



UFRR

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SUELI CAETANO DE SOUSA**

**AVALIAÇÃO DO ÓLEO DE PARTES DISTINTAS DO TAMBAQUI (*Colossoma macropomun*) E APROVEITAMENTO DE SEUS RESÍDUOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**BOA VISTA, RR**

**2014**

**SUELI CAETANO DE SOUSA**

**AVALIAÇÃO DO ÓLEO DE PARTES DISTINTAS DO TAMBAQUI (*Colossoma macropomun*) E APROVEITAMENTO DE SEUS RESÍDUOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Roraima, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Mendonça Alves da Costa.**

**Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Flach.**

**BOA VISTA, RR**

**2014**

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)  
Biblioteca Central da Universidade Federal de Roraima

S725a Sousa, Sueli Caetano de.  
Avaliação de partes distintas do Tambaqui (*Colossoma macropomun*) e aproveitamento de seus resíduos na produção de biodiesel / Sueli Caetano de Sousa. – Boa Vista, 2014.  
118f. : il.

Orientador: Prof. Dr.: Luiz Antonio Mendonça. Alves da Costa.  
Co-orientadora: Prof. Dra.: Adriana Flach.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Roraima, Programa de Pós-Graduação em Química.

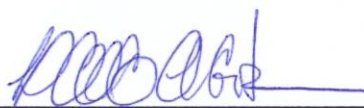
1 – Biodiesel. 2 – Óleo de peixe. 3 – Ácidos graxos. 4 – Tambaqui. 5 – *Colossoma macropomun*. I – Título. II – Costa, Antonio Mendonça Alves da (orientador). III – Flach, Adriana (co-orientadora).

CDU – 54.665.213

SUELI CAETANO DE SOUSA


**AVALIAÇÃO DO ÓLEO DE PARTES DISTINTAS DO TAMBAQUI (*Colossoma macropomun*) E APROVEITAMENTO DE SEUS RESÍDUOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Roraima, como pré-requisito para a conclusão do Curso de Mestrado em Química, com área de concentração: Química dos Produtos Naturais, defendida em 29 de março de 2014 e avaliada pela seguinte banca examinadora:



---

Prof. Dr. Luiz Antonio Mendonça Alves da Costa  
Orientador/Departamento de Química – UFRR



---

Prof.ª Dr.ª Adriana Flach  
Co-orientadora/ Departamento de Química – UFRR



---

Prof.ª Dr.ª Cléria Mendonça de Moraes  
Universidade Estadual de Roraima – UERR

*Aos meus pais, Antônio e Francisca...  
Ao meu esposo Edivan e em especial aos meus filhos,  
Feliphey, Thália e Mellyssa...  
E a todos os meus irmãos: Antônio, Luiz, Antônio  
Filho, Osmar, Valdir (in memoriam) e Isaias.  
AMO VOCÊS!*

**dedico**

## AGRADECIMENTOS

Ao final dessa jornada percebo que nunca estive sozinha e como foi importante a ajuda daqueles que estiveram ao meu lado, me dando apoio, incentivo e colaborando para que hoje eu pudesse estar realizando mais uma conquista. Por isso não poderia deixar de agradecer a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível, e a algumas pessoas em especial que direta ou indiretamente fizeram parte desta minha conquista.

Aos meus pais que sempre foram minhas referências e que me deram grande suporte no decorrer desse trabalho.

Ao meu amado esposo e filhos, que sempre acreditaram em mim, externando-me a minha eterna gratidão, sem vocês seria impossível chegar até aqui.

Ao Prof. Dr Luiz Antônio Mendonça Alves da Costa, por ter me recebido em seu grupo de pesquisa e que, com muita paciência e atenção, dedicou parte do seu valioso tempo para me orientar em cada passo deste trabalho. Agradeço o apoio e palavras de incentivos nos momentos mais difíceis que enfrentei.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Flach, pelo apoio e contribuição na minha vida acadêmica e por tanta influência na minha vida profissional.

A minha amiga Luciana Araújo Xavier, pelas horas de desabafos, companheirismo, colaboração, minha companheira de estudos ao longo desta jornada. **Obrigada amiga por tudo!**

A todos os colegas do Grupo de Biotecnologia e Química Fina (GBQF) pela colaboração e por terem compartilhado comigo muitos momentos, alguns agradáveis outros estressantes.

Ao LAPAC/UFPA e ao LAPEC/UFAM pela disponibilidade e realização das análises físico-químicas do BIVITA.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Mestrado.

**A todos, muito obrigada!**

“É fundamental diminuir a distância entre o que se diz e o que se faz, de tal maneira que num dado momento a tua fala seja a tua prática.”

Paulo Freire

## RESUMO

Devido à necessidade de ampliação de oferta de energia, existe uma crescente busca por novas matérias primas como fontes de energia renovável. Os óleos vegetais, as gorduras animais, óleos de cozinha recuperado e resíduos da produção pesqueira estão sendo avaliados. O presente trabalho teve como objetivo avaliar, através de diferentes métodos de extração, o rendimento do óleo de diversas partes do tambaqui (*Colossoma macropomum*), inclusive de seus resíduos, determinar a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos e produzir biodiesel aproveitando os resíduos deste peixe. Neste trabalho avaliou-se métodos de extração de óleo à frio, com material fresco utilizando o método de Folch e extração com hexano; extração à frio, com material desidratado utilizando a metodologia modificada de Duarte e por fim a extração convencional por Soxhlet. Os óleos obtidos foram inicialmente analisados por cromatografia em camada delgada (CCD) e em seguida convertidos a seus respectivos ésteres metílicos de ácidos graxos. Extraíu-se também óleo das vísceras de tambaqui, através de aquecimento em estufa à 60°C. O óleo usado na produção de biodiesel foi submetido a análises físico-químicas, em seguida esterificado pelo método de Fischer com metanol, para redução da acidez, e depois submetido à transesterificação alcalina. A composição em ácidos graxos, dos óleos obtidos e do biodiesel, foi determinada através da cromatografia à gás utilizando detector de ionização por chama (CG-DIC). As propriedades do biodiesel foram determinadas de acordo com as orientações da Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) através da resolução de N° 7 de 2008. De acordo com os resultados obtidos, o método de extração de óleo que apresentou o melhor rendimento foi a metodologia modificada de Duarte (12,31%) enquanto que o método de Folch e a extração com hexano apresentaram rendimentos inferiores à 2%. Através da extração por Soxhlet, usando amostras diversificadas do tambaqui (filé, cabeça e mistura dos resíduos), obteve-se rendimentos de 42,48%, 42,87% e 41,87%, respectivamente. Das vísceras de tambaqui, através do aquecimento em estufa, obteve-se rendimento de 46,78% de óleo. Os resultados físico-químicos indicaram acidez elevada para o óleo da mistura dos resíduos (1,62%) em relação ao óleo das vísceras (0,49%). O índice de saponificação para o óleo das vísceras foi de 163,86 mg de KOH/g, inferior ao encontrado na literatura para o óleo de peixe (189-193). Os resultados cromatográficos apresentaram diferenças tanto na composição química dos óleos e do biodiesel, quanto na proporção de seus constituintes. Os ácidos graxos majoritários determinados nas amostras foram os ácidos oléico (C18:1  $\omega$ -9) e palmítico (C16:0). O biodiesel apresentou aspecto, massa específica, viscosidade cinemática dentro dos limites determinado pela ANP, sendo que o ponto de fulgor determinado foi bem acima do mínimo recomendado, um indicativo que o biocombustível produzido apresenta baixo risco de inflamabilidade, no entanto, o índice de acidez e a estabilidade oxidativa encontraram-se fora dos parâmetros pré-estabelecidos. Portanto, o óleo das vísceras de tambaqui mostra-se promissor para a produção de biodiesel, porém existe a necessidade de ampliar-se o estudo.

**Palavras-chave: Biodiesel. Composição em ácidos graxos. Óleo de peixes.**



## ABSTRACT

Due to the need to expand the energy supply, there is an increasing search for renewable energy. Vegetable oils, animal fats, recovered cooking oils and wastes from fish production are being appraised. The present work aimed evaluate, by different extraction methods, the yield of oil from different parts from the Tambaqui (*Colossoma macropomum*), including its wastes, determine the fatty acid composition of oils obtained and produce biodiesel taking advantage of this fish wastes. In this work we evaluate methods of oils in cold extraction, with fresh material using the Folch method and extraction with hexane; Cold extraction, using dehydrated material utilizing the Duarte modified methodology and finally the conventional Soxhlet extraction. The oils obtained were initially analyzed by thin layer chromatography (TLC) and immediately converted to the respective methyl esters of fatty acid. It was also extract oils from the Tambaqui offal, by heating in a stove at 60° C. The oil used in biodiesel production was submitted to physicochemical analysis, immediately esterified by the Fischer method using methanol, to reduce its acidity, and immediately submitted to alkaline transesterification. The fatty acid composition, from de oils obtained and from biodiesel, was determined by gas chromatography utilizing flame ionization detector (GC-FID). The biodiesel properties were determined according to instructions from the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) by the resolution N° 7, 2008. According to the results obtained, the oil extraction method that presented the best yield was the Duarte modified methodology (12.31%) while the Folch method and the extraction with hexane presented yield of less than 2%. By Sokhlet extraction, using diverse samples from Tambaqui (fillet, head and wastes mixture), it was obtained a yield of 42.48%, 42.87%, 41.87%, respectively. From the Tambaqui offal, by the heating in a stove, it was obtained a yield of 46.78% of oil. The physicochemical results indicated hight acidity for the wastes mixture oils (1.62%) in relation to offal oil (0.49%). The saponification value for offal oil was 163.86 mg of KOH/g lower than that found in the literature for fish oil (189-193). The chromatography results present differences both in biodiesel oils chemical composition, as in this constituents' proportion. The major fatty acid determined in the samples were oleic (C18:1  $\omega$ -9) and palmitic (C16:0). The biodiesel presented aspect, bulk density, kinematic viscosity within the limits set by the ANP, being that the determined flash point was well above the recommend minimum, an indication that biofuel produced presents a low risk of flammability, however the acid value and the oxidative stability found themselves out of the pre-established parameters. Therefore, the Tambaqui offal oil shows promise for biodiesel production, although there is a need to expand the study.

**Keywords: Biodiesel. Fatty Acid Composition. Fish oil.**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Produção de pescado nas regiões brasileiras, em 2010.....	23
Figura 2	– Vista do Rio Branco.....	24
Figura 3	– Áreas de investimentos aquícola do Estado de Roraima.....	25
Figura 4	– Consumo médio <i>per capita</i> de pescado (kg/ano) nas regiões brasileiras, período de 2008-2009.....	27
Figura 5	– Hidrólise dos triglicerídeos.....	31
Figura 6	– Representação estrutural de triglicerídeos (a) e fosfolípidios (b).....	32
Figura 7	– Moléculas de ácidos graxos saturado e poli-insaturado .....	34
Figura 8	– Esquema de designação de ácidos graxos.....	35
Figura 9	– Reação de saponificação.....	39
Figura 10	– Proposta do mecanismo da reação de esterificação com catalise ácida.....	40
Figura 11	– Reação de transesterificação.....	41
Figura 12	– Processo de formação de diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol a partir de uma molécula de triglicerídeo através da reação de transesterificação.....	42
Figura 13	– Pontos reativos nas moléculas dos ácidos graxos linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3).....	45
Figura 14	– Tambaqui ( <i>Colossoma macropomum</i> ).....	48
Figura 15	– Vísceras de tambaqui.....	50
Figura 16	– Ilustração da extração do óleo de peixe através do método de Folch. Homogeneização da amostra (A e B), filtragem da mistura (C), centrifugação dos extratos (D), separação das fases (E), evaporação e recuperação do solvente (F).....	51
Figura 17	– Ilustração da extração do óleo de peixe através da metodologia modificada de Duarte. Amostras frescas (A), desidratação das amostras a 100°C (B) e maceração da amostra desidratada na presença de hexano (C).....	52
Figura 18	– Extração por Soxhlet do óleo do filé, cabeça e resíduos de tambaqui.....	53
Figura 19	– Ilustração da obtenção do óleo das vísceras de tambaqui. Vísceras frescas (A), vísceras desidratadas (B), remoção das impurezas sólidas (C), remoção das impurezas líquidas (D) e óleo das vísceras de tambaqui (E).....	54
Figura 20	– Cuba cromatográfica, borrifador e soprador serigráfico usado para a análise por CCD.....	55
Figura 21	– Reação de transesterificação – Método Ce 2-66 da AOCS.....	56
Figura 22	– Biorreator/Fermentador TECBIO usado no processo da reação de esterificação e transesterificação.....	57
Figura 23	– Reação de esterificação (A), processo de decantação (B) e tratamento do óleo esterificado.....	58

Figura 24	– Processo da reação de transesterificação (A); decantação das fases (B), secagem do biodiesel com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (C) e armazenamento do biodiesel sob atmosfera de N <sub>2</sub> (D).....	59
Figura 25	– Cromatógrafo à gás de alta resolução Shimadzu (modelo CG-2010) utilizando um detector de ionização por chama.....	60
Figura 26	– Determinação do índice de acidez do óleo de resíduos de tabaqui. Início da titulação (A) e ponto de viragem (B).....	62
Figura 27	– Rendimento em porcentual de óleo do filé de tabaqui via diferentes métodos de extração.....	66
Figura 28	– Análise por CCD dos óleos de tabaqui obtidos através de métodos de extração a frio.....	68
Figura 29	– Cromatogramas de ésteres metílico de ácidos graxos do óleo do filé, cabeça e vísceras do tabaqui.....	74
Figura 30	– Análise por CCD do óleo de vísceras de tabaqui após reação de esterificação.....	82
Figura 31	– Análise por CCD do óleo de víscera de tabaqui esterificado e transesterificado respectivamente.....	84
Figura 32	– Processo global da produção do biodiesel a partir de vísceras de tabaqui.....	86
Figura 33	– Formação de emulsão durante o processo de purificação do biodiesel.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Produção mundial da pesca extrativa e da aquicultura no período de 2006-2011 (milhões de tonelada).....	20
Tabela 2	– Produção de pescado (t) nacional por modalidade no período de 2009 e 2010.....	21
Tabela 3	– Produção mundial (t) de pescado dos vinte maiores produtores em 2008 e 2009.....	22
Tabela 4	– Condições de análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos.....	61
Tabela 5	– Parâmetros e métodos utilizados para especificação do BIVITA (B100) e seus respectivos limites.....	64
Tabela 6	– Teor de óleo em partes distintas do tambaqui.....	69
Tabela 7	– Resultados das análises físico-químicas dos resíduos de tambaqui.....	72
Tabela 8	– Ácidos graxos majoritário de OFTBQ, OCTBQ e OVTBQ em porcentual de área relativa.....	75
Tabela 9	– Acidez dos óleos de vísceras de tambaqui ( <i>Colossomum macropomum</i> ) bruto e esterificado.....	81
Tabela 10	– Propriedades físico-químicas do biodiesel de vísceras de tambaqui.....	89
Tabela 11	– Comparação das propriedades físico-química do biodiesel de vísceras de tambaqui (BIVITA) e de alguns biodieseis encontrados na literatura.....	90

## LISTA DE VARIÁVEIS UTILIZADAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Ácido graxo
AGCL	Ácido graxo de cadeia longa
AGE	Ácidos graxos essenciais
AGI	Ácido graxo insaturado
AGL	Ácido graxo livre
AGMI	Ácido graxo monoinsaturado
AGPI	Ácido graxo poli-insaturado
AGPI $\omega$ -3	Ácido graxo poli-insaturado da série ômega-3
AGS	Ácido graxo saturado
ALA	Ácido alfa-linolêico
AL	Ácido linoleico
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás de Natural e Biocombustível
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B100	Biodiesel puro
BIVITA	Biodiesel de óleo de vísceras de tambaqui
°C	Graus Celsius
Cat	Catalizador
CCD	Cromatografia em camada delgada
CG-DIC	Cromatografia à Gás utilizando Detector de Ionização por Chama
CG-EM	Cromatografia a gás acoplada a um espectrômetro de massa
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
DHA	Ácido docosaexaenoico
EMAG	Ésteres metílicos de ácidos graxos
EPA	Ácido eicosapentaenoico
FAMEs	Fatty Acid Methyl Ester
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
g	Gramas
GBQF	Grupo de Biotecnologia em Química Fina
h	Hora
HCl	Ácido clorídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
IA	Índice de acidez
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IS	Índice de saponificação
Kg	Quilograma
km <sup>2</sup>	Quilômetros quadrados
KOH	Hidróxido de potássio

LAPAC/UFPA	Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível da Universidade Federal do Pará
LAPEC/UFAM	Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustível da Universidade Federal do Amazonas
LII	Límpido e isento de impurezas
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
máx	Máximo
mg	Miligrama
mL	Mililitro
m/m	Razão massa/massa
mm <sup>2</sup>	Milímetro quadrado
MPA	Ministério da Pesca e Aquicultura
m/v	Razão massa/volume
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
NH <sub>4</sub> Cl	Cloreto de amônia
NaOH	Hidróxido de sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio anidrido
NUPENERG	Núcleo de Pesquisas Energéticas
OMS	Organização Mundial da Saúde
OCTBQ	Óleo da cabeça de tambaqui
OFTBQ	Óleo do filé de tambaqui
OVTBQ	Óleo das vísceras de tambaqui
POF	Pesquisa de Orçamentos Familiares
R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	Cadeias hidrocarbônicas
R <sub>f</sub>	Fator de retenção
rpm	Rotações por minuto
sec	Segundo
t	Tonelada
TG	Triglicerídeos
v/v	Razão volume/volume
ω-3	Ômega-3
ω-6	Ômega-6
μL	Microlitros

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	20
2.1	PRODUÇÃO DA PESCA EXTRATIVA E DA AQUICULTURA.....	20
2.1.1	<b>No mundo</b> .....	20
2.1.2	<b>No Brasil</b> .....	20
2.1.3	<b>Em Roraima</b> .....	23
2.2	CONSUMO DE PESCADO.....	25
2.2.1	<b>No mundo</b> .....	25
2.2.2	<b>No Brasil</b> .....	26
2.2.3	<b>Em Roraima</b> .....	27
2.3	RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PEIXES.....	28
2.4	ALTERNATIVAS PARA O APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE PEIXE.....	29
2.5	CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE RESÍDUOS DE PEIXE....	30
2.6	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE PEIXE DE ÁGUA DOCE.....	31
2.7	CARACTERÍSTICAS DE ÓLEOS E GORDURAS.....	33
2.8	BIODIESEL.....	35
2.8.1	<b>Fontes para a produção de biodiesel</b> .....	36
2.8.2	<b>Vantagens e desvantagens do biodiesel</b> .....	37
2.8.3	<b>Processo de produção do biodiesel</b> .....	37
2.8.3.1	Processo de esterificação.....	38
2.8.3.2	Processo de transesterificação.....	40
2.8.4	<b>Propriedades e especificações do biodiesel</b> .....	43
3	<b>OBJETIVOS</b> .....	47
3.1	OBJETIVO GERAL.....	47
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	47
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	48
4.1	COLETA E ARMAZENAMENTO.....	48
4.1.1	<b>Peixe</b> .....	48
4.1.2	<b>Mistura dos resíduos de peixe</b> .....	49
4.1.3	<b>Vísceras de peixe</b> .....	49
4.2	EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE PEIXE.....	50
4.2.1	<b>Método de Folch / amostra úmida (FOLCH; LEES; STANLEY, 1957)</b> .....	50
4.2.2	<b>Extração com hexano / amostra úmida (CORRÊA; FLACH, 2006)</b> .....	51
4.2.3	<b>Método modificado de Duarte / amostra seca (DUARTE, 2001 apud GARCIA et al. 2004)</b> .....	52
4.2.4	<b>Extração por Soxhlet / amostra seca (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008)</b> .....	52
4.2.5	<b>Extração do óleo de vísceras de tambaqui</b> .....	53
4.3	ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD).....	54
4.4	DERIVATIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE PARTES DISTINTAS DO TAMBAQUI E PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	55

4.4.1	<b>Método Ce 2-66 (AOCS, 1995).....</b>	56
4.4.2	<b>Produção de biodiesel a partir de vísceras de tambaqui.....</b>	57
4.4.2.1	Reação de esterificação (KOMBE et al., 2011).....	57
4.4.2.2	Reação de Transesterificação (CHIOU et al., 2008).....	59
4.5	<b>ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS ÉSTERES METÁLICOS.</b>	60
4.6	<b>ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE VÍSCERAS DE TAMBAQUI.....</b>	61
4.6.1	<b>Índice de acidez (IA).....</b>	61
4.6.2	<b>Índice de saponificação (IS).....</b>	63
4.7	<b>CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE VÍSCERAS DE TAMBAQUI.....</b>	63
5	<b>RESULTADOS E DISCUSÕES.....</b>	65
5.1	<b>AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO.....</b>	65
5.1.1	<b>Análise qualitativa do óleo de tambaqui obtidos por diferentes métodos de extrações.....</b>	67
5.2	<b>AVALIAÇÃO DOS ÓLEOS ORIUNDOS DE PARTES DISTINTAS DO TAMBAQUI (FILÉ, CABEÇA E RESÍDUOS)...</b>	68
5.2.1	<b>Rendimento em óleo de partes distintas do tambaqui (filé, cabeça e resíduos).....</b>	68
5.2.2	<b>Análises físico-químicas dos óleos dos resíduos de tambaqui.....</b>	70
5.2.2.1	Índice de acidez do óleo das vísceras e da mistura dos resíduos de tambaqui.....	71
5.2.2.2	Índice de saponificação do óleo de vísceras de tambaqui.....	72
5.2.2.3	Perfil em ácidos graxos do óleo do filé, cabeça e vísceras de tambaqui.....	73
5.3	<b>AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS RESÍDUOS DE TAMBAQUI.....</b>	77
5.4	<b>BIODIESEL DE VÍSCERAS DE TAMBAQUI.....</b>	79
5.4.1	<b>Processo de Esterificação.....</b>	80
5.4.2	<b>Processo de Transesterificação.....</b>	83
5.5	<b>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL DE ÓLEO DE VÍSCERAS DE TAMBAQUI (BIVITA).....</b>	87
5.5.1	<b>Aspecto.....</b>	91
5.5.2	<b>Massa específica a 20 °C (kg/m<sup>3</sup>).....</b>	91
5.5.3	<b>Viscosidade cinemática a 40 °C (mm<sup>2</sup>/s).....</b>	92
5.5.4	<b>Ponto de fulgor, mín. (°C).....</b>	93
5.5.5	<b>Índice de acidez, máx.( mg KOH/g).....</b>	95
5.5.6	<b>Estabilidade à oxidação a 100 °C.....</b>	96
6	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	98
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	100
	<b>ANEXOS.....</b>	112



## 1 INTRODUÇÃO

Segundo relatos da *Food and Agriculture Organization* (FAO) das Nações Unidas, a pesca e a aquicultura são atividades de grande importância no Brasil e no Mundo, desde os tempos pré-históricos tem representado uma forma de subsistência e de geração de riquezas. Este setor, além de ser responsável pelo fornecimento de proteína animal é também um meio de geração de renda para mais de 540 milhões de pessoas, o que corresponde em média 8% da população mundial. De acordo com a FAO (2012), tanto a produção quanto o consumo de pescado tem crescido de forma extraordinária nos últimos sessenta anos.

Segundo o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – SEBRAE (2008), a pesca extrativa, correspondente à retirada de organismos aquáticos da natureza sem prévio cultivo. Por ser uma atividade que ocorre tanto em escala industrial como artesanal esta é uma prática que tem sido ponderada em diversas regiões, visando impedir a escassez dos estoques pesqueiros naturais. No Amazonas a produção da pesca extrativa e o preço final do produto estão vinculados aos distintos períodos sazonais. Em época da seca apresenta produção elevada e redução no preço, enquanto que em época de inverno apresenta produção reduzida e conseqüentemente aumento no preço do produto (SUFRAMA, 2003).

A aquicultura tem se apresentado como uma alternativa à pesca extrativa por tratar-se de um processo de produção em cativeiros, de organismo com *habitat* predominantemente aquático. Esta atividade, diferentemente da pesca extrativa, apresenta certa garantia ao setor, tanto na qualidade quanto na quantidade de sua produção (SEBRAE, 2008). Segundo a SUFRAMA (2003), a criação de peixes em cativeiro ameniza os efeitos sazonais, pois além de favorecer o equilíbrio entre a oferta e a demanda de pescado, propicia estabilidade aos preços e também contribui com o aumento na exportação de pescado.

O Brasil apesar de contribuir com uma pequena parcela na produção mundial de pescado (FAO, 2012), tem potencial para se tornar um grande produtor de pescado cultivado do mundo, pois além de possuir uma vasta extensão territorial, possui também a maior reserva de água doce do planeta, nas quais habitam grande variedade de peixes, diferencial que tem favorecido a exportação do pescado

brasileiro, e apresentar ainda clima extremamente favorável ao crescimento de organismos cultivados (SIDONIO et al., 2012).

