

ENERGIAS RENOVÁVEIS

BLENDAS DE BIODIESEL DE ÓLEO DE BABAÇU, ÓLEO DE MAMONA E ÓLEO DE PEIXE: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Victor Bruno de Faria (AUTOR PRINCIPAL) – victorbrunodf@hotmail.com
Universidade Federal do Ceará.

Daniel Moraes Ramos Studart (COAUTOR) – danielmrs1992@gmail.com
Universidade Federal do Ceará.

Wanessa Silva da Costa (COAUTORA) – wsscota105@gmail.com
Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará.

Jackson de Queiroz Malveira (COAUTOR) – jackson.malveira@nutec.ce.gov.br
Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará.

Maria Alexandra de Sousa Rios (ORIENTADORA) – alexsandrarios@ufc.br
Universidade Federal do Ceará.

Resumo: O estado do Ceará apresenta o setor de pesca bastante desenvolvido. Diante disso, o potencial de criação de peixes, principalmente a Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), para a produção de biodiesel é notável. Outras duas matérias-primas bastante comuns na Região Nordeste e que podem ser aproveitadas para essa finalidade são o babaçu (*Orbignya sp.*) e a mamona (*Ricinus communis L.*). Os óleos extraídos das fontes anteriormente citadas são uma alternativa para produção de combustível, principalmente, considerando a questão ambiental, pois o biodiesel está praticamente livre de enxofre e de compostos aromáticos, emitindo menor índice de particulados. Nesse contexto, o presente trabalho apresenta o método de produção e a caracterização físico-química de blendas dos biodieseis de óleo de peixe/óleo de babaçu/óleo de mamona. Utilizou-se como parâmetros de conformidade os limites adotados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP), de acordo com a Resolução ANP Nº 45, de 25.8.2014. Com base nos resultados, as blendas de biodiesel de peixe (BP), biodiesel de babaçu (BB) e biodiesel de mamona (BM) nas proporções de 30/60/10 e 5/80/15 (BP/BB/BM), apresentaram os melhores resultados para a estabilidade oxidativa, 8,9 e 8,7 horas, respectivamente.

Palavras-chave: Visceras de Tilápia, óleo de babaçu, óleo de mamona e estabilidade oxidativa.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Uma das maiores preocupações das grandes indústrias dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, é a substituição da energia proveniente de combustíveis fósseis por fontes renováveis. Neste sentido, as indústrias buscam meios alternativos de geração de energia, tais como energia eólica, energia solar e energia proveniente de biomassa, de biodiesel e de etanol (PORTAL-ENERGIA, 2015). No segmento de reaproveitamento de biomassa, o óleo extraído das vísceras da espécie Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) pode ser utilizado para a obtenção de combustível, além do óleo de mamona (*Ricinus communis L.*) e do óleo de babaçu (*Orbignya sp.*).

O Brasil é o segundo maior produtor de aquicultura na região da América Latina e do Caribe. A utilização da gordura do peixe para fabricação de biodiesel é uma alternativa a mais para a matriz energética, além de óleos vegetais, gorduras animais e outros. Pesquisas realizadas pela Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) constataram que a produção de biodiesel do óleo extraído das vísceras de peixe é uma alternativa de matéria-prima para a diversificação de matriz energética (MARTINS, 2012). O peixe é composto de 10% (em massa) de vísceras e destas, extrai-se 50% de óleo, produzindo 90% de biodiesel.

A espécie de peixe de água doce mais industrializada no Brasil é a Tilápia, processada para a obtenção de filés frescos ou congelados. O rendimento médio em filé representa 30%, aproximadamente, e os 70% de resíduos incluem: cabeça, carcaça, vísceras, pele e escamas (MARTINS, 2012).

O açude Castanhão, açude brasileiro construído sobre o leito do Rio Jaguaribe, no estado do Ceará, com capacidade de armazenamento de 6,3 bilhões de m³, é um importante pólo produtor de Tilápia, cultivada em tanques-rede, com capacidade para gerar algo em torno de 35.000 toneladas/ano. Esta produção corresponde a cerca de 21% do potencial estimado para o estado, que gira em torno de 166.667 toneladas/ano (LOPES et al., 2010). Deste volume extrai-se cerca de 10% de material visceral, o qual é descartado no solo gerando contaminação do meio ambiente. O material visceral entra em decomposição, gerando mau cheiro, e o material líquido penetra no solo contaminando o lençol freático e conseqüentemente, o próprio açude. Os resíduos da indústria de peixe apresentam uma composição rica em compostos orgânicos e inorgânicos, o que gera preocupação relativa aos potenciais impactos ambientais negativos decorrentes da disposição deste material diretamente no ambiente (BIOPEIXE, 2008).

