

# OTIMIZAÇÃO DA CONVERSÃO DE ESTERES METÁLICOS VIA TRANSESTERIFICAÇÃO: ESTUDO DE CASO COM ÓLEO DAS VÍSCERAS DE TILÁPIA

Maurício D. Lima<sup>1</sup>; Geovanny C. Freire<sup>2</sup>; Luana B. Damasceno<sup>3</sup>; Francisca I. P. de Oliveira<sup>4</sup>;  
Maria A. de S. Rios<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mestrando em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará (mauricio.dorneles@alu.ufc.br);

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará (alexandrarios@ufc.br);

<sup>3</sup>Graduanda em Química Industrial, Universidade Federal do Ceará (luanabd@alu.ufc.br);

<sup>4</sup>Pesquisadora do Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas, Universidade Federal do Ceará (imylena@yahoo.com.br)

**Palavras-Chave:** Óleo de peixe, Planejamento experimental, Biodiesel.

## Introdução

A criação de tilápias no Brasil começou em 1970 e, apesar de não ser uma espécie nativa, tornou-se a mais cultivada no país. Em 2022, a produção atingiu 550 mil toneladas, representando 63,93% de toda a produção nacional de peixes de cultivo (Schulter; Vieira Filho, 2017; Governici, 2024). Toda essa produção gera resíduos alimentares, no caso de peixes, devido a deterioração ou problemas de gestão e armazenamento deficientes, cerca de 27% da captura total é perdida, e deste, entre 12 e 18% correspondem as vísceras, que são deixadas sobre o solo ou enterradas, sendo simultaneamente um problema ambiental e uma importante questão socioeconômica (Pérez-Marroquín *et al.*, 2023).

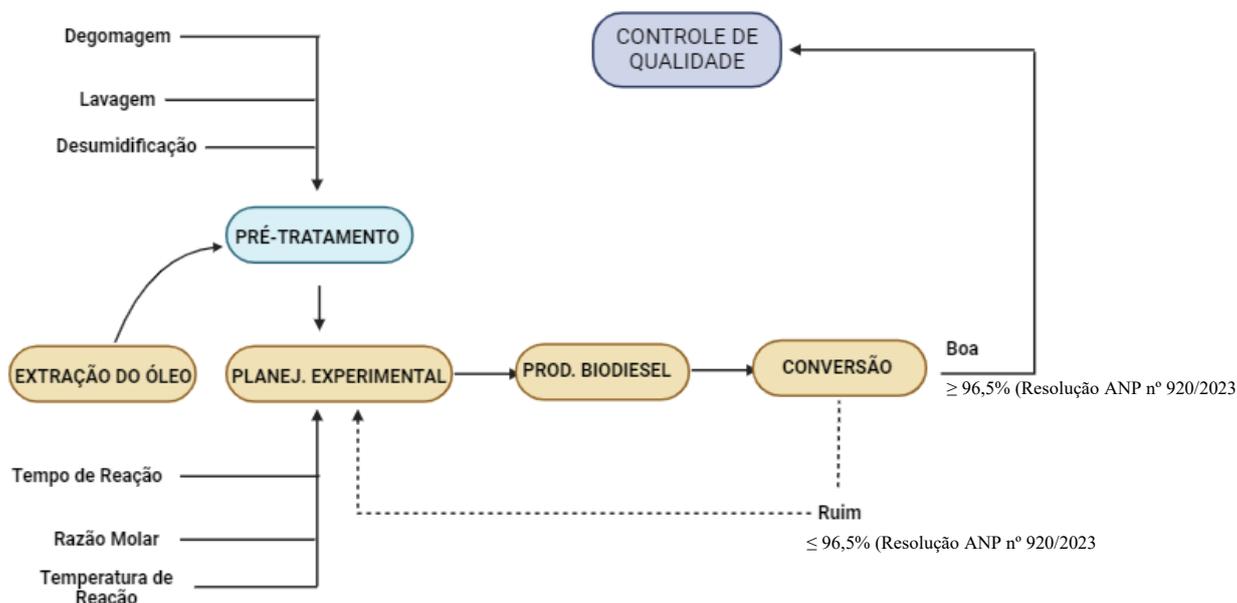
O óleo de peixe é obtido por diferentes métodos de extração, oriundos da captura integral ou subprodutos da indústria pesqueira, geralmente essa remoção ocorre por aquecimento em baixa temperatura e filtração para remover impurezas e vestígios de umidade, contendo os mesmos tipos de ácidos graxos que os demais óleos e gorduras. Logo, a extração do óleo das vísceras de peixe tem potencial para a produção de biodiesel devido à sua rica composição de ácidos graxos de cadeia longa e grande produção no Brasil (Martins *et al.*, 2015; Lamas, 2022).