A criação e o consumo de peixes de cativeiro nos últimos anos têm crescido no Brasil e no Mundo. Dentre as variedades de peixes tais como carpa, tilápia, matrinxã, curimatã e tambaqui, este último é uma das espécies preferidas pelos piscicultores da Região Norte do Brasil e mais consumida nesta região. O tambaqui tem também se destacado, pois é um peixe que apresenta resistência ao manuseio, crescimento rápido e boa aceitabilidade pelo mercado consumidor.

Os resíduos gerados no processo de beneficiamento dos peixes, geralmente se tornam fontes poluidoras, comprometendo o meio ambiente (BOSCOLO; FEIDEN, 2007). O aproveitamento destes resíduos visa reduzir o impacto ambiental e também aumentar a renda do setor. Diversas formas de aproveitamento dos resíduos de peixes já vêm sendo investigadas, tais como a produção de farinha de peixe, silagem, óleo de peixe e também a produção de biodiesel (BOSCOLO; FEIDEN, 2007; FELTES et al., 2010; MARTINS, 2012).

Portanto, considerando a importância do consumo de pescado e visando a quantidade de resíduos produzidos pelo comércio da pesca, nos propomos avaliar o teor de óleo de partes distintas do tambaqui como seu perfil em ácidos graxos e avaliar o potencial do aproveitamento dos resíduos de tambaqui na produção de biodiesel.

Este trabalho apresenta, de forma geral, um breve panorama da produção e consumo de pescado. Apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a composição de peixes de água doce, características gerais de óleo e gordura. Aborda a produção de resíduos gerado pelo setor pesqueiro e apresenta algumas alternativas para o aproveitamento destes resíduos, dando ênfase na produção de biodiesel. Apresenta um breve histórico sobre o biodiesel, suas vantagens e desvantagens, além de retratar os procedimentos mais comuns (esterificação, transesterificação) utilizados no processo de produção de biodiesel e as propriedades específicas do mesmo. A parte experimental refere-se à aplicação de diferentes métodos de extração de óleo, caracterização físico-química e métodos de derivatização dos óleos. Descreve o uso da cromatografia à gás (CG), aborda a

identificação dos ácidos graxos utilizando uma mistura de padrões de 37 FAMES da Supelco e descreve a produção de biodiesel a partir de resíduos de peixe.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Produção da pesca extrativa e da aquicultura

#### 2.1.1 No mundo

Em 1950, época em que a aquicultura em escala comercial praticamente não existia, a produção mundial de pescado girava em torno de 20 milhões de toneladas. Em 1990 aquela produção mais que quadruplicou, tendo alcançado uma produtividade de ordem de 80 milhões de toneladas. No ano de 2011, foram produzidas no mundo cerca de 154 milhões de toneladas de pescado; desse total, 90,4 milhões de toneladas são oriundas da pesca extrativa e 63,6 milhões de toneladas provenientes da aquicultura (FAO, 2012).

A Tabela 1, registra os números relativos à produção mundial da pesca extrativa e da aquicultura no período de 2006 à 2011, divulgados pela FAO (2012).

Tabela 1 – Produção mundial da pesca extrativa e da aquicultura no período de 2006-2011 (milhões de toneladas).

	2006	2007	2008	2009	2010	2011
<b>Extrativa</b>	90,0	90,3	89,7	89,6	88,6	90,4
<b>Aquicultura</b>	47,3	49,9	52,9	55,7	59,9	63,6
<b>Produção Total</b>	137,3	140,2	142,6	145,3	148,5	154,0

Notas: Os dados não incluem a produção de plantas aquáticas e os dados para 2011 são estimativas provisórias.

Fonte: FAO (2012).

#### 2.1.2 No Brasil

Muito antes da chegada dos colonizadores europeus à América do Sul, os povos indígenas que aqui habitavam já se beneficiavam da pesca extrativa. Os profissionais da pesca, ao longo dos anos têm contribuído tanto com o fornecimento de alimento das grandes cidades como também tem contribuído com a economia do país (PEREIRA, 2012).

O crescimento da pesca e da aquicultura no Brasil vem progredindo na mesma proporção do crescimento da produção mundial de pescado. No ano 2000, a produção pesqueira do Brasil ultrapassou a casa das 840 mil toneladas (IBGE, 2004). Em 2010, conforme apresentado na Tabela 2, produziram-se no Brasil 1.264.765 toneladas de pescado, sendo que desse total, 785.366,3 toneladas provêm da pesca extrativa e 479.398,6 toneladas da aquicultura (MPA, 2010). Apesar do incremento de 2% na produção total de 2010 (1.264.764,9), em relação à produção do ano de 2009 (1.240.813,5 t), registrou-se um decréscimo de aproximadamente 5% na produção de pescado oriundo da pesca extrativa neste mesmo período, em relação a 2009. O crescimento da produção total em 2010 foi favorecido pela produção da aquicultura que fechou em alta com relação a 2009, com um acréscimo em torno de 5%, fato que evidencia o crescimento do setor no país (MPA, 2010).

Tabela 2– Produção de pescado (t) nacional por modalidade no período de 2009 e 2010.

PESCA	2009		2010	
	Produção	%	Produção	%
Extrativa	825.164,1	66,5	785.366,3	62
Aquicultura	415.649,4	33,5	479.398,6	38
Produção total	1.240.813,5	100	1.264.764,9	100

FONTE: MPA (2010).

Por contar com grande disponibilidade de recursos hídricos e clima favorável, o Brasil é considerado um dos países mais promissores para o desenvolvimento da aquicultura.

No *ranking* dos vinte maiores produtores mundiais de pescado, em 2009, o Brasil ocupava a 18ª posição, esta, favorecida pela sua contribuição de 1.240.813 toneladas, o correspondente a 0,86% do total de pescado produzido no mundo, no mesmo período (TABELA 3). Considerando apenas a pesca extrativa, o Brasil em 2009, passou a ocupar a 23ª colocação no *ranking* dos maiores produtores mundiais de pescado, com produção de 825.164 toneladas. Porém neste mesmo período,

com uma produção de 415.649,4 toneladas, passou a ocupar a 17ª colocação no *ranking* mundial de produção aquícola (MPA, 2010).

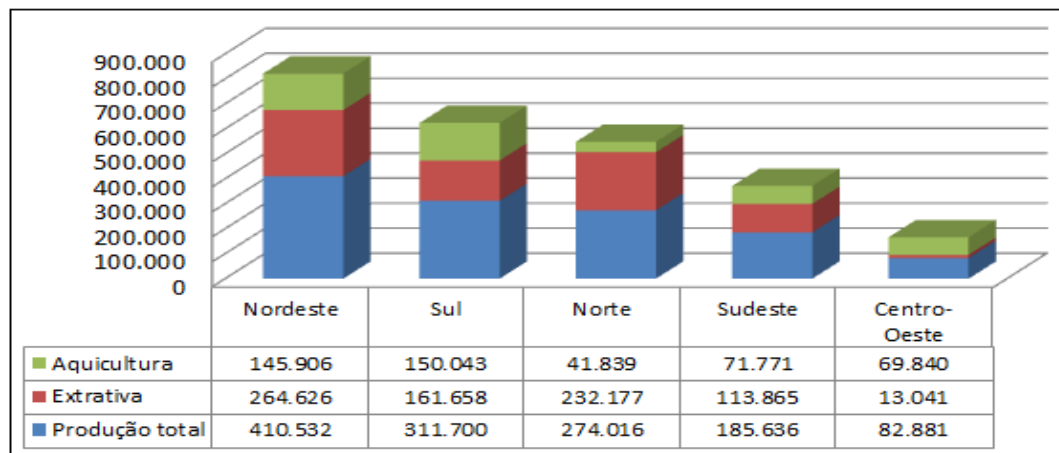
Tabela 3 – Produção mundial (t) de pescado dos vinte maiores produtores em 2008 e 2009.

Posição	País	2008		2009	
		Produção (t)	%	Produção (t)	%
1	China	57.827.108	40,64	60.474.939	41,68
2	Indonésia	8.860.745	6,23	9.815.202	6,76
3	Índia	7.950.287	5,59	7.845.163	5,41
4	Peru	7.448.994	5,23	6.964.446	4,80
5	Japão	5.615.779	3,95	5.195.958	3,58
6	Filipinas	4.972.358	3,49	5.083.131	3,50
7	Vietnã	4.585.620	3,22	4.832.900	3,33
8	Estados Unidos	4.856.867	3,41	4.710.453	3,25
9	Chile	4.810.216	3,38	4.702.902	3,24
10	Rússia	3.509.646	2,47	3.949.267	2,72
11	Mianmar	3.168.562	2,23	3.545.186	2,44
12	Noruega	3.279.730	2,30	3.486.277	2,40
13	Coréia do Sul	3.358.475	2,36	3.199.177	2,20
14	Tailândia	3.204.293	2,25	3.137.682	2,16
15	Bangladesh	2.563.296	1,80	2.885.864	1,99
16	Malásia	1.757.348	1,23	1.871.971	1,29
17	México	1.745.757	1,23	1.773.644	1,22
18	Brasil	1.156.423	0,81	1.240.813	0,86
19	Marrocos	1.003.823	0,71	1.173.832	0,81
20	Espanha	1.167.323	0,82	1.173.832	0,81

FONTE: MPA (2010).

A Região Nordeste, em 2010, contribui com um percentual de 32,% na produção nacional de pescado. Sendo apontada, portanto como a região que apresentou a maior contribuição. Os percentuais de produção nacional de pescado das regiões Sul, Norte, Sudeste e Centro-oeste foram de 24,6%; 21,7%; 14,7% e 6,6% toneladas de peixes, respectivamente, (MPA, 2010) (FIGURA 1).

Figura 1 – Produção de pescado nas regiões brasileiras, em 2010.



FONTE: MPA (2010).

A Região Norte, em 2010, apesar de ter sido apontada pelo Ministério da Pesca e Aquicultura – MPA, como a região brasileira que menos contribuiu com a produção aquícola nacional, com apenas 9% do total produzido, foi a região de maior produtividade da pesca extrativa continental, sendo responsável por 55,7% da produção pesqueira de água doce do Brasil. Os Estados do Amazonas e Pará foram os que mais contribuem com a produção extrativa continental da região, com produção de 70.896 e 50.949 toneladas de peixes, respectivamente. Juntos, em 2010, responderam por quase a metade da produção de água doce do Brasil (49% da produção) (MPA, 2010).

### 2.1.3 Em Roraima

O Estado de Roraima apesar de possuir uma extensa área hidrográfica (204.640 km<sup>2</sup> de extensão), e território irrigado por diversos rios, dentre os quais encontra-se o rio Branco (45.530 km<sup>2</sup>), o maior e mais importante rio do estado (FIGURA 2), foi apontado pelo MPA (2010), como o estado que menos contribuiu com a produção regional de pescado em 2010. Das 4.464,8 toneladas de peixes produzidas no estado, neste período, 9% (396,9 t) da produção tiveram origem da pesca extrativa, e mais de 90% (4.067,9 t) foram oriundas da aquicultura.

Figura 2 – Vista do Rio Branco.



FONTE: Ferreira et al., 2007.

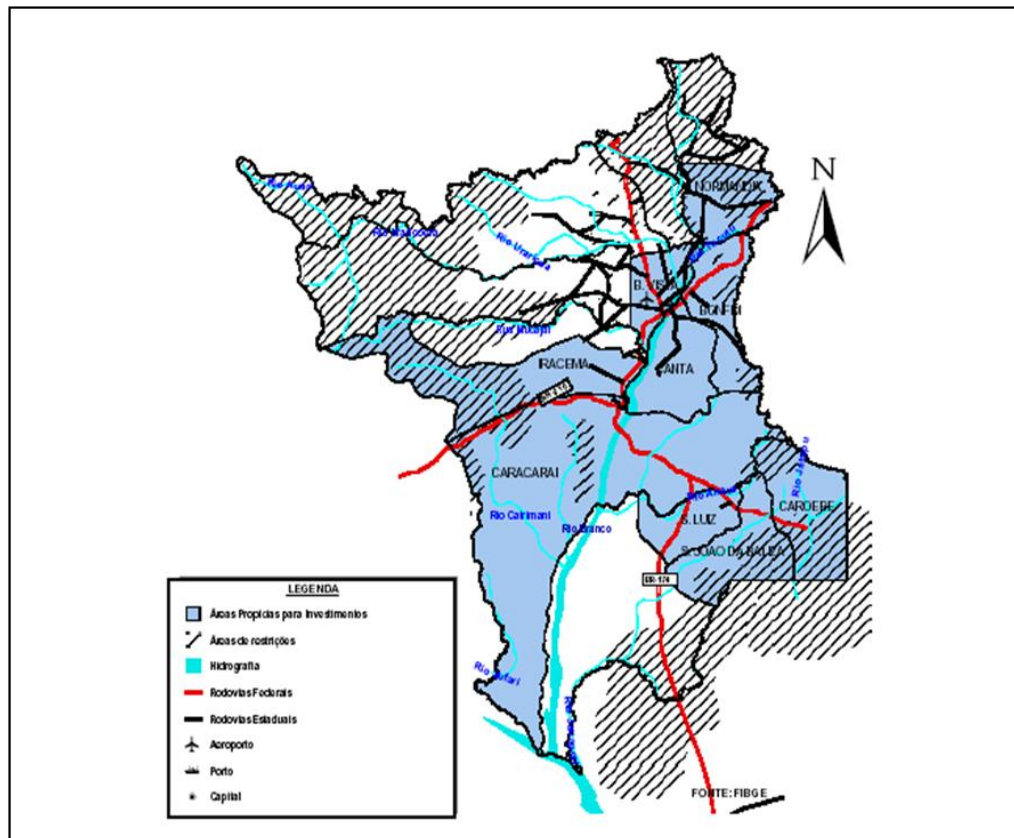
Os peixes estão entre os recursos naturais mais importantes da Amazônia, em termos de uso e abundância. Entretanto, em Roraima apenas cerca de vinte espécies são exploradas comercialmente (IBAM, 2009). As espécies mais importantes para o comércio são o matrinxã (*Brycon falcatus*), dourada (*Brachyplatystoma rousseauxii*), filhote ou piraíba (*Brachyplatystoma filamentosum*), aracu-comum (*Schizodon fasciatum*), aracu-cabeça-gorda (*Leporinus agassizii*), surubim (*Pseudoplatystoma fasciatum*), curimatã (*Prochilodus rubrotaeniatus*), curvina (*Pachyurus junkii*), tambaqui (*Colossoma macropomum*), dentre outras espécies (FERREIRA et al., 2007; SANTOS; FERREIRA; ZUANON, 2006).

O tambaqui é um peixe nativo da bacia Amazônica que tem despertado grande interesse dos piscicultores. É uma das espécies mais populares da piscicultura brasileira por apresentar facilidade na produção de alevinos e rápido crescimento, é possível ser cultivado em todo Brasil, porém o risco de alta mortalidade nos meses de inverno tem desencorajado o cultivo dessa espécie nas regiões do Sul e Sudeste, principalmente nas localidades onde a água pode atingir temperaturas abaixo de 17 °C. Desse modo, o cultivo do tambaqui tem se concentrado nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste do país, onde além do clima favorável, o tambaqui desfruta de grande aceitabilidade no mercado (KUBITZA, 2004). De acordo com a SUFRAMA (2003), as áreas que apresentam



condições favoráveis para a piscicultura em Roraima são: Boa Vista, Normandia, Bonfim, Cantá, Iracema, Caracarái, São João da Baliza e Caroebe. (FIGURA 3).

Figura 3 – Áreas de investimentos aquícola do Estado de Roraima.



FONTE: Suframa, 2003.

## 2.2 Consumo de pescado

### 2.2.1 No mundo

Os dados estatísticos apresentados na literatura mostram que a cada ano o consumo de peixes vem crescendo no Brasil e no Mundo. Segundo a FAO (2012) das Nações Unidas, o consumo médio mundial de pescado passou de 9,9 kg/habitante/ano, na década de 1960, para cerca de 18,8 kg/habitante/ano, em 2010. Segundo perspectivas, havendo aumento na produção de pescado, este consumo poderá chegar a 22,5 kg/habitante/ano em 2030. O aumento no consumo

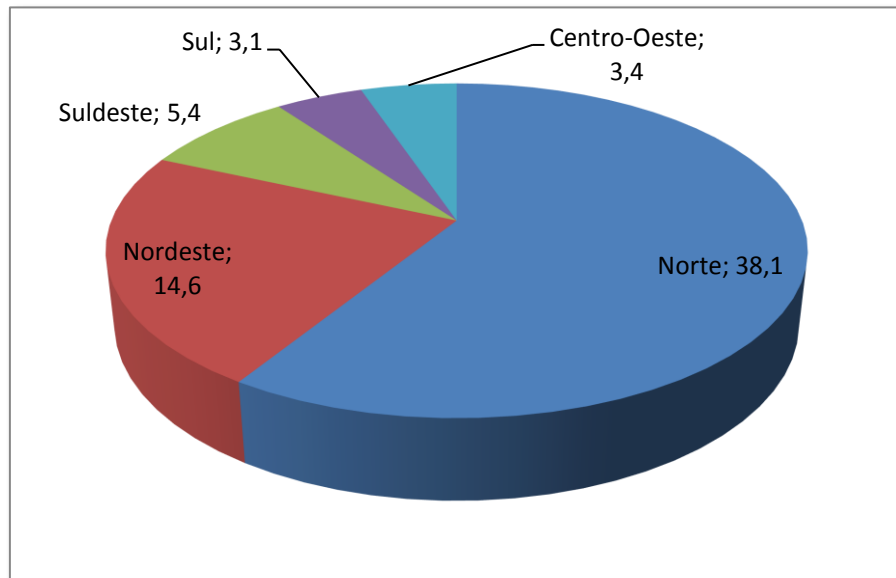
de pescado é um indicativo que o consumidor passou a ver o alimento não apenas como essencial à sobrevivência, mas também como uma alternativa de alimentação saudável.

### **2.2.2 No Brasil**

Os dados estatísticos também mostram que o consumo de peixes no Brasil vem crescendo ano após ano. Em 2003, cada brasileiro consumia em média 6,46 kg de peixe ao ano. Porém, em 2010, o consumo aumentou para 9,75 kg ao ano (MPA, 2010). Entretanto, apesar do crescimento, observa-se que o consumo *per capita* de peixes no Brasil é inferior à metade do consumo médio mundial, no mesmo período (18,8 kg/habitante/ano) e também ainda inferior ao consumo mínimo recomendado (12 kg/habitante/ano) pela Organização Mundial da Saúde. De acordo com Sonoda (2006), o baixo consumo *per capita* de peixes no Brasil pode estar associado a diversos fatores, tais como: Hábito alimentar da população, variação na distribuição de renda, oferta e a concorrências com outros alimentos.

A Pesquisa de Orçamentos Familiares, no período de 2008-2009, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2011) apresenta dados sobre o consumo de pescado nas grandes regiões geográficas do Brasil (Norte, Nordeste, Sul, Sudeste e Centro-Oeste). Os dados apresentados na POF 2008-2009 mostram que o consumo médio *per capita* de pescado das regiões Sudeste (5,5 kg/habitante/ano), Sul (3,1 kg/habitante/ano) e Centro-Oeste (3,4 kg/habitante/ano) está aquém do consumo médio de pescado das regiões Norte (38,1 kg/habitante/ano) e Nordeste (14,6 kg/habitante/ano) (FIGURA 4).

Figura 4 – Consumo médio *per capita* de pescado (kg/ano) nas regiões brasileiras, período de 2008-2009.



FONTE:IBGE, 2011.

Segundo Trondsen et al. (2003) diversos fatores podem influenciar o consumo de pescado a saber, os socioeconômicos, os padrões de consumo alimentar da população, o estado de saúde da pessoa e o acesso de pescado de boa qualidade. O peixe por ser considerado um alimento perecível, necessita de cuidados específicos para evitar a deterioração ao longo de sua cadeia produtiva. Nas localidades próximas da produção, o pescado é disponibilizado com mais facilidade e, portanto chega ao consumidor num menor espaço de tempo, garantindo ao produto melhor qualidade e menores preços (SONODA, 2006).

### 2.2.3 Em Roraima

Com base nos dados referentes a Roraima, estima-se que, em 2008, o consumo de peixes por pessoa girava em torno de 8,6 kg/habitante/ano. Sendo este, bem inferior, no mesmo período, ao total consumido nos Estados do Amazonas (30,0 kg/habitante/ano), Pará (18,7 kg/habitante/ano) e Amapá (15,3 kg/habitante/ano) (SIDONIO et al., 2012). O baixo consumo de peixe no Estado de Roraima pode estar aliado à decadência da pesca nos estoques pesqueiros naturais

e as dificuldades que impossibilitam o desenvolvimento do setor aquícola na região. Sidonio et al. (2012) relata alguns obstáculos enfrentados pelo setor aquícola, os quais tem impossibilitado o crescimento dessa atividade no país. Dentre os entraves citados, encontra-se a dificuldade na obtenção de licenças, carência de assistência técnica, manejo inadequado, além da grande necessidade de capital de giro.

### **2.3 Resíduos da indústria de peixes**

Assim como o setor agropecuário, agrícola, de infra-estrutura, e muitos outros, o setor pesqueiro também tem apresentado uma grande contribuição tanto na economia nacional quanto mundial. Porém, assim como os demais setores, a industrialização do pescado produz quantidades significativas de resíduos (FELTES et al., 2010). Sendo que os resíduos de peixes são diferenciados dos demais, pois são ricos em proteínas e ácidos graxos polinsaturados.

Segundo FAO (2012), a produção mundial de pescado de captura e aquicultura, em 2011, garantiu o montante de 154 milhões de toneladas. Deste total apenas 130,8 milhões de toneladas foram destinadas ao consumo humano, o que significa que mais de 23 milhões de toneladas de pescado foram descartadas, isto é, destinadas a fins não alimentícios, tais como a produção de farinha de peixe, silagem e óleo de peixe. Esta quantidade de alimento descartada para o consumo, provavelmente pode estar relacionada a qualidade do pescado, que muitas vezes é comprometida no momento da captura, transporte e armazenamento, além do tamanho e espécies de peixes que não apresentam valor comercial.

Além do total de pescado descartado durante o processo de captura, o processamento de limpeza do peixe, para consumo, dependendo da espécie e do uso final, podem gerar cerca de 25 a 75% de resíduos em relação ao peso do peixe inteiro (BANCO DO NORDESTE, 1999; NUNES, 2002; VIDOTTI; GONÇALVES, 2006; LIN e LI 2009a; FAN; BURTON; AUSTIC, 2010). Na indústria pesqueira, caracteriza-se por resíduo de peixe a cabeça, nadadeiras, pele, escamas, esqueleto e vísceras, ou seja, todo material que não utilizado para o consumo.

Lima, Mujica e Lima (2012), estudando o rendimento em filés de caranha (*Piaractus mesopotamicus*), a partir do peixe inteiro, determinaram um rendimento

elevado para peixe eviscerado (84, 86%), filé com pele e espinha (30,17%) e filé sem pele e espinha (25,24%), o que representa uma boa alternativa para o aproveitamento industrial. No entanto estes mesmos autores também determinaram quantidades expressivas de resíduos onde, 20,80% do peixe corresponde a cabeça; 17,51% de costela; 3,57% de escamas; 15,54% correspondente a vísceras e 10,86% relacionado a carcaça inteira do peixe.

Vidotti (2011) classifica os resíduos da industrialização do pescado como adequados e não adequados para elaboração de produtos alimentícios. As vísceras, escamas, nadadeira e esqueleto incluindo a cabeça, compõem o grupo dos resíduos não adequados para o consumo. As espécies que não apresentam valor comercial, os recortes e porções resultantes dos cortes em filé de algumas espécies de peixe, são considerados como adequados a obtenção de produtos destinados à alimentação humana. Estes podem ser utilizados na elaboração de empanados, embutidos, carne mecanicamente separada, surimi, produtos reestruturados, concentrado protéico, óleo de peixe, dentre outros.

Com o aumento da produção e do consumo de peixes, a quantidade de resíduos gerados vem provocando diversos problemas ao meio ambiente, isso porque a quantidade gerada é bem maior que a quantidade degradada. Portanto, o aproveitamento destes resíduos além de contribuir com o incremento econômico do setor pode também contribuir com a prevenção do meio ambiente (VIDOTTI, 2011).

#### **2.4 Alternativas para o aproveitamento de resíduos de peixe**

Existem diversas alternativas para o aproveitamento de resíduos de peixes, descritos na literatura, visado à obtenção de produtos de valor agregado e a redução destes resíduos gerados (FELTES et al., 2010).

Os resíduos da industrialização do pescado podem ser utilizados de diversas formas, como por exemplo, na preparação de silagem, produção de biodiesel, produção de farinha e óleos destinados principalmente à alimentação animal, carnes mecanicamente separadas, e ainda na produção de iscas e artesanatos (BANCO

DO NORDESTE, 1999; FAN; BURTON; AUSTIC, 2009; MARTINS, 2012, SEIBEL; SOUZA-SOARES, 2003; VIDOTTI, 2011).