Em relação ao babaçu, a região onde esse fruto pode ser encontrado é localizada na faixa de transição para a floresta Amazônica. Com cerca de 18,5 milhões de hectares, sua área inclui terras de várias unidades da federação, principalmente do Maranhão, Pará, Piauí e Tocantins (CAMPOS, 2006). O babaçu (*Orbignya sp.*) é uma espécie vegetal que pertence à família palmáceae. Das amêndoas de seus frutos, o coco babaçu, é extraído o óleo que corresponde em média a 60-68% de seu peso. O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) constatou a predominante contribuição do Maranhão na produção nacional de amêndoas com 94,2%, em 2006. O óleo de babaçu tem grande aceitação na culinária

maranhense e também é utilizado na indústria regional na fabricação de produtos de higiene, tais como sabonetes e xampus (NASCIMENTO, 2009).

O subproduto do babaçu, além de não ser tóxico, pode ser utilizado em outras atividades de geração de renda, como a casca para produzir carvão e até mesmo artesanato. Outra possibilidade de uso está na produção de biodiesel. Este biocombustível é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, obtido frequentemente pelo processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais (BIODIESELBR, 2010; NASCIMENTO, 2009). De acordo com a literatura, o óleo de babaçu apresenta propriedades promissoras para a obtenção de biodiesel (NASCIMENTO, 2009).

No que se refere à mamona, terceira matéria-prima utilizada no trabalho, a mesma é oriunda da mamoneira, planta nativa de países de clima tropical e subtropical, que fornece um fruto semelhante a um carrapato. Por analogia, os antigos romanos denominaram-na Ricinus (BIODIESELBR, 2010). Além de a mamona ser rústica, utilizar pouco agrotóxico e adaptar-se a regiões semiáridas do Nordeste, onde as condições de vida são mais precárias, é possível extrair de suas sementes um óleo de características ímpares. Ressalta-se, ainda, o fato de não sofrer alterações nas suas características em variações bruscas de temperatura, que justifica seu imprescindível emprego na aviação (CARVALHO, 1991).

Nas décadas de 1970 e 1980, a mamona, assim como outras fontes renováveis de energia, ganhou destaque pela possibilidade de utilização como substituto dos derivados do petróleo. A partir desse período, foram descobertas inúmeras aplicações industriais para o óleo de mamona: revestimentos protetores (tintas e vernizes), impermeabilizantes de superfície, fluidos hidráulicos, cosméticos, lubrificantes para aviões e naves espaciais, vidros à prova de bala, cabos de fibra óptica, lentes de contato, plastificantes e plásticos e etc. (FREITAS, 2004). Quanto à geração de energia, o óleo de mamona torna-se propício para fazer frente ao Programa Nacional de Biodiesel que, além da inclusão social, almeja reduzir tanto as importações brasileiras de petrodiesel, quanto a queima de combustíveis fósseis (para evitar, respectivamente, a evasão de divisas e o aquecimento da terra). Nesse sentido, destaca-se que, além das vantagens socioeconômicas, a cultura da mamona propicia um alto teor de óleo, acima das demais e, segundo a EMBRAPA, cada hectare cultivado absorve dez toneladas de gás carbônico, ou seja, o quádruplo da média das outras oleaginosas.

Diante do exposto, entende-se que tais matérias-primas podem, portanto, ser utilizadas para a produção de biodiesel, através do processo de transesterificação. Por ser biodegradável, o biodiesel apresenta vantagens relativas às questões ambientais, como o fato de, praticamente, não possuir enxofre na sua composição. O enxofre, quando em contato com a atmosfera, forma o dióxido de enxofre, que é um gás altamente poluente. Além disso, o dióxido de enxofre é capaz de produzir chuva ácida quando em contato com a umidade do ar (ECYCLE, 2014).

