

ESTUDO DA VIABILIDADE DO ÓLEO DE PEIXE PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

I.Y.ASANOME, L. C. CARDOSO, N. C. PEREIRA

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: isabelaasanome@gmail.com

RESUMO – Devido às constantes mudanças climáticas e ao uso descontrolado de combustíveis fósseis tem-se buscado fontes alternativas para substituir o petróleo. O biodiesel é um combustível alternativo que pode substituir total ou parcialmente o diesel, ele é produzido a partir de óleos vegetais e rejeitos gordurosos. Neste trabalho foi avaliada a viabilidade da utilização do óleo de peixe para a produção de biodiesel, por meio da reação de transesterificação etélica, utilizando catálise básica. Para isso, foram analisadas as principais características físico-químicas do óleo de peixe. Foram determinados: o índice de acidez, a massa específica, a viscosidade, o índice de iodo, o teor de umidade, o índice de saponificação e a composição em ácidos graxos deste óleo. Devido ao alto índice de acidez foi realizada a neutralização do óleo, seguida pela produção do biodiesel nas seguintes condições: temperatura de 54 °C, razão molar etanol/ácido graxo de 1: 11,79 e 0,7% de catalisador alcalino. Finalmente foi realizada a quantificação de ésteres etélicos. As propriedades do biodiesel produzido atendem aos padrões exigidos pela ANP e o óleo mostrou-se apto para a produção de biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de combustíveis, a restrição das ofertas de petróleo e o aumento da poluição, que prejudica a saúde humana e o agravamento do efeito estufa, sugerem a busca por fontes alternativas de energia. O biocombustível, em especial o biodiesel, torna-se uma alternativa para a diminuição do uso de combustíveis fósseis, reduzindo a dependência de importação de petróleo. O biodiesel é um combustível biodegradável constituído de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais e é miscível com o diesel de petróleo em qualquer proporção (KNOTHE et al., 2006).

O óleo de peixe é uma matéria-prima alternativa para a produção do biodiesel por ser extraído do conteúdo de lipídios das partes rejeitadas do peixe. De acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, a produção mundial de peixes em 2015 foi de 166,8 milhões de toneladas de peixes e estima-se que produção da pesca e aquicultura no Brasil deve crescer mais de 100% até 2025.

O biodiesel proveniente de rejeitos gordurosos, tais como vísceras de peixe, é ambientalmente e economicamente mais vantajoso que o obtido a partir do óleo vegetal por não competir com a alimentação humana e aproveitar um resíduo usualmente descartado no meio ambiente. Além disso, gera uma alternativa de renda para a piscicultura local, por meio

dessa matéria-prima de alta produtividade e baixo custo, minimizando os impactos ambientais (BERY et al., 2012). Ainda, permite um abastecimento contínuo, fato que não é possível com oleaginosas, devido à sua produção sazonal.

Este trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade do óleo de peixe para sintetizar, pela reação de transesterificação via catálise básica, ésteres etílicos. Para tanto foi realizada a caracterização físico-química do óleo de peixe e a produção do biodiesel etílico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Matéria-Prima

O óleo de peixe utilizado para a produção de ésteres etílicos foi adquirido da empresa Aboissa Óleos Vegetais da cidade de São Paulo - SP, Brasil. Este óleo foi originado de resíduos de peixes marinhos, tais como a sardinha, atum e o salmão. O reagente foi o etanol anidro e o catalisador, hidróxido de sódio.

2.2. Preparação e Caracterização da Matéria-Prima

O óleo de peixe foi neutralizado utilizando uma solução de NaOH 7,2 mol/L, pelo método de Zumach et al. (2012). Foram realizadas algumas análises para a caracterização do óleo de peixe. O teor de ésteres foi determinado em um cromatógrafo a gás, marca Thermo Scientific, modelo Trage GC Ultra, com uma coluna da marca SGE Analytical Science, modelo BPX 70. O teor de umidade foi feito no aparelho Volumetric Karl Fisher marca Orion, modelo AF8. O índice de saponificação, o índice de acidez e o índice de iodo foram realizados de acordo com as normas AOCS Cd 3-52, AOAC 948-28 e AOAC 920.159, respectivamente. A determinação da massa específica foi realizada no densímetro, marca Anton Paar, modelo DMA 5000. Por fim, para a análise da viscosidade cinemática, foi utilizado um reômetro digital Brookfield modelo DV-III.