Os resíduos de peixes, ricos em proteínas e ácidos graxos poli-insaturados da série ômega, tem despertado o interesse das indústrias para a elaboração de produtos destinados a alimentação humana (FELTES et al., 2010; VIDOTTI, 2011). Porém, o aproveitamento destes resíduos, com esta finalidade, está vinculado a qualidade da matéria prima, sendo que esta condição está diretamente relacionada ao processo de manipulação e conservação do pescado (NUNES, 2002).

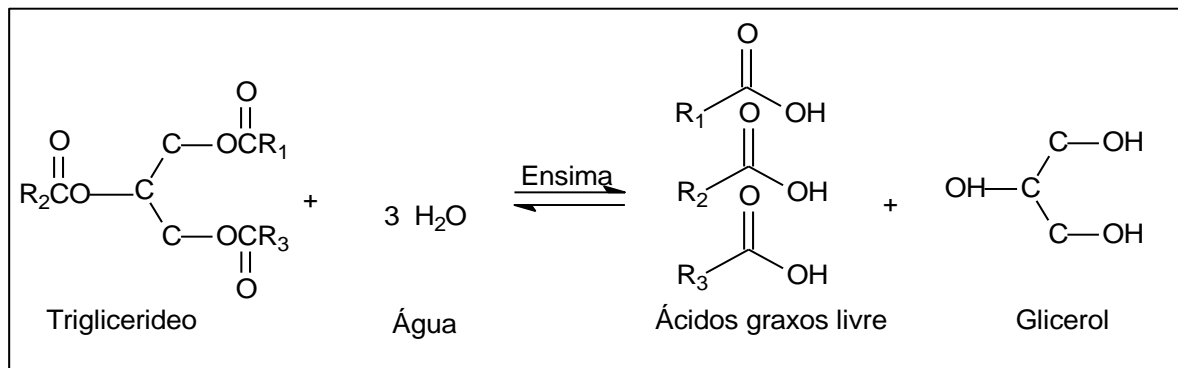
O óleo de peixe, oriundo do material residual do pescado, considerado como matéria prima de baixo custo e alta produtividade, tem se apresentado como uma boa fonte de matéria prima para a produção de biodiesel. O custo da matéria prima é um fator crucial na determinação do custo da produção do biodiesel. Portanto, pode-se considerar que o óleo de peixe seja uma boa alternativa para a produção energética (LIN e LEE 2010; BERY et al., 2012).

## **2.5 Características do óleo de resíduos de peixe**

Dependo de diversos fatores como, sazonalidade, alimentação, sexo, idade, etc., o óleo de peixe pode estar sujeito a sofrer diversas variações.

O aumento da acidez é um dos principais agravantes da qualidade do óleo oriundo dos resíduos peixes. Estes óleos apresentam em sua composição química mais de 60% em teor de umidade (VIDOTTI, 2011). Segundo o Compendio Brasileiro de Alimentação Animal (2004 apud BELLAVER; ZANOTTO, 2004) o teor de umidade recomendado para óleo de peixes é que seja no mínimo de 1%. O elevado teor de água favorece a hidrólise dos triglicerídeos, através da ação enzimáticas, ocasionando a liberação de ácidos graxos livre e conseqüentemente a elevação da acidez (MARTINS, 2012). As bactérias presentes na superfície, guelras e intestino do peixe, podem decompor as gorduras acarretando a hidrolise dos triglicerídeos (FIGURA 5) e oxidação das gorduras, formando peróxidos, aldeídos, cetonas e ácidos graxos de cadeia curta (ARGENTA, 2012), o que ocasiona o cheiro desagradável.

Figura 5 – Hidrólise dos triglicerídeos.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = cadeia carbônica do ácido graxo.  
 FONTE: Sueli Caetano de Sousa.

A presença de água, ácidos graxos livres, fosfolipídios e outras substâncias, presentes nos óleos de peixes, podem comprometer a sua utilização no processo de produção do biodiesel, através do processo convencional.

## 2.6 Composição química de peixe de água doce

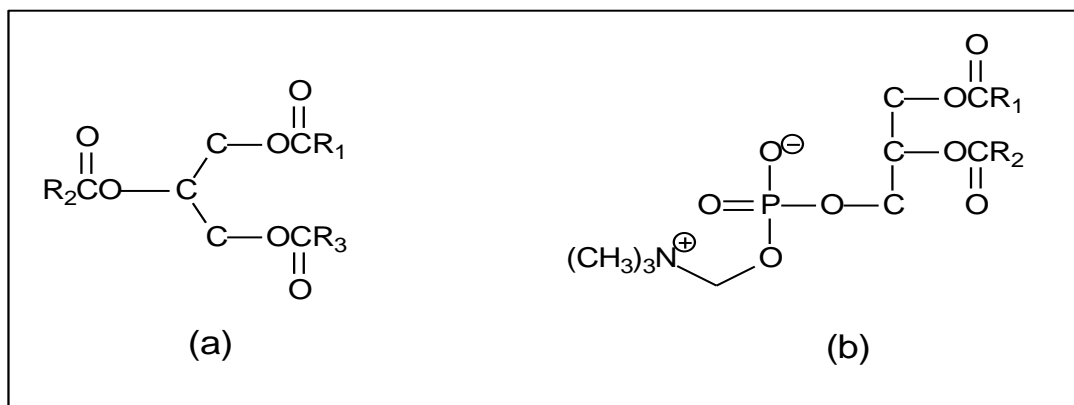
A composição química dos peixes é composta basicamente por água, lipídios e proteínas. No entanto, dependendo da idade, sexo, ambiente, período sazonal, etc., esta composição pode apresentar variações significativas. Esta variação ocorre tanto entre as distintas espécies de peixes como também entre peixes da mesma espécie (FAO, 2001).

Dependendo do teor de lipídios, que varia em faixa de 0,2 a 25%, os peixes são classificados como alimento magro, semi-gordo e gordo (FAO, 2001). Ackman (1989) apresentou uma clara classificação aos peixes quanto ao seu teor de lipídios. As espécies que apresentam teores de lipídios menores que 2% são considerados peixes magros, as que apresentam de 2 a 4 % de lipídios são consideradas espécies com baixo teor de gordura, de 4 a 8 % são considerados semi-gordo, e os peixe classificados como altamente gordo, são os que apresentam acima de 8% em teor.

Os lipídios dos peixes são compostos basicamente por fosfolipídios e triglicerídeos (FIGURA 6) (FAO, 1980). Os fosfolipídios, muitas vezes chamados de

lipídios estruturais, tendem a ser encontrados em maiores proporções em peixe com baixo teor de lipídios. No entanto os lipídios dos peixes gordos, apresentam os triglicerídeos como componentes majoritários (HENDERSON; TOCHER 1987). Segundo De Boer (1988), os peixes contem 5g/kg de lipídios ligados, constituídos principalmente de fosfolipídios, o restante é composto de lipídios neutros, tais como triglicerídeos.

Figura 6 – Representação estrutural de triglicerídeos (a) e fosfolipídios (b).



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = Cadeia carbônicas do ácido graxo.  
 FONTE: Sueli Caetano de Sousa.

Em termos de composição em ácidos graxos, os lipídios de peixes e de mamíferos apresentam diferenças acentuadas, os lipídios de peixe são compostos de aproximadamente 40% de ácidos graxos de cadeia longa e altamente insaturados, enquanto que lipídios de mamíferos raramente contém ácidos graxos com mais de duas duplas ligações. No tocante a espécies de água doce o percentual em ácidos graxos poli-insaturados (AGPI) com mais de quatro duplas ligações é ligeiramente menor (cerca de 70 %) do que em lipídios de peixes marinhos (cerca de 88%) (FAO, 1980).

A composição em ácidos graxos dos peixes de água doce, geralmente apresenta maior proporção de ácidos graxos saturados (AGS) e monoinsaturados (AGMI). Na maioria das vezes, dentre os AGS, o majoritário é o ácido palmítico (C16:0) e entre os AGMI, o ácido oléico (C18:1), geralmente é o que apresenta maior proporção. Apesar dos níveis de ácidos graxos poli-insaturados (AGPI) serem



menores que os níveis determinados em peixes marinhos (HENDERSON; TOCHER, 1987; GUTIERREZ; SILVA, 1993), há relatos recentes que peixe de água doce oriundos de *habitat* natural, tais como, mapará e tucunaré, contem quantidades relativamente significativas de ácidos graxos poli-insaturados da série ômega-3 (AGPI  $\omega$ -3) tais como ácido eicosapentaenoico (C20:5  $\omega$ -3, EPA) e ácido docosaexaenoico (C22:6  $\omega$ -3, DHA) (INHAMUNS; FRANCO, 2008).

Quanto ao valor nutricional, o peixe pode ser considerado como um alimento nutritivo e importante na dieta humana, não apenas porque é considerado como uma rica fonte de proteínas de alto valor nutricional, mas também porque contem altas porcentagens de AGPI  $\omega$ -3, tais como o EPA e o DHA, aos quais são atribuídos numerosos benefícios à saúde humana, dentre os quais podemos citar a diminuição dos níveis de triglicérides e colesterol sanguíneo, podendo favorecer a redução do risco de moléstias cardiovasculares (MCNAMARA 1987; AGREN et al., 1988; KRIS-ETHERTON; HARRIS; APEL, 2002). Segundo Kris-Etherton; Harris; Apel (2002), independentemente de o peixe ser oriundo de água doce ou salgada, se de *habitat* natural ou de cativeiro, todos contêm EPA e DHA, porém a proporção destes pode variar entre as espécies.

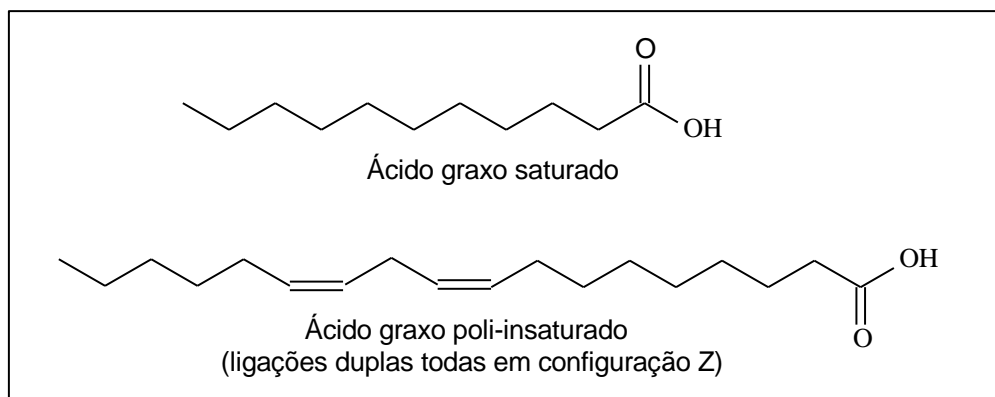
## 2.7 Características de óleos e gorduras

Óleos e gorduras são normalmente de origem vegetal e animal, respectivamente, pertencentes a classe dos lipídios, são substâncias hidrofóbica e portanto, insolúveis em água. Estes lipídios diferem tanto na composição em ácidos graxos quanto na forma de apresentação do estado físico à temperatura ambiente. Os óleos normalmente são encontrados líquidos a temperatura ambiente e apresentam elevados teores de ácidos graxos insaturados na sua composição. As gorduras, em temperatura ambiente, se encontram em estado sólido ou semi-sólido e na sua composição apresentam maior proporção de ácidos graxos saturados (GARCIA, 2006; ROMANO; SORICHETTI, 2011). Geralmente, os ácidos graxos encontrados com maior frequência em óleos e gorduras são os ácidos láurico (C12:0), palmítico (C16:0) esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), embora outros ácidos também estejam presentes (GARCIA, 2006; MORAES, 2008; SANTOS, 2008).

Os lipídios, normalmente conhecidos por triglicerídeos (FIGURA 6), são ésteres de glicerol, compostos de três ácidos graxos de cadeia longa, ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol (ROMANO; SORICHETTI, 2011). As cadeias carbônicas dos ácidos graxos, geralmente formadas por mais de doze átomos de carbonos podem apresentar comprimentos iguais ou diferentes e podem ainda diferir quanto ao grau de insaturações (ROMANO; SORICHETTI, 2011).

Os ácidos graxos recebem classificações específicas de acordo com os tipos de ligações presentes em suas cadeias carbônicas. Os que apresentam apenas ligações covalentes simples entre carbonos são denominados de ácidos graxos saturados. Quando a molécula apresentar uma dupla ligação, são classificados como ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e quando apresenta mais de duas duplas ligações são denominados de ácidos graxos poli-insaturados (AGPI) (FIGURA 7).

Figura 7 – Moléculas de ácidos graxos saturado e poli-insaturado.

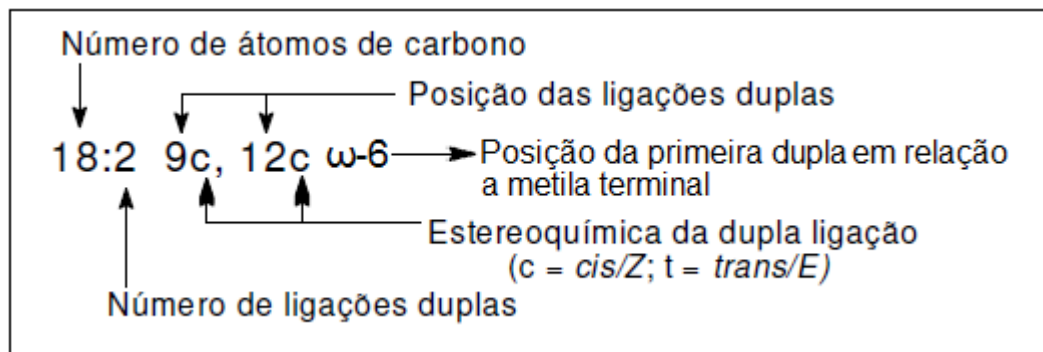


Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

Os ácidos graxos também recebem designações específicas como mostrado na Figura 8, indicando o número de carbono presente na molécula, a quantidade e a localização das insaturações e ainda a família a que o ácido pertence. As denominações ômega-3 ( $\omega$ -3 ou n-3) são utilizadas para os ácidos graxos poliinsaturados que possuem a primeira dupla ligação na posição 3 (contando-se a partir do grupo metil terminal), enquanto os que recebem a denominação de ácidos

graxos da série ômega-6 ( $\omega$ -6 ou n-6) tem sua primeira dupla ligação entre o sexto e sétimo átomo de carbono.

Figura 8 – Esquema de designação de ácidos graxos.



Fonte: Adaptado de Garcia, 2006, p.7.

## 2.8 Biodiesel

O aumento no consumo de energia é um indicativo do crescimento econômico e da melhoria do padrão de vida nos países em desenvolvimento. Em muito destes países, o elevado consumo de petróleo, tido como a principal fonte de energia, tem contribuído com a poluição ambiental (SHAY, 1993). No entanto, diversos pesquisadores tem voltado seus estudos na busca por um combustível alternativo ao petróleo, visando não só apenas a questão ambiental mais também outros fatores como, a suposta escassez do petróleo (ALCANTARA, et al., 2000; ANTOLÍN et al., 2002; FAN; BURTON; AUSTIC, 2009, 2010)

As primeiras investigações, concernente a esta questão, ocorreram a mais de cem anos atrás, quando o engenheiro alemão Rudolph Diesel decidiu testar óleo de amendoim, como combustível, em seu motor de combustão interna (SHAY, 1993). Nos atuais motores de combustão interna, a utilização direta de óleo vegetal como combustível, apresenta uma série de desvantagens, tais como, alta viscosidade, baixa volatilidade, e etc. (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). Portanto, a transformação do óleo vegetal em ésteres metílicos de ácidos graxos é fundamental, pois a conversão do óleo em biodiesel reduz a viscosidade, aumentar a volatilidade

e conseqüentemente melhora a combustão em relação ao óleo bruto (ALCANTARA, et al., 2000).

De acordo com a Resolução nº 7 de 19 de março de 2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás de Natural e Biocombustível – ANP, o biodiesel (B100) é definido como um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Pode ser produzido a partir de material orgânico de origem animal ou vegetal, e utilizado em motores a diesel, puro (B100) ou misturado ao diesel de petróleo (DAVID RYAN, 2004).

### **2.8.1 Fontes para a produção de biodiesel**

Dentre as fontes de matérias primas mais utilizada na produção de biodiesel, o destaque é para os óleos vegetais, dentre estes, o óleo de soja, palma, girassol, canola e outros (ANTOLÍN et al., 2002; DARNOKO; CHERYAN, 2000; FAN; BURTON; AUSTIC, 2009; NOUREDDINI; ZHU, 1997). Óleo de cozinha recuperado e gorduras de origem animal, como o sebo bovino, também têm sido usados como fonte na produção de biodiesel (MORAES, 2008; ÖNER; ALTUN, 2009; ZHANG, et al., 2003). De acordo com Lin e Li (2010) a produção de biodiesel a partir de plantas oleaginosas é inviável, principalmente em países com densidade populacional alta, isso porque a disponibilidade de terras apropriadas para o cultivo destas plantas, é muito limitada. E quanto ao óleo de cozinha recuperado, sua aplicabilidade na produção de biodiesel também tem sido contestada, pois este apesar de ser um material de baixo custo, tem sido considerado uma fonte instável e limitada.

Portanto, a busca por um material de baixo custo que favoreça um comércio viável e uma indústria sustentável para a produção de biodiesel tem sido extremamente fundamental. Neste contexto, o óleo oriundo dos resíduos de peixe tem se apresentado como matéria-prima de grande potencial (FAN; BURTON; AUSTIC, 2009; LIN; LI, 2009).

Apesar do óleo oriundo de resíduos de peixe ser apontado como matéria-prima alternativa e de grande potencial para a produção de biodiesel, ainda existem poucos trabalhos com foco direcionados a este estudo. Em uma pesquisa realizada no *site* de busca da Web of Science, dos 8,666 trabalhos publicados sobre biodiesel,

entre os anos de 1945 à 2013, apenas 21 retratam a produção de biodiesel produzido a partir de óleo de peixe, e deste total 85% estar voltado a produção de biodiesel a partir de resíduos de peixes marinhos e apenas 4% a produção de biodiesel a partir de resíduos de peixe de água doce.

### **2.8.2 Vantagens e desvantagens do biodiesel**

Quando comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel apresenta uma série de vantagens, dentre as quais podemos citar: É menos tóxico, biodegradável, renovável, apresenta elevado ponto de fulgor, o que facilita seu transporte e armazenamento; apresenta excelentes propriedades lubrificantes podendo assim aumentar a vida útil do motor, pode ser utilizado em motores ciclo diesel sem nenhuma modificação do mesmo, pode ser usado puro ou misturado ao diesel de petróleo, seu consumo é semelhante ao diesel de petróleo, dentre outros (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000; WYATT et al., 2005).

No entanto, uma das maiores desvantagens do biodiesel, está relacionada ao seu processo de produção. O grande volume de glicerina gerada no decorrer do processo de produção, tem sido alvo de preocupação, isso porque ainda não se tem uma aplicação adequada que possibilite a absorção desse material gerado nos seus respectivos lugares de produção. Portanto, caso não seja dado um destino adequado e com valor agregado a este material, sua formação poderá comprometer significativamente a economia do processo de produção do biodiesel (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

### **2.8.3 Processo de produção do biodiesel**

Assim como os óleos vegetais, os óleos de peixes geralmente contêm ácidos graxos livres, esteróis, fosfolipídios, água, dentre outros (HENDERSON; TOCHER, 1987; MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). A presença destes compostos, considerados como impurezas, restringe o uso direto do óleo em motores de combustão interna. Portanto, visando o aproveitamento destes óleos como matéria

prima para a produção de biodiesel, estes deverão ser submetidos a algumas transformações químicas, tais como o processo de degomagem, empregado para remoção dos fosfolipídios; processo de neutralização ou esterificação, utilizados para correção da acidez e por fim o processo de transesterificação catalisado por base, considerado o mais adequado para a produção de biodiesel.

Geralmente os métodos mais indicados no tratamento de óleo, com elevado teor de acidez, são a neutralização com hidróxido de sódio (NaOH) e a esterificação com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005; TIWARI; KUMAR; RAHEMAN, 2007). Porém de acordo com Bhosle e Subramanian (2005), o tratamento cáustico não é recomendado para óleos que apresentam acidez acima de 5%, pois provoca elevadas perdas de óleo neutro devido à saponificação e emulsificação. Tiwari; Kumar; Raheman, (2007) fazendo uso do tratamento ácido, reduziu a acidez do óleo de pinhão-manso de 14% para uma acidez abaixo de 1%. Segundo estes pesquisadores, este tratamento garantiu um rendimento acima de 99% para a produção de biodiesel.

Assim como teores elevados de água e de ácidos graxos livres, a presença dos fosfolipídios em óleos e gorduras também é um agravante à reação de transesterificação, sua presença pode favorecer o consumo do catalizador, ocasionando o interrompimento da reação (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

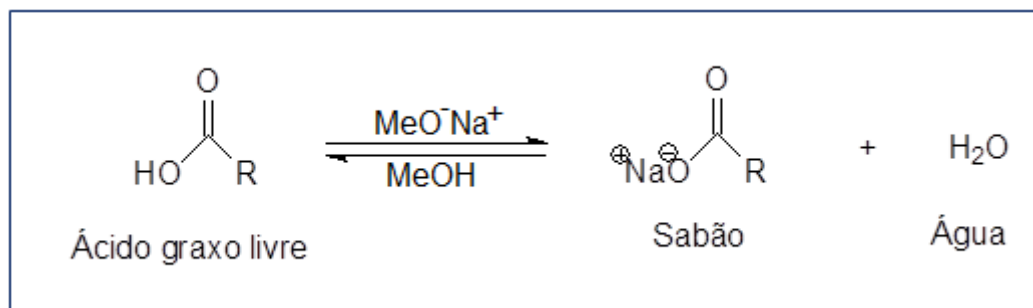
Segundo Freedman; Pryde; Mounts, (1984), para que o rendimento da reação de transesterificação com catálise alcalina seja favorecido, o ideal é que seja empregada matéria prima isenta de água e que apresente índice de acidez inferior a 0,5%. A tentativa de compensar a acidez elevada do óleo, com quantidades maiores de catalizador básico, também não é recomendado. Pois esta ação contribui com a formação de sabão, o qual interfere na separação do glicerol, ocasionando perdas substanciais da produção.

### **2.8.3.1 Processo de esterificação**

O custo da matéria prima e o processo de produção são fatores cruciais para a viabilidade de produção de biodiesel. Matéria prima de baixo custo, geralmente

apresenta elevados teores de ácido graxo livre (AGL), que resulta na indesejável reação de saponificação (FIGURA 9) (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). A formação de sabão leva ao consumo maior de catalizador e dificulta o processo de separação entre o glicerol e o biodiesel (CANAKCI; VAN GERPEN, 2001), conseqüentemente este fatores eleva o custo da produção.

Figura 9 – Reação de saponificação.

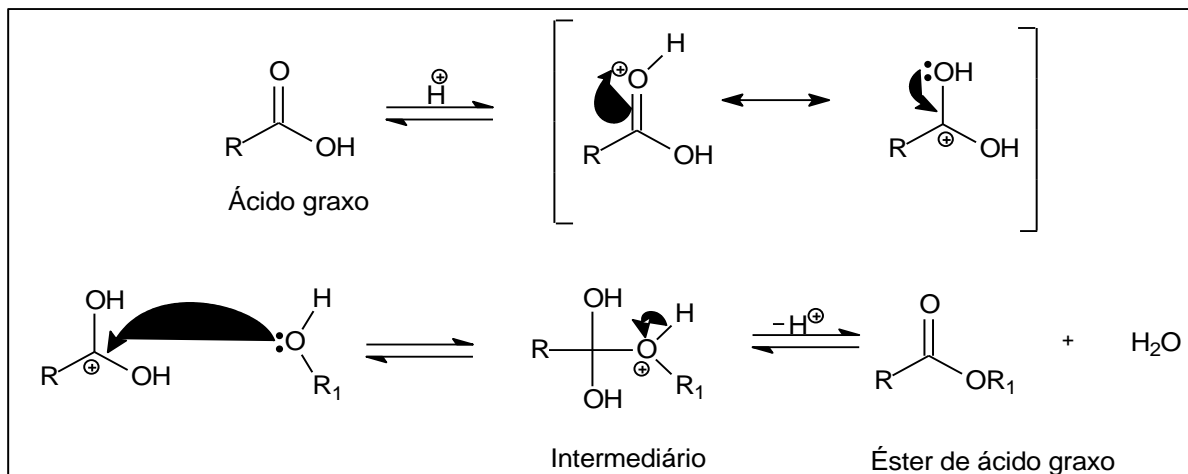


R = cadeia carbônica do ácido graxo. NaOH = hidróxido de potássio.  
Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

Portanto, para que óleos e gorduras de baixa qualidade (isto é, com elevado teor de AGL e água) possam ser convertidos em ésteres de ácidos graxos, recomenda-se processo com catálise ácida, tal como o sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (CANAKCI; VAN GERPEN, 2001; CHIOU et al., 2008; KOMBE et al., 2011).