Nesse sentido, esse trabalho teve como objetivo principal a busca por uma valorização dos óleos de peixe, de babaçu e de mamona, por meio do desenvolvimento de blends constituídas pelos biodieseis obtidos por esses óleos nas proporções de 80/5/15, 60/30/10, 45/45/10, 30/60/10 e 5/80/15 (BP/BB/BM). Para produção dos biocombustíveis utilizou-se o processo de transesterificação, gerando biodiesel e glicerina. Os biodieseis foram, então,

caracterizados através dos métodos: índice de acidez, massa específica, umidade, poder calorífico e estabilidade oxidativa. Após isso, as blendas, nas proporções citadas, foram obtidas. Ao fim do processo, realizou-se os ensaios físico-químicos nas blendas para identificar quais destas apresentavam conformidade com os padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução ANP N° 45 de 25.8.2014.

2. METODOLOGIA

Os procedimentos, testes e caracterizações físico-químicas dos óleos, dos biodieseis e das blendas foram realizados no LARBIO (Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor Expedito José de Sá Parente), localizado na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC). As caracterizações físico-químicas foram realizadas de acordo com o manual da Tecbio (Tecnologia Bioenergética Limitada), livro de Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do Instituto Adolfo Lutz e normas ASTM (American Society for Testing & Materials), EN (European Standard), AOCS (American Oil Chemists Society) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Os óleos de peixe e de mamona foram gentilmente cedidos pelo LARBIO. O óleo de babaçu refinado foi adquirido no comércio local da cidade de Teresina-Piauí.

Os óleos de peixe e de mamona foram refinados através das etapas de neutralização, lavagem, desumidificação e secagem com sulfato de sódio anidro.

2.1 Refino dos óleos de peixe e de mamona

No processo de neutralização foi utilizado hidróxido de sódio, na relação de equivalência de 6-10%, em relação à massa de óleo. A etapa foi executada por 15 minutos (agitação magnética) e a temperatura de 65 °C (± 5 °C) e em seguida, deixou-se em repouso para a separação das fases. Nesta etapa, utilizou-se adicionalmente glicerina residual, oriunda de um processo de produção de biodiesel de soja, para auxiliar a neutralização.

Na etapa de lavagem foi adicionado aproximadamente 10% de água em relação à massa de óleo, em temperatura entre 70-80 °C, por 10 minutos. Posteriormente, o óleo foi posto em repouso por 40 minutos, para decantação de possíveis contaminantes. A desumidificação foi realizada à temperatura de 105 °C (± 5 °C), até a eliminação da umidade presente no óleo (aproximadamente 30 minutos).

A etapa final do processo de refino é a secagem com sulfato de sódio anidro e esta foi realizada adicionando-se 1% de sulfato de sódio anidro, em relação à massa de óleo, ao funil Buchner com a finalidade de remoção de possíveis frações de água, sabão, partículas em suspensão, dentre outras impurezas.

2.2 Produção do biodiesel

O processo de produção de biodiesel foi similar para os três óleos e utilizou-se rota metílica. Para a transesterificação do óleo de peixe foi utilizado hidróxido de potássio (KOH) e álcool metílico (metanol). A mistura foi submetida a uma temperatura entre 60 e 70 °C, por um período de 90 minutos. Após isso, realizou-se a etapa de decantação em um funil de separação e a glicerina resultante foi removida após 60 minutos. Na sequência, foram

realizados os processos de lavagem, desumidificação e secagem do biodiesel. Foram executadas três lavagens a quente (80 ° C) sendo cada lavagem realizada com 10 % de água em relação à massa da fase éster, uma desumidificação e uma secagem com Na₂SO₄ anidro. A secagem foi realizada com o intuito de retirar a umidade remanescente. O processo de transesterificação do óleo de babaçu ocorreu de forma similar, diferenciando-se apenas pela realização de uma lavagem a frio em substituição à primeira lavagem a quente. No caso da produção do biodiesel de mamona, o processo também foi semelhante ao de óleo de peixe, distinguindo-se por terem sido realizadas duas lavagens a frio inicialmente, em substituição às duas primeiras lavagens a quente. Além disso, foi efetuada uma etapa de transesterificação adicional no processo, havendo a separação de glicerina, por decantação, após a primeira transesterificação.

2.3 Caracterizações físico-químicas dos biodieseis e blendas

Na Tabela 1 estão apresentadas as normas utilizadas nas caracterizações físico-químicas dos biodieseis e blendas.

Tabela 1 – Caracterizações físico-químicas e normas de utilizadas.

