

ENERGIAS RENOVÁVEIS

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE PEIXE: AVALIAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E ESTABILIDADE OXIDATIVA

Lidiana Rossi Fortes Sabino (AUTORA PRINCIPAL) – lidianasabino@hotmail.com
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira.

Camila Peixoto do Valle (COAUTORA) – camilapvalle@gmail.com
Universidade Federal do Ceará.

Deiby Anne Uchoa Barroso Bizerra (COAUTORA) – deiby_anne@hotmail.com
Universidade Federal 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 presente trabalho teve como objetivo avaliar a produção de biodiesel de óleo de peixe da espécie Tilápia (*Oreochromis Niloticus*) e verificar a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido após aditivação com os antioxidantes BHT e ionol, na proporção de 400 mg/kg. Para obtenção do óleo de peixe fez-se uma extração a partir das vísceras da espécie Tilápia, seguindo as etapas de aquecimento/agitação, filtração, decantação e separação das fases. Posteriormente, procedeu-se com o refino e a produção de biodiesel por transesterificação. De acordo com os resultados, o biodiesel apresentou os parâmetros índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática e umidade de acordo com os limites estabelecidos pela Resolução ANP 45/2014 e, após aditivação, o biodiesel de peixe + BHT apresentou estabilidade oxidativa de 14h51min e o biodiesel de peixe + ionol 10h62min, resultados acima do limite mínimo estabelecido pela ANP que é de 8 horas.

Palavras-chave: óleo de peixe, antioxidantes, BHT, ionol, estabilidade oxidativa

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Em 2005, através da lei 11.097, ocorre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Na referida época, incentivos advindos da ricinocultura consubstanciados com

programas do Governo Federal tais como, Fome Zero, Agricultura Familiar e Biodiesel, deram a esta cultura posição de destaque, uma vez que a espécie constituía atividade econômica capaz de engajar-se nos programas em questão (ALBUQUERQUE, 2006; BONOMETO, 2009). Além das vantagens apresentadas à época pelo cultivo da mamona, a disseminação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi também fortalecida pela diversidade de oleaginosas disponíveis no País, tais como soja e dendê (FERNANDES, 2013).

Apesar do importante alcance da ricinocultura em termos de geração de emprego, inclusão social, perfeita adaptação em regiões semiáridas e possibilidade de consórcio e/ou rotação com outras culturas, o biodiesel derivado do óleo de mamona não obteve o êxito esperado, em decorrência de importantes desvantagens inerentes a cadeia e ciclo produtivo da espécie, além de apresentar não conformidades nos resultados, quando comparados aos padrões requeridos pelo Regulamento Técnico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Desta forma, em anos subsequentes, o biodiesel de mamona foi perdendo espaço e conseqüentemente, sendo substituído pelos biodieseis de soja, algodão, dendê, sebo bovino, entre outros (SANTOS, 2013; SILVA, 2012).

Em se tratando da diversidade de matérias-primas para produção de biodiesel, a soja apresenta indiscutível potencial, representando quase 80 % do biodiesel produzido no Brasil (SILVA, 2015). Este elevado percentual de produção é consequência de uma cadeia produtiva estruturada, tecnologias de produção bem definidas, rápido retorno do investimento e principalmente, o biodiesel derivado do óleo de soja não apresenta restrição para consumo em climas quentes ou frios (SANTOS, 2013). Contudo, apesar da grande oferta de soja no Brasil, a obtenção de biodiesel por meio de diferentes fontes faz-se necessária, uma vez que a soja é um produto de valor alimentar nobre, contribuindo sobremaneira para que a cotação dessa commodity se mantenha sempre em níveis elevados.

Neste sentido, surge como estratégia, a avaliação da potencialidade de outras fontes para produção de biodiesel, tendo-se como exemplo, o óleo extraído das vísceras de peixe da espécie Tilápia (*Oreochromis Niloticus*) (SANTOS, 2013; SANTOS, 2008; SILVA, 2012). O estudo do óleo de Tilápia para produção de biodiesel, além de fortalecer as pesquisas voltadas a este setor, poderá contribuir para soluções ambientais no que diz respeito à geração e descarte de resíduos oriundos do setor da Tilapicultura, enfatizando-se aqui a problemática do entorno dos reservatórios de criação/reprodução da espécie Tilápia. Dentro desta vertente, o presente trabalho objetivou avaliar a produção de biodiesel de óleo de peixe da espécie Tilápia e as formulações biodiesel de óleo de peixe/BHT e biodiesel de óleo de peixe/ionol.