2.3. Produção de Biodiesel

A reação foi conduzida em um balão de três bocas a 54 °C, com razão molar 1:11,79 (óleo:etanol) e 0,7% em massa do catalisador NaOH, com agitação a 350 rpm por noventa minutos. Após a reação de transesterificação, foi realizada a lavagem dos ésteres etílicos pela metodologia de Geris et al. (2007).

O teor de glicerol livre, que foi determinado por meio de uma metodologia modificada, com base no método oficial da AOCS (Ca 14-56), para análise de glicerol livre em óleos e gorduras, sugerida por Dantas (2006).

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização da Matéria-Prima

As características físico-químicas do óleo de peixe, determinadas neste trabalho, antes e após a neutralização, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características físico-químicas do óleo de peixe

VALORES OBTIDOS (Média ± Desvio Padrão)		
PARÂMETROS	ANTES DA NEUTRALIZAÇÃO	APÓS A NEUTRALIZAÇÃO
Índice de Acidez (mg KOH/g)	10,86±0,05	0,68±0,01
Massa Específica 20°C (kg.m ³)	931,00±0,14	923,00±0,17
Viscosidade 40°C (mm ² /s)	27,25 ±1,12	26,66 ± 1,18
Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	100,00±0,90	95,10±0,20
Teor de Umidade (mg/kg)	518,00±1,62	210,00±1,46
Índice de Saponificação (mg KOH /g)	181,46 ±0,23	170,10±1,15

O óleo de peixe estudado apresentou um índice de acidez de 10,86 bem acima do encontrado na literatura: 2,81 mg KOH/g (SANTOS et al., 2010); 1,47 mg KOH/g (BERY et al., 2012); 5,8 mg KOH/g (OLIVEIRA et al., 2013). O valor recomentado por Dorado et al.(2002) é de no máximo 3%, para que a transesterificação alcalina seja eficiente. Óleos ácidos em reação de transesterificação alcalina produzem sabão, reduzindo o rendimento da reação e dificultando a separação da glicerina nos ésteres etílicos, assim realizou-se um processo de neutralização do óleo de peixe, tornando-o viável para a produção de biodiesel por transesterificação alcalina deste óleo.

As massas específicas do óleo de peixe a 20°C, antes e após a neutralização, foram, similares à obtidas por Santos et al. (2010), 911 kg/m³ a 25 °C e Bery et al. (2012), 919 kg/m³ a 20 °C. Foram próximas à massa específica encontrada para o óleo de soja a 20 °C, de acordo com Gomes et al. (2011). Como o óleo de peixe estudado neste trabalho é rico em ácidos graxos de cadeias longas a sua massa especifica é alta. As viscosidades cinemáticas a 40 °C do óleo de peixe foram próximas às encontrados para o óleo de peixe por Santos et al. (2010), 32,1 mm²/s a 37 °C e Bery et al. (2012), 32 mm²/s a 40 °C e próximas à viscosidade do óleo de soja, Gomes et al. (2011). O índice de iodo se relaciona com a estabilidade oxidativa do óleo e pode determinar seu grau de insaturação (LÔBO et al., 2009). Para o óleo de peixe, foram obtidos valores próximos aos encontrados por Santos et al. (2010), 88,1 gI₂/100g, Bery et al. (2012), 136 gI₂/100g e Oliveira et al. (2013), 72,35 gI₂/100g.

Os teores de umidade do óleo de peixe foram próximos aos encontrados por Santos et al. (2010), 300 mg/kg, Bery et al. (2012), 181 mg/kg e Oliveira et al. (2013), 120 mg/kg. A transesterificação alcalina não é prejudicada por esse teor de umidade, de acordo Freedman et al. (1984), o limite de umidade é de até 3000 mg/kg. O índice de saponificação estabelece o grau de estabilidade do óleo, em que valores elevados indicam a redução da massa molar, devido a sua deterioração do óleo. Os valores obtidos para o óleo de peixe foram próximos aos encontrados pela literatura por Santos et al. (2010), 193 mg KOH/g; Bery et al., (2012), 180 mg KOH/g e Oliveira et al. (2013), 177,8 mg KOH/g. Esses resultados não interferiram na reação de transesterificação alcalina.

Foi determinada ainda, a composição em ácidos graxos do óleo por cromatografia gasosa. Os valores obtidos, antes e depois da neutralização, estão em acordo com os determinados por Moura et al. (2006) e estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos ácidos graxos do óleo de peixe.

