

Produção, aplicação e caracterização em microescala de biocombustível derivado dos resíduos do peixe *colossoma macropomum* (cuvier, 1818)

Production, application and characterization in microscale of biofuel derived from the fish residues colossoma macropomum (cuvier, 1818)

Roger Pereira Alves^{*a}, Julião Pereira^a, Lucas Oliveira Gomes^a, Aline Silva Muniz^a,
Maria Isabel Ribeiro^a, Igor Savioli Flores^b, Nelson Roberto Antoniosi Filho^a

^a Universidade Federal de Goiás, Laboratório de Métodos de Extração e Separação,
Instituto de Química, Goiânia-GO, Brasil.

^b Universidade Federal de Goiás, Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear,
Instituto de Química, Goiânia-GO, Brasil.

[*rogerokuringa@hotmail.com](mailto:rogerokuringa@hotmail.com)

Submetido em 31/01/2018; Versão revisada em 29/06/2018; Aceito em 27/07/2018

Resumo

Com o crescimento exponencial de fontes de energia menos agressivas ao meio ambiente e possível escassez de combustíveis não renováveis, busca-se possibilidades promissoras, como o biodiesel, para minimizar problemas ambientais causados pelos derivados de petróleo, além de proporcionar inúmeras oportunidades no ramo industrial. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a síntese de biodiesel derivado do óleo de peixe *Colossoma macropomum*, verificando seus parâmetros físico-químicos e comparando-os com limites estabelecidos pela resolução ANP 45/2014. Para obtenção de óleo fez-se uma extração de barbatanas, cabeças e vísceras, seguida das etapas de trituração/secagem, extração via soxhlet, lavagem/filtração e separação de fases. Após essas etapas, procedeu-se a síntese de biodiesel via transesterificação. Os resultados obtidos apresentaram seguintes parâmetros: índice de acidez, teor de éster, massa específica, viscosidade cinemática e enxofre total em concordância com a resolução, apresentando apenas a estabilidade oxidativa abaixo do limite estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Palavras-chave: combustível renovável, meio ambiente, biodiesel.

Abstract

With exponential growth of different forms of less aggressive energy sources and a possible scarcity of fuels from non-renewable sources, biodiesel becomes a promising product to minimize the environment threats caused by petroleum derivatives, besides providing innumerable opportunities in the industrial sector. The present work evaluated the production of biodiesel from *Colossoma macropomum* fish. Its physicochemical parameters were compared to the minimum limits set by ANP 45/2014 resolution. The extraction was done from the fins, head and viscera, followed by grinding/drying steps, soxhlet extraction, washing/filtration and phase separation. Biodiesel synthesis was carried out via transesterification. The acidity index, ester content, specific mass, kinematic viscosity and total sulfur are in agreement with the above resolution; the oxidative stability was only slightly below the minimum limit established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP).

Keywords: environment, renewable fuel, biodiesel.

INTRODUÇÃO

No século XX, combustíveis fósseis derivados de petróleo foram as principais fontes de energia utilizadas em todo planeta (TASHTOUSH, AL-WIDYAN e AL-JARRAH, 2004). Atualmente, com o alto custo, possível escassez e elevado consumo de petróleo e seus derivados, além de preocupações políticas e ambientais sobre o uso de combustíveis não renováveis, destaca-se a necessidade de se desenvolver tecnologias alternativas em processos econômicos e energéticos para a produção sustentável de biocombustíveis, biolubrificantes e outros produtos químicos pertinentes (HUBER, IBORRA e COMA, 2006). A região nordeste do Brasil apresenta grande desenvolvimento comercial de pescado, proporcionando assim, elevada quantidade de descarte de partes dos constituintes do peixe que podem ser submetidas à extração de óleo animal, e conseqüentemente poderá ser empregado na produção de biocombustível. O óleo presente nas vísceras de peixes de água doce apresenta elevada capacidade para produção de biodiesel, pois contém cadeia carbônica longa e altos teores de ácidos graxos saturados (GUNSTONE, HARWOOD e PADLEY, 1994) sendo matéria-prima de elevada abundância, geralmente tratada como resíduos de produção industrial, apresentando um custo irrisório no Brasil.

Grande parte desse material vem sendo descartado pelas indústrias e/ou cooperativas, gerando prejuízos de produção, por tratar-se de uma alternativa muito valiosa para a geração de energia. Com nível de produção extremamente elevado, os resíduos gerados no beneficiamento de pescado causam grande impacto ambiental, visto que na maioria dos casos os despejos da indústria pesqueira são tratados como rejeitos, sendo jogados em recursos hídricos sem tratamento prévio, devendo ser dispostos de forma adequada em aterros sanitários ou reaproveitados.

Tais resíduos constituem toda estrutura do peixe, exceto as partes do filé, podendo representar até 50 % (m/m) de toda matéria-prima, variando de acordo com processamento industrial e tipo de espécie (FELTES, 2010).