Caracterização físico-química	Norma
Índice de acidez	ABNT NBR 14448
Viscosidade cinemática a 40 °C	ABNT NBR 10441
Massa específica a 20 °C	ASTM D 4052
Estabilidade oxidativa	EM 14112
Teor de umidade	ASTM D 6304
Poder calorífico superior	ASTM D 5865

Fonte: Autores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao fim dos processos de transesterificação foram obtidos o biodiesel de mamona (BM), o biodiesel de peixe (BP) e o biodiesel de babaçu (BB). Para finalizar o processo, as amostras de biodiesel foram separadas da glicerina e resíduos de álcool, sabão e catalisador. Os resultados da caracterização e médias das triplicatas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados das caracterizações das amostras de biodiesel.

Análises	Unidades	Resultados		
		BP	BB	BM
Índice de acidez	mg KOH/g	0,30	0,15	0,44
Massa específica a 20 °C	g/cm ³	0,88297	0,88737	0,92629
Poder calorífico superior	MJ/kg	39,6055	37,5553	36,4443
Umidade	mg/kg	261,46	184,66	207,77
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	6,55	5,21	17,01
Estabilidade oxidativa	horas	0,82	1,33	46,02

Fonte: Autores.

De acordo com os dados da Tabela 2, o biodiesel de mamona e o biodiesel de peixe apresentaram os maiores valores de umidade, provavelmente, devido a características higroscópicas e à etapa de secagem não efetiva. Destaca-se também o alto valor de estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona (46,02 h). Essa propriedade é um indicativo que o biodiesel de mamona poderia ser utilizado nas blendas como aditivo.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados das caracterizações das blendas de biodiesel.

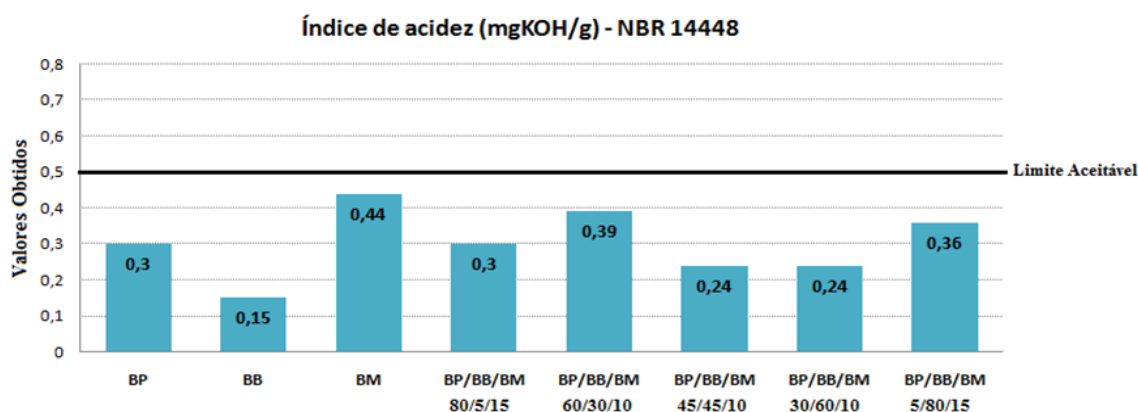
Tabela 3 - Resultados das caracterizações das blendas de biodiesel.

Análises	Unidades	Resultados				
		80/5/15	60/30/10	45/45/10	30/60/10	5/80/15
Índice de acidez	mg KOH/g	0,30	0,39	0,24	0,24	0,36
Massa específica a 20 °C	g/cm ³	0,88986	0,88865	0,88905	0,88955	0,88988
Poder calorífico superior	MJ/kg	38,4483	38,4343	37,7773	37,5610	36,9453
Umidade	mg/kg	144,1	131,2	135,8	167,9	145,9
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	6,85	6,20	5,96	5,83	5,83
Estabilidade oxidativa	horas	5,3	4,8	6,5	8,9	8,7

Fonte: Autores.