A esterificação dos AGL com álcool pode ocorrer na presença de um catalizador ácido. Onde inicialmente ocorre a formação do íon oxônio através da protonação do ácido, este permuta com o álcool para formação do intermediário, que ao perder um próton dar origem a um éster (FIGURA 10). No entanto, para que seja favorecida a formação deste intermediário, o meio precisa ser anidro, pois a água apresenta maior capacidade de doar elétrons do que os álcoois alifáticos. Vale ressaltar que para favorecer o produto dessa reação, recomenda-se a utilização de um excesso de álcool (CHRISTIE, 1993a).

Figura 10 – Proposta do mecanismo da reação de esterificação com catalise ácida.



R, R<sub>1</sub> = cadeia carbônica; H<sup>+</sup> = ácido.  
 Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

Portanto as melhores condições para que ocorra a esterificação dos ácidos graxos por catalise ácida é, excesso adequado de álcool e ausência de água (CHRISTIE, 1993a). Segundo Molnar-Perl e Pinter-Szakacs (1986), a ausência de água no meio reacional pode ser dada simplesmente pela adição de sulfato de sódio anidrido (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### 2.8.3.2 Processo de transesterificação

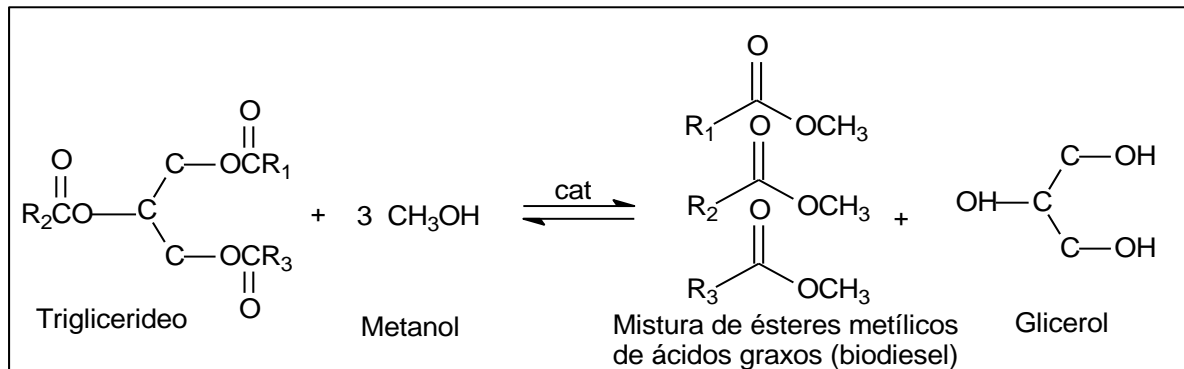
Óleo vegetal ou gordura animal, geralmente são transformados em ésteres alquílicos de ácidos graxos através do processo de transesterificação. Este processo ocorre através da mistura de triglicerídeos com álcool na presença de um catalizador. Normalmente os álcoois mais utilizados neste processo são metanol ou etanol e os catalizadores comumente mais empregados são os básicos, tais como os hidróxidos de sódio (NaOH) e de potássio (KOH), uma vez que a aplicabilidade destes, tornam o processo mais rápido, favorecem condições moderada à reação, além de possibilitar o uso de quantidades menores de catalizador (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984).

A reação de transesterificação além de produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos também produz glicerol como subproduto. A razão estequiométrica da reação



requer três mols de metanol para cada mol de triglicerídeos, resultando em três mols de ésteres metílicos de ácidos graxos e um mol de glicerol, conforme apresentado na Figura 11 (VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

Figura 11 – Reação de transesterificação.

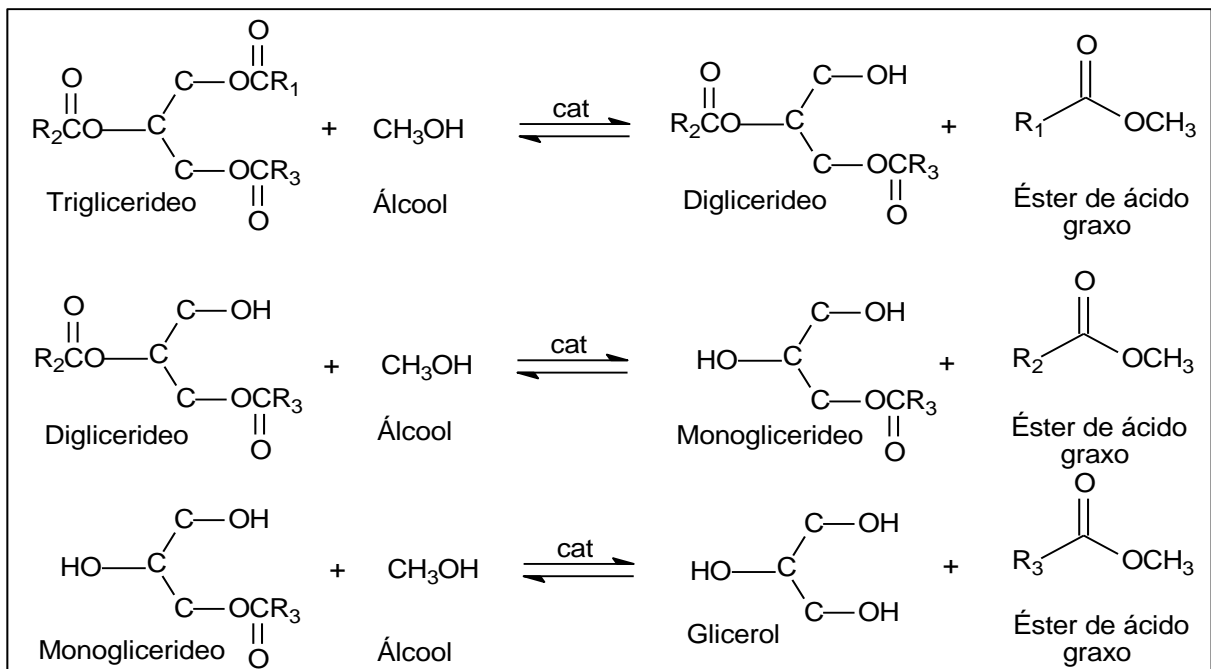


R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = cadeias carbônicas. cat = catalizador.

Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

No processo de formação dos ésteres de ácidos graxos, acredita-se que ocorrem três reações consecutivas e reversíveis onde os diglicerídeos e os monoglicerídeos são formados como produtos intermediários (FIGURA 12) (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). Sabendo-se, portanto que esta é uma reação reversível, o excesso de álcool é indicado para garantir um melhor rendimento de ésteres (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984).

Figura 12 – Processo de formação de diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol a partir de uma molécula de triglicerídeo através da reação de transesterificação.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = cadeia carbônica. Cat = catalizador.  
 Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos, após serem separados do glicerol, necessitam passar por um processo de purificação para remoção de determinadas impurezas como, traços de metanol, água, catalizador, sabão e glicerol. Segundo David (2004) a presença destas impurezas no biodiesel pode comprometer a vida útil do motor, pois causam corrosão nas peças internas do motor, aumentam o risco de inflamabilidade e ainda reduzem a lubricidade do combustível.

Conforme já mencionado, o processo de transesterificação pode ser gravemente afetado por elevados teores de AGL e umidade. Portanto, os óleos ou gorduras devem apresentar teor de AGL inferior a 0,5% (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984; MA; HANNA, 1999; QIU et al., 2011), isto porque, se o nível de AGL exceder esse limite, a reação de saponificação ocorrerá, comprometendo assim a separação do éster e glicerol, acarretando na redução da taxa de rendimento da reação (OLIVEIRA; BARBOZA; DA SILVA, 2013). Alguns pesquisadores afirmam que a presença de água apresenta um efeito mais negativo na reação de transesterificação do que a presença de AGL (MA; CLEMENTS; HANNA, 1998).

#### 2.8.4 Propriedades e especificações do biodiesel

Para que o biodiesel seja comercializado é necessário atender as especificações determinadas nas normas e resoluções que estabelecem seu padrão de qualidade.

Segundo Garcia (2006) as propriedades que constituem as especificações de controle de qualidade do biodiesel estão relacionadas com as características químicas e estruturais da matéria prima, com o processo de produção e ainda com a qualidade do material utilizado na produção. De acordo com esse pesquisador as propriedades que estão relacionadas com as características químicas e estruturais da matéria são a viscosidade, estabilidade oxidativa, massa específica, número de cetano, índice de iodo e ponto de fluidez. As dependentes do processo de produção são o índice de acidez, ponto de fulgor, dentre outras.

A **massa específica**, também conhecida por densidade, é uma das propriedades do biodiesel que depende tanto da característica estrutural das moléculas como do processo de produção. A medida que aumenta o comprimento da cadeia carbônica do éster alquílico, aumenta também o valor de sua massa específica. Porém este valor decresce com o aumento de insaturações na cadeia. A presença de álcool ou de substâncias adulterantes, poderá também influenciar na densidade do biodiesel. Geralmente o valor de massa específica do biodiesel é maior em relação a do diesel de petróleo (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Valores elevados de massa específica pode indicar aumento de emissão de poluentes como, hidrocarbonetos, monóxidos de carbono e material particulado. Valores baixos pode indica perda de potência do motor e maior consumo de combustível (VEGA, 2014).

A **viscosidade** determina a resistência de escoamento do combustível. Segundo Demirbas (2005) esta é uma das propriedades mais importantes do biodiesel, sua variação implica no fluxo do combustível e conseqüentemente no desempenho do motor. Geralmente o biodiesel apresenta maior viscosidade cinemática do que o diesel de petróleo, oferece maior lubrificidade e portanto menor desgaste dos componentes do motor. A variação do valor da viscosidade cinemática

pode ser influenciada pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo grau de saturação, configuração das duplas ligações presentes nos ésteres alquílicos e pelo processo de produção do biodiesel. Elevados teores de ácidos graxos saturados com cadeia longa tendem a aumentar o valor da viscosidade cinemática (KERSCHBAUM; RINKE, 2004; KNOTHE, 2005). Os ácidos graxos de configuração *trans* geralmente apresentam maior viscosidade que os de configuração *cis* (KNOTHE; STEIDLEY, 2005). A presença de sabões, mono-, di- e triglicerídeos além de produtos de degradação oxidativa, tendem também a aumentar a viscosidade do biocombustível (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

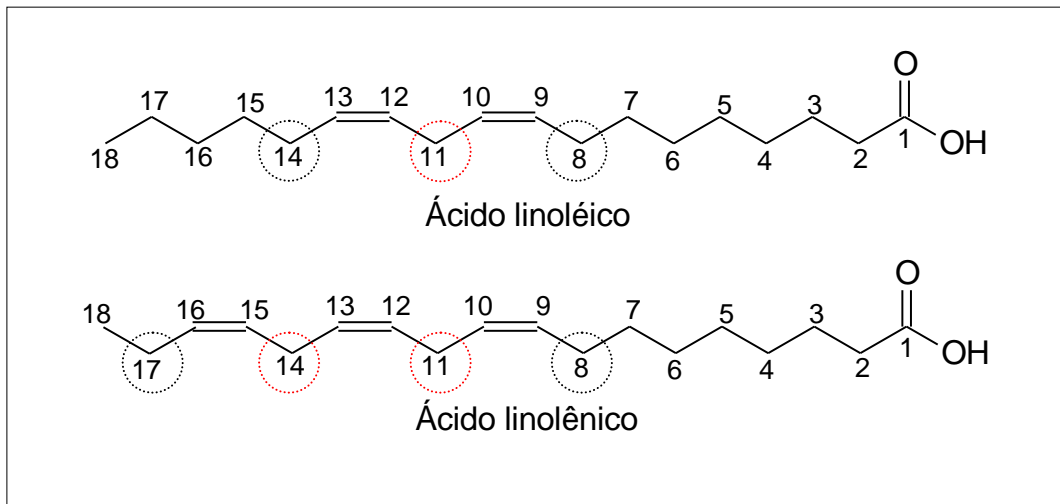
A viscosidade cinemática a 40 °C é uma propriedade utilizada para monitorar a qualidade do biodiesel durante a estocagem. Com a redução da qualidade o valor da viscosidade do combustível tende a aumentar continuamente (DEMIRBAS, 2005; KNOTHE, 2006).

A **estabilidade oxidativa** do biodiesel está diretamente vinculada à composição em ácido graxo da matéria prima da qual o biodiesel foi produzido, ao tempo de estocagem e a outros diversos fatores como, quantidade de oxigênio, temperaturas elevadas e presença de metais (KNOTHE; DUNN, 2003; MEIRA, M. et al).

De acordo com Frankel (1998 apud KNOTHE, 2005) as taxas oxidativas dos compostos graxos estão relacionadas com a quantidade e a posição das duplas ligações. Compostos que apresentam maior número de grupos metílicos (-CH<sub>2</sub>-) na posição bis-alílicas, geralmente são mais passivos ao processo oxidativo do que compostos que apresenta quantidades menores ou apenas grupos na posição alílica (FIGURA 13) (KNOTHE; DUNN, 2003).

Portanto, biodiesel com elevadas proporções de ácidos graxos poliinsaturados, geralmente apresentam maior vulnerabilidade a oxidação do que aqueles com maior teor de ácidos graxos monoinsaturados e estes por sua vez são mais sujeitos a oxidação do que os biodieseis que apresentam maior teor de compostos saturados (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). A oxidação do biodiesel pode resultar na liberação de radicais livres e formação de hidroperóxidos os quais se decompõem ocasionando diversos problemas aos motores dos veículos (KNOTHE; DUNN, 2003).

Figura 13 – Pontos reativos nas moléculas dos ácidos graxos linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3).



Nota: Os carbonos localizados entre as duplas são chamados de *bis*-alílicos.  
 Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

As taxas relativas a oxidação apresentada, na literatura (FRANKEL, 1998 apud KNOTHE, 2005) são 1 para oleatos (ésteres metílicos ou etílicos), 41 para linoleatos, e 98 para linolenatos. Isto é essencial porque a maioria dos biodieseis contêm quantidades significativas de ésteres de ácido oléico, linoléico ou linolênico, que influenciam a estabilidade oxidativa do combustível. Segundo Knothe e Dunn (2003) pequenas quantidades de ésteres altamente insaturados no biodiesel, apresenta um forte efeito à sua estabilidade oxidativa. Assim como a oxidação dos lípidios que estão presentes nos óleos e gorduras, leva a formação de compostos com cheiros desagradáveis,

O **índice de acidez** do biodiesel é fortemente influenciado pelo processo de produção e pelo seu grau de deterioração oxidativa. Normalmente este parâmetro é utilizado para monitorar o teor de ácidos graxos livres presentes no biodiesel. Se o resultado deste parâmetro variar no decorrer do período de armazenamento, pode ser um indicativo de que o biodiesel estar contaminado por água (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Segundo Lin; Li (2009a) o índice de acidez do biodiesel oriundo de resíduos de peixes marinhos é maior do que o do biodiesel de óleo de cozinha recuperado. A elevada acidez deste biodiesel foi relacionada com o elevado

teor de umidade presente no óleo bruto dos resíduos e com a sua composição em ácidos graxos, cerca de 20% de ácidos de ácidos poli-insaturados.

O **ponto de fulgor** é o registro da temperatura mínima, em que um determinado líquido passa a liberar quantidades de vapores que ao entrarem em contato com o ar tornam-se inflamáveis (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Quando comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel apresenta maior ponto de fulgor, conseqüentemente apresenta maior segurança no manuseio, transporte e armazenamento (BAJPAI; TYAGI, 2006).

O monitoramento de metanol residual no biodiesel é extremamente importante, uma vez que pequena quantidade deste resíduo pode reduzir o ponto de fulgor do combustível e ainda causar danos ao motor de partida, devido a sua má combustão (FAN; BURTON; AUSTIC, 2009).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Considerando a utilização dos resíduos gerados pelo setor pesqueiro e a relevância do biodiesel como combustível, este trabalho teve como finalidade avaliar o óleo obtido de partes distintas do tambaqui (*Colossoma macropomum*), produzir biodiesel a partir de vísceras de tambaqui e investigar as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Avaliar métodos de extração de óleo no que diz respeito a eficiência e rendimento;
- Avaliar teor de óleo em parte distintas do peixe;
- Avaliar a composição química do óleo de peixe, obtido por diferentes métodos de extração, através da cromatografia em camada delgada (CCD);
- Avaliar a composição em ácido graxo do óleo das partes distintas do tambaqui (filé, cabeça e resíduos) através da cromatografia à gás utilizando um detector de ionização por chama (CG-DIC);
- Caracterizar o óleo dos resíduos de peixe através do índice de acidez e saponificação;
- Produzir biodiesel a partir do óleo de vísceras de tambaqui;
- Avaliar a composição em ácido graxo do biodiesel de vísceras de tambaqui através da CG-DIC;
- Avaliar as propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de vísceras de tambaqui.

## 4 METODOLOGIA

Os experimentos listados neste trabalho, com exceção das análises físico-químicas do biodiesel, foram realizados no Laboratório de Síntese do Núcleo de Pesquisas Energéticas (NUPENERG) da Universidade Federal de Roraima (UFRR).

### 4.1 Coleta e armazenamento

Os tambaquis (*Colossoma macropomum*) foram adquiridos na Casa do Tambaqui, localizada no bairro Buritis, no município de Boa Vista, Roraima. Enquanto que os resíduos de peixes desta espécie (escamas, nadadeiras, vísceras, brânquias e a gordura cavitária) normalmente removidos durante o processo de beneficiamento, foram gentilmente cedidos pelo proprietário do estabelecimento. Vale ressaltar que o tambaqui, única espécie comercializada neste mercado, procedem de criação exclusiva do proprietário do estabelecimento.

#### 4.1.1 Peixe

A princípio foi adquirido um tambaqui (FIGURA 14) de aproximadamente 1,5 kg, em maio de 2008, do qual se utilizou apenas o filé. Os filés foram embalados em sacos plásticos, rotulados e em seguida armazenados em freezer até o momento do seu devido processamento.

Figura 14 – Tambaqui (*Colossoma macropomum*).



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.



#### 4.1.2 Mistura dos resíduos de peixe

Em outubro de 2009, foram comprados três tambaquis com pesos de 2,298; 2,312 e 2,636 kg, respectivamente. Foram avaliados a cabeça e todos os resíduos oriundos do processamento de beneficiamento dos peixes (escamas, nadadeiras, brânquias, vísceras e gordura aparente presente na barrigada). Após o processo de beneficiamento, os resíduos de cada exemplar, foram embalados individualmente em sacolas plásticas e transportados ao laboratório, onde foram pesados (para obtenção de dados sobre o peso do resíduo em relação ao peso do peixe inteiro) e em seguida submetidos aos seus respectivos processamentos.

#### 4.1.3 Vísceras de peixe

As vísceras de tambaqui (FIGURA 15) foram coletadas em varias etapas, entre janeiro de 2010 à março de 2013. No decorrer deste período, foram coletados aproximadamente 15 kg de vísceras. Após as coletas, o material foi transportado ao laboratório, onde foi pesado e devidamente submetido a seu respectivo processamento.

Figura 15– Vísceras de tambaqui.



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

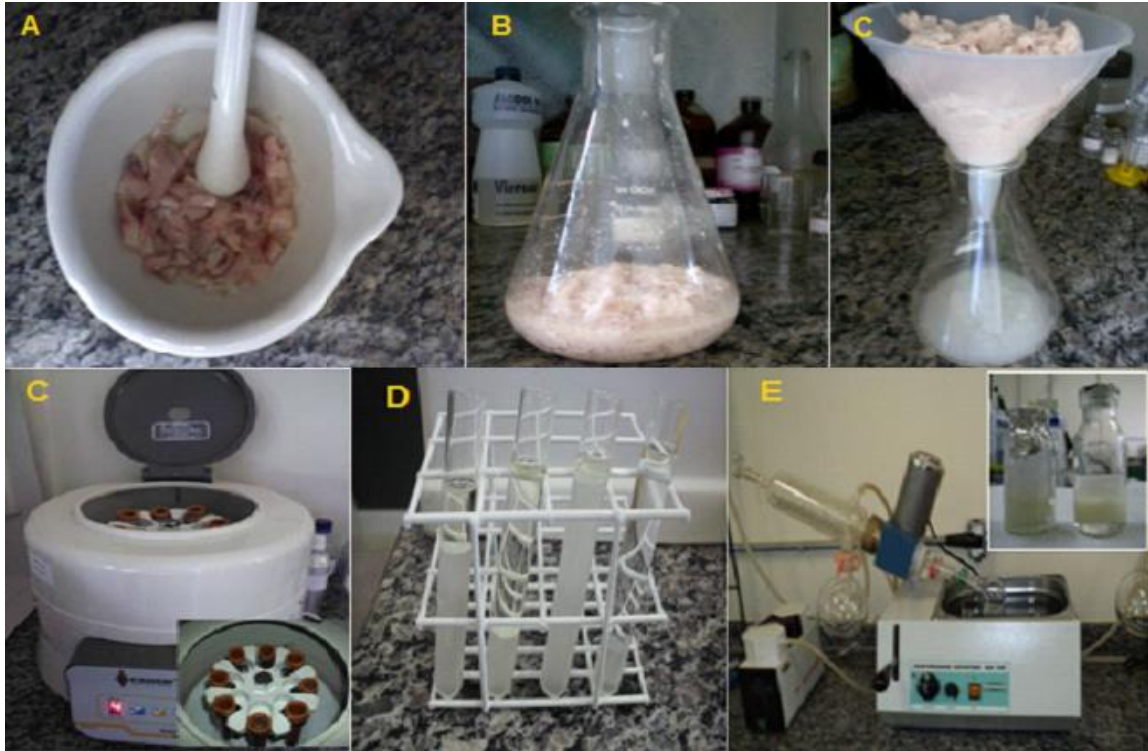
## 4.2 Extração de óleo de peixe

As extrações de óleo realizadas neste trabalho foram: extração à frio, com material fresco utilizando o método de Folch e extração com hexano; extração à frio, com material desidratado utilizando a metodologia modificada de Duarte e por fim a extração convencional por Soxhlet, também utilizando material desidratado. O material usado para avaliar, em termo de rendimento de óleo, o método de Folch, o método modificado de Duarte e extração com hexano, foi apenas o filé de tambaqui. A extração por Soxhlet foi empregada para avaliar o rendimento de óleo de partes distintas deste peixe, como o filé, cabeça e mistura de seus resíduos. Sendo esta mistura composta por escamas, nadadeiras, brânquias, vísceras e gordura aparente presente na barrigada. O óleo das vísceras do respectivo peixe foi extraído através aquecimento em estufa. Vale ressaltar que para a extração do óleo dos files de tambaqui, a parte dorsal do peixe foi descongelada, a pele foi retirada e a carne separada dos ossos da coluna vertebral. A mistura dos resíduos e as vísceras do tambaqui, como já mencionado anteriormente (subitem 4.1.2 e 4.1.3), não foram congelados, foram submetidos ao processo de extração de óleo logo após a coleta.

### 4.2.1 Método de Folch / amostra úmida (FOLCH; LEES; STANLEY, 1957)

Um filé de 20,5430g de tambaqui (descongelado e processado como descrito anteriormente) foi macerado em graal com auxílio de um pistilo na presença de uma solução de clorofórmio/metanol (2:1 v/v). Em seguida a mistura foi filtrada, acondicionada em tubos de ensaio e levada a uma centrífuga para acelerar o processo de decantação (3600 rotação/minutos) durante um tempo programado de vinte minutos (FIGURA 16). A fase orgânica (fase inferior) foi separada da fase aquosa (fase superior) com auxílio de uma pipeta de Pasteur ao tubo de ensaio, e após secagem sob sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), evaporação e recuperação do solvente, a massa do óleo extraído foi medida ( $m = 0,3906\text{g}$ ) e por fim calculou-se o rendimento da extração (1,90%). O óleo obtido foi acondicionado em pequeno âmbar sob atmosfera de  $\text{N}_2$  frascos e guardado sob refrigeração.

Figura 16 – Ilustração da extração do óleo de peixe através do método de Folch. Homogeneização da amostra (A e B), filtragem da mistura (C), centrifugação dos extratos (D), separação das fases (E), evaporação e recuperação do solvente (F).



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

#### 4.2.2 Extração com hexano / amostra úmida (CORRÊA; FLACH, 2006)

Pesou-se uma amostra de 19,8540g de file fresco, a qual foi triturada no almofariz na presença de hexano para a obtenção do extrato hexânico sendo em seguida filtrado, seco sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrado novamente para a remoção do sal. Finalizou-se o procedimento com a evaporação e recuperação do solvente sob vácuo. Ao final do procedimento mediu-se a massa do óleo ( $m = 0,3756\text{g}$ ) e calculou-se o rendimento da extração (1,89%). O óleo obtido foi armazenado em pequenos frascos âmbar sob atmosfera de  $\text{N}_2$  que foram guardados sob refrigeração.