Dessa forma, tecnologias de reaproveitamento de resíduos sólidos da indústria pesqueira, tais como a produção de biodiesel e energia, implicará na redução de resíduos no meio ambiente e minimizará a emissão de poluentes, agregando valor comercial ao setor de pesca. Além disso, a farinha de pescado pode ser utilizada na indústria alimentícia por ser rica em gorduras digeríveis e proteínas de elevada qualidade, proporcionando crescimento efetivo das espécies quando empregadas como ração animal. As indústrias de beneficiamento de pescado (tratado e processado), na formulação de diversos produtos geram resíduos com elevado teor de substâncias orgânicas e inorgânicas. Essas porções geradas estão relacionadas com o rendimento em massa de peixe que podem variar em função de sua estrutura, como: tamanho, peso, idade, formato e tipo de espécie, além de variar conforme a forma de processamento (VIDOTTI, 2011).

Originário da bacia Amazônica o peixe *Colossoma macropomum* (Tambaqui) é pertencente à família *Characidae*, cresce rapidamente e, por ser reofílico, precisa realizar migrações tróficas e reprodutivas rio acima, percorrendo distâncias que podem chegar a 1000 km (URENHA-JÚNIOR, 2012). Encontrado nos principais rios da Bacia do Orenoco, o Tambaqui está entre os peixes mais conhecidos da Amazônia, sua carne é muito contemplada pelos cozinheiros no preparo de diferentes pratos da cozinha regional/nacional, apresentando pequena quantidade de espinhas e grande quantidade de filé (INOUE e BOIJINK, 2011). A espécie *Colossoma macropomum* (Figura 1) pode atingir até 40 kg em massa e 1 m de comprimento; alimenta-se de sementes e frutos, fazendo migrações de alimentação e reprodução das calhas

principais dos rios para igapós e lagos amazônicos (INOUE e BOIJINK, 2012).



Figura 1. Imagem do peixe *Colossoma macropomum* adquirido em Goiânia-GO.

O Tambaqui apresenta sazonalidade específica e bem definida, com acúmulo de gordura em regiões viscerais que variam em relação ao comportamento reprodutivo, apresentando baixa variação de carne no período de um ano (VIEGAS e GUZMAN, 1998). Devido a não linearidade de crescimento deste tipo de peixe durante a produção e o desenvolvimento, poderá haver descartes de material no período de classificação e despescas quando não conseguem atingir o tamanho próprio para o comércio, viabilizando sua aplicação como um resíduo da produção industrial (VIDOTTI, 2011). Os resíduos provenientes do pescado gerados pelas indústrias também devem ser destinados para diferentes áreas de produção e reutilização, como: fertilizantes, indústria de alimentos, indústria de biolubrificantes, e ainda, aproveitá-los no desenvolvimento de produtos químicos como quitosana, óleos graxos com alto teor de ômega 3 e demais componentes orgânicos que proporcionem valor agregado ao setor e minimize os custos de processamento (BERY *et al.*, 2012). Estudos mostram que a produção de biodiesel metílico obtido a partir do óleo extraído das vísceras do peixe Tilápia tem rendimento (m/m) da ordem de 0,48 % (DIAS, 2009). O sebo bovino obtido em matadouros, também representa uma opção de matriz graxa para a produção direta de biodiesel, considerando a elevada demanda e o baixo custo. Cada gado abatido fornece, em média, 15 kg de sebo aproveitável (RBB, 2006), com o abate de 30,2 milhões de cabeças de gado no ano de 2006, o Brasil apresentou capacidade

para produzir mais de 450 milhões de litros de biodiesel (IBGE, 2000). Esse resíduo gorduroso é constituído majoritariamente por triacilglicerídeos, com 6,91 % de ácido láurico, 6,73 % de ácido mirístico, 20,09 % de ácido palmítico, 15,78 % de ácido oleico e 12,74 % de ácido linoleico (GAIOTTO *et al.*, 2000). Pesquisas realizadas pela Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) verificaram que a produção de biodiesel a partir das vísceras representam uma alternativa promissora atual para a produção de energia em larga escala (MARTINS, 2012). Em uma amostra de peixe contendo 1,0 kg em massa, 0,100 kg representa a massa visceral média (10 % m/m), onde é possível extrair 0,050 kg de óleo (50 % m/m), produzindo até 0,045 kg de biodiesel de peixe (90 % m/m). Desta forma, a produção do biodiesel de peixe contribui para o fornecimento de novas matérias-primas na geração de biocombustível na tentativa de minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos não utilizados, trazendo vantagens econômicas e sustentáveis para a piscicultura em âmbito regional e nacional (NUTEC, 2009). Considerando os aspectos de síntese, tipo de matriz, como também as características físicas-químicas do óleo, o rendimento de produção do biodiesel depende de inúmeros fatores, tais como: rota sintética, tempo de reação, razão molar (óleo : álcool), tipo de álcool utilizado, qualidade e quantidade de catalisador empregado.

