

# 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 <sup>3</sup> )	931,00±0,14	923,00±0,17
Viscosidade 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	27,25 ±1,12	26,66 ± 1,18
Índice de Iodo (gI <sub>2</sub> /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/m<sup>3</sup> a 25 °C e Bery et al. (2012), 919 kg/m<sup>3</sup> 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 mm<sup>2</sup>/s a 37 °C e Bery et al. (2012), 32 mm<sup>2</sup>/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 gI<sub>2</sub>/100g, Bery et al. (2012), 136 gI<sub>2</sub>/100g e Oliveira et al. (2013), 72,35 gI<sub>2</sub>/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 ± desvio padrão)		
	Óleo de peixe	Após neutralização	Óleo de peixe (MOURA et al., 2006)
Mirístico (C14:0)	7,67±0,10	7,61±0,30	7,06
Palmítico (C16:0)	21,52±0,41	22,13±0,15	17,98
Palmitoléico (C16:1)	5,81±0,32	6,18±0,27	7,55
Estearico (C18:0)	4,59±0,09	4,69±0,32	5,25
Oleico (C18:1)	8,08±0,53	8,93±0,13	13,53
Linoléico (C18:2)	5,25±0,22	4,28±0,10	2,37
Linolaídico (C18:2n-6t)	2,64±0,30	1,82±0,22	-
Linolênico (C18:3)	2,43±0,67	2,44±0,10	1,13
Araquídico (C20:0)	3,02±0,61	3,03±0,40	0,46
Eicosatrienóico (C20:3n-3)	2,09±0,20	2,02±0,45	0,87
Eicosapentaenóico (EPA) (C20:5)	13,42±0,11	13,59±0,21	14,80
Lignocérico (C24:0)	1,68±0,13	1,08±0,29	-
Docosahexaenóico (DHA) (C22:6)	21,80±0,20	22,20±0,11	18,15
<b>Ácidos Graxos Saturados</b>	<b>38,48</b>	<b>38,54</b>	<b>33,18</b>
<b>Ácidos Graxos Monoinsaturados</b>	<b>13,89</b>	<b>15,11</b>	<b>23,43</b>
<b>Ácidos Graxos Insaturados</b>	<b>47,63</b>	<b>46,35</b>	<b>43,38</b>

Os ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados predominantes foram, respectivamente, o palmítico, o oleico e o docosaexaenóico, similares aos encontrados por Moura et al. (2006). As percentagens de ácidos graxos insaturados encontradas foram elevadas, sendo o óleo, predominantemente, composto pelos ácidos docosaexaenóico (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 ± desvio padrão)
Índice de Acidez (mg KOH/g)	Máx. 0,50	0,32±0,08
Massa Específica 20°C (kg.m <sup>3</sup> )	850 a 900	885±0,09
Viscosidade 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	3,0 a 6,0	4,62±0,08
Teor de Umidade (mg/kg)	Máx. 200,0	119±0,91
Glicerol livre (% massa)	Máx. 0,02	0,015±0,006
Teor de Ésteres (%massa)	96,5	96,41±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 Yahyae 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±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%±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.