A partir da obtenção do óleo das vísceras de Tilápia, seu refinamento e caracterização, propôs-se como objetivo otimizar as condições reacionais do processo de obtenção de biodiesel (exemplo: mistura de ésteres metílicos) por rota metílica, determinando as condições ótimas do processo.

## Material e Métodos

A metodologia (Fig. 1) consistiu na extração e pré-tratamento do óleo das vísceras de Tilápia, planejamento estatístico, obtenção do biodiesel e caracterização de propriedades estabelecidas na Resolução nº 920/2023 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP.

Figura 1 – Fluxograma geral do desenvolvimento da pesquisa.



Fonte: Autores (2024).

A extração do óleo foi realizada pelo processo de cocção das vísceras de Tilápia, em chapa aquecedora (marca: Fisatom; modelo: 502-3), com metodologia descrita por Menegazzo *et al.* (2014) e Lamas (2022), submetendo a aquecimento (60-80 °C) e agitação (900 rpm) durante 45 minutos. As partículas sólidas foram removidas utilizando uma peneira (marca: Bertel) com abertura de 8 - 25 mm. Realizou-se o processo de degomagem do óleo adicionando 200 g de água (80-90 °C) para remoção dos fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais, seguida da neutralização utilizando hidróxido de potássio, lavagem com água destilada para remoção de glicerina e desumidificação na faixa de temperatura de 100 – 110 °C, para eliminar o excesso de água.

Antes da obtenção do biodiesel (mistura de ésteres metílicos) utilizou-se um planejamento experimental (Tab. 1) de composto central (CCD), para determinar a influência das variáveis temperatura, tempo e razão molar (álcool: óleo) na conversão dos ésteres metílicos.

Tabela 1 – Parâmetros do planejamento experimental

Variáveis	Símbolos	Níveis				
		-1,67	-1	0	+1	+1,67
Temperatura (°C)	T	33,2	40	50	60	66,7
Tempo Reacional (min)	t	19,9	30	45	60	70
Razão Molar (Álcool: Óleo)	R	1,9:1	3:1	4,5:1	6:1	7:1

Fonte: Autores (2024).

Para este planejamento experimental, contendo cinco níveis e três fatores adotados, necessitou-se de 17 experimentos, cujos dados experimentais obtidos foram analisados pelo processo de regressão de superfície de resposta utilizando a Eq. 1 polinomial de segunda ordem.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i>j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

Na qual a função “y” representa conversão de ésteres e os termos “ $x_i$ ” e “ $x_{ij}$ ” são as variáveis não codificadas independentes, enquanto “ $\beta_0$ ”, “ $\beta_i$ ”, “ $\beta_{ii}$ ” e “ $\beta_{ij}$ ” são as constantes dos coeficientes de interceptação, linear quadrático e de interação, respectivamente, o termo “ $\varepsilon$ ” representa o erro experimental. Para examinar a significância estatística do modelo polinomial ajustado, utilizou-se a análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% ( $\alpha = 5\%$ ), os modelos foram construídos a partir do programa “*Statistica 7.0*” identificando as variáveis mais significativas.