Diante do que foi exposto, necessita-se de mais informações sobre o biodiesel de *Colossoma macropomum*, sendo uma matriz promissora e pouco explorada pelo meio científico/industrial na produção em larga escala de bioproduto e farelos de pescado. O presente trabalho busca avaliar a eficiência da conversão de resíduos de óleo de peixe Tambaqui em biodiesel, analisando as características físico-químicas do biocombustível, comparando os resultados obtidos com os disponíveis na literatura e os estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Extração do óleo de peixe

O óleo de peixe foi extraído de resíduos do *Colossoma macropomum*, comumente conhecido como Tambaqui ou Pacu vermelho, proveniente da pesca em lagoa localizada na cidade de Goiânia, estado de Goiás, Brasil. As partes do peixe utilizadas foram: cabeça, vísceras e barbatanas. Os resíduos foram triturados em um processador de alimentos de 2L da marca *Skymesen*[®], secados em estufa à 90 °C (366 K) ± 5 °C (5 K) por 24 horas. A extração foi feita em *soxhlet* separadamente, utilizando solvente n-hexano de acordo com o método da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1979).

A partir da composição percentual em ácidos graxos do óleo de peixe Tambaqui foi possível calcular a sua massa molar média, utilizando a Equação 1.

$$MM = \left(\sum \frac{\%AG * MMAG}{100} \right) \times 3 + 41,0 \quad (1)$$

Equação 1. Massa molar média do óleo de *Colossoma Macropomum* (Tambaqui).

O cálculo de rendimento foi realizado com base na massa de óleo obtido na extração com solvente em relação a massa do peixe *in natura*, e também à massa seca.

Produção de biodiesel

Pesou-se 0,135 kg de óleo de peixe (858,3 g mol⁻¹), adicionou-se metanol, 99,8 % (Neon[®]), com razão molar de 1:9 e em seguida H₂SO₄ a 2,0 % m/m (Synth[®]), a reação de esterificação ocorreu em refluxo por 6 horas consecutivas. O produto foi lavado até que o pH obtido para água de lavagem estivesse neutro, e em seguida a mistura foi rotoevaporada por 2 horas.

O processo de transesterificação foi realizado via catálise básica utilizando o KOH 2,0 % (Neon[®]) e razão molar 1:9 (óleo : álcool metílico). Pesou-se 0,135 kg de óleo de peixe esterificado em um erlenmeyer, adicionou-se à solução de metóxido de

potássio, (MeOK), sendo a reação realizada a 60 °C (333 K) durante 2 horas a 200 rpm em agitador Nova Ética[®] modelo 430A. Em seguida, o produto foi colocado em funil de separação de 2 L para isolamento de glicerol e água. O resíduo de catalisador básico (KOH) foi neutralizado adicionando-se 50,0 mL de uma solução ácida de HCl a 2,0 % (Synth[®]) por 6 vezes.

O biodiesel foi lavado com água destilada aquecida à 60 °C (333 K) por 6 vezes, submetido à rotoevaporação seguido de destilação por 2 horas. Por fim, o produto de reação foi filtrado em Sulfato de sódio anidro (Tedia[®]).

Composição em ésteres metílicos de ácidos graxos

A análise da composição de biodiesel de Tambaqui foi realizada por cromatografia gasosa, utilizando coluna capilar *Carbowax* de polietilínoglicol com as seguintes dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. O cromatógrafo a gás empregado na análise foi o modelo 7890A da marca *Agilent*[®] com detector por ionização em chama (HRGC-FID). A temperatura do injetor e detector FID foi de 250 °C (523 K). O forno operou com a seguinte rampa de aquecimento: temperatura inicial 60 °C por 2 min, aquecimento a 10 °C min⁻¹ até 200 °C (473 K), aquecimento por 7 minutos a 15 °C min⁻¹ até 240 °C (513 K). A razão de *split* no injetor foi 1:50 com volume de injeção de 1 µL.

O biodiesel de peixe foi diluído em n-heptano na concentração de 35 mg mL⁻¹. Os ésteres metílicos de ácido graxos - FAMES (*fatty acids methyl esters*) foram identificados através de padrões de ésteres de marca NuChek[®], utilizando a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (HRGC-MS).

Propriedades do biodiesel

O biodiesel foi caracterizado segundo as normas da Associação Americana para Testes e Materiais (ASTM) e pela norma europeia (EN) através

dos ensaios de índice de acidez (ASTM D664, 2017), viscosidade cinemática (ASTM D445, 2011) a 40 °C, ponto de névoa (ASTM D 2500, 2011), ponto de fluidez (ASTM D97, 2011), massa específica (ASTM D4052, 2016), teor de enxofre (ASTM D5453, 2012) e estabilidade oxidativa (EN 14112, 2003). O teor de ésteres, glicerol livre, mono, di- e triacilglicerídeos e glicerol total foi determinado de acordo com o método de Prado (PRADO, 2012). A análise de inúmeros elementos químicos foi determinada utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - OES).