Ácidos graxos	Composição (%) (Média \pm desvio padrão)		
	Óleo de peixe	Após neutralização	Óleo de peixe (MOURA et al., 2006)
Mirístico (C14:0)	7,67 \pm 0,10	7,61 \pm 0,30	7,06
Palmítico (C16:0)	21,52 \pm 0,41	22,13 \pm 0,15	17,98
Palmitoléico (C16:1)	5,81 \pm 0,32	6,18 \pm 0,27	7,55
Estearico (C18:0)	4,59 \pm 0,09	4,69 \pm 0,32	5,25
Oleico (C18:1)	8,08 \pm 0,53	8,93 \pm 0,13	13,53
Linoléico (C18:2)	5,25 \pm 0,22	4,28 \pm 0,10	2,37
Linolaídico (C18:2n-6t)	2,64 \pm 0,30	1,82 \pm 0,22	-
Linolênico (C18:3)	2,43 \pm 0,67	2,44 \pm 0,10	1,13
Araquídico (C20:0)	3,02 \pm 0,61	3,03 \pm 0,40	0,46
Eicosatrienóico (C20:3n-3)	2,09 \pm 0,20	2,02 \pm 0,45	0,87
Eicosapentaenóico (EPA) (C20:5)	13,42 \pm 0,11	13,59 \pm 0,21	14,80
Lignocérico (C24:0)	1,68 \pm 0,13	1,08 \pm 0,29	-
Docosahexaenóico (DHA) (C22:6)	21,80 \pm 0,20	22,20 \pm 0,11	18,15
Ácidos Graxos Saturados	38,48	38,54	33,18
Ácidos Graxos Monoinsaturados	13,89	15,11	23,43
Ácidos Graxos Insaturados	47,63	46,35	43,38

Os ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados predominantes foram, respectivamente, o palmítico, o oleico e o docosaexaenoico, similares aos encontrados por Moura et al. (2006). As percentagens de ácidos graxos insaturados encontradas foram elevadas, sendo o óleo, predominantemente, composto pelos ácidos docosahexaenóico (DHA) (C22:6), palmítico (C16:0), eicosapentaenóico (EPA) (C20:5), oleico (C18:1) e mirístico (C14:0), diferente da composição química do óleo de soja, o mais utilizado na produção de biodiesel, que de acordo com Gomes et al. (2011), é composto, principalmente, dos ácidos linoleico (C18:2), oleico (C18:1) e palmítico (C16:0). O óleo de peixe possui alto índice de ácidos graxos insaturados, e de acordo com Knothe et al. (2006), óleos com alto teor de ácidos graxos insaturados proporcionarem uma elevada fluidez ao biodiesel, sendo uma característica positiva para o óleo de peixe.

A massa molar média do óleo de peixe que foi 893,36 \pm 0,15 g/mol e após a neutralização 891,97 \pm 0,33 g/mol. As massas molares médias do óleo de peixe, antes e depois da neutralização, estão próximas às apresentadas por Santos et al. (2010), 903 g/mol e Oliveira et al. (2013), 929,36 g/mol em óleos de peixe.

3.2. Análise de Controle de Qualidade do Biodiesel

O índice de acidez obtido nos ésteres etílicos formados por meio do óleo de peixe foram semelhantes aos obtidos por Martins et al. (2015) e Hong et al. (2013) e considerado dentro das especificações da ANP, conforme mostrado na Tabela 3. A presença de impurezas acarretam mudanças na densidade do biodiesel (LÔBO et al., 2009), a massa específica do biodiesel foi dentro do limite especificado pela ANP e próxima aos valores encontrados por Martins et al. (2015), Hong et al. (2013) e Yahyaee et al. (2013) em ésteres etílicos a partir do óleo de peixe.

Tabela 3 – Características físico-químicas dos ésteres etílicos produzidos a partir do óleo de peixe.