#### 4.2.3 Método modificado de Duarte / amostra seca (DUARTE, 2001 apud GARCIA et al. 2004)

Após o descongelamento e processamento da parte dorsal do tambaqui, pesou-se um filé de 27,7876g que em seguida foi levado a aquecimento em estufa da marca Nova Ética (modelo-400/3ND) a 100° C, com circulação de ar, até a obtenção de massa constante. O material desidratado ( $m = 6,6096g$ ) foi transferido para o graal e triturado com auxílio de um pistilo na presença de hexano (FIGURA 17). O extrato hexânico foi seco com  $Na_2SO_4$ , em seguida o sal foi removido, por fim o solvente foi evaporado sob vácuo e depois recuperado. Em seguida, mediu-se a massa do óleo (0,8140g) e por fim calculou-se o rendimento da extração (12,31%). O óleo obtido foi acondicionado em pequeno frasco âmbar sob atmosfera de  $N_2$  e guardado sob refrigeração.

Figura 17 – Ilustração da extração do óleo de peixe através da metodologia modificada de Duarte. Amostras frescas (A), desidratação das amostras a 100°C (B) e maceração da amostra desidratada na presença de hexano (C).



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

#### 4.2.4 Extração por Soxhlet / amostras secas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008)

Partes distintas do tambaqui como tecido filé, cabeça e a mistura dos resíduos (escamas, nadadeiras, vísceras, brânquias e gordura aparente) foram submetidas aos mesmos procedimentos iniciais do método modificado de Duarte descrito no subitem anterior. Para redução da área de contato das amostras, utilizou-se um liquidificador de aço inox (para triturar a cabeça e a mistura dos resíduos) e um graal

com pistilo (para macerar o filé). Depois de triturados, as amostras foram envolvidas em cartuchos de papel filtro e inseridas no extrator do aparelho de Soxhlet (FIGURA 18). As massas das amostras desidratadas usadas nas extrações foram: 11,04g (filé), 30,61g (cabeça) e 21,81g (mistura dos resíduos). As amostras permaneceram sob refluxo de hexano por um período de aproximadamente 6 horas, ao final os extratos hexânicos foram submetidos aos demais procedimentos, secagem com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , remoção do sal, evaporação e recuperação do solvente. A massa dos óleos extraídos foi medida (4,69g, 13,12g e 9,01g, respectivamente) e por fim calculou-se o rendimento das extrações (42,48%, 42,87%, e 41,31%, respectivamente). Os óleos obtidos foram armazenados e guardados como citado anteriormente.

Figura 18 – Extração por Soxhlet do óleo do filé, cabeça e resíduos de tambaqui.



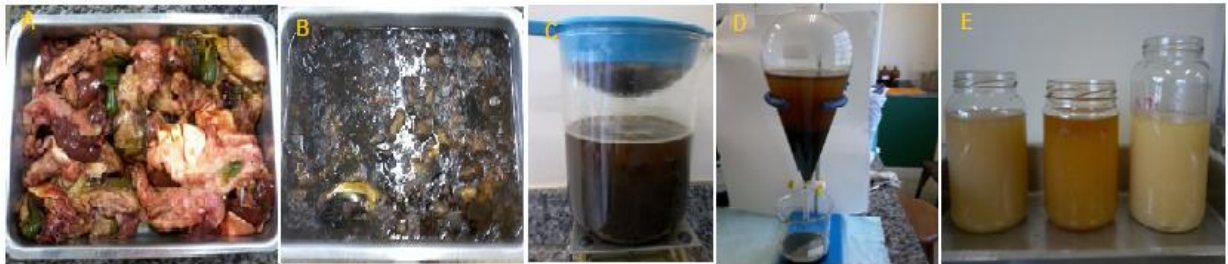
Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

#### 4.2.5 Extração do óleo de vísceras de tambaqui

As vísceras de tambaqui ( $m = 2.663,5\text{g}$ ) foram submetidas a um processo de aquecimento em estufa a  $60^\circ\text{C}$  com circulação de ar, por um período de aproximadamente 24h. Em seguida o óleo sobrenadante foi coletado e o restante do material (borra) foi lavado com hexano para remoção do óleo remanescente. As impurezas sólidas (restos de vísceras) foram removidas através de um processo de filtração com peneira. As frações foram reunidas e transferida para um funil de separação onde permaneceram em repouso por um período de 2h (FIGURA 19).

Após a decantação, a fase inferior contendo as impurezas líquidas (sangue, água e etc.) foi removida e em seguida a fase superior (óleo e solvente) foi seca sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o sal foi removido, o solvente foi evaporado sob vácuo e depois recuperado. A massa do óleo extraído foi medida (1.246g) e por fim calculou-se o rendimento da extração (46,78%). O óleo foi guardado em frasco âmbar, sob atmosfera de  $\text{N}_2$  e mantidos em freezer para posteriormente ser usado na produção de biodiesel.

Figura 19 – Ilustração da obtenção do óleo das vísceras de tambaqui. Vísceras frescas (A), vísceras desidratadas (B), remoção das impurezas sólidas (C), remoção das impurezas líquidas (D) e óleo das vísceras de tambaqui (E).



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

### 4.3 Análise por cromatografia em camada delgada (CCD)

As análises por CCD realizadas neste trabalho foram desenvolvidas por Moura (2007), que otimizou sistemas de eluição e solução reveladora para análise de óleo vegetal e gordura animal e seus derivados. As CCDs foram usadas em escala analítica. Como fase móvel utilizou-se uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético (90: 10: 1), a fase estacionária utilizada foi a sílica gel e como suporte para a mesma utilizou-se placas de vidro. Para a preparação das placas, fez-se uma suspensão do adsorvente em água, sendo a mesma depositada sobre a placa manualmente. Em seguida, as placas foram expostas ao ar em temperatura ambiente. A etapa final da preparação foi dada pela ativação a 105 °C em estufa por 30 minutos. As amostras foram aplicadas sobre a placa com auxílio de um capilar. Como revelador utilizou-se uma solução sulfocrômica que foi aplicada á placa cromatográfica com ajuda de um borrifador de vidro e revelada sob aquecimento, usando como fonte de calor um soprador serigráfico (FIGURA 20). Para efeito de

resultado, as amostras foram comparadas com de padrões de (óleo de soja), ácido graxo (ácido oléico) e de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel).

Figura 20 – Cuba cromatográfica, borrifador e soprador serigráfico usado para a análise por CCD.



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

#### **4.4 Derivatização dos óleos de partes distintas do tambaqui e produção de biodiesel**

Para a obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos das frações lipídicas do tambaqui, foram empregados métodos de derivatização de óleo em conformidade com o objetivo das análises.

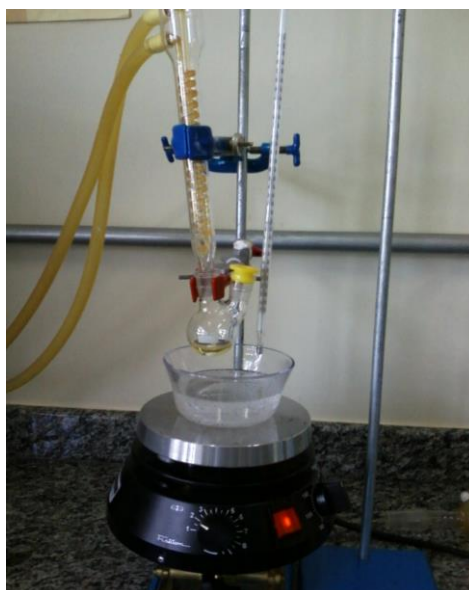
Para as análises do perfil em ácido graxo, o óleo do filé e da cabeça do Tambaqui foram derivatizados de acordo com o método Ce 2-66 proposto pela American Oil Chemists' Society – AOCS (1995)

Para a produção de biodiesel a partir de vísceras de tambaqui, a derivatização foi realizada em um processo de duas etapas, o óleo das vísceras foi esterificado e em seguida transesterificado.

#### 4.4.1 - Método Ce 2-66 (AOCS, 1995)

Em um balão de duas bocas de 25 mL, foi pesado 0,0547 mg da amostra (óleo do filé e cabeça de tampaqui, separadamente). Após a pesagem do material, adicionou-se 4 mL do reagente de saponificação ( $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{KOH}$ ), a mistura foi agitada vigorosamente e em seguida aquecida em banho-maria a uma temperatura de  $75^\circ\text{C}$ , durante cinco minutos (FIGURA, 21), a mistura foi esfriada á temperatura ambiente e em seguida foram adicionados 5 mL do reagente de esterificação ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), o qual foi aquecido novamente por mais cinco minutos. A mistura foi transferida para um tubo de ensaio e adicionou-se 4 mL de solução salina saturada e 5 mL de éter de petróleo e agitada vigorosamente com auxílio de um agitador de tubo vortex. A mistura permaneceu em repouso até a separação completa das fases. A parte superior contendo os ésteres metílicos foi retirada e analisada por CCD, para comprovar se a reação havia realmente ocorrido. Finalizamos o procedimento com a secagem através da adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o sal foi removido, o solvente foi evaporado sob vácuo e em seguida recuperado. Os produtos reacionais foram armazenados em pequenos frascos e guardados em freezer para serem submetidos a análises por CG-DIC.

Figura 21 – Reação de transesterificação - Método Ce 2-66 da AOCS.



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.



#### 4.4.2 Produção de biodiesel a partir de vísceras de tambaqui

As reações para a produção do biodiesel, esterificação via catalise ácida e transesterificação via catalise básica, ambas por rota metílicas, foram realizadas em escala laboratorial no laboratório de biocatálise, do NUPENERG/UFRR. As reações foram processadas em um Biorreator/Fermentador TECBIO, com vaso de biorreação com jaqueta de aço inox e com capacidade de produção máxima de 4 litros (FIGURA 22). O biodiesel produzido foi submetido a análises por GC-DIC para avaliação de sua composição em ácidos graxos e a análises físico-químicas para avaliação da qualidade do produto.

Figura 22 – Biorreator/Fermentador TECBIO usado no processo da reação de esterificação e transesterificação.



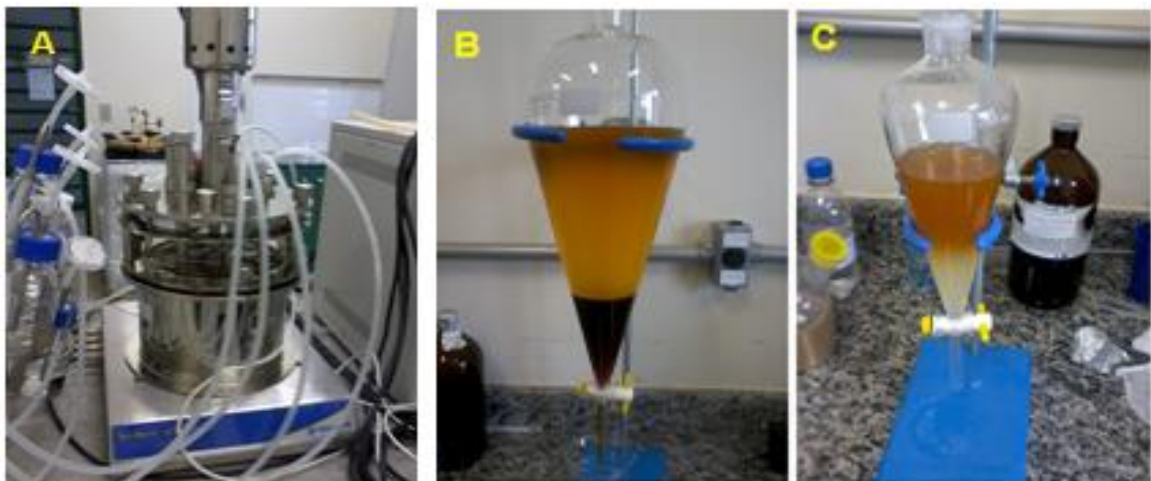
Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

##### 4.4.2.1 Reação de esterificação (KOMBE et al., 2011)

O óleo de vísceras de tambaqui foi esterificado com metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) usando uma razão molar metanol/óleo de 3,1:1 na presença de 2% (m/m) de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) usado como catalisador.

Inicialmente 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram diluídos em 130 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . A solução foi previamente aquecida a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  e adicionada ao vaso de biorreação contendo aproximadamente 1,1 litros de óleo de vísceras de tambaqui previamente aquecido ( $40\text{ }^\circ\text{C}$ ). A mistura reacional permaneceu sob agitação constante de 500 rpm e temperatura de  $55,8\text{ }^\circ\text{C}$ , por um período de aproximadamente 3 horas. Após o término da reação, constatado por uma análise por CCD, o óleo esterificado foi retirado do vaso de biorreação através de um sistema composto por um kitassato e uma bomba de vácuo. Em seguida o mesmo foi transferido para um funil de decantação onde foi mantido em repouso por um período de 4 horas, para melhor separação das fases. A fase inferior (água e catalizador) foi removida e em seguida a fase superior (óleo esterificado) foi tratada com uma solução de bicarbonato de sódio à 10% e água destilada, cada etapa foi repetida três (3) vezes, respectivamente (FIGURA 23). O produto resultante foi seco sob sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e o solvente evaporado sob pressão reduzida. O óleo esterificado foi armazenado em frasco âmbar sob atmosfera de  $\text{N}_2$  e guardado em geladeira para ser posteriormente submetido ao processo de transesterificação.

Figura 23 – Reação de esterificação (A), processo de decantação (B) e tratamento do óleo esterificado.



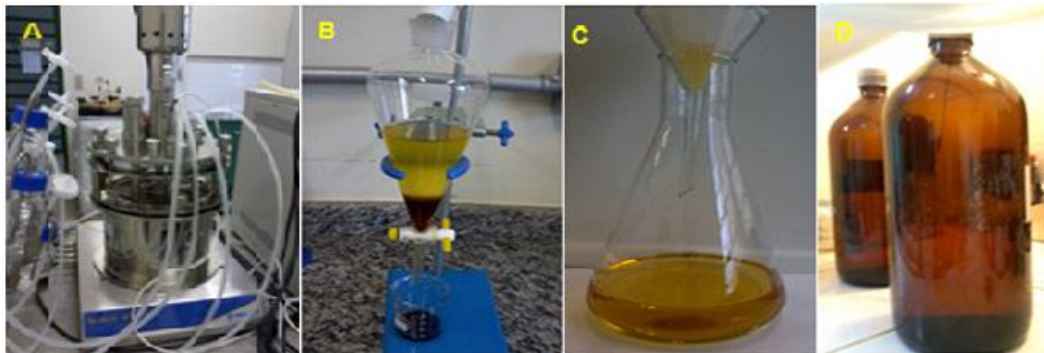
Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

#### 4.4.2.2 Reação de Transesterificação (CHIOU et al., 2008)

A reação de transesterificação foi conduzida usando 1% (m/m) de catalizador hidróxido de potássio (KOH) em relação à massa do óleo, com razão molar de 6:1 metanol/óleo esterificado de vísceras de tambaqui.

Inicialmente foi preparada uma solução metanólica de hidróxido de potássio (KOH + CH<sub>3</sub>OH). A solução foi previamente aquecida (40 °C) e adicionada ao vaso de biorreação contendo o óleo esterificado, pré-aquecido à 40°C e mantido sob agitação de aproximadamente 500 rpm. O tempo de reação foi equivalente a 30 minutos. Ao final da reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 4 horas consecutivas. Após a decantação, duas fases foram distintas, biodiesel na fase superior e glicerina na fase inferior juntamente com sabões e excesso de catalisador. O biodiesel foi submetido à três lavagens subsequentes (solução aquosa de bicarbonato de sódio a 10% e depois com água destilada) com a finalidade de retirar os excessos de catalisador e álcool. Depois, para remoção de traços de umidade adicionou-se sulfato de sódio anidro, o qual foi removido pelo processo de filtração com papel de filtro. O biodiesel produzido foi acondicionado em frasco âmbar sob atmosfera de nitrogênio e guardado em geladeira a 5°C até o momento de posteriores análises (FIGURA 24).

Figura 24 – Processo da reação de transesterificação (A); decantação das fases (B), secagem do biodiesel com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C) e armazenamento do biodiesel sob atmosfera de N<sub>2</sub> (D).



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

#### 4.5 Análise Cromatográfica dos Ésteres Metílicos

Os éteres metílicos de ácidos graxos de óleo de peixe, foram submetidas à análise por cromatografia à gás equipada com detector de ionização por chamas (CG-DIC). O cromatógrafo à gás de alta resolução Shimadzu (modelo CG-2010) foi equipado com uma coluna capilar Omegawax 250 (30mX0,25mmX0,25 $\mu$ m) e um detector de ionização de chama (FIGURA 25).

Figura 25 – Cromatógrafo à gás de alta resolução Shimadzu (modelo CG-2010) utilizando um detector de ionização por chama.



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do NUPENERG/UFRR. As condições de operação do cromatógrafo estão mostradas na Tabela 4. A identificação dos picos foi feita por comparação dos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco 37) (ANEXO A e B).

Tabela 4 – Condições de análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
Fluxo coluna	1,00 mL / min
Velocidade linear	30 cm / sec
Temperatura do detector	260 °C
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do forno	50 °C – 2 min; 50 – 220°C (4 °C / min) – 24 min
Gás de arraste	Hidrogênio (99,95 %)
Volume injetado	1,0 µL

Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

#### **4.6 Análises físico-químicas do óleo de vísceras de tambaqui**

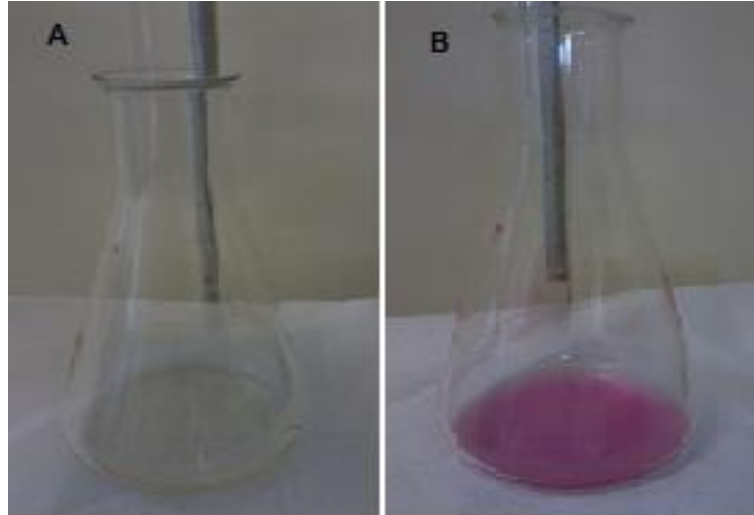
Para a obtenção do índice de acidez e índice de saponificação do óleo dos resíduos de tambaqui, foram utilizadas metodologias baseadas nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008).

##### **4.6.1 Índice de acidez (IA)**

O índice de acidez (IA) é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra de óleo (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Em um frasco erlenmeyer, dissolveu-se uma alíquota da amostra em uma solução de éter etílico/álcool etílico na proporção de 2:1. Em seguida adicionaram-se duas gotas de fenolftaleína. Titulou-se a mistura com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , preparada e padronizada anteriormente. A solução foi adicionada a amostra gota a gota com o auxílio de uma bureta até obtenção de uma coloração rósea, indicando o ponto de viragem (FIGURA 26). O procedimento foi realizado em triplicata.

Figura 26 – Determinação do índice de acidez do óleo de resíduos de tabaqui. Início da titulação (A) e ponto de viragem (B).



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

Para obtenção dos resultados foi utilizado a seguinte equação:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times F \times C}{\text{Massa do óleo (g)}}$$

**Onde:**

V = volume gasto da solução de NaOH na titulação do óleo (mL).

F = fator de correção da solução de NaOH.

C = constante = 5,61

A porcentagem de acidez em ácido oléico foi obtida através da equação abaixo.

$$\% \text{ Acidez} = \text{Índice de acidez (mg de NaOH/g)} / 1,99$$

#### 4.6.2 Índice de saponificação (IS)

O índice de saponificação é a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar 1g de amostra de óleo (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

A uma determinada massa de óleo foi adicionado 20 mL de solução metanólica de hidróxido de potássio (KOH), o frasco de erlenmeyer contendo a mistura foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, por um período de 30 minutos. Em seguida o sistema foi resfriado e titulou-se a mistura com uma solução de ácido clorídrico (HCl) à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  usando-se fenolftaleína como indicador. O ponto final da titulação correspondeu ao desaparecimento da coloração rósea. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições. A diferença, entre os números de mL da solução de HCl gastos nas duas titulações, é equivalente à quantidade de KOH gastos na saponificação. Para o cálculo do IS foi utilizada à seguinte equação:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(V_2 - V_1) \times F \times C}{\text{Massa do óleo (g)}}$$

**Onde:**

$V_1$  = volume da solução de HCl gasto na titulação do óleo (mL)

$V_2$  = volume da solução de HCl gasto na titulação do branco (mL)

F = fator de correção da solução de HCl

C = constante = 28

#### 4.7 Caracterização do biodiesel de vísceras de tambaqui

A caracterização do biodiesel produzido a partir do óleo de vísceras de tambaqui (BIVITA) (B100) foi realizada de acordo com as orientações da Resolução da nº 7, da Agência Nacional de Petróleo, Biocombustível e Gás natural (ANP), de

19/03/2008 e órgãos regulamentadores. Foram realizadas duas análises físico-químicas para o BIVITA. A primeira análise (massa específica, viscosidade cinemática e estabilidade à oxidação) foi realizada através de parceria estabelecida com o Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), responsável pelo Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustível.

A segunda análise foi realizada através de parceria estabelecida com o Prof. Dr. José Roberto Zamian, coordenador do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível (LAPAC) da Universidade Federal do Pará (UFPA). As propriedades determinadas ao BIVITA foram aspecto, massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, estabilidade à oxidação e índice de acidez. As análises foram realizadas de acordo com métodos específicos da American Society for Testing and Materials (ASTM) e Normas Europeias (EN). A Tabela 5 apresenta os parâmetros e os métodos utilizados para a especificação do BIVITA, além dos limites estipulados pela ANP.

Tabela 5 – Parâmetros e métodos utilizados para especificação do BIVITA (B100) e seus respectivos limites.

<b>PARÂMETRO</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>LIMITES (ANP)</b>
Aspecto	---	---
Massa Específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	ASTM D 4052	850-900
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D 445	3,0-6,0
Ponto de Fulgor, mín. (°C)	ASTM D 93	100,0
Índice de Acidez, máx.( mg KOH/g)	ASTM D 664	0,50
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín. (h)	EN 14112	6,0

Fonte: ANP, 2008.



## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

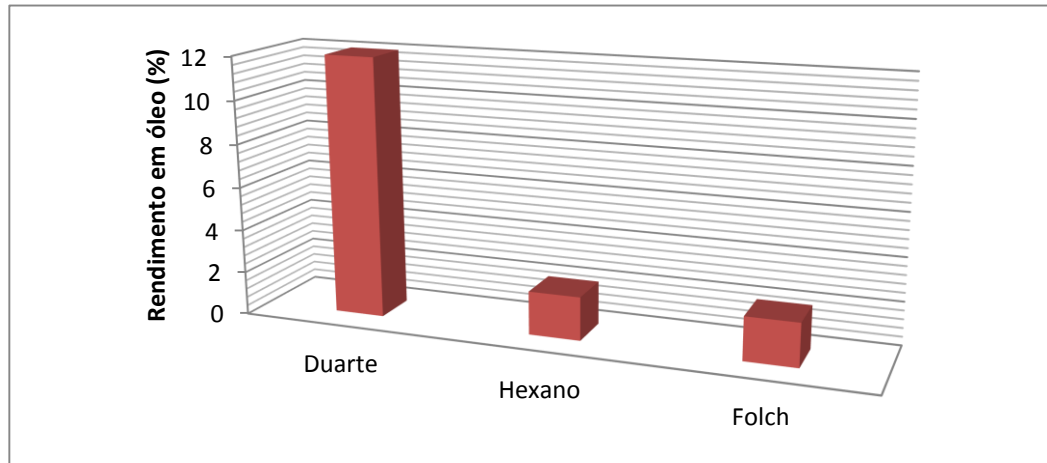
O Grupo de Biotecnologia e Química Fina da Universidade Federal de Roraima vem investigando fontes alternativas de óleos e gorduras para a produção de biodiesel. Dentre estas fontes alternativas encontra-se o óleo de peixe. Mundialmente, o peixe é considerado um alimento de elevado valor proteico, é um dos recursos naturais mais abundante e consumido na Região Amazônica.

O tambaqui, foco de estudo deste trabalho, é o peixe de maior produção e comercialização no Estado de Roraima. Nos mercados de Boa Vista são geradas quantidades expressivas de resíduos oriundos do processamento deste peixe, os quais muitas vezes são descartados de forma inapropriada. Portanto, visando o aproveitamento destes resíduos, nos propomos através do trabalho aqui apresentado, avaliar o óleo de partes distinta do tambaqui e a qualidade dos resíduos deste peixe destinando-o a produção de biodiesel. O aproveitamento dos resíduos de peixe, além de favorecer a diminuição do impacto ambiental, agrega valor econômico ao material, aumentando assim a renda econômica do setor pesqueiro.