Índice de acidez

O ensaio foi realizado em triplicata na qual determinou-se a quantidade de substâncias ácidas contidas no biodiesel de peixe Tambaqui que reagem com a base hidróxido de potássio. O índice de acidez representa a massa de KOH em miligramas, necessária para neutralizar 1 grama de óleo (10^{-3} kg KOH kg^{-1} óleo). Para avaliar o índice de acidez por titulação potenciométrica foi utilizada a Norma Americana ASTM D664.

Viscosidade cinemática a 40 °C

A análise segundo a norma ASTM D445 é feita escoando-se, sob influência da gravidade, uma quantidade controlada de amostra, através de um viscosímetro de tubo capilar específico, sob temperatura previamente fixada e mantida sob fino controle e ajuste. O teste foi efetuado em triplicata no equipamento de marca Tanaka® modelo AKV-202.

Ponto de névoa

O ensaio de ponto de névoa foi realizado em triplicata segundo a norma ASTM D2500, submetendo-se uma dada quantidade de amostra a resfriamento sob taxa específica, até que haja o aparecimento, pela primeira vez, de uma área turva no fundo do tubo. Tal análise foi feita em equipamento de marca Tanaka® modelo MPC-102 S.

Ponto de fluidez

De acordo com a norma ASTM D97 o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo teste flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas. É principalmente controlado e monitorado para avaliar o desempenho em condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas. O teste foi reproduzido em triplicata em um equipamento Tanaka® de modelo MPC-102 S.

Massa específica

A análise de massa específica foi realizada em triplicata, em concordância com a norma ASTM D4052, feita pela relação entre a massa e o volume da substância injetada a uma determinada temperatura e pressão. O equipamento utilizado para essa análise foi da marca *Anton Paar*®, modelo DMA 4500.

Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa de gorduras e óleos pode ser estimada utilizando alguns testes acelerados nos quais são empregado fluxo intenso de oxigênio e elevadas temperaturas que favorecem as alterações na matriz graxa em um período curto. Assim a avaliação desse parâmetro foi realizada em triplicata em equipamento *Biodiesel Rancimat* da marca *Metrohm*® modelo 873 conforme a norma europeia EN 14112 e a resolução específica da ANP.

Determinação de metais

A análise de metais foi realizada utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado ao Analisador. O equipamento utilizado foi o ICP-OES iCAP 6300 Duo, *Thermo Fisher Scientific*®, utilizando os seguintes parâmetros instrumentais: potência na fonte de 1250 W, com velocidade da bomba de 25 rpm, vazão do gás auxiliar igual a 1,5 L min^{-1} e pressão do gás de nebulização de 0,15 MPa. O modo de observação do plasma foi o de vista axial com maior sensibilidade na detecção dos

comprimentos de onda. Os comprimentos de onda dos metais, fósforo e silício foram:

Ag - 328,068 nm; Al - 396,152 nm; B - 208,959 nm; Ba - 233,527 nm; Ca - 317,933 nm; Cd - 228,802 nm; Cr - 283,563 nm; Cu - 324,754 nm; Fe - 259,941 nm; Mg - 285,213 nm; Mn - 257,60 nm; Mo - 204,598 nm; Ni - 221,647 nm; P - 178,284 nm; Pb - 220,353 nm; Si - 251,611 nm; Sn - 283,999 nm; Ti - 334,941 nm; V - 309,311 nm; Zn - 213,856 nm.

A amostra de biodiesel foi diluída em querosene com elevado grau de pureza sendo quantificada a partir dos padrões organometálicos de múltiplos elementos da Conostan®, diluição em solução de óleo mineral com 10 % em querosene comum.

Teor de enxofre

A técnica para a determinação do teor de enxofre total foi realizada em triplicata; para analisar o biodiesel utilizou-se a fluorescência no ultravioleta em equipamento Analisador de Enxofre de marca Antek®, modelo Multitek em concordância com a norma ASTM D5453.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Processo de síntese do biodiesel

A quantidade de resíduos coletados do peixe Tambaqui correspondeu a 25 % de sua massa total, da qual se extraiu aproximadamente 30 % de óleo (m/m). O processo de transesterificação reduziu a acidez inicial do óleo de peixe de 9,05 para 0,35 mg KOH/g óleo, devido à esterificação dos ácidos graxos livres presentes na matriz. A eficiência do processo de produção de biodiesel de peixe foi de aproximadamente 68 % (m/m). A Tabela 1 apresenta dados que mostram a efetividade de conversão em relação ao conteúdo de ésteres formados, assim como os resíduos de acilglicerídeos e glicerol livre. Observa-se que o biodiesel apresentou alto teor de ésteres (98,90 %), os teores de acilglicerídeos e glicerol livre estão abaixo dos limites estabelecidos

pela resolução nº 45 de 2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014).

Tabela 1

Conteúdo em ésteres e acilglicerídeos do biodiesel de *Collossoma Macropomum*.