Parâmetros	Limite ANP	Éster Etílico (Média \pm desvio padrão)
Índice de Acidez (mg KOH/g)	Máx. 0,50	0,32 \pm 0,08
Massa Específica 20°C (kg.m ³)	850 a 900	885 \pm 0,09
Viscosidade 40°C (mm ² /s)	3,0 a 6,0	4,62 \pm 0,08
Teor de Umidade (mg/kg)	Máx. 200,0	119 \pm 0,91
Glicerol livre (% massa)	Máx. 0,02	0,015 \pm 0,006
Teor de Ésteres (% massa)	96,5	96,41 \pm 0,22

O biodiesel apresentou viscosidade dentro do limite especificado pela ANP e similar aos obtidos por Martins et al. (2015), Hong et al. (2013) e Yahyaee et al. (2013). O valor determinado para o teor de umidade do óleo de peixe foi semelhante ao encontrado por Martins et al. (2015) e dentro do estabelecido pela ANP. O valor obtido do teor de glicerol livre nos ésteres etílicos foi dentro do limite estabelecido pela ANP. O teor de éster obtido nesse trabalho foi de 96,41 \pm 0,22% em massa, próximo à porcentagem estabelecida pela ANP.

4. CONCLUSÃO

A partir da caracterização da matéria-prima, observa-se que o óleo de peixe é apto para a produção de biodiesel. O óleo obtido de resíduos do beneficiamento do peixe é um produto de baixo valor agregado, tendo como principal vantagem na sua utilização a possível redução do preço de produção do biodiesel devido à redução de gastos com a matéria-prima. O óleo de peixe é rico em ácidos graxos de cadeia longa, assim apresenta uma excelente conversão em ésteres etílicos, com teor de éster de 96,41 \pm 0,22, dentro do limite estabelecido pela ANP, de no mínimo 96,5% em massa para ser considerado como biodiesel.

5. REFERÊNCIAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biodiesel, 2016. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em 20 jan. 2017.
- A.O.A.C. - Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC International. Food composition, additives, natural contaminants. 16. ed. v. 2. Gaithersburg: AOAC, 1997.
- A.O.C.S. - American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign, Ill.: AOCS, 2004.
- BERY, C. C. S.; NUNES, M. L.; SILVA, G. F.; SANTOS, J. A. B.; BERY, C. S. 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. *R. Geintec*, v. 2, n. 3, p.297-306, 2012.
- DANTAS, M. B. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho. 2006. Dissertação (Mestrado em Química – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

- DORADO, M.P., BALLESTERO, E., DE ALMEIDA, J.A., SCHELLERT, C., LÖHRLEIN, H.P., KRAUSE, R. An alkalai-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. *Trans. Amer. Soc. Agricul. Eng.*, v.45, n. 3, p. 525-529, Maio, 2002.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.
- GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Quí. Nova*, v.30, n.5, p.1369-1373, 2007.
- GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel Production From Degummed Soybean Oil and Glycerol Removal Using Ceramic Membrane. *J. Membr. Science* 378 - 453 - 461. May. 2011.
- HONG I. K.; PARK, J. W.; LEE, S. B. Optimization of fish-oil-based biodiesel synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.19, p. 764–768, 2013.
- KNOTHE, G; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. Manual do biodiesel. São Paulo: Blucher, 2006.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quí. Nova*. v.32, n.6, p. 1596-1608, 2009.
- MARTINS, G. I.; SECCO, D.; ROSA, H. A.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; SOUZA, S. N. M.; SANTOS, R. F.; SILVA, T. R. B. GURGACZ, F. Physical and chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil. *Renew. and Sustainable Energy R.*, v. 42, p. 154-157, 2015.
- MOURA J. M. L. N.; GONÇALVES L. A. G.; GRIMALD R.; SOARES S. M.; RIBEIRO A. P. B. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos w-3. *Química Nova*. v.29 n.5, Set./Out. 2006.
- OLIVEIRA L. E.; BARBOZA J. C. S.; DA SILVA M. L. C. P. Production of ethylic biodiesel from Tilápia visceral oil. *Renew. Energy and Power Quality J.* , v. 13, p. 412, 2013.
- ONU – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. 2016. Disponível em: < <http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/423722/>>. Acesso em 20 jan. 2017.
- SANTOS, F. F.P.; MALVEIRA, J. Q.; CRUZ, M. G.A.; FERNANDES, F. A.N. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. *Fuel*, v.89, p. 275-279, 2010.
- YAHYAE, R.; GHOBADIAN, B.; NAJAFI, G. Waste fish oil biodiesel as a source of renewable fuel in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.17, p.312-319, 2013.
- ZUMACH, F. C.; SIMONELLI, G.; STINGUEL, L.; MOTTA, V. C. N. Determinação das variáveis que afetam a neutralização do óleo de pinhão manso. *Enciclopédia Biosfera* , v.8, p. 2257-2266, 2012.