### **5.1 Avaliação dos métodos de extração de óleo**

A Figura 27 mostra os valores dos rendimentos de óleo do filé do tambaqui obtidos através de métodos de extração à frio (Folch, Duarte e extração com hexano). O método que apresentou maior rendimento foi o método modificado de Duarte (12,31%), enquanto que na extração com hexano e na extração pelo método de Folch, os rendimentos foram semelhantes (1,89% e 1,90% respectivamente).

Figura 27 – Rendimento em porcentual de óleo do filé de tambaqui via diferentes métodos de extração.



Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

A metodologia de Folch, Lees e Stanley (1957) que emprega uma mistura binária de clorofórmio e metanol ao material úmido, apesar de ter capacidade de extrair tanto lipídios neutros quanto lipídios polares, não se mostrou eficiente em termo de rendimento (1,90%). Porém este rendimento está em conformidade com os da literatura (BRUM; ARRUDA; REGITANO-D´ARCE, 2009; MANIRAKIZA, COVACI; SCHEPENS, 2001). De acordo com Brum, Arruda e Regitano-d´Arce (2009) uma das desvantagens deste método é a baixa eficiência em termos de rendimento, além da toxicidade dos solventes e a desconsideração do conteúdo de água tissular no material.

A extração com hexano também apresentou baixo rendimento (1,89%). Vale ressaltar que, apesar do solvente empregado a este método (hexano) ser apolar e não ter eficiência para extrair os lipídios ligados (polares) como a solução de Folch (clorofórmio e metanol), o rendimento foi similar ao da extração por Folch, isto pode ser atribuído à classe de lipídios presentes no material analisado (filé úmido de tambaqui). Segundo De Boer (1988), a influência de polaridade dos solventes de extrações depende do tipo de tecido de peixe que é extraído. A polaridade dos solventes parece ser menos importante em tecido de peixes gordo do que em tecidos de peixes magros, isto pode estar relacionado ao tipo de lipídio extraído.

Vale ressaltar que, 95% dos lipídios de peixes são constituídos por lipídios neutros (triglicerídeos).

O método modificado de Duarte apresentou um rendimento em óleo superior (12,31%) aos demais métodos analisados. Isso pode estar cominado ao tratamento prévio da amostra. A eliminação da água tissular através de aquecimento em estufa a 100° C pode ter favorecido a eficiência do método em termos de rendimento. Porém, apesar do bom rendimento apresentado por este método, Christie (1983b) não recomenda o uso de um único solvente para a extração de lipídios de tecido animal.

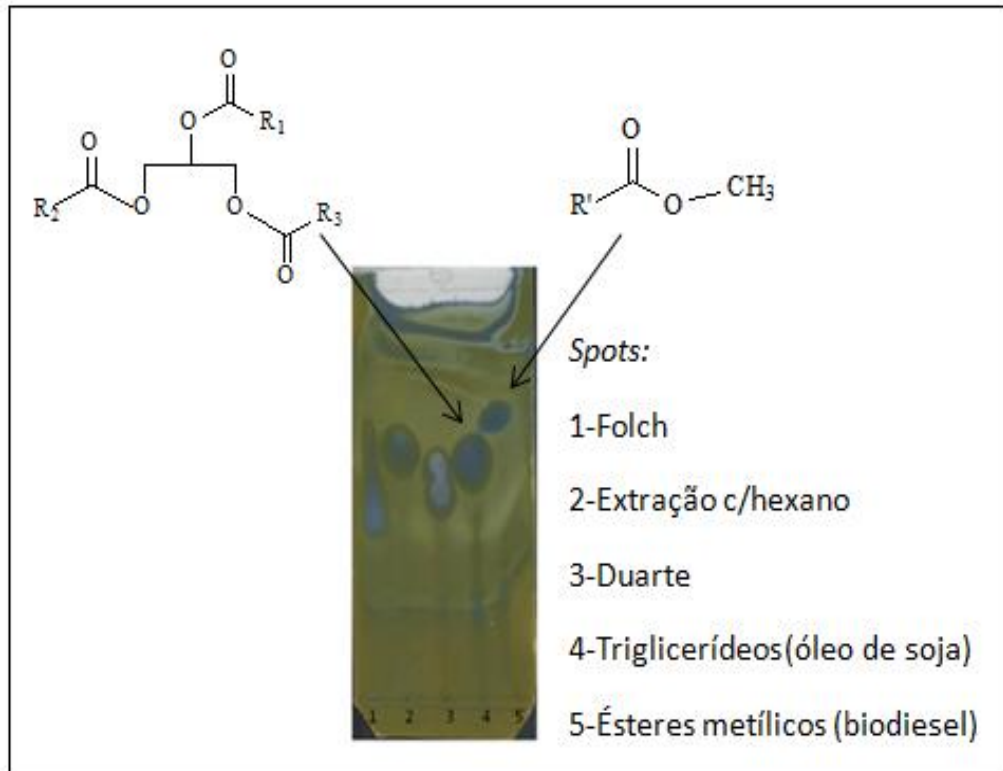
De acordo com os resultados apresentados e relatos de alguns pesquisadores (DE BOER, 1988; RANDALL et al., 1991) a utilização de diferentes métodos de extração resulta em diferentes resultados de teor de lipídios.

### **5.1.1 Análise qualitativa do óleo de tambaqui obtido por diferentes métodos de extração**

Na análise por CCD dos óleos de tambaqui, obtidos através das metodologias citadas, os resultados apresentados na Figura 28, mostram que, o *spot* (1) relacionado ao método de Folch apresentou uma mancha dispersa indicando classes de lipídios diferentes do padrão de triglicerídeo utilizado. Brum, Arruda e Regitano-d´arce (2009), em um estudo comparativo entre métodos de extração de óleo, usando aveia em flocos e frango, identificaram na análise por CCD a presença de ácidos graxos, colesterol, monoglicerídeos e fosfolipídeos nos óleos obtidos através do método de Folch.

A amostra do *spot* (2) apresentou uma única mancha com o mesmo fator de retenção ( $R_f$ ) do óleo de soja usado como padrão e o *spot* (3) correspondente à amostra relacionada ao método modificado de Duarte apresentou uma mancha com uma evidente divisão, o que indica a presença de triglicerídeos, pois a mancha superior (visualmente) apresenta o mesmo  $R_f$  do padrão, e também outra classe de lipídios. Esses resultados indicam uma necessidade de um estudo mais aprofundado dos óleos obtidos por diferentes metodologias.

Figura 28 – Análise por CCD dos óleos de tabaqui obtidos através de métodos de extração a frio.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R' = cadeia carbônica do ácido graxo.  
 Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

## 5.2. Avaliação dos óleos oriundos de partes distintas do tabaqui (filé, cabeça e resíduos)

### 5.2.1 Rendimento em óleo de partes distintas do tabaqui (filé, cabeça e resíduos)

A Tabela 6 apresenta os rendimentos de óleo de diferentes partes do tabaqui. Com exceção do óleo das vísceras, os demais óleos listados na referida tabela 6, foram obtidos através da extração por Soxhlet. O teor de óleo encontrado no filé, cabeça e mistura dos resíduos (escamas, nadadeiras, vísceras, brânquias e gordura aparente presente na barrigada), não apresentaram diferenças significativas entre si, 42,48%, 42,87% e 41,87% respectivamente. Porém, vale ressaltar que após a dessecagem das amostras em estufa, à 100 °C, coletou-se da cabeça uma

quantidade significativa de óleo (17,07 g) o correspondente a um percentual de 12,49% que somado aos 42,87% de óleo extraído quimicamente, fez um total de 55,35%.

Tabela 6 – Teor de óleo em partes distintas do tambaqui.

<b>Amostras</b>	<b>Rendimentos (%)</b>
Filé	42,48
Mistura de resíduos	41,87
Vísceras	46,78
Cabeça	55,35

Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

Arruda (2004), através da extração por Soxhlet, determinou na silagem ácida de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), elaborada a partir da cabeça e mistura de resíduos (vísceras, nadadeiras, coluna vertebral, pele e tecidos aderidos) um teor de óleo de 44,27%. Segura (2012) obteve um rendimento de óleo de 42,53%, nas vísceras do pacu, através da técnica de congelamento. Estes resultados apresentam coerência com os obtidos nesta pesquisa.

Observa-se que as extrações por Soxhlet apresentaram melhores rendimentos que os demais métodos analisados (subitem 5.1). A eficiência do método, em termo de rendimento, pode ser atribuída tanto ao tratamento prévio dado ao material, antes do processo de extração, como também à constante renovação do solvente, isto faz com que eficiência de extração do solvente seja aumentada.

Entretanto alguns pesquisadores relatam que procedimentos com refluxo de solvente por muitas horas, devem ser evitados, pois favorecem reações de peroxidação e de hidrólise comprometendo assim resultados analíticos posteriores, como a quantificação de certos componentes lipídicos (BRUM; ARRUDA; REGITANO-D'ARCE, 2009).

Conforme anteriormente relatado, o óleo das vísceras do tambaqui foi o único dos óleos apresentados na Tabela 6 que não foi obtido por Soxhlet. Isto porque, durante o processo de dessecação, observou-se a fusão do material, formando uma

espécie de borra, o que impossibilitou a utilização do Soxhlet. Em vista a esse imprevisto, o óleo foi extraído conforme processo descrito no subitem 4.2.5. A técnica de extração mostrou-se eficiente, já que o rendimento médio do óleo foi de 46,78%, maior que os rendimentos apresentados pelos demais métodos avaliados.

Segura (2012) através da técnica de congelamento (GUERRA; OÑA, 2008), que também é um método de extração a quente, determinou nas vísceras do pacu, truta arco-íris e curimatá, teores de lipídios de 42,53%, 27,58% e 13,75%, respectivamente. Estes resultados foram inferiores ao determinado experimentalmente nas vísceras do tambaqui (46,78%).

Embasado nos resultados apresentados nesta pesquisa e com relatos de outros pesquisadores (ARRUDA, 2004; ESTEBAN et al., 2007; BERY et al., 2012; SEGURA, 2012) podemos afirmar que os resíduos oriundos do processamento de peixes apresentam alto teores de lipídios, podendo os mesmos, dependendo da qualidade, serem utilizados na produção de diversos produtos, a saber o biodiesel.

### **5.2.2 Análises físico-químicas dos óleos dos resíduos de tambaqui**

As análises físico-químicas (índice de acidez e índice de saponificação) foram realizadas apenas nos óleos dos resíduos de tambaqui (mistura dos resíduos e vísceras) que serviram para avaliar a qualidade das frações lipídicas, verificando a alteração que o processo de extração poderia, eventualmente, causar aos óleos obtidos.

A princípio o óleo extraído da mistura dos resíduos apresentou uma textura sólida à temperatura ambiente (média de 25°C), enquanto que o óleo obtido das vísceras, a esta mesma temperatura, apresentou-se no estado semi-sólido, o que fez supor que o mesmo pudesse apresentar maior teor de ácidos graxos insaturados (AGI), já que de acordo com a literatura, ácidos graxos insaturados (AGI) possuem menor ponto de fusão.

### **5.2.2.1 Índice de acidez do óleo das vísceras e da mistura dos resíduos de tambaqui**

O índice de acidez é uma medida da quantidade de ácidos graxos, que tenham sido liberados por hidrólise dos triglicerídeos devido à ação da umidade, temperatura e/ou enzima lipolítica de lipase (KOMBE et al., 2011; BELLAYER; ZANOTTO, 2004).

Os óleos submetidos às análises físico-químicas, aqui mencionadas, foram extraídos de resíduos coletados logo após o processamento de beneficiamento do peixe, isto significa que o material foi exposto à luz e a temperatura ambiente o mínimo de tempo possível.

A mistura dos resíduos e vísceras de tambaqui, antes do processo de extração dos óleos, foram submetidos à secagem em estufa à 100 e 60 °C, respectivamente. Ambas por um período aproximado de vinte e quatro (24) horas. Segundo Brum (2004) este procedimento pode desencadear o processo de oxidação e hidrólise dos óleos.

O óleo da mistura dos resíduos obtido pela extração por Soxhlet apresentou um teor de acidez elevada (1,62%) em relação ao óleo extraído das vísceras (0,49%) (TABELA 7), um indicativo que o aquecimento em estufa a 60°C, não afetou severamente o material extraído. Outro fator evidente que pode servir para explicar a diferença nos valores da acidez entre os óleos obtidos, é que na extração por Soxhlet, além do material ter sido submetido à temperatura mais elevada (100°C), o óleo foi obtido por aquecimento por tempo prolongado (6 horas de extração). Brum, Arruda e Regitano-d'arce (2009), observou que o aquecimento prolongado, período de 4 e 8 horas, das micelas (mistura de óleo e hexano) favorece a hidrólise dos triglicerídeos e formação de peróxidos e conseqüentemente o aumento da acidez.

Tabela 7 – Resultados das análises físico-químicas dos resíduos de tabaqui.

<b>Amostra</b>	<b>Índice de acidez (mgKOH/g)</b>	<b>Acidez em ácido oléico (%)</b>
Mistura dos resíduos	3,2247	1,62
Vísceras	0,9773	0,49

Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

Sherwin (1978) afirma que o calor acelera a oxidação de lipídios, notadamente em temperaturas acima de 60 °C, a cada acréscimo de ordem de 15 °C, a velocidade da reação de oxidação dobra.

Brum (2004) determinou acidez elevada para os óleos obtidos pelo método de extração a quente (2,24 a 2,28% AGL) (extração por Soxhlet) em relação a métodos de extração a frio (0,91 a 1,05% AGL) (BLIGH; DYER, 1959; FOLCH; LEES; STANLEY, 1957; HARA; RADIN, 1978), evidenciando que a extração a quente interfere na qualidade da fração lipídica.

#### 5.2.2.2 Índice de saponificação do óleo de vísceras de tabaqui

A partir dos resultados apresentado anteriormente, bom rendimento em óleo e baixo índice de acidez, decidiu-se determinar o índice de saponificação (IS) apenas para o óleo das vísceras de tabaqui, já que se pretendia utilizar o material como fonte de óleo para produção de biodiesel.

O índice de saponificação determinado foi de 163,86 mg de KOH/g de óleo. Este resultado está abaixo da faixa para o óleo de peixe estabelecido pelo Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (2004 apud BELLAVER; ZANOTTO, 2004) que é de 189-193 mg de KOH/g, também foi inferior do valor determinado por Bery et al. (2012) para óleo de vísceras de peixes marinhos (180±0,09) e ainda abaixo da média de outros óleos como de algodão (189-198) mg de KOH/g e soja (180-200) mg de KOH/g.



Oliveira (2008) afirma que o índice de saponificação é um indicativo na qualidade e pode estabelecer deteriorização e estabilidade dos óleos. O índice de saponificação também é importante para verificação do peso molecular médio da gordura e da adulteração por outros óleos com índices de saponificação bem diferentes (CECCHI, 2003). Quanto maior o índice de saponificação, menor o comprimento da cadeia do ácido graxo, ou seja, menor a massa molecular do mesmo (BELLAVAR; ZANOTTO, 2004).

Portanto, correlacionando o índice de saponificação determinado com a composição em ácido graxo e alguns parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido a partir deste óleo, espera-se que a composição química do biodiesel produzido a partir do óleo de vísceras de tambaqui apresente ácidos graxos de cadeia longa, e que a determinação do ponto de fulgor deste seja favorecida, já que a temperatura necessária para que estes compostos venham ser volatilizados em uma quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar, é bem maior que em biodiesel rico em ácidos graxos de cadeia curta.

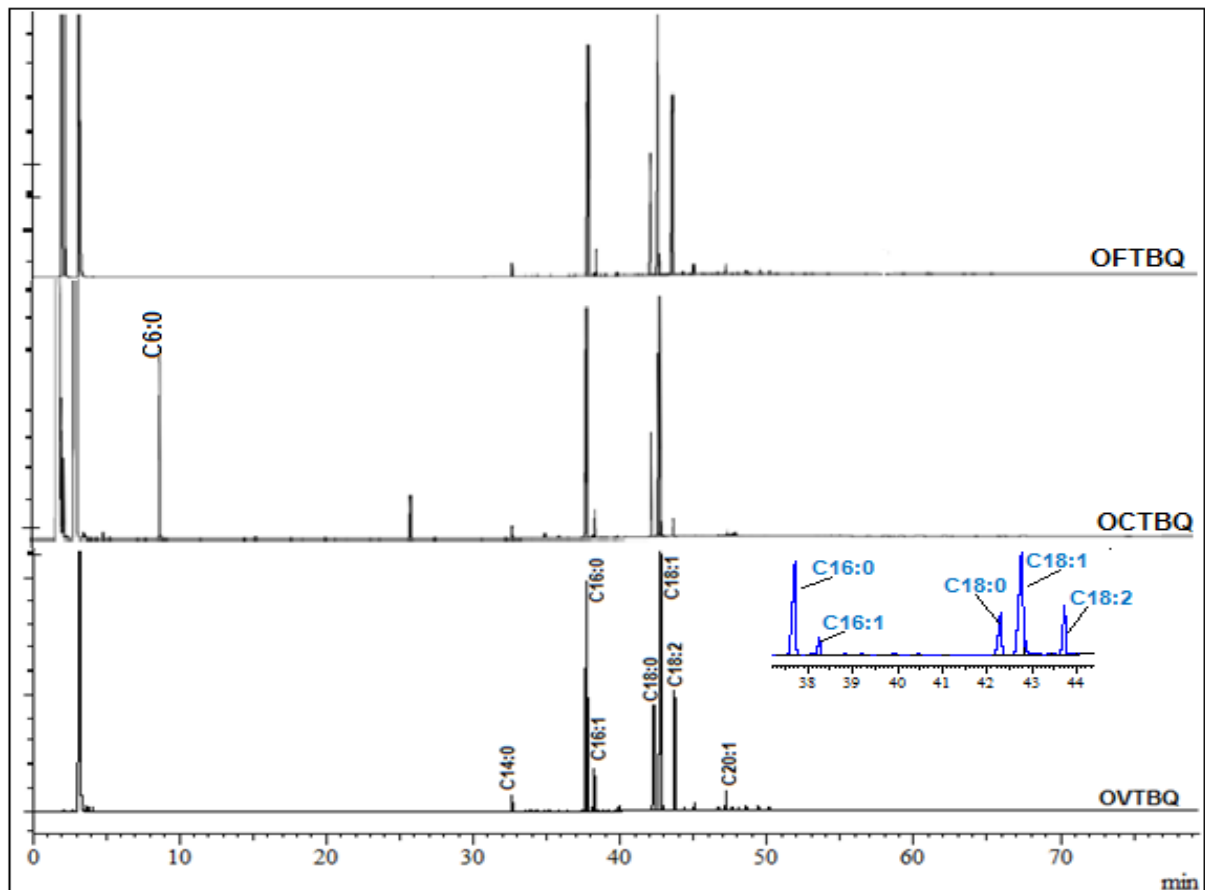
### **5.2.2.3 Perfil em ácidos graxos do óleo do filé, cabeça e vísceras de tambaqui**

Através da cromatografia à gás equipada com um detector de ionização por chama (CG-DIC), foi possível determinar a composição em ácidos graxos do óleo do filé, cabeça e vísceras de tambaqui, este último adotado como matéria-prima na produção de biodiesel. Neste estudo, decidiu-se não analisar por CG-DIC o óleo oriundo da mistura dos resíduos do peixe, tendo em vista que em um trabalho realizado por Sousa et al. (2010) sobre o “Estudo da gordura do tambaqui (*Colossoma macropomun*) produzido no Estado de Roraima” pode-se observar através de análise por CG-EM, a mesma composição em ácidos graxos nos respectivos óleos, ou seja, a presença dos mesmos ácidos graxos majoritários.

A Figura 29 mostra os cromatogramas obtidos por CG-DIC dos óleos do filé, cabeça e vísceras de tambaqui, através dos quais é possível observar os ácidos graxos majoritários, em forma de pico. Analisando os cromatogramas observa-se que a composição em ácidos graxos do óleo do file de tambaqui (OFTBQ) e do óleo das vísceras de tambaqui (OVTQB) apresentaram semelhanças entre si, com uma

pequena variação na concentração de seus constituintes, enquanto que o óleo da cabeça do tabaqui (OCTBQ) apresentou variações tanto na composição quanto na concentração dos compostos.

Figura 29 – Cromatogramas de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo do filé, cabeça e vísceras do tabaqui.



OFTBQ = óleo do file de tabaqui; OCTBQ = óleo da cabeça de tabaqui; OVTBQ = óleo de vísceras de tabaqui; C16:0 = Ácido palmítico; C16:1 = Ácido palmitoléico; C18:0 = Ácido esteárico; C18:1 = Ácido oléico; C18:2 = Ácido linoléico.

Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

Através das análises por CG-DIC foram detectados sessenta (60) picos no óleo proveniente do filé do tabaqui, dos quais vinte e seis (26) foram identificados, a somatória destes perfizeram aproximadamente 95,93% da composição em ácidos graxos da amostra. No óleo da cabeça foram detectados setenta e quatro (74) picos, os vinte e cinco (25) identificados corresponde a 89,16% da composição em ácidos graxos do óleo, já na análise das vísceras foram detectados oitenta e quatro (84)

picos destes, trinta (30) foram identificados, a soma destes perfazem 95,18% da composição em ácidos graxos da amostra analisada (ANEXO C, D e E).

A Tabela 8 apresenta os resultados em percentual (%) de área relativa dos componentes majoritários do OFTBQ, OCTBQ e OVTBQ. Apresenta também o somatório da composição em ácidos graxos saturados (AGS), ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e ácidos graxos poli-insaturados (AGPI), além do somatório dos ácidos graxos saturados e insaturados não identificados (NI) e o somatório dos ácidos graxos de cadeia longa (AGCL), a partir de C20 – C22.

Tabela 8 – Ácidos graxos majoritários de OFTBQ, OCTBQ e OVTBQ em percentual de área relativa.

Ácidos Graxos	Estrutura química	Teor (%)		
		OFTBQ	OCTBQ	OVTBQ
Ácido caproíco	C6:0	ND	17,77	tr
Ácido mirístico	C14:0	1,00	1,11	1,03
Ácido palmítico	C16:0	24,55	25,86	26,69
Ácido palmitoléico	C16:1	2,18	2,51	3,05
Ácido esteárico	C18:0	12,49	10,79	11,28
Ácido oléico	C18:1n-9 c e t	34,36	27,09	38,17
Ácido linoléico	C18:2n-6 c	16,75	1,76	10,16
Ácido eicosenóico	C20: 1n9 c	1,00	1,00	1,64
∑ de AGS	-	38,81	56,36	40,29
∑ de AGMI	-	37,79	30,83	43,12
∑ de AGPI	-	19,33	1,97	11,77
∑ de NI	-	4,07	10,84	4,82
∑ de AGCL (C20-C22)	-	3,15	1,46	3,22

OFTBQ = óleo do file de tabaqui; OCTBQ = óleo da cabeça de tabaqui; OVTBQ = óleo de vísceras de tabaqui; ND = não determinado; tr = traços; AGS = ácidos graxos saturados; AGMI = ácidos graxos monoinsaturado; AGPI = ácidos graxos poliinsaturado; NI = não identificado e AGCL = ácido graxo de cadeia longa. c = *cis* e t = *trans*.

FONTE: Sueli Caetano de Sousa.

Analisando a Tabela 8, pode-se constatar que dentre os ácidos graxos majoritários do OFTBQ, os ácidos que apresentam as maiores proporções, em ordem decrescente de percentual, foram os ácidos oléico (C18:1 $\omega$ -9 c e t), palmítico (C16:0), linoléico (C18:2 $\omega$ -6 c) e esteárico (C18:0), com teor de 34,36%, 24,55%, 16,75% e 12,49%, respectivamente. No OVTBQ os principais ácidos graxos

encontrados também foram os mesmos, porém houve alteração em termo de ordem decrescente de porcentual, isto porque, o ácido linoléico se apresentou em menor proporção (10,16%) em relação ao ácido esteárico (11,28%). No OCTBQ alterou não apenas a ordem, mas também os constituintes. Os ácidos graxos que apresentaram maiores proporções, em ordem decrescente de porcentual, nesta amostra foram os ácidos oléico (27,09%), palmítico (25,86%), caproico (C6:0) (17,77%) e esteárico (10,79%)

Oliveira (2008) analisando o perfil em ácidos graxos do filé de tambaqui de quatro localidades distinta do Estado de Roraima determinou os mesmos ácidos majoritários que aqui relatado (ácido oleico, palmítico, linoleico e esteárico), entretanto as concentrações médias destes respectivos ácidos graxos, determinados por este autor foram inferiores ( $24,83 \pm 1,68\%$ ,  $17,88 \pm 1,91\%$ ,  $13,86 \pm 2,45\%$ ,  $9,17 \pm 0,78\%$ , respectivamente) que os determinados no OFTBQ do presente trabalho ( $34,36\%$ ,  $24,55\%$ ,  $16,75\%$  e  $12,49\%$ , respectivamente).