Características	Resultados	Especificação ANP nº 45, 2014
Teor de éster	98,90%	96,50 %
Mono	0,050 %	0,80 %
Di	0,010 %	0,20 %
Glicerol livre	0,001 %	0,02 %
Glicerol Total	0,004 %	0,25 %

O óleo extraído de resíduos do peixe analisado apresentou como principais constituintes em massa os ácidos graxos: palmítico (C16:0; 21,03 %), esteárico (C18:0; 9,01 %), oleico (C18:1; 33,25 %) e linoléico (C18:2; 13,6 %), conforme mostra a seguir o cromatograma obtido por HRGC-FID apresentado na Figura 2 e a composição percentual de cada ácido graxo presente no óleo de Tambaqui representado na Tabela 2.

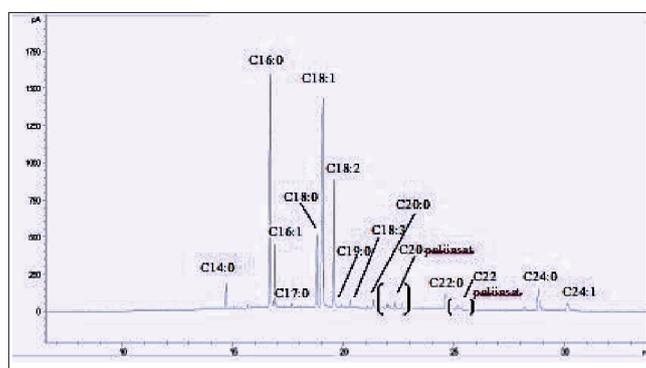


Figura 2. Cromatograma dos FAMES por HRGC-FID.

Tabela 2

Teor em ácidos graxos (AG) dos resíduos de Tambaqui por HRGC-MS.

Tipo de ácido graxo	Estrutura química	Massa (%)
Mirístico	C14:0	1,30
Palmítico	C16:0	21,03
Palmitoleico	C16:1	5,13
Esteárico	C18:0	9,01
Oleico	C18:1	33,25
Linoleico	C18:2	13,60
Linolênico	C18:3	0,60
Nonadecílico	C19:0	0,22
Araquídico	C20:0	0,17
Poliinsaturados (C20)	----	1,20
Behênico	C22:0	5,32
Poliinsaturados (C22)	----	2,51
Lignocérico	C24:0	4,50
Nervônico	C24:1	2,16

Fonte: Autores

O biodiesel apresentou percentual de ácidos graxos saturados de 44,71 %, valor abaixo do teor de saturados presentes no biodiesel de sebo bovino 68,12 % e semelhante à composição do biodiesel de palma 48,05 % (LIN e LI, 2009). A presença de altos teores de AG poli-insaturados tem como consequência a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel, que sofre reações químicas de adição causando a formação de precipitados que reduzem a qualidade do biocombustível e o tempo de vida útil no motor. Os resíduos de peixe Tambaqui apresentaram baixo teor de ácidos graxos poliinsaturados (2,7% m/m) quando comparados com biodiesel obtido de resíduos de peixe marinho que apresentam teor de ácidos graxos poliinsaturados muito superior, sendo aproximadamente igual a 28 % em massa (LIN e LI, 2009)

O biodiesel produzido a partir do óleo extraído dos resíduos de peixe Tambaqui apresentou características físico-químicas mostradas na Tabela 3. O ponto de fluidez realizado em triplicata foi menor que o ponto de fluidez encontrado no biodiesel de palma que foi de 12 °C (BENJUMEA, AGUDELO e AGUDELO, 2008) e mostrou-se com valor superior ao biodiesel de algodão de 6 °C (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008), devido ao teor considerável de ésteres saturados presente no óleo avaliado representando cerca de 41,55 % (m/m).

O ponto de névoa (Tabela 3) corresponde à temperatura inicial de cristalização do óleo, havendo turvação do mesmo. Vale ressaltar que para qualquer amostra o ponto de névoa é sempre maior que o ponto de fluidez. Esse parâmetro influencia de forma negativa o sistema de combustão do motor e o filtro de combustível, sobretudo quando o motor é utilizado sob condições de baixas temperaturas oriundas de regiões temperadas e frias, sendo esta, portanto, uma propriedade que desfavorece o uso direto de óleos vegetais em geral, pois, apresentam pontos de névoa superiores a derivados do petróleo (MIC, 1985).

Tabela 3

Características físico-químicas do biodiesel de peixe Tambaqui.

Ensaio	Biodiesel de Tambaqui	Especificação nº 45, 2014
Aspecto	10 °C	----
Ponto de fluidez	8 °C	----
Estabilidade oxidativa	5,2 h	mín. 8h
Viscosidade cinemática 40°C	5,4 – 5,5 mm ² /s	3,0 – 6,0 mm ² /s
Enxofre Total	9,17 – 9,28 mg/kg	10 mg/kg
Massa específica a 20°C	878,93 – 879,11 kg/m ³	850 – 900 kg/m ³
Índice de acidez	0,35 – 0,38 mg KOH/g	< 0,80 mg KOH/g

O biodiesel de peixe *Colossoma Macropomum* apresentou-se com coloração clara, aspecto límpido, sendo líquido e isento de material particulado. A Figura 3 representa imagens do biodiesel de peixe e do óleo de girassol comercial, demonstrando um aspecto visual bastante semelhante entre ambos.