Para cada experimento do planejamento utilizou-se 10 g de óleo de peixe, 0,1 g de catalisador alcalino (KOH), sob as condições reacionais específicas de cada reação, e os valores de conversão de cada experimento foram analisados por meio de cromatografia gasosa em equipamento da marca VARIAN, modelo GC 450 e coluna CP-Wax 52 CB. Após encontradas as condições ideais, obteve-se o biodiesel em um reator de vidro de unidade piloto com capacidade para 2 L e caracterizou-se quanto ao Índice de Acidez (método titulométrico), Teor de Água (equipamento: Karl Fisher coulométrico; marca: METROHM; modelo: 83), Massa Específica e Viscosidade Cinemática (equipamento: densímetro digital; marca: ANTON PAAR; modelo: DMA 4500), Ponto de Fulgor (equipamento: FP92 5G2; marca: ISL), Estabilidade Oxidativa (equipamento Rancimat da marca METROHM) e Poder Calorífico (equipamento: bomba calorimétrica; marca: IKA; modelo: C-200), de acordo com os padrões de qualidade exigidos na Resolução ANP nº 920/2023.

## Resultados e Discussão

O óleo extraído foi caracterizado quanto ao Índice de Acidez ( $1,07 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e ao Teor de Água ( $72,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Com base nesses resultados, observa-se que o óleo de peixe refinado está em condições adequadas para a reação de transesterificação. De acordo com Knothe (2006), os valores máximos permitidos são  $2 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$  para o índice de acidez e  $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  para o teor de água, a fim de garantir um bom rendimento e evitar a formação de produtos indesejáveis, como o sabão.

Quanto aos efeitos lineares, observou-se que as variáveis temperatura e razão molar aumentam a conversão dos ésteres metílicos, enquanto o tempo reduz a conversão, e nos efeitos quadráticos, temperatura e tempo têm impactos positivos, mas a razão molar tem impacto negativo. Nas interações, a combinação temperatura/tempo é positiva, enquanto temperatura/razão molar e tempo/razão molar são negativas. A razão molar foi a variável mais influente na conversão.

Para cada experimento, obteve-se um valor de conversão (Tabela 2) e para validar o modelo matemático (Eq. 1) proposto para prever a conversão dos ésteres metílicos, foi utilizado o teste F, onde obteve-se os coeficientes de regressão e através destes o software “*Statistica 7.0*” gerou uma tabela de ANOVA (análise de variância). No nível de 95% de confiança o valor de F tabelado foi de 3,677, e o valor de F calculado foi 4,537, portanto, o modelo matemático é válido para determinar a conversão dos ésteres. A variação explicada pelo modelo ( $R^2$ ) foi boa correspondendo a quase 70% e o coeficiente de correlação (R) foi de 0,86 o qual confirma que o modelo é adequado para explicar o processo.

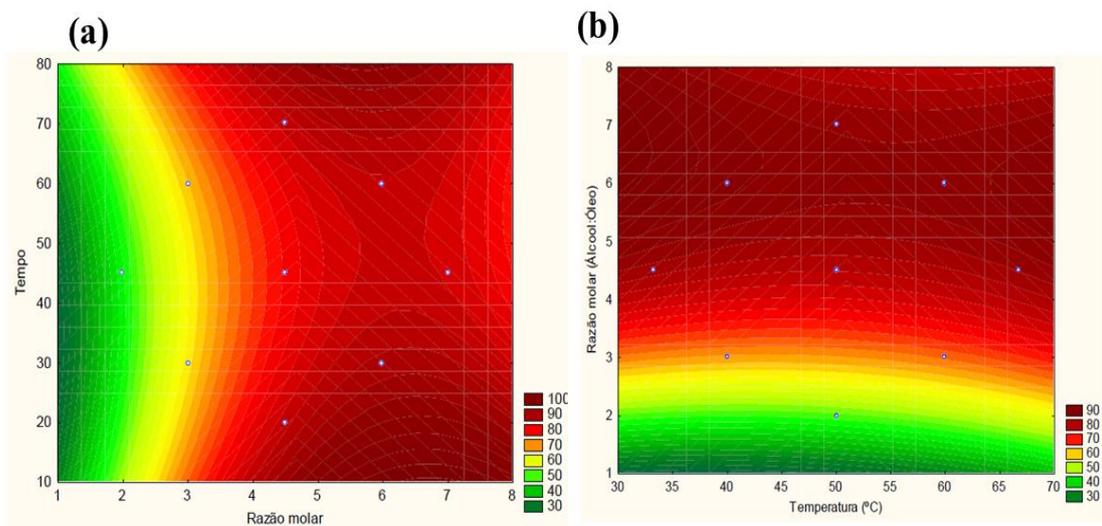
Tabela 2 – Valores da conversão de ésteres metílicos para cada experimento