2. METODOLOGIA

As caracterizações físico-químicas do óleo de peixe e do biodiesel de óleo de peixe foram realizadas no Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor Expedito José de Sá Parente (LARBIO), localizado na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC). Os procedimentos experimentais seguiram os Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do Instituto Adolfo Lutz e as normas ASTM (American Society for

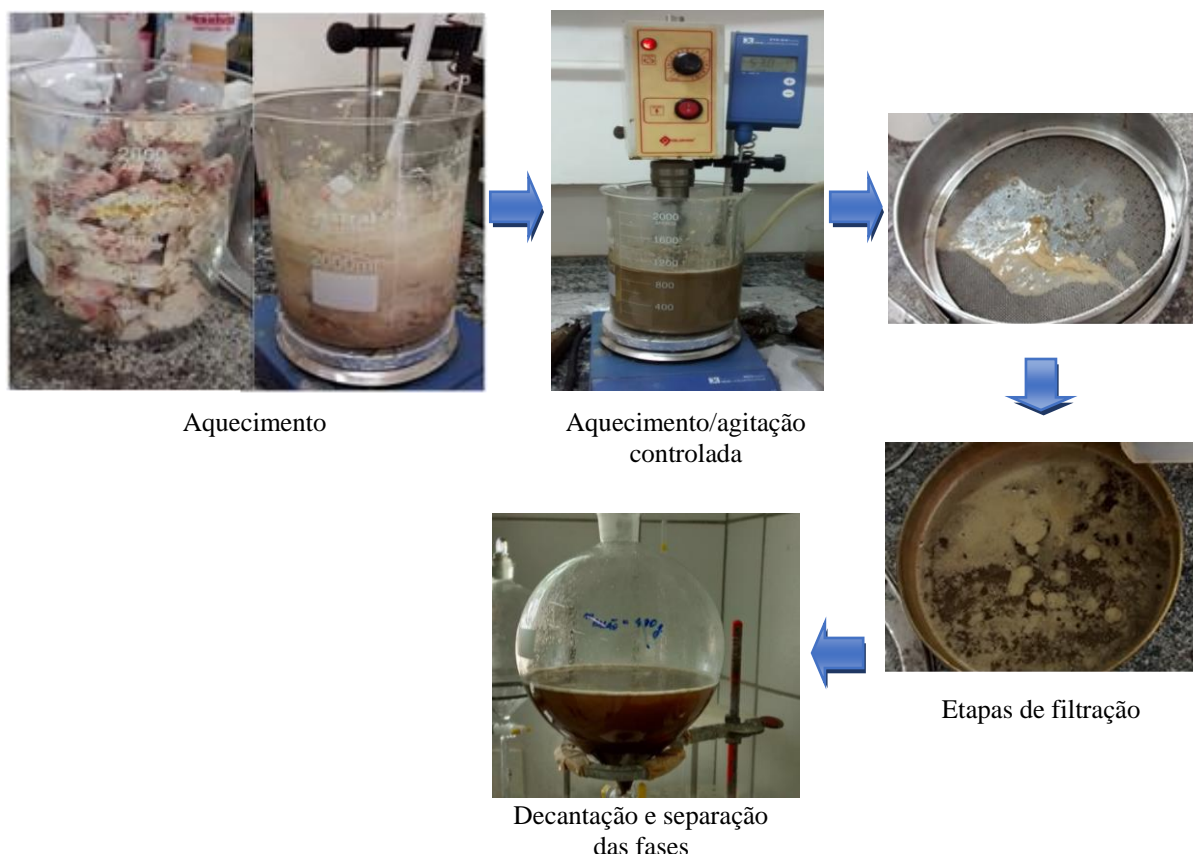
Testing & Materials), EN (European Standard), AOCS (American Oil Chemists Society) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

As vísceras de Tilápia (*Oreochromis Niloticus*) foram adquiridas no comércio local de Fortaleza – Ceará. Para obtenção do óleo de peixe procedeu-se com o processo de extração e posteriormente com o refino, composto pelas etapas de degomagem, neutralização, lavagem, desumidificação e secagem.

2.1 Extração do óleo de peixe

Para obtenção do óleo de peixe fez-se uma extração a partir das vísceras da espécie Tilápia (*Oreochromis Niloticus*), seguindo as etapas de aquecimento/agitação, filtração, decantação e separação das fases, ver Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma geral para obtenção do óleo de peixe (espécie Tilápia).



Fonte: Autores.

2.2 Refino do óleo de peixe

O processo de refino do óleo de peixe foi executado em cinco etapas, a saber: degomagem, neutralização, lavagem, desumidificação e secagem. A primeira etapa, intitulada degomagem, consistiu em adicionar 5% de massa de água ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) à massa de óleo e agitou-se por 20 minutos. Na sequência, realizou-se a determinação do índice de acidez e foi

verificado que o óleo apresentava acidez acima do padrão exigido, desta forma, procedeu-se com a etapa de neutralização com solução de NaOH (equivalência ácido-base acrescido de 6% de excesso em relação a massa do óleo), temperatura de 70 °C e agitação constante por 15 minutos. Posteriormente, deixou-se a mistura decantar por 30 minutos.

Na terceira etapa do refino, adicionou-se 5% de massa de água ao óleo neutralizado, para execução da lavagem. Nesse procedimento utilizou-se água a temperatura de 75 °C, agitação constante por 10 minutos e subsequente decantação por 40 minutos. A quarta e quinta etapas foram compostas pelos processos de desumidificação e secagem. A desumidificação foi realizada pelo aquecimento do óleo na faixa de temperatura entre 100 e 110 °C, por 30 minutos. Na etapa final de secagem, adicionou-se sulfato de sódio anidro ao óleo purificado, para remover possíveis traços de água, sabão, partículas em suspensão, dentre outras impurezas.

2.3 Produção do biodiesel de óleo de peixe

O biodiesel de óleo de peixe foi sintetizado por reação de transesterificação, via rota metílica, na qual utilizou-se hidróxido de potássio como base. O procedimento reacional foi executado a temperatura de 60 ± 5 °C, sob agitação constante. Ao final da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação para retirada da glicerina e na sequência, lavou-se a fase leve com água destilada, a 100 °C. O produto foi seco pelo processo de desumidificação e posteriormente, foi utilizado sulfato de sódio anidro para remoção de traços de umidade.

2.4 Caracterizações físico-químicas do biodiesel

No Quadro 1 estão apresentadas as normas utilizadas nas caracterizações físico-químicas do biodiesel de óleo de peixe.

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

Caracterização físico-química	Norma
Índice de acidez	ABNT NBR 14448
Índice de peróxido	AOCS Cd 8-53
Índice de saponificação	AOCS Cd 3-25
Viscosidade cinemática a 40 °C	ABNT NBR 10441
Massa específica a 20 °C	ASTM D 4052
Estabilidade oxidativa	EN 14112
Teor de umidade	ASTM D 6304
Poder calorífico superior	ASTM D 5865

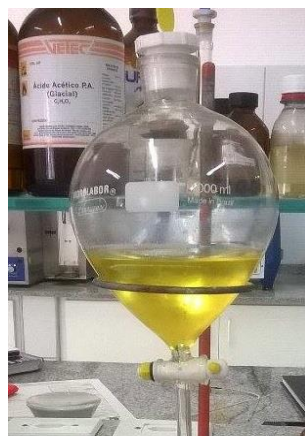
Fonte: Autores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de transesterificação do óleo de peixe, por rota metílica, apresentou bom resultado (Figura 2), o que corrobora com o resultado obtido por Santos, 2009, que investigou

a esterificação dos ácidos graxos do óleo de Tilápia (*Oreochromis Niloticus*). Não ocorreu formação de emulsão e não houve dificuldade na separação das fases biodiesel/glicerina. A massa específica do biodiesel obtido foi de $870,3 \text{ kg.m}^{-3}$, desta forma, apresentou conformidade com o padrão estabelecido pela Resolução ANP 45/2014, que define o intervalo de massa específica a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ entre 850 e 900 kg.m^{-3} .

Figura 2 – Biodiesel de óleo de peixe.



Fonte: Autores.

Na Tabela 1 estão apresentados o resultado das caracterizações físico-químicas do biodiesel de óleo de peixe.

Tabela 1 – Resultados das caracterizações físico-químicas do biodiesel de óleo de peixe.

Análises	Unidades	Biodiesel de óleo de peixe	RANP 45/2014
Índice de acidez	mg KOH/g	0,30	0,50
Índice de peróxido	meq peróxido/1000 g	15,46	Não estabelecido
Índice de saponificação	mg KOH/g	181,63	Não estabelecido
Massa específica a $20 \text{ }^\circ\text{C}$	kg.m^{-3}	882,97	850 a 900
Viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$	mm^2/s	4,298	3,0 a 6,0
Umidade	mg/kg	0,089	200
Estabilidade oxidativa	horas	1h 05min	8
Poder calorífico superior	MJ/kg	39,76	Não estabelecido

Fonte: Autores.

De acordo com os dados da Tabela 2, o biodiesel de óleo de peixe apresentou os parâmetros índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática e umidade de acordo com os limites estabelecidos pela Resolução ANP 45/2014. No entanto, a estabilidade oxidativa apresentou-se muito abaixo do limite estabelecido que é de no mínimo 8 horas, desta forma, procedeu-se com a adição dos antioxidantes BHT e ionol, na proporção de

400 mg/kg. De acordo com os dados obtidos no equipamento Rancimat (método aceito como padrão) após aditivação, o biodiesel de peixe + BHT apresentou estabilidade oxidativa de 14h51min e o biodiesel de peixe + ionol 10h62min, resultados bem acima do limite mínimo estabelecido pela ANP. O resultado para o Poder Calorífico Superior (PCS) foi próximo ao resultado obtido por Martins, 2012, com PCS de 38,531 MJ/kg.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos, pode-se inferir que o óleo extraído das vísceras de peixe da espécie Tilápia (*Oreochromis Niloticus*) apresentou-se bastante promissor como matéria-prima para produção de biodiesel. Os resultados dos parâmetros índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática e umidade corroboraram com os limites estabelecidos pela Resolução ANP 45/2014 e, o poder calorífico superior do referido biocombustível foi superior a 39 MJ/kg. Outro ponto a se destacar é que o biodiesel de óleo de peixe após aditivação com os antioxidantes BHT e ionol, na proporção de 400 mg/kg, apresentou estabilidade oxidativa superior ao limite mínimo estabelecido pela ANP. Assim, a produção de biodiesel a partir dessa matéria-prima poderá contribuir para aplicabilidade de um resíduo da Tilapicultura no estado do Ceará, viabilizando uma solução eficaz para o problema ambiental atrelado ao mercado produtor dessa espécie.

5. REFERÊNCIAS E CITAÇÕES.

- (1) ALBUQUERQUE, Geusa de Araújo. Obtenção e caracterização físico-química do Biodiesel de Canola (*Brassica napus*). 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraíba, Paraíba, 2006.
- (2) BONOMETO, R. P. Análise energética do processo experimental de Produção de Biodiesel a partir de óleo de frango. 2009. 45f. Dissertação (Mestrado em Energia na agricultura) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2009.
- (3) FERNANDES, Diógenes Gaudêncio da Silva. Biodiesel a partir de óleo de peixe: produção e estudo da estabilidade oxidativa. Piauí, 2013. 28 p.
- (4) MARTINS, G. I. Potencial de extração de óleo de peixe para produção de biodiesel. 2012. 81p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, Paraná, 2012.



(5) SANTOS, Francisco Francielle Pinheiro dos. Avaliação de antioxidantes aplicados a produção de biodiesel. 2013. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

(6) SANTOS, Francisco Francielle Pinheiro dos. Produção de Biodiesel assistida por ultrassom. 2009. 125f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

(7) SANTOS, Joselene Ribeiro de Jesus. BIODIESEL DE BABAÇU: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias. 2008. 102 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2008.

(8) SILVA, Marcelo José da et al (Org.). Valor calorífico para composições com biodiesel da gordura de frango e de óleo de diesel. 2012. Disponível em: <http://200.201.88.199/portalpos/media/File/energia_agricultura/Valor_calorifico_para_comp osicoes_com_biodiesel.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2015