Figura 3. Imagem comparativa entre o biodiesel de peixe e o óleo de girassol.

A estabilidade oxidativa do biodiesel de Tambaqui foi de 5,2 h, semelhante ao resultado obtido para o biodiesel de sebo bovino de 5,3 h a 120 °C (SANTOS, 2010). A estabilidade oxidativa é inferior ao resultado sugerido pela resolução da ANP, pois apresenta quantidade considerável de ésteres insaturados C18:1 e C18:2, e presença de poliinsaturados, além de conter íons metálicos de cobre (matriz), sódio (secagem) e potássio (transesterificação) que eleva a condutividade no

equipamento *Biodiesel Rancimat*, provocando reações de oxidação indesejáveis que acabam reduzindo a vida útil do biocombustível nos tanques de armazenamento. Sanford *et al.* (2009) obtiveram uma estabilidade oxidativa de biodiesel de óleos residuais de apenas 1,0 hora; já para o óleo de soja refinado o valor encontrado foi de 2,1 h. Já Schneider *et al.* (2011) produziram biodiesel metílico a partir de óleos residuais com estabilidade oxidativa entre 0,7 e 0,8 horas.

Assim, comparando os valores relatados na literatura com os obtidos pelo processo, pôde-se concluir que o processo produz um biodiesel metílico com melhor estabilidade oxidativa quando comparado a outras matrizes. Vale ressaltar que faz-se necessário o emprego de agentes antioxidantes de baixo custo ao biodiesel com o objetivo de corrigir este parâmetro que não se encontra em conformidade com a resolução brasileira vigente (ANP, 2014). Um reagente que se mostrou eficiente para se elevar a estabilidade oxidativa de biodiesel de óleos de frituras residuais (OGR) apresentando um baixo custo e fácil obtenção foi o ácido cítrico na concentração de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (AZEREDO, 2014).

A presença de ácido sulfúrico empregado como catalisador do processo produz um aspecto escurecido e cheiro desagradável ao óleo de peixe, gerando problemas no descarte correto do efluente devido à sua natureza corrosiva. Assim, é necessário o monitoramento do pH das águas de lavagem para verificar completa remoção do catalisador, o qual pode causar danos ao motor, elevar a acidez e reduzir a qualidade do biodiesel sintetizado (GAN, CHAN, LEONG, 2012).

A Tabela 4 apresenta o nível de elementos metálicos além de determinar a quantidade de silício e fósforo presentes na amostra pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

A maioria dos metais encontrados no biodiesel é proveniente da matéria-prima utilizada sendo transferida para o óleo, durante os processos de

extração e rotoevaporação e, conseqüentemente, para o biodiesel sintetizado. Além disto, o biodiesel pode vir a ser contaminado por resíduos de catalisadores utilizados nos processos de esterificação e transesterificação, pelas águas de lavagem, secagem e estocagem (KNOTHE e STEIDLEY, 2009) e (CASTRO, 2009).

Tabela 4
Níveis de elementos químicos identificados por ICP-OES.

Elementos	Biodiesel de Tambaqui	Biodiesel Comercial
Ag	<LQ	<LQ
Al	<LQ	<LQ
Ba	$0,1 \pm 0,06$	<LQ
Ca	$3,7 \pm 0,17$	$0,4 \pm 0,02$
Cd	$0,05 \pm 0,02$	<LQ
Cr	$0,1 \pm 0,004$	<LQ
Cu	$23,1 \pm 0,221$	$0,1 \pm 0,001$
Fe	$0,4 \pm 0,01$	<LQ
Mg	$0,8 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,01$
Mn	$0,1 \pm 0,02$	<LQ
Mo	<LQ	<LQ
Ni	$0,1 \pm 0,01$	<LQ
P	$2,2 \pm 0,24$	<LQ
Pb	$5,0 \pm 0,03$	<LQ
Si	$0,3 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,07$
Sn	<LQ	<LQ
Ti	<LQ	<LQ
V	$0,1 \pm 0,01$	<LQ
Zn	$6,0 \pm 0,04$	<LQ

Fonte: Autores

A elevada concentração de metais encontrada no biodiesel de *Colossoma macropomum* é proveniente da matéria-prima utilizada, ou seja, vísceras, cabeça e barbatanas do peixe. Os peixes podem acumular em seus tecidos grandes quantidades de metais, comida e/ou sedimentos, podendo ser ou não essenciais (SILVA, 2015). Elementos químicos como Pb, Ni, Co, Cr e Cd não são essenciais e a presença está relacionada à poluição ambiental, tendo efeito significativo na qualidade ecológica. A presença de metais em biocombustíveis é indesejável visto que estão relacionados ao baixo desempenho, oxidação do combustível, levando à corrosão do motor, formação de precipitados, além de impactar o meio ambiente (SCHNEIDER, 2011). A alta concentração de metais

no biodiesel mostra a necessidade de purificar o óleo antes de realizar o procedimento de obtenção do biocombustível. A degomagem é o processo mais conhecido para este fim, e consiste basicamente em lavar o óleo vegetal aquecido com água, removendo boa parte dos fosfolipídeos, ceras, substâncias coloidais e os íons metálicos (LÔBO, FERREIRA, da CRUZ, 2009).