Exp.	X <sub>T</sub>	X <sub>t</sub>	X <sub>R</sub>	T (°C)	t (min)	Razão Molar	Conversão
1	-1	-1	-1	40	30	3:1	69,45
2	-1	1	1	40	60	6:1	86,98
3	1	1	-1	60	30	6:1	89,84
4	1	1	-1	60	60	3:1	75,38
5	0	0	0	50	50	4,5:1	72,46
6	-1	-1	1	40	30	6:1	87,71
7	-1	1	-1	40	60	3:1	68,31
8	1	-1	-1	60	30	3:1	69,95
9	1	1	1	60	60	6:1	83,43
10	0	0	0	50	45	4,5:1	81,04
11	-1,67	0	0	33,2	45	4,5:1	79,33
12	1,67	0	0	66,7	45	4,5:1	78,44
13	0	-1,67	0	50	19,9	4,5:1	81,53
14	0	1,67	0	50	70,1	4,5:1	83,16
15	0	0	-1,67	50	45	2:1	34,77
16	0	0	1,67	50	45	7:1	86,68
17	0	0	0	50	45	4,5:1	82,43

Fonte: Autores (2024).

Por meio dos gráficos de superfície de resposta é possível observar os resultados da variável dependente em função das variáveis independentes. A Figura 2 no item “a” correlaciona as variáveis tempo e razão molar, sendo possível verificar que a razão molar é a variável determinante para conversão dos ésteres metílicos. No item “b”, as variáveis razão molar e temperatura estão correlacionadas, sendo também possível observar que esta variável é muito mais significativa na conversão de ésteres do que a temperatura.

Figura 2 – Gráfico de superfície resposta 2D em função das variáveis experimentais: (a) razão molar *versus* tempo de reação; (b) temperatura de reação *versus* razão molar



Fonte: Autores (2024).

Após a comparação dos resultados, obteve-se os parâmetros otimizados para a reação (Tabela 3), proporcionando uma maior conversão do óleo das vísceras de Tilápia em ésteres metílicos, por transesterificação via catálise básica.

Tabela 3 – Valores otimizados para a transesterificação do óleo das vísceras de Tilápia

Parâmetro	Valor
Temperatura	60 °C
Tempo	30 min
Razão Molar	6:1 (álcool: óleo)

Fonte: Autores (2024).

Com os parâmetros otimizados, obteve-se o biodiesel e algumas propriedades físico-químicas (Tabela 4) foram analisadas de acordo com as normas estabelecidas pela Resolução ANP nº 920/2023, demonstrando que o produto é promissor a comercialização.

Tabela 4- Propriedades do Biodiesel do óleo das vísceras de Tilápia (BOVT)

Propriedade	BOVT <sup>1</sup>	Limites <sup>2</sup>	Método
Índice de Acidez (mg KOH·g <sup>-1</sup> ), máx.	0,29	0,50	EN 14104
Massa Específica (20°C, kg·m <sup>-3</sup> )	880,8	850-900	ASTM D4052
Viscosidade Cinemática (40°C, mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4,61	3,0-5,0	ASTM D7042
Teor de Água (mg·kg <sup>-1</sup> ), máx.	111,05	200	ASTM D 5865
Ponto de Fulgor (°C), mín.	175,2	100	ASTM D 93
Teor de Éster (%), min.	93,2	96,5	EN 14103

<sup>1</sup>Biodiesel de óleo das vísceras de Tilápia; <sup>2</sup>Resolução ANP nº 920/2023.

Fonte: Autores (2024).

Enquanto quase todos os parâmetros estão dentro dos limites de qualidade exigidos pela ANP, observa-se que mesmo com as condições reacionais otimizadas, a conversão dos ésteres não atingiu o valor mínimo exigido. Essa baixa conversão pode ser explicada pela necessidade da otimização de mais fatores que não foram aqui analisados, como a proporção de catalisador (1% neste trabalho) em peso, e a rotação (900 rpm neste trabalho) utilizada durante a reação, ou até em alguma etapa do pré-tratamento do óleo, teor de sabão e água (Mangesha *et al.*, 2024; Sun *et al.*, 2024).