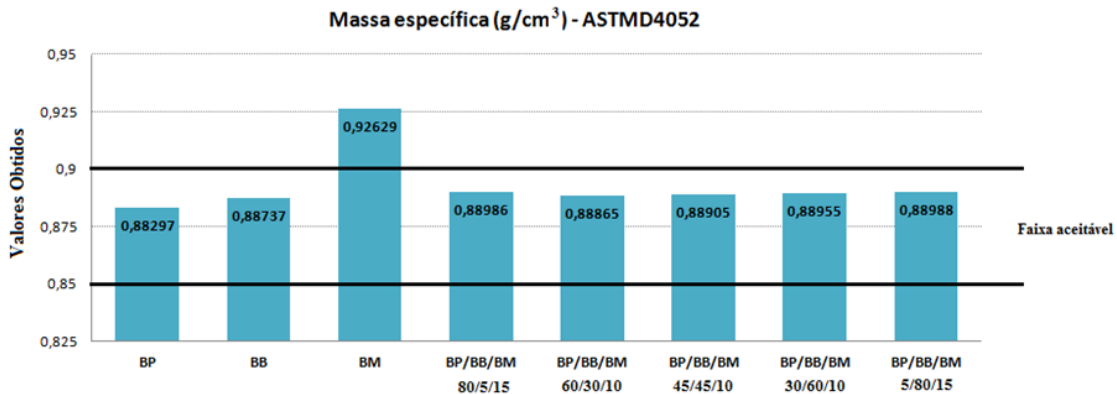
Em relação aos índices de acidez, não houve mudanças significativas nas blendas se comparadas aos resultados obtidos para os biodieseis isolados. Quanto à viscosidade, as blendas obtiveram valores próximos. Como o biodiesel de mamona possui um alto valor para viscosidade, o mesmo foi adicionado às blendas em baixo percentual. Observando os valores para estabilidade oxidativa, nota-se que a blenda 30/60/10 (BP/BB/BM) foi a que apresentou o melhor resultado, juntamente com a blenda 5/80/15 (BP/BB/BM). Foram obtidos valores superiores ao tempo de estabilidade requerido na Resolução ANP 45/2014 (8 horas), mesmo na ausência de aditivos antioxidantes. Alguns dos parâmetros de qualidade do biodiesel de acordo com a Resolução ANP N° 45/2014 estão apresentados nos gráficos 1 a 4.

Gráfico 1 – Índices de acidez para as amostras de biodiesel e blendas.



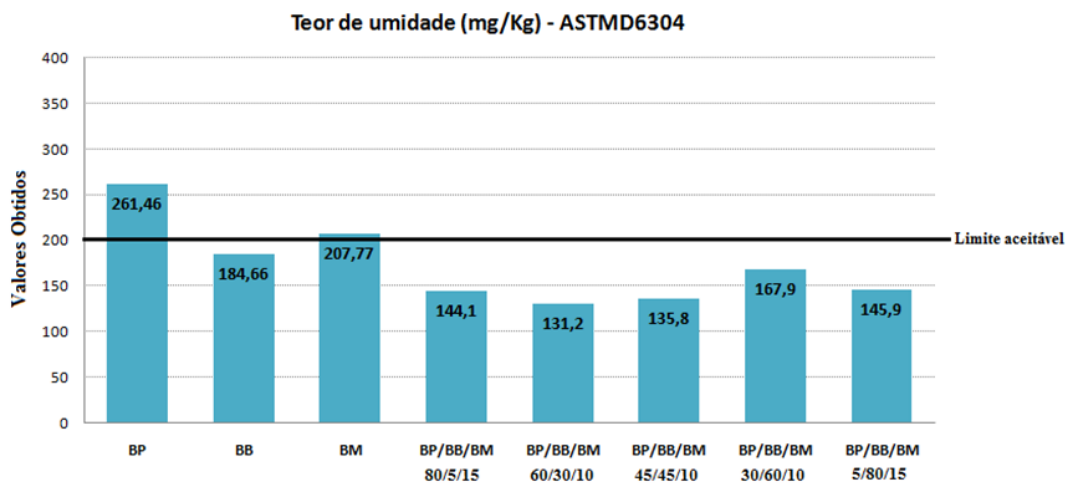
Fonte: Autores.

Gráfico 2 – Massa específica para as amostras de biodiesel e blends.