A principal desvantagem do uso direto dos óleos vegetais nos motores são os problemas na parte interna da máquina, causados principalmente pela elevada viscosidade (KNOTHE e STEIDLEY, 2009) que varia entre 28 e 40 mm² s⁻¹ e baixa volatilidade que levam a formação de depósitos no sistema de injeção dos veículos causados pela queima incompleta de óleo (FERELLA *et al.*, 2010). Além disso, esta combustão incompleta leva a formação de substâncias voláteis e tóxicas, como por exemplo, a substância acroleína (SANTOS, 2010).

Por meio de uma reação de transesterificação, os óleos graxos de peixe Tambaqui se transformaram em um produto de viscosidade e massa específica em concordância com a resolução da ANP (ANP, 2014), podendo substituir o diesel de origem fóssil em qualquer uma de suas aplicações (BIODIESELBR, 2013). Analisando o resultado referente ao índice de acidez pôde-se observar que o processo de remoção de ácido sulfúrico utilizado na síntese do biocombustível deu-se de forma eficiente, garantindo um resultado satisfatório inferior ao limite máximo sugerido pela agência reguladora (ANP, 2014). Uma das vantagens da utilização de biodiesel perante o diesel é o seu baixo teor de enxofre, visto que a combustão desse componente provoca a formação dos gases SO₂ e SO₃, que além de serem muito poluentes, são responsáveis pela formação de chuva ácida na atmosfera (LÔBO, FERREIRA, da CRUZ, 2009). A concentração de enxofre no biodiesel de peixe encontra-se abaixo do teor de enxofre presente no diesel S-10 e do nível máximo permitido pela resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás

Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014).

CONCLUSÕES

O processo de extração via soxhlet do óleo de peixe Tambaqui apresentou rendimento satisfatório quando comparado a outros métodos de extração presentes na literatura. A etapa de lavagem, destilação e neutralização do catalisador empregada na produção do biodiesel foi adequada visto que garantiu baixa concentração de íons metálicos em solução e boas propriedades físico-químicas para ser empregado como biocombustível/bioproduto.

O biodiesel sintetizado através das reações de esterificação/transesterificação, apresentou especificações satisfatórias segundo as normas da ANP, com exceção da estabilidade oxidativa, podendo ser corrigida com adição de um agente antioxidante de baixo custo comercial como o ácido cítrico, sendo empregado na etapa de lavagem e neutralização pós etapa de transesterificação. Após reação de transesterificação do óleo de peixe, observou-se que os parâmetros massa específica, aspecto físico, viscosidade cinemática, índice de acidez e teor de enxofre, apresentaram-se em conformidade com a resolução, sendo fatores de extrema relevância para se garantir um produto final de boa qualidade, gerando um biocombustível menos tóxico para o meio ambiente.

Em relação ao ponto de névoa e fluidez o biodiesel apresentou-se com valores superiores ao diesel por ser constituído de ácidos graxos de cadeia longa e saturada. Tais análises não discordam dos parâmetros previstos pela agência reguladora, visto que esses parâmetros não são contempladas pela resolução ANP 45/2014.

O restante de óleo de peixe que não convertido em biodiesel pode ser isolado e transformado em farelo de peixe rico em ômega 3 e de elevado valor agregado, além de poder ser empregado na síntese de biolubrificantes menos agressivos ao meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa concedida e Laboratório de Métodos de Extração e Separação – LAMES/UFG pelo auxílio estrutural e material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: www.anp.gov.br. Resolução Nr. 45, de 25 de agosto de 2014.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.; *Determination of the density and the viscositie of biodiesel-diesel fuel blends. Renewable Energy*, v. 33, p. 2623-2630, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products*. ASTM D2500, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*. ASTM D664, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter*. ASTM D4052, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*. ASTM D445, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products*. ASTM D97, 2011.

AZEREDO, W. A.; Otimização da produção de biodiesel metílico a partir de óleos de fritura residuais (OFR). Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO, p. 113, 2014.

BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A.; *Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. Fuel*, v.87, p. 2069-2075, 2008.

BERY, C. C. S.; NUNES, M. L.; SILVA, G. F.; SANTOS, J. A. B.; BERY, C. S.; *Feasibility study of oil marine fish guts sold in Aracaju up for the production of biodiesel. Rev. Geintec – ISSN: 2237-0722; v. 2, n° 3, p. 297-306, São Cristóvão - SE, 2012.*

BIODIESELBR; Biodiesel,: Disponível: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>, Acesso em: 11 de novembro de 2013.

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

CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J., ARAÚJO, R. G. O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A., CURTIUS, A. J.; *Microchem. J.* 96, v.71, 2010.

DIAS, F. P.; Aproveitamento de vísceras de tilápia para produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2009.