O OFTBQ e o OVTBQ apresentaram as maiores concentrações de AGI ( $57,12\%$  e  $54,89\%$ , respectivamente), dentre os quais houve predominância do ácido oléico (C18:1n-9 c e t). O OCTBQ, apesar de apresentar em sua composição a predominância deste mesmo ácido (C18:1n-9 c e t), a concentração de AGS foi maior ( $56,36\%$ ) do que a concentração em AGI ( $32,80\%$ ). Vale ressaltar que o OCTBQ foi o único a apresentar em sua composição o ácido caproico (C6:0), com um porcentual de  $17,77\%$ , sendo este responsável pelo aumento da concentração em AGS da respectiva amostra em relação aos demais óleos analisados, OFTBQ com porcentual  $38,81\%$  e o OVTBQ com  $40,29\%$  de AGS.

Quanto ao teor de ácidos graxos de cadeia longa (C20-C22) o OVTBQ foi o que apresentou maior quantidade destes ácidos ( $3,22\%$ ). A presença destes ácidos graxos no OVTBQ, já era esperado devido resultados apresentados na literatura (ANDRADE et al., 1995; LI; SINCLAI; LI, 2011; RAMOS FILHO et al 2010; OLIVEIRA, 2008) e indicativo de análise posterior, índice de saponificação (subitem 5.2.2.2)

Portanto, correlacionando a composição em AG do OVTB com algumas propriedades do biodiesel supõe-se que a presença de ácidos graxos de cadeia longa (C20-C22) no OVTBQ, usado como matéria-prima para a produção do

biodiesel, são vantajosos, pois como já mencionado anteriormente, pode favorecer ao biocombustível um melhor ponto de fulgor.

Segundo a literatura, quanto maior a cadeia hidrocarbônica, maior o número de cetano e maior a lubrificidade do combustível. Porém, maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Assim, biocombustíveis oriundos de fonte que contenha em sua composição moléculas exageradamente grandes (ésteres alquílicos do ácido erúxico (C22:1  $\omega$ -9), araquidônico (C20:4  $\omega$ -6) ou eicosanóico (C20:0)) devido ao processo de preaquecimento tornam o combustível de uso difícil em regiões com temperaturas baixas (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

Quanto às insaturações, quanto menor o número de insaturações nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, ocasionando uma melhor "qualidade à combustão". Porém número de cetano elevado ocasiona também uma elevação no ponto de névoa e de entupimento (maior sensibilidade aos climas frios). Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível, se inadequadamente armazenado ou transportado.

Desta forma, tanto os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (capróico (C6:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0)) como os poliinsaturados (linoléico (C18:2), linolênico (C18:3)) possuem alguns inconvenientes. De uma forma geral, um biodiesel com predominância de ácidos graxos monoinsaturados (oléico (C18:1)) são os que apresentam os melhores resultados (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

### **5.3 Avaliação quantitativa dos resíduos de tabaqui**

No decorrer da elaboração desse trabalho, observou-se que em média 18% do peso do tabaqui inteiro corresponde a resíduos (escamas, nadadeiras, vísceras, brânquias e gordura cavitária).

Diversos estudos têm mostrado que dependendo da espécie e de seu uso final, o processamento de beneficiamento do pescado para o consumo humano

pode gerar cerca de 20 a 70% de resíduos (NUNES, 2002; VIDOTTI; GONÇALVES, 2006).

Em Roraima o processamento de beneficiamento para consumo do tambaqui na sua maioria consiste da retirada das escamas, nadadeiras, vísceras, brânquias, dentre outros. Entretanto, dependendo da elaboração do prato, é comum o consumidor roraimense exigir tanto a permanência quanto a retirada da cabeça e escamas.

Assim como a maioria de outros estados brasileiros, Roraima não possui um órgão que dispõem de um sistema regular de informações específicas para produção da piscicultura. Até 2007 as estatísticas oficiais sobre a aquicultura eram organizadas e publicadas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). De 2008 em diante, a responsabilidade coube ao Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA). Sendo que os dados estatísticos do MPA, compõem a base de dados da Food and Agriculture Organization (FAO) das Nações Unidas. Porém a Acqua Imagem em parceria com a Revista *Panorama da AQUICULTURA* disponibilizam dados estatísticos que nos permitem ter uma visão mais apurada da situação atual da cadeia produtiva da piscicultura de água doce no Brasil (KUBITZA et al., 2012).

Os números mais atualizados do MPA estimam uma produção de 4.465 toneladas de pescado em 2010 para o Estado de Roraima. Desse total, 91% (4.067,9 t) vêm da piscicultura em água doce. Entretanto, a Acqua Imagem, em um levantamento on-line, estimou uma produção de 10.500 toneladas de peixe redondo (tambaqui e híbrido) em 2011 apenas para o polo de Boa Vista e seus municípios. Esse valor supera em 61% (6.405 t) as estimativas do MPA para todo o Estado em 2010. Vale resaltar que parte do que é produzido na região (40%) é exportada para o Amazonas (Manaus) e estes valores apresentados, não incluem a produção da pesca extrativista, apenas os da piscicultura.

Portanto, considerando apenas os 60% da produção da piscicultura que é consumido no Estado, podemos estimar que Roraima, em 2010, segundo os dados do MPA, produziu aproximadamente 439 toneladas de resíduos de peixes, os quais poderiam fornecer em torno de 185 toneladas de óleo. E em 2011, considerando as estatísticas apresentadas pela Acqua Imagem, supõem-se que o pólo de Boa Vista e

seus municípios, tenha produzido em média 1.134 toneladas de resíduos, que poderiam fornecer em torno de 476 toneladas de óleo de peixe.

Apesar de se ter objetivo de produzir biodiesel a partir das vísceras de tambaqui, a princípio passou-se despercebido à proposta de se avaliar a massa das vísceras em relação ao peso total do tambaqui, avaliou-se, porém a massa do resíduo como um todo em relação ao peso inteiro do peixe. Porém Santos et al. (2010) afirma que as vísceras representam entre 7 a 15% do peso corporal dos peixes e que as mesmas são compostas por até 45% de óleo. Portanto, relacionando o percentual em massa das vísceras, citado por Santos et al. (2010) e o rendimento médio de óleo extraído das vísceras de tambaqui no presente trabalho (47%), supõem-se então que em 2011, segundos os dados estatísticos já apresentados, a piscicultura boavistense tenha produzido uma faixa de 441 à 954 toneladas de vísceras de peixes de tambaqui, tendo em vista que é a espécie predominante na piscicultura regional, dessa produção, 47% de óleo corresponde a um percentual bastante favorável para a produção de biodiesel.

#### **5.4 Biodiesel de vísceras de tambaqui**

Neste trabalho, decidiu-se produzir biodiesel de óleo de tambaqui, por ser uma espécie de produção intensiva na Região e uma das mais comercializada no Estado, o que garante disponibilidade de matéria prima durante todo o ano.

Preferiu-se utilizar apenas as vísceras do tambaqui, já que a mistura dos resíduos é composta em maiores proporções de materiais (escamas, pele e nadadeiras) que apresentam pouca quantidade de óleo. Martins (2012) empregando o método da cocção e prensagem para a obtenção de óleo a partir de resíduos de tilápia, não obteve óleo a partir das escamas e pele, e apenas 4,33% de óleo para as nadadeiras. A cabeça do tambaqui, apesar de ser rica em gordura, não foi empregada como fonte de óleo para a produção de biodiesel, tendo em vista que a mesma em sua maioria é utilizada na alimentação humana.

As vísceras empregadas na produção do biodiesel, deste trabalho, foram coletadas por um funcionário do estabelecimento (Casa do Tambaqui), a partir dos resíduos oriundos do processamento de limpeza para consumo do peixe, os quais

estavam reunidos em um recipiente de plásticos, expostos a luz e a temperatura ambiente por um certo período de tempo. Após a coleta, o material foi transportado para o laboratório em sacolas plásticas e submetido ao processo de extração do óleo.

O óleo extraído desse material apresentou índice de acidez de 1,10% (2,1843 mg de NaOH/g de óleo), acima do recomendado para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação catalisada por base (ideal < 0,5%) (MA; HANNA, 1999; QIU et al., 2011). Como uma das propriedades mais importantes para o sucesso da reação é a acidez do óleo, somente este parâmetro foi medido para o óleo empregado na obtenção do biodiesel. O teor de acidez é um indicativo da qualidade do óleo, pois quanto maior a conservação e melhor a qualidade, menor o índice de acidez.

A acidez elevada do óleo, já era esperada, devido ao tempo que o material ficou exposto a luz e temperatura ambiente. As vísceras de peixe são passivas a atividade enzimática o que favorece a hidrólise dos triglicerídeos liberando ácidos graxos livres e elevando a acidez do óleo (FELTES et al., 2010). Os resultados apresentados anteriormente (subitem 5.2.2.1) mostram que o óleo extraído das vísceras logo após o processamento do peixe, apresentou acidez menor (0,49%) que a determinada nesse experimento (1,10%), o que vem reforçar a ideia de que os fatores citados acima (exposição prolongada à luz e a temperatura ambiente) podem ter favorecido o aumento na acidez do óleo.

Portanto, para que o óleo extraído das vísceras de tambaqui pudesse ser usado na produção do biodiesel, fez-se necessário um tratamento prévio do óleo para correção do índice de acidez para um nível mais aceitável para a reação de transesterificação catalisada por base, justificando assim a esterificação do óleo antes do processo de transesterificação.

#### **5.4.1 Processo de Esterificação**

Neste trabalho, o óleo das vísceras de tambaqui foi esterificado sob as mesmas condições reacionais aplicadas por Kombe et al. (2011). O reagente esterificante foi o metanol empregado numa razão molar álcool/óleo de 3,1:1 na



presença de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), usado como catalisador, a 2% (m/v). A reação ocorreu por um tempo aproximado de 3h sob temperatura de 55,8 °C.

A conversão da reação de esterificação foi medida através da comparação do teor de AGL antes e depois da reação. Verifica-se na Tabela 9 que o valor encontrado para o índice de acidez foi inferior no óleo esterificado (0,14%) em relação ao óleo bruto das vísceras de tambaqui (1,10%). Isto já era esperado, pois o processo de esterificação tem por objetivo converter ácidos graxos livres em ésteres de ácidos graxos. Este resultado corresponde a uma redução de 87,27% na acidez do óleo. O que significa que o óleo após o processo de esterificação apresentou acidez dentro do recomendado (< 0,5%) para a utilização no processo de transesterificação alcalina.

Kombe et al. (2011) utilizando condições semelhantes às empregadas neste experimento, reduziu o teor de acidez em óleo bruto a partir de pinhão manso de 5,96% para 0,3%. Berchmans e Hirata (2008) obteve uma redução de acidez de 15% para menos que 1%.

Tabela 9 – Acidez dos óleos de vísceras de tambaqui (*Colossomum macropomum*) bruto e esterificado.

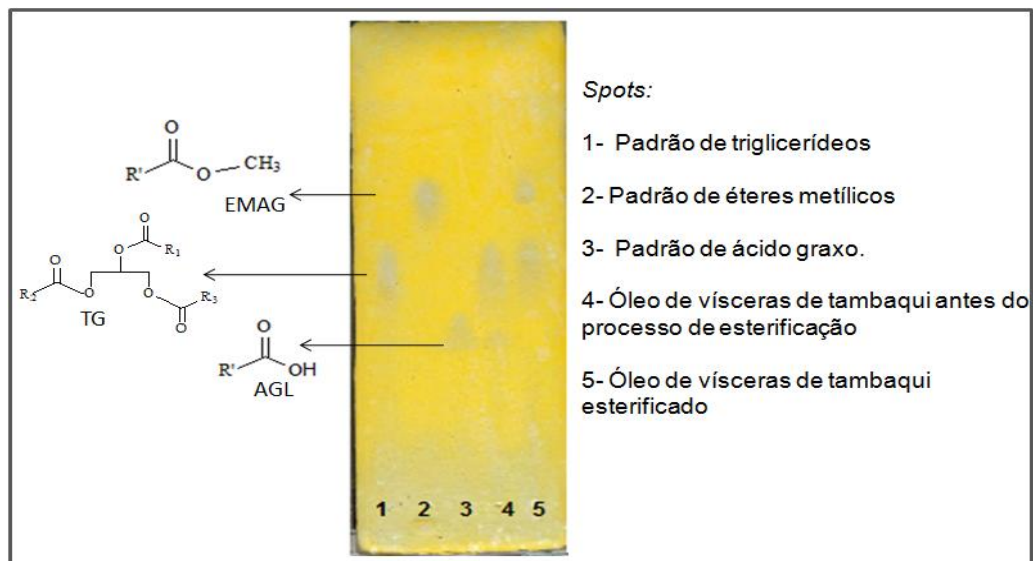
<b>Amostras</b>	<b>Índice de acidez (mg NaOH/g)</b>	<b>% Acidez (m / m)</b>
<b>Óleo bruto</b>	2,1843	1,10
<b>Óleo esterificado</b>	0,2713	0,14

Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

Através da análise por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) do óleo das vísceras de tambaqui após o processo de esterificação (FIGURA 30), foi possível observar que o *spot* (4) relacionado ao óleo bruto das vísceras de tambaqui, apresentou duas manchas visualmente semelhantes aos padrões de triglicerídeo e de ácido graxo, tanto no formato quanto no fator de retenção ( $R_f$ ). A mancha correlacionada ao padrão de triglicerídeo apresentou-se com maior intensidade que a mancha correspondente ao ácido graxo, um indicativo que o óleo das vísceras é composto principalmente de triglicerídeos e que apresenta um percentual significativo de ácidos graxos livres, possivelmente oriundos de

processos de deterioração dos descartes, os quais envolvem atividade enzimática, rancificação de gorduras e ação de microrganismos presentes em sua superfície, guelras e trato intestinal do pescado (VIEIRA; SOUZA; PATEL, 1997).

Figura 30 – Análise por CCD do óleo de vísceras de tambaqui após reação de esterificação.



$R_1, R_2, R_3, R$  = cadeia carbônica do ácido graxo. EMAG = ésteres metílicos de ácidos graxos; TG = triglicerídeo; AGL = ácidos graxos livres.  
Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

O *spot* (5) correspondente ao óleo esterificado apresentou também duas manchas, uma semelhante ao padrão de triglicerídeo e a outra semelhante ao padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos. A ausência da mancha correspondente ao padrão de ácido graxo e o surgimento da mancha semelhante ao padrão de ésteres metílicos é um indicativo de que, após o processo de esterificação, grande parte dos ácidos graxos livres foram convertidos em seus respectivos ésteres metílicos de ácidos graxos. Este resultado nos leva a crer que as condições reacionais, temperatura (55,8°C), agitação (600 rpm), catalisador (2%) e tempo reacional (3 h), foram favoráveis para correção da acidez do óleo de 1,10% para 0,14%.

#### 5.4.2 Processo de Transesterificação

O índice de acidez do óleo esterificado das vísceras de tampaqui, 0,14 % de AGL, permite o uso do catalisador básico (KOH) na reação de transesterificação.

A viabilidade da produção dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi analisada usando álcool em uma razão molar de 6:1 metanol:óleo e 1% de catalisador KOH, conforme descrito na literatura (CHIOU, et al., 2008). Estereoquimicamente, a reação de transesterificação requer uma razão molar de 3:1 álcool:óleo, entretanto por se tratar de uma reação de equilíbrio, o excesso de metanol é necessário para favorecer a formação do produto (STAVARACHE et al., 2005).

Neste estudo, a velocidade de agitação para reação de transesterificação foi mantida à 500 rpm. Alcantra et al. (2000) comprovou que em agitações menores (360 rpm) a conversão é menor (em torno de 12%) e o tempo reacional é maior (após 8 h de reação). Neste experimento observou-se por CCD que, à 600 rpm, o óleo esterificado foi convertido completamente em 30 minutos de reação. Este resultado mostra que uma agitação eficiente é essencial para alcançar maior conversão do óleo em menos tempo de reação.

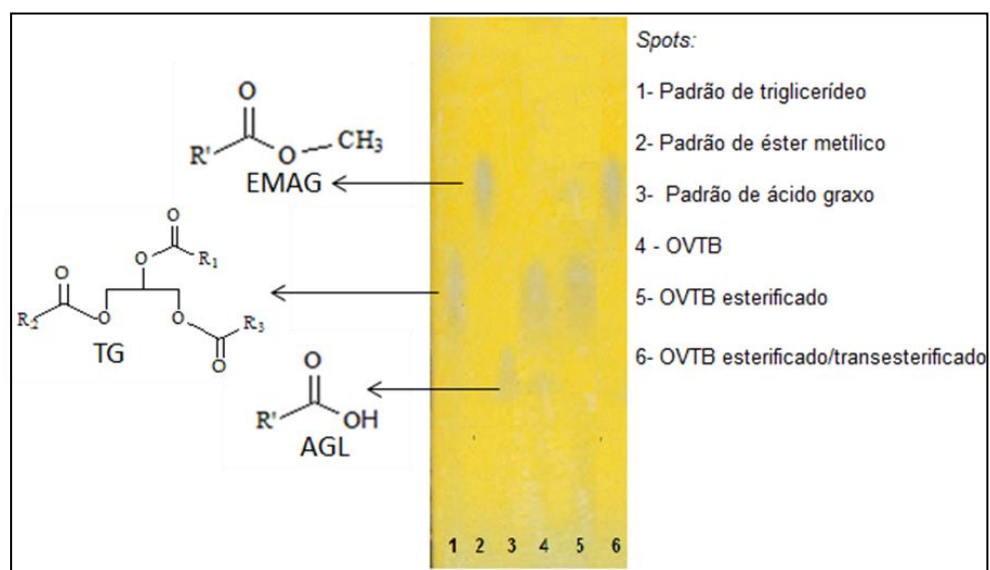
Com relação à concentração do catalisador empregada na reação, Freedman, Pryde e Mounts (1984), afirmam que pequenas quantidades de catalisador (~ 1%) só devem ser usadas em óleos ou gordura que apresentem índice de acidez próximo de 0,5%. A adição de maior quantidade de catalisador NaOH para compensar a acidez elevada, resulta na formação de sabão e aumento da viscosidade o que dificulta a separação do glicerol. Alcantra et al. (2000) investigou esta informação e comprovou que usado 1% (m/m) de metóxido de sódio em gordura com alto índice de acidez (6,8%), a transesterificação ocorre quantitativamente, porém em um tempo reacional prolongado (3 horas de reação). Vale ressaltar que estes pesquisadores não relataram em sua pesquisa a acidez do biodiesel obtido a partir da matéria prima de acidez elevada. De acordo com a literatura, é possível supor a presença de ácidos graxos livres no biodiesel obtido a partir de amostras que apresentam teor de acidez elevado (> 1%) (WYATT et al., 2005). O óleo usado como matéria-prima para produção de biodiesel deve apresentar teor de acidez inferior a

1% para que não venha causar danos no motor, como corrosão das tubulações (VIEIRA et al. 2009).

Observando na análise por CCD (FIGURA 31), que sob as condições reacionais, razão molar 6:1 álcool/óleo; 1% de catalisador KOH; temperatura 40 °C e velocidade de agitação de 500 rpm, a conversão do óleo foi completa após 30 min de reação.

No *spot 4* (amostra do óleo bruto de vísceras de tambaqui) e no *spot 5* (óleo de vísceras de tambaqui esterificado) é possível observa manchas que apresentam visivelmente o mesmo  $R_f$  e o mesmo formato da mancha correspondente ao padrão de triglicerídeo (óleo de soja). Entretanto observando o *spot 6* (produto da reação de transesterificação), é possível perceber a ausência da mancha concernente aos triglicerídeos e a presença de uma única mancha que caracteriza ésteres metílicos de ácidos graxos, isto é um indício de que grande parte dos triglicerídeos, após o período reacional, foram convertidos em seus respectivos ésteres metílicos de ácidos graxos.

Figura 31 – Análise por CCD do óleo de víscera de tambaqui esterificado e transesterificado, respectivamente.



$R_1, R_2, R_3, R'$  = cadeia carbônica do ácido graxo OVTB = óleo de vísceras de tambaqui; EMAG = ésteres metílicos de ácidos graxos; TG = triglicerídeos e AGL = ácido graxo livre.

Fonte: Sueli Caetano de Sousa.

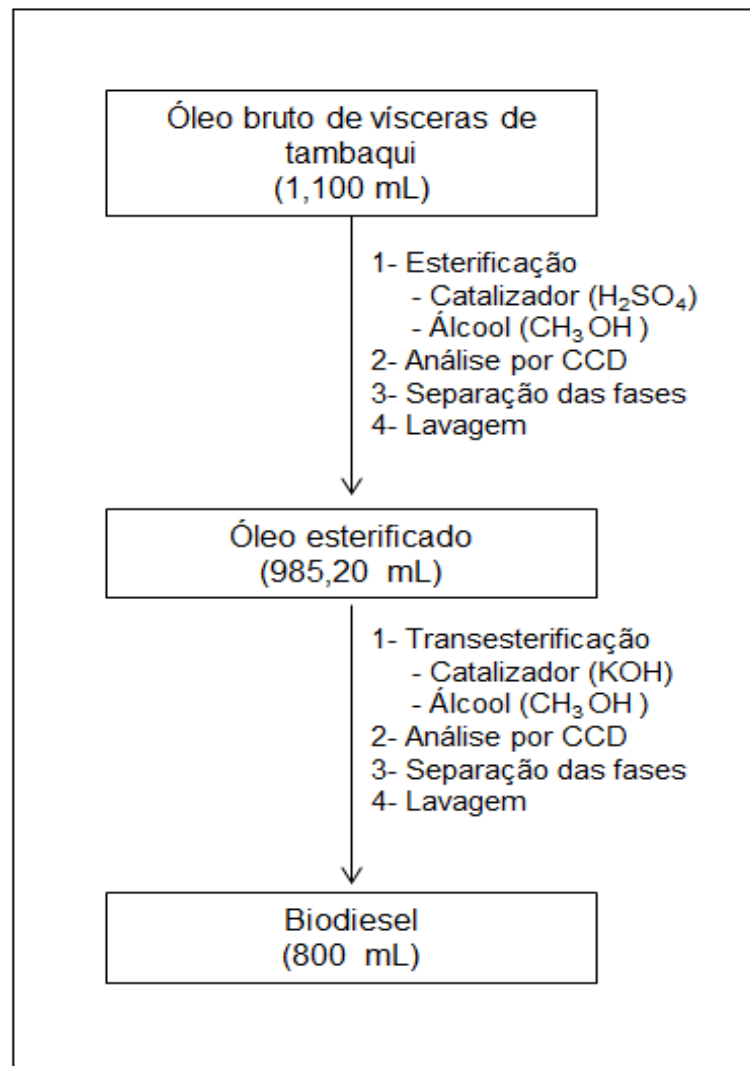
Após a reação de transesterificação, o produto reacional foi purificado através de sucessivas lavagens com solução de bicarbonato de sódio a 10% e água destilada. Em seguida o produto tratado foi destilado em um evaporador rotativo à 60 °C, por período aproximado a 60 min. A purificação se faz necessária, uma vez que o biodiesel não tratado contém impurezas, tais como glicerol livre, sabão, ácidos graxos livres, metanol, catalisador, metais e outros (FAN; BURTON ; AUSTIC, 2010; LIN; LI, 2009). Tais impurezas presentes no biodiesel podem ocasionar sérios problemas aos componentes do motor, como por exemplo, a presença de metanol pode corroer componentes do motor, resíduos de catalisador danificam os componentes de ignição, a presença de sabão no biodiesel reduz a lubricidade do combustível e pode ainda provocar a carbonização dos injetores e formação de outros sedimentos (DAVID, 2004).

O processo global da produção de biodiesel a partir do óleo de vísceras de tambaqui é explícito na Figura 32. Observa-se que, a partir 1,100 mL (914,3 g) de óleo bruto de vísceras de tambaqui produziu-se, após a reação de esterificação, 985,52 mL (818,88 g) de óleo esterificado, dos quais depois da reação de transesterificação e processo de purificação (lavagem), obteve-se um volume de 800 mL (664,72 g) de biodiesel, o que corresponde a um rendimento em de 73% v/v. Este rendimento apesar de satisfatório poderia ter sido melhorado evitando a formação de emulsão ocasionada durante o processo de lavagem do produto reacional obtido tanto após a reação de esterificação quanto após a reação de transesterificação (FIGURA 33). A formação de emulsão dificulta o processo de separação de fases, ocasionando perda do produto e conseqüentemente reduzindo o rendimento da reação.

De acordo com Ma, Clements, Hanna (1998) a formação de emulsão durante a purificação do biodiesel pode ser evitada através do uso de ácido acético após a reação de transesterificação, recomendado para neutralizar o catalisador alcalino. Segundo este pesquisador, quando o catalisador é neutralizado, o glicerol separa-se imediatamente do biodiesel. Sem a neutralização ácida, uma emulsão é formada durante a lavagem com água, fazendo com que a separação entre as fases seja mais difícil. Isso pode resultar no aumento do custo da produção, pois essa problemática aumenta o tempo de separação e/ou perda de alguns dos ésteres metílicos.