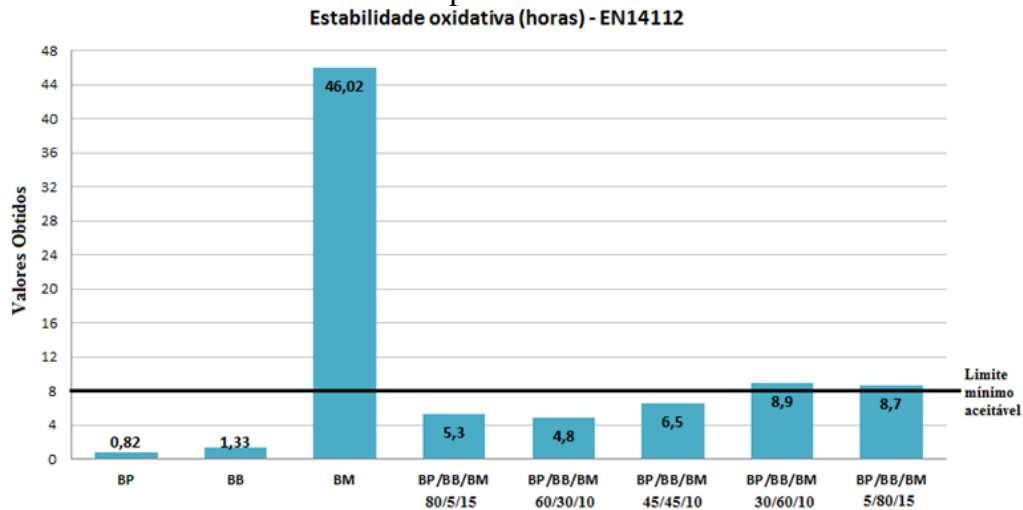
Fonte: Autores.

Gráfico 3 – Teor de umidade para as amostras de biodiesel e blends.



Fonte: Autores.

Gráfico 4 – Estabilidade oxidativa para as amostras de biodiesel e blends.



Fonte: Autores.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que as fontes de óleo utilizadas, tanto animal como vegetal, apresentaram potencial para produção de biodiesel. As amostras de biodiesel de peixe, de mamona e de babaçu apresentaram propriedades que agregadas em proporções adequadas nas blendas, proporcionaram a produção de biodieseis com notável padrão de qualidade. Além disso, há vantagens para o meio ambiente ligadas ao reaproveitamento das vísceras de Tilápia, pois, dessa forma, minimizam-se os impactos negativos relativos ao descarte inapropriado. Ressalta-se ainda a importância da utilização da mamona como aditivo nas blendas. Isso influenciou positivamente as propriedades, aumentando o tempo de estabilidade oxidativa sem que houvesse aumento significativo nos valores de viscosidade, que também é um parâmetro de grande importância. O teor de umidade e a massa específica de todas as blendas também se mantiveram dentro dos padrões aceitáveis. A mistura favoreceu a adequação dessas propriedades, pois o teor de umidade dos biodieseis de peixe e de mamona e a massa específica do biodiesel de mamona encontravam-se fora dos padrões de qualidade. Assim, pode-se afirmar que a blenda de biodiesel de peixe, biodiesel de babaçu e biodiesel de mamona, na proporção 30/60/10 (BP/BB/BM), apresentou os melhores resultados, corroborando com os limites aceitáveis da Resolução ANP Nº 45/2014.

5. REFERÊNCIAS E CITAÇÕES.

- PORTAL-ENERGIA (2015) <<http://www.portal-energia.com/fontes-de-energia/> 2015>, Acesso em: março de 2016.
- MARTINS, Gislaíne Iastiaque. Potencial de Extração de Óleo de Peixe para Produção de Biodiesel. 2012. 81 páginas. Dissertação (Mestrado). Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel-PR, 2012.
- BIOPEIXE. Projeto de produção de biodiesel a partir do beneficiamento da gordura de vísceras de peixe em mini-usinas. ASTEF-NUTEC, 2008.
- CAMPOS, André (2006). <<http://reporterbrasil.org.br/2006/04/babacu-livre/>>, Acesso em dezembro de 2015.
- NASCIMENTO, Ulisses Magalhães (2009). Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702009000400004>, Acesso em: novembro de 2015.
- BIODIESELBR (2010). <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/coco-babacu-ajudar-sustentabilidade-fonte-biodiesel-181010.htm>>, Acesso em: dezembro de 2015.
- CARVALHO, L.O. de. Cultivada mamoneira (*Ricinus communis* L.). São Paulo: CATI, 1991.17p. FOL3650.
- FREITAS, Silene Maria de (2004). Biodiesel à base de mamona: algumas considerações. <<http://www.iea.sp.gov.br/out/publicacoes/pdf/tec3-0105b.pdf>>, Acesso em: dezembro de 2015.
- ECYCLE (2014). <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/63/2409-dioxido-de-enxofre-e-um-dos-poluentes-do-ar-mais-perigosos.html>>, Acesso em: fevereiro de 2016.