## Conclusões

Por intermédio do planejamento experimental utilizando o Planejamento Composto Central (CCD), foi possível analisar e otimizar as variáveis importantes na produção de biodiesel, como a razão molar e temperatura com efeitos positivos e o tempo com efeitos negativos na conversão dos ésteres, porém com uma conversão de 93,2% necessitando da otimização de outras variáveis reacionais.

Os resultados obtidos evidenciam que o óleo das vísceras de Tilápia é uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel, utilizando-se da reação de transesterificação alcalina via rota metílica, servindo como importante matriz para o aumento do fornecimento energético de biodiesel nacional, já que a extração de diferentes compostos de resíduos alimentares gera novas opções de utilização destes produtos, neste caso, o mercado de combustíveis, apontando para a grande relevância, que é aproveitamento do óleo das vísceras tilápia, sendo uma alternativa tecnológicas que não só são mais eficientes que os métodos tradicionais, mas também são consideradas “verdes” e não poluem o meio ambiente.

Os resultados obtidos indicam que o óleo das vísceras de tilápia é uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel, utilizando a reação de transesterificação alcalina via rota metílica. Este óleo contribui significativamente para o aumento do fornecimento energético de biodiesel nacional, já que a extração de compostos de resíduos alimentares oferece novas possibilidades de uso, como no mercado de combustíveis. Isso destaca a importância do aproveitamento do óleo das vísceras de tilápia como uma alternativa tecnológica, com eficiência semelhante aos métodos tradicionais e de forma sustentável ao meio ambiente.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (313647/2020-8; 310037/2023-9; 402757/2023-8); FUNCAP (PS1-00186-00255.01.00/21), FINEP, CAPES (Código de Financiamento 001) e NUTEC.

## Referências

- GOVERNICI, V. L. **Análise sensorial de filé de tilápia-do-Nilo sem pele defumado**. 2024. 24 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Zootecnia) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira - SP, 2024. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/a824d6df-dfd0-4dbd-af0d-cd406b910bdf/content>. Acesso em: 5 maio 2024.
- Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P. **Manual de Biodiesel**. Editora Edgard Blücher Ltda. 1ª edição, 2006.
- LAMAS, D. L. Effect of enzymatic degumming process on the physicochemical and nutritional properties of fish byproducts oil. **Applied Food Research**, v. 2, ed. 2, p. 100170, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100170>. Acesso em: 5 maio 2024.
- MANGESHA, Y. K. *et al.* Optimization, Production, and characterization of cottonseed methyl ester based on Box-Behnken in response surface design and gas Chromatography-Mass spectrum analysis. **Energy Conversion and Management**: X, v. 23, p. 100619, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100619>. Acesso em: 5 maio 2024
- MARTINS, Gislaïne Iastiaque et al. **Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production**. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Cascavel, v. 42, n. 1, p.234-239, out. 2015. Acesso em: 5 maio 2024.
- MENEGAZZO, M. L. *et al.* Production and characterization of crude and refined oils obtained from the co-products of Nile tilapia and hybrid sorubim processing. **Food Chemistry**, v. 157, p. 100-104, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.121>. Acesso em: 5 maio 2024.



PÉREZ-MARROQUÍN, X. A. *et al.* Agro-Food Waste as an Ingredient in Functional Beverage Processing: Sources, Functionality, Market and Regulation. **Foods**, v. 12, ed. 8, p. 1583, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods12081583>. Acesso em: 5 maio 2024.

SCHULTER, E. P.; VIEIRA FILHO, J. E. R. Evolução da piscicultura no brasil: diagnóstico e desenvolvimento da cadeia produtiva de tilápia. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA**: Texto para discussão, 2017.

SUN, X. *et al.* Boosted conversion of restaurant waste oil into biodiesel using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@UiO-66-NH<sub>2</sub> magnetic heterogeneous nanocatalyst and its application on the diesel engine: Optimization via RSM. **Renewable Energy**, v. 223, p. 120007, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120007>. Acesso em: 5 maio 2024.