Outra forma de melhorar o rendimento da produção seria através do processo de degomagem do óleo, antes das reações de esterificação e transesterificação, para remoção dos fosfolipídios e outras impurezas, procedimento não adotado neste trabalho. Segundo Dabdoub; Bronzel; Rampin (2009), óleos que apresentam fosfolipídios em sua composição, e que são submetidos ao processo de transesterificação sem passar por um tratamento prévio de degomagem, resultará no baixo rendimento da reação.

Figura 32 – Processo global da produção do biodiesel a partir de vísceras de tabaqui.



FONTE: Sueli Caetano de Sousa.

Figura 33 – Formação de emulsão durante o processo de purificação do biodiesel.



FONTE: Sueli Caetano de Sousa.

Christoff (2006) produziu biodiesel a partir do óleo residual de fritura, através da reação de transesterificação por rota etílica com catalizador NaOH e obteve um aproveitamento em massa de 85%. Silva Filho (2010) produziu biodiesel etílico por meio da transesterificação com catalise básica (KOH) e obteve um rendimento em massa em torno de 89%.

A produção de biodiesel a partir do óleo de vísceras de tambaqui consiste em uma boa alternativa para aproveitamento destes resíduos. No entanto é importante continuar as investigações neste campo de estudo, dando maior atenção ao tratamento prévio do material.

### **5.5 Propriedades físico-químicas do biodiesel de óleo de vísceras de tambaqui (BIVITA)**

Para obtenção das análises físico-químicas do biodiesel de vísceras de tambaqui (BIVITA), foram produzidos amostras de biodiesel, em períodos distintos. A

primeira amostra foi encaminhada aos cuidados do Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar, responsável pelo Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustível (LAPEC), da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), onde foram determinados as seguintes análises físico-químicas: massa específica à 20°C ( $\text{kg/m}^3$ ), viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) e estabilidade oxidativa (110 °C).

Com a pretensão de obter resultados de outras análises físico-químicas, tais como: ponto de fulgor e índice de acidez, outra amostra de BIVITA foi produzida e encaminhada ao Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível (LAPAC) da Universidade Federal do Pará (UFPA). Estas análises são cruciais para determinação da qualidade do combustível. Após a produção desta amostra, o material foi armazenado em frasco âmbar, sob atmosfera de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e guardado sob refrigeração até o momento de ser encaminhado ao LAPAC/UFPA. O BIVITA foi transportado em garrafa pet de um (01) litro, saturada de gás  $\text{N}_2$  e acondicionada em caixa de papelão, seguindo todas as recomendações exigidas pela transportadora. O transporte da amostra foi por via terrestre de Boa Vista (RR) até Manaus (AM) e depois seguiu por via aérea até o local de análise (Pará). No LAPAC/UFPA foram realizadas as seguintes análises físico-químicas: aspecto, ponto de fulgor e o índice de acidez, além de terem sido refeitas todas as análises realizadas no LAPEC/UFAM (massa específica, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa), com o objetivo de reforçar os resultados obtidos.

A Tabela 10 apresenta as propriedades físico-químicas do BIVITA realizadas tanto pelo LAPEC/UFAM quanto pelo LAPAC/UFPA, com os respectivos métodos de análise. Os parâmetros determinado, foram realizados de acordo com as orientações da Resolução da nº 7, da Agência Nacional de Petróleo, Biocombustível e Gás natural (ANP), de 2008 e órgãos regulamentadores.

Observa-se, que dentre as propriedades físico-químicas do BIVITA, o aspecto, massa específica, viscosidade cinemática e ponto de fulgor, encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP, confirmando o potencial do BIVITA como fonte alternativa de combustível.



Tabela 10 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de vísceras de tambaqui

<b>PARÂMETRO</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>LIM. ANP</b>	<b>Resultados LAPAC/UFPA</b>	<b>Resultados LAPEC/UFAM</b>
Aspecto	--	--	<b>LII</b>	<b>–</b>
Massa Específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	ASTM D 4052	850-900	<b>870,1</b>	<b>863.48</b>
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D 445	3,0-6,0	<b>3,80</b>	<b>3,98</b>
Ponto de Fulgor, mín. (°C)	ASTM D 93	100,0	<b>&gt;180,0</b>	<b>–</b>
Índice de Acidez, máx. (mg KOH/g)	ASTM D 664	0,50	<b>0,83</b>	<b>–</b>
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín. (h)	EN 14112	6,0	<b>0,43</b>	<b>1,15</b>

LIM = Limite. ANP = Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. LAPAC/UFPA = Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível da Universidade Federal do Pará. LAPEC/UFAM = Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustível da Universidade Federal do Amazonas.

LII = límpido e isento de impurezas.

FONTE: Sueli Caetano de Sousa

A Tabela 11 apresenta um comparativo entre as propriedades físico-químicas determinadas ao BIVITA (apenas os resultados enviados do LAPAC/UFPA, por ser o laboratório que realizou o maior número de análise) com propriedades de outros biodieseis encontradas na literatura, oriundos de matérias-primas diferentes.

Tabela 11 – Comparação das propriedades físico-química do biodiesel de vísceras de tambaqui (BIVITA) e de alguns biodieseis encontrados na literatura.

PARÂMETRO	Limites (ANP)	BIVITA	BIODIESEL DE SEBO*	BIODIESEL DE BABAÇU**	BIODIESEL DE TILÁPIA***
Aspecto		<b>LII</b>			
Massa Específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	850-900	<b>870,1</b>	872,0	877,8	877,0
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	3,0-6,0	<b>3,80</b>	5,3	3,07	5,34
Ponto de Fulgor, mín. (°C)	100,0	<b>&gt;180,0</b>	156,7	116,0	145,0
Índice de Acidez, máx. ( mg KOH/g)	0,50	<b>0,83</b>	–	0,10	0,19
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín. (h)	6,0	<b>0,43</b>	–	> 6 h	8,7

ANP = Agência Nacional de Petróleo, Biocombustível e Gás Natural. BIVITA = Biodiesel de víscera de tambaqui. (\*) Moraes 2008; (\*\*) Santos, 2008; (\*\*\*) Martins, 2012.

Fonte: Sueli Caetano de Sousa;

### 5.5.1 Aspecto

O aspecto é um método analítico que avalia o processo produtivo do biodiesel. É um parâmetro considerado apenas pela Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP). É uma análise preliminar, na qual se busca verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação no biodiesel, que pode ser decorrente da presença de água. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas (LII) (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2006).

Esta análise foi determinada apenas pelo LAPAC/UFPA, de acordo com a mesma, o BIVITA apresentou-se límpido e isento de impurezas, já que o resultado determinado visualmente classifica-o como LII.

### 5.5.2 Massa específica a 20 °C (kg/m<sup>3</sup>)

A massa específica, também conhecida como densidade é uma importante propriedade a ser estudada para o biodiesel (DEMIRBAS, 2005). O objetivo desta é restringir o uso de alguns materiais para a produção de biocombustíveis (KNOTHE, 2006). Esta propriedade exerce grande influência no processo de injeção do combustível para a ignição automática. A faixa de valores específicos para a mesma é devido à necessidade de se obter uma potência máxima para o motor (DEMIRBAS, 2005).

O resultado da massa específica a 20 °C, determinada pelo LAPAC/UFPA (870,1 Kg.m<sup>-3</sup>) foi semelhante ao resultado determinado no LAPEC/UFAM (863.48 Kg.m<sup>-3</sup>), sendo que a faixa de limites especificados na Resolução da ANP nº 7 de 2008, para massa específica é de 850 – 900 Kg.m<sup>-3</sup>. Portanto os valores determinados experimentalmente, em ambos laboratórios, estão em conformidade com as exigências da ANP para a comercialização do produto. Segundo Menezes e colaboradores (2006), valores de massa específica dentro das especificações, são indicativos de que o uso do

biocombustível não ocasionará a formação de fumaça quando o motor for operado com potência máxima.

Os resultados obtidos experimentalmente (870,1 e 863,48 Kg.m<sup>-3</sup>) apresentam semelhanças com os encontrados por Moraes (2008) para o do biodiesel de sebo bovino (872,0 Kg.m<sup>-3</sup>), Santos (2008) para o biodiesel de babaçu (877,8 Kg.m<sup>-3</sup>) e Martins (2012) para o biodiesel de resíduos de tilápia (877,0 Kg.m<sup>-3</sup>). Apesar dos resultados experimentais serem muito próximos aos encontrados por estes pesquisadores, deve-se considerar que a massa específica do biodiesel varia em função do material utilizado na produção do mesmo (BAJPAI; TYAGI, 2006).

### 5.5.3 Viscosidade cinemática a 40 °C (mm<sup>2</sup>/s)

Biodiesel geralmente apresenta viscosidade cinemática mais elevada que a do diesel derivado do petróleo, porém consideravelmente menor que a do óleo ou gordura de origem (LIN e LI 2009).

Entretanto os valores da viscosidade cinemática variam com o tipo de ésteres metílicos de ácidos graxos (aumento no tamanho da cadeia ou no grau de saturação tende a aumentar proporcionalmente a viscosidade) (KERSCHBAUM; RINKE, 2004; KNOTHE; STEIDLEY, 2005). Contaminação do biodiesel com a glicerina, sabões residuais, glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e produtos de degradação oxidativa do biodiesel, tendem também a contribuir com o aumento da viscosidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2006).

O biodiesel de vísceras de tambaqui (BVITA), apesar de apresentar em sua composição química um alto teor de ácidos graxos saturado, 40,29% (subitem 5.2.2.3), apresentou valores de viscosidade cinemática de 3,80 mm<sup>2</sup>/s e 3,98 mm<sup>2</sup>/s, ambos determinados no LAPAC/UFPA e no LAPEC/UFAM, respectivamente. Estes resultados encontram-se dentro do limite estabelecido (3,0 – 6,0 mm<sup>2</sup>/s). Os valores experimentais apresentaram semelhança com o valor de viscosidade cinemática do biodiesel de babaçu (3,07 mm<sup>2</sup>/s), determinado por Santos (2008), porém menor que o valor da viscosidade do

biodiesel de sebo (5,3 mm<sup>2</sup>/s) e do biodiesel de tilápia (5,34 mm<sup>2</sup>/s) determinados por Moraes (2008) e Martins (2012), respectivamente.

Lin e Li (2009) constataram que o biodiesel oriundo de resíduos de peixes marinho, constituído de 37,06% de ácido graxo saturado e 37,3% de ácido graxo de cadeia longa (C20-C22) apresentou maior viscosidade cinemática (7,2 mm<sup>2</sup>/s à 40 °C) que o biodiesel de óleo de cozinha recuperado (4,7 mm<sup>2</sup>/s à 40 °C).

Lin e Lee (2010) observaram que o aumento na temperatura de 25 °C para 80 °C atribuiu ao biodiesel de resíduos de peixes marinho um aumento na viscosidade cinemática, passando de 7,2 para 8,31 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente. Isto implica que o aumento de temperatura resulta em considerável deterioração oxidativa, e assim, um aumento significativo no valor da viscosidade cinemática. Segundo Lôbo; Ferreira e Cruz (2006), produtos da degradação oxidativa do biodiesel, tendem a contribuir com o aumento da viscosidade

#### **5.5.4 Ponto de fulgor, mín. (°C)**

Segundo Bajpai e Tyagi (2006), o ponto de fulgor é a menor temperatura, na qual o combustível ao ser aquecido, sob condições controladas, gera uma quantidade de vapor suficiente capaz de formar com o ar uma mistura inflamável.

Esta propriedade não exerce função direta no funcionamento do motor, estar diretamente relacionada à inflamabilidade do combustível e serve como indicativo sobre as precauções que devem ser tomadas durante o transporte e armazenamento do mesmo. A finalidade da especificação do ponto de fulgor serve para restringir a quantidade de álcool (metanol) no biodiesel (KNOTHE, 2006).

De acordo com a literatura, o ponto de fulgor para biodiesel é, consideravelmente, mais elevado que o determinado para o diesel mineral (54 à 71 °C) (BAJPAI; TYAGI, 2006). Este fato foi comprovado com o resultado

apresentado pelo LAPAC/UFPA, onde a temperatura do ponto de fulgor do BIVITA apresentou um valor acima ( $>180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) do limite mínimo estabelecido pela ANP ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Este resultado não foi apresentado pelos colaboradores do LAPEC/UFAM, porque segundo os mesmos, o BIVITA ao ser submetido a análise em um equipamento manual, inflamava antes de atingir a temperatura recomendada. O LAPAC/UFPA, usado equipamentos automáticos, apresentou resultado favorável ao BIVITA, pois o valor determinado ( $>180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) confere ao BIVITA garantia especial com relação à segurança e aos riscos de transporte, armazenamento e manuseio do mesmo. Vale ressaltar que, segundo nota estabelecida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), para caracterização do biodiesel, quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a  $130^{\circ}\text{C}$ , fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol no biocombustível.

O ponto de fulgor do BIVITA pode ter sido favorecido devido ao procedimento a que este foi submetido. Após o processo de tratamento (lavagem), o BIVITA foi destilado sob pressão reduzida, à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por período aproximado de 60 minutos. Este procedimento não foi realizado a amostra enviada ao LAPEC/UFAM. Mediante isso, supõem-se que ácidos graxos de cadeia curta, traços de metanol e/ou outras impureza voláteis presentes no BIVITA possam ter sido evaporados durante este procedimento, conseqüentemente a ausência dos mesmos, pode ter favorecido a análise realizada no LAPAC/UFPA. Segundo Lôbo e seus colaboradores (2006), quantidades mínimas de álcool (metanol) no biodiesel diminuem de forma significativa o valor do ponto de fulgor.

O ponto de fulgor pode ainda ter sido favorecido pela composição química do BIVITA. Segundo Yuan, Yang e Yang (2009) o pontos de fulgor de componentes individuais aumenta com o aumento do comprimento da cadeia e com o decréscimo da diminuição da saturação. Sendo que, o efeito de diminuição da saturação é muito menos do que o efeito de aumento do comprimento da cadeia. Assim, biodiesel que apresentam em sua composição componente de cadeia longa, tendem a apresentar valor elevado no ponto de fulgor.

O BIVITA apresentou valor de ponto de fulgor ( $>180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) maior que os dos biodieseis usados como referências, biodiesel de babaçu ( $116,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (SANTOS, 2008), biodiesel de sebo bovino ( $156,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (MORAES, 2008) e biodiesel de resíduos de tilápia ( $145,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (MARTINS, 2012), o que demonstra que a utilização do BIVITA como combustível apresenta consideravelmente menor risco de inflamar que os demais biodieseis referenciados.

#### **5.5.5 Índice de acidez, máx.( mg KOH/g)**

O teste do índice de acidez, assim como a viscosidade, é um método utilizado para monitorar a qualidade do biodiesel (KNOTHE, 2006). É uma análise muito importante tanto para o óleo quanto para o biodiesel, este procedimento indica a qualidade do óleo e ainda a eficiência do processo de produção do biodiesel. Deve ser uma das primeiras análises a serem realizadas, uma vez que acidez elevada do óleo pode acarretar uma série de problemas no processo de produção do biocombustível, este sendo ácido, pode provocar corrosão do motor, ou deterioração do biodiesel (MAHAJAN; KONAR; BOOCOOCK, 2006). O monitoramento da acidez do biodiesel, durante a estocagem, é muito importante, pois alterações nos valores neste período pode significar a presença de água (KNOTHE, 2006).

De acordo com Resolução da ANP nº 7 de 2008 o limite máximo estipulado para o índice de acidez é de  $0,50\text{ mg KOH/g}$ . Porém se for determinado um índice de acidez superior a  $2,0\text{ mg KOH/g}$  de amostra é possível supor a presença de ácidos graxos livres no biodiesel (HAAS, 2005).

Embora o BIVITA tenha sido produzido a partir do óleo com baixo teor de acidez ( $0,2713\text{ mg NaOH/g}$ , o equivalente a  $0,14\%$  em ácido oléico), apresentou através do método ASTM D 664 recomendado na Resolução da ANP nº 7 de 2008, índice de acidez ( $0,83\text{ mg KOH/g}$ ) acima do limite máximo recomendado ( $0,50\text{ mg KOH/g}$ ). O valor determinado também foi maior que os determinado por Martins (2012) e Castro (2009) para biodiesel de óleo de resíduos de peixes,  $0,19\text{ mg KOH/g}$  e  $0,41\text{ mg KOH/g}$ , respectivamente, e maior que a acidez do biodiesel de babaçu determinada por Santos (2008).

Vale ressaltar que este parâmetro não foi determinado no BIVITA enviado ao LAPEC/UFAM.

A alteração na acidez do BIVITA (0,27 mg NaOH/g para 0,83 mg NaOH/g) pode ser decorrente ao tempo de armazenamento e manuseamento do mesmo, o que pode ter favorecido a presença de água ao meio, ocasionando a hidrólise do biocombustível e conseqüentemente a formação de ácidos graxos livres, a presença destes eleva o valor da acidez tanto do óleo quanto do biodiesel. Segundo Knothe (2006) o biodiesel pode absorver uma certa quantidade de água durante o armazenamento.

#### **5.5.6 Estabilidade à oxidação a 100 °C**

Geralmente, a estabilidade oxidativa do biodiesel depende da presença de antioxidantes naturais, do grau de insaturação, da posição das ligações duplas na cadeia carbônica, dentre outros fatores (KOMBE et al., 2011). Knothe, (2005) estudou a dependência das propriedades de biodiesel quanto a estrutura dos ésteres de ácidos graxo e concluiu que as propriedades dos ésteres individuais determinam as propriedades globais do biodiesel. Os ácidos graxos insaturados são significativamente mais reativo para a oxidação do que compostos saturados. No que diz respeito aos ésteres de ácidos graxos poli-insaturados são aproximadamente duas vezes mais reativos a oxidação que ésteres monoinsaturados (KARAVALAKIS; STOURNAS, 2010).

Para avaliar a estabilidade oxidativa do BIVITA, o LAPAC/UFPA utilizou o método padronizado EN 14112 adotado pela Resolução da ANP nº 7 de 2008. O período de indução (o tempo em horas entre o início da medição e o aparecimento dos produtos primários de oxidação) do BIVITA analisado tanto no LAPAC/UFPA (0,43 h), quanto o BIVITA analisado no LAPEC/UFAM (1,13 h), não atendem as especificações da ANP que preconiza o tempo mínimo de 6 horas para avaliar a estabilidade à oxidação do biodiesel.

Os BIVITAs, produzidos neste trabalho, apresentaram-se bem menos resistente à oxidação que o biodiesel de resíduos de tilápia e o biodiesel de



babaçu encontrado na literatura (Martins, 2012; Santos, 2008), os quais apresentaram estabilidade à oxidação em período acima de 8,7 horas e de 6 horas, respectivamente. A relação entre os resultados experimentais deste trabalho com os literários é um indicativo de que a estabilidade oxidativa não depende apenas das proporções diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados presente na matéria-prima usada na produção do biodiesel. Longos tempos de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e peróxidos podem favorecer processos oxidativo e afetar a qualidade do biodiesel (KNOTHE, 2005).

Quando o biodiesel é exposto ao ar e a altas temperaturas (80 °C) ao mesmo tempo, sua estabilidade oxidativa é significativamente afetada (LEUNG; KOO; GUO, 2006). A presença de água pode também comprometer a estabilidade oxidativa do biodiesel, pois a mesma promove o processo de oxidação (oxidação hidrolítica), porém em menor proporção que os dois outros fatores citados anteriormente (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2006)

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, a metodologia escolhida para extração da fração lipídica de amostras de tecido dorsal de peixes pode afetar a qualidade e a quantidade extraída.

A escolha do solvente para extração de óleo, de um tecido animal ou vegetal, deve ser efetuada conforme as características intrínsecas da matriz. Neste estudo, a temperatura e a presença de água tissular, nas amostras, apresentaram maior influência à eficiência de extração quando comparado a influência da polaridade dos solventes.

Apesar do método de extração por Soxhlet se apresentar eficiente, em termos de rendimento de óleo, é um procedimento que deve ser evitado, principalmente quando se deseja quantificar componentes lipídicos, isto porque, procedimentos com refluxo de solvente por muitas horas podem favorecer reações de peroxidação e de hidrólise, comprometendo resultados analíticos.

Quando se tem o objetivo de realizar análise de quantificação das classes lipídicas de peixes, dentre os métodos avaliados neste estudo, recomenda-se o método de extração por Foch, por ser um método de extração a frio e o solvente empregado apresentar capacidade de extrair tanto os lipídios polares quanto os lipídios apolares.

A cabeça, vísceras e mistura dos resíduos de tambaqui demonstraram ser uma boa opção de matéria prima para a produção de óleo de peixe. No entanto a cabeça do tambaqui, apesar de ser rica em óleo e ser considerada como resíduos por alguns, muitos a utilizam na alimentação, o que a torna não viável como fonte de óleo para a produção de biodiesel.

O aproveitamento do óleo de vísceras de tambaqui é altamente justificável, pois trará vantagens econômicas para o setor, além de sanar o grande problema de eliminação dos resíduos da pesca, material poluente e de difícil descarte.

O óleo das vísceras de tambaqui apresenta grande potencial para ser utilizado como substrato na produção de biodiesel, não só devido à sua composição lipídica, mas também por se tratar de uma espécie de cativo que possibilita a produção o ano inteiro. Cabe mencionar que um estado avançado de oxidação do óleo, influenciado pelo estado de conservação dos resíduos ou pelos procedimentos adotados durante sua manipulação, não limita sua utilização na síntese de biodiesel, no entanto faz-se necessário a correção da acidez do óleo antes de sua utilização na produção do biocombustível.

Segundo os resultados apresentados, o processo de esterificação favoreceu o uso do óleo, oriundo das vísceras de tambaqui com elevado índice de acidez, que após este processo pode ser transesterificado via catalise básica para a produção de biodiesel.

O biodiesel de vísceras de tambaqui, produzido neste trabalho, apresentou características apropriadas para ser utilizado em motor a diesel, sendo que a amostra de biodiesel obtido por via metílica está em conformidade com as especificações estabelecidas pela ANP para alguns dos parâmetros avaliados: aspecto, massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor.

## REFERÊNCIAS

- ACKMAN, R. G. Nutritional composition of fats in seafood. **Progress in Food and Nutrition Science**, v. 13, p. 161–241, 1989.
- AGREN, J. J. et al. Boreal Freshwater Fish Diet Modifies the Plasma Lipids and Prostanoids and Membrane Fatty Acids in Man. **Lipids**, v. 23, n. 10, 1988.
- ALCANTRA, R. et al. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, p. 515-527, 2000.
- ANDRADE, A. D. et al.  $\omega$ 3 Fatty Acids in Freshwater Fish from South Brazil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1207-1210, 1995.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n.7, de 19 de março de 2008. Brasília: Diário Oficial da União, 2008. 7p.
- ANTOLÍN et al. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 111–114, 2002.
- AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**, 4<sup>a</sup> ed., Champaign, USA: A.O.C.S,1995. (Official Method Ce 2-66: Preparation of methyl esters of long chain fatty acids).
- ARESTA, M. et al. Production of biodiesel from macroalgae by supercritical CO<sub>2</sub> extraction and thermochemical liquefaction. **Environ Chem Lett**, v. 3, p. 136–139, 2005.
- ARGENTA, F. F. **Tecnologia de pescado: Características e processamento da matéria-prima**.2012. 63p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Faculdade de Veterinária, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- ARRUDA, L. F. **Aproveitamento do resíduo do beneficiamento da tilápia do Nilo (*Oreochomis niloticus*) para obtenção de silagem e óleo como subproduto**. 2004. 91p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- BANCO DO NORDESTE. Manual de impactos ambientais. Orientações básicas sobre aspectos ambientais de atividades produtivas. Fortaleza: Banco do Nordeste, 1999. 297p.
- BAJPAI, D.; TYAGI, V. K. Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits. **Journal of óleo Science**, v. 55, n. 10, p. 487-502, 2006.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. L. Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal. In: CONFERENCIA APINCO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AVÍCOLAS, 2004, SANTOS, SP. **Anais...** Campinas: FACTA, v.1, p. 79 – 102, 2004.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. **Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel.** Campinas Grande – PB: EMBRAPA, 2008. 40p. (Documento 201).

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1716–1721, 2008.

BERY, C. C. S. et al. 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. **GEINTEC**, São Cristóvão/SE, v. 2, n. 3, p.297-306, 2012.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils—a review. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 481–494, 2005.

BIRCH et al. A randomized controlled trial of early dietary supply of longchain Polyunsaturated fatty acids and mental development in term infants **Developmental Medicine & Child Neurology**, v. 42, p. 174–181, 2000.

BLIGH E G.; DYER W J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**. n.37, v. 8, p. 911-917, 1959.

BOSCOLO, W. R; FEIDEN, A. Industrialização de Tilápias. Toledo-PR: GFM Gráfica e Editora, 2º Ed. 172 p, 2007.

BRASILINO, M. G. A