH), de 0,583 g. A Figura 17 mostra o biodiesel resultante após a transesterificação e etapas de lavagem, desumidificação e secagem já descritas.

Figura 18– Biodiesel resultante



Fonte: Próprio Autor.

4.4 Caracterização físico-química do biodiesel

Uma vez terminada a reação de transesterificação, bem como as etapas seguintes descritas na seção 4.5, o biodiesel foi caracterizado e as médias dos resultados das duplicatas se encontram na Tabela 6.

Tabela 6– Resultados das caracterizações do biodiesel.

Parâmetro	Unidade	Valor	RANP 45/2014
Índice de Acidez	mgKOH/g	0,28	0,5
Massa específica	g/cm ³	0,877	0,850 a 0,900
Viscosidade	mm ² /s	4.794	3,0 a 6,0
Umidade	mg/kg	203,7	250

Fonte: Próprio Autor

Como se pode observar, todas as propriedades caracterizadas estão dentro do limite estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Vale ressaltar a eficácia do método empregado neste trabalho na redução da acidez (11,4 mg KOH/g) de um óleo residual bastante degradado e sua utilização para produção de biodiesel, que teve uma acidez resultante dentro dos padrões exigidos pela ANP (0,28 mgKOH/g).

5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, é possível dizer que o óleo residual de peixe é uma alternativa para produção do biodiesel. Sua utilização minimiza os impactos ambientais do descarte dos resíduos da produção de pescado.

A metodologia aplicada foi eficaz no refino do óleo residual de peixe armazenado por um período de 18 meses e bastante degradado, visando a sua preparação para produção do biodiesel. A redução do índice de acidez em 97% se mostrou satisfatória, bem como o aspecto visual límpido e isento de impurezas. O resultado do experimento também mostrou que a utilização dos índices de saponificação e acidez para o cálculo da massa de álcool utilizado na reação de transesterificação é uma opção, pois as características do biodiesel produzido que foram medidas, índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática e teor de umidade, estão dentro dos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) previstos na Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014, que dispõe sobre a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos que comercializam o produto em todo o território nacional.

6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

É importante dizer que, neste trabalho, características como o poder calorífico e estabilidade oxidativa não foram medidas. Sugiro, para continuação do estudo sobre a metodologia aplicada, a medição dessas e de outras propriedades importantes para caracterização do biodiesel.

REFERÊNCIAS

1º ANUÁRIO BRASILEIRO DA PESCA E AQUICULTURA [do] Ministério da Pesca e Agricultura, 2014. Anual.

ALMEIDA, J. (2011). **CARACTERIZAÇÕES FÍSICOQUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM METODOLOGIAS ALTERNATIVAS SIMPLES.** Disponível em <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2011_TN_STP_135_855_18349.pdf>, Acesso em: Novembro de 2016.

ANP (2016). Boletim Mensal do Biodiesel. <<http://www.anp.gov.br>>, Acesso em: Novembro de 2016.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL [do] Ministério de Minas e Energia, 2016. Anual.

BERY, C. C. S. *et al.* Estudo da viabilidade do óleo de vísceras de peixes marinhos (*Seriola Dumerlii* (ARABAIANA), *Thunnus ssp* (ATUM), *Scomberomorus cavala* (CAVALA) e *Carcharrhinus spp* (CAÇÃO)) comercializados em Aracaju-SE para a produção de biodiesel. **Revista GEINTEC**, São Cristovão, v. 2, n. 3, p. 297-306, 2012. Disponível em <<http://revistageintec.net/portal/index.php/revista/article/download/62/122>>. Acesso em: 02 nov. 2016.

BEZERRA P. H. S. *et al.* Efeito do armazenamento na qualidade dos grãos e do óleo de crambe para produção de biodiesel. **Energia e agricultura**, Botucatu, v. 30, n. 3, p. 310-318, julho/setembro. 2015. Disponível em: <http://revistas.fca.unesp.br/index.php/energia/article/view/1722/pdf_52>. Acesso em: 15 nov. 2016.

BOLETIM ESTATÍSTICO DA PESCA E DA AQUICULTURA [do] Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, 2011. Anual.

BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL [da] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, outubro 2016. Mensal

CAMARGOS, R. R. S., **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

DA CUNHA, M. E. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja.** 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

DE FARIA, V. B. **Blendas de Biodiesel de óleo de babaçu, óleo de mamona e óleo de peixe:** Produção e caracterização. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

DIAS, F. P. **Aproveitamento das Visceras de Tilápia para Produção de Biodiesel**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

GERIS, Regina *et al.* Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, out. 2007. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422007000500053&lng=pt&nrm=iso>. acesso em 10 nov. 2016.

KNOTHE, G., J. V. Gerpen, *et al.* (2006). **Manual de Biodiesel**. São Paulo, Editora Blucher: 352 p.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova**, Ilhéus, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600044>. Acesso em: 5 nov. 2016.

MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA 2030 [do] Ministério de Minas e Energia, 2016.

MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria dos alimentos**. São Paulo. Varela. 1998. 144 p.

OETTERER, M.; D'ACRE, R. M. A.; SPOTO. M. H. F. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Barueri: Manole, 2006. p. 99-134.

OLIVEIRA, L.B. **Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos e abatimento de gases do efeito estufa**. Dissertação. Programa de Planejamento Energético/COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

PESSATTI, M. L. **Aproveitamento dos subprodutos do pescado**. Meta 11. Relatório final de ações prioritárias ao desenvolvimento da pesca e aquicultura no Sul do Brasil. Convênio Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Universidade do Vale do Itajaí: MA/SARC, n. 003/2000, 2001.

QUESSADA, T. P. **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e ácidos**. 2007. Relatório de conclusão do estágio supervisionado em química. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. **Energy**. Journal of Brazilian Chemistry Society. n. 9, p. 186-190, 1998

TOLMASQUIM, Mauricio. **Matriz energética brasileira: uma prospectiva**. Novos estud. - CEBRAP[online]. 2007, n.79, pp.47-69. ISSN 0101-3300.

ZENEBRON, Odair; PASCUET, Neus Sadoco; TIGLEA, Paulo. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª Edição. São Paulo; Instituto Aldolfo Lutz, 2008.