EUROPEAN STANDARDS – EN. *Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAMES). Determination of oxidation stability*. EN 14112, 2003.

FELTES, M. M. C.; *et al.*; Alternativas para agregar valor para os resíduos de processamento de pescado. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.* vol.14, n° 6, p. 669-677, Campina Grande – PB, 2010.

FERELLA, F.; Di CELSO, G. M.; De MICHELIS, I.; STANISCI, V.; VEGLIÒ, F.; *Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production.. Fuel*, v. 89, p. 36-42, 2010.

GAIOTTO, J. B.; MENTEN, J. F. M.; RACANICCI, A. M. C.; IAFIOLIOLA, M.C.; Óleo de Soja, Óleo Ácido de Soja e Sebo Bovino Como Fontes de Gordura em Rações de Frangos de Corte. *Rev. Bras. Cienc. Avic.* v.2, n°3, Campinas - SP, set. 2000.

- GAN, S. N. H. K.; CHAN, P. H.; LEONG, F. L.; *Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins, Fuel Processing Technology*, v. 102, p. 67–72, 2012.
- GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B.; *Marine oils: fish and whale oils. In: Gunstone, F.D. The lipid handbook. London: Chapman & Hall, p. 167-171, 1994.*
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; COMA, A.; *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysis, and engineering. Chemical Reviews*, 106, p. 4044-4098, 2006.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2000. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acessado em: 15 de fevereiro de 2008.
- INOUE, L. A. K. A.; BOIJINK, C. L. Manaus a capital do Tambaqui, 2011. Artigo Disponível em: http://www.infobibos.com/artigos/2011_1/tambaqui/index.htm. Acessado em: 21/03/2017.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives.*, 6. ed. Oxford, p. 1360, 1979.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; *The Biodiesel Handbook*. Illinois: AOCS Press, 2005.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. A.; *comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. Bioresource Technology*, v. 100, p. 5796-5801, 2009.
- LIN, C.; LI, R.; *Engine performance and emission characteristics of marine fish-oil biodiesel produced from discarded parts of marine fish. Fuel Processing Technology*, v.90, p. 883-888, 2009.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; da CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v.32, n 6, p. 1596-1608, 2009.
- MARTINS, G. I.; Potencial de Extração de Óleo de Peixe para Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado. Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel -PR, p. 81, 2012.
- MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, MIC.; Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais. Secretaria de Tecnologia Industrial. Coordenadoria de Informações Tecnológicas, Brasília - DF, 1985.
- NUTEC – Fundação Núcleo de Tecnologia industrial do Ceara. NUTEC viabiliza produção de biodiesel de gordura de peixe, 2009. Disponível em: <http://www.nutec.ce.gov.br/categoria2/nutec-viabiliza-producao-de-biodiesel-de-gordura>. Acesso em: 30 jan. 2010.
- OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos. Ed. Manole, 2006.
- PRADO, C.P.; REZENDE, D.R.; BATISTA, L.R.; ALVES, M.I.R.; ANTONIOSI, N. R. F.; *Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. Fuel*, v. 96, p. 476-481, 2012.
- RBB - Rede Baiana de Biocombustíveis. Informativo nº 119. Bahia, junho de 2006, Disponível em: www.redebaianadebiocombustiveis.ba.gov.br. Acesso em: fev. 2007.
- SANFORD, S. D.; WHITE, J. M.; SHAH, P.; WEE, C.; VALVERDE, M. A.; MEIER, G. R. *Feedstock and Biodiesel Characteristics Report, Renewable Energy Group*, 2009.
- SANTOS, Anne Gabriella Dias. Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2010.
- SCHNEIDER, R. C. S.; DOS SANTOS, E.; KRIZE, D. J.; LIPKE, R. J.; Produção de óleos e gorduras residuais no Município de Arroio do Tigre, Estado do Rio Grande do Sul, visando à produção de biodiesel. *Acta Scientiarum Technology*, v. 33, nº 1, p. 71-79, 2011.
- SILVA, A. L.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L.;

CALDEIRA, V. P. S.; LUZ, G. E. J.; ARAÚJO, A. S. *Orbital: Electron. J. Chem.* 7 (1), p. 21-27, 2015.

TASHTOUSH, G. M.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-JARRAH, M. M. *Experimental study on evolution and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. Energy Conversion and Management*, 45, p. 2697-2711, 2004.

URENHA-JÚNIOR, A. Tambaqui. *Revista Pesca & Companhia*, fevereiro 2012, Peixes do Brasil - Água Doce. Disponível em:

<<http://revistapescaecompanhia.uol.com.br/peixes-do-brasil/agua-doce>> Acesso em: 25 fev. 2012.

VIDOTTI, R. M. Silagem de pescado. Capítulo de livro: *Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação*. Editor Alex Augusto Gonçalves. São Paulo – SP, Editora Atheneu, 2011.

VIEGAS, E. M. M.; GUZMAN, E. C.; *Effect of sources and levels of dietary lipids on growth, body composition, and fatty acids. World Aquaculture*, v.29, n.10, p. 66-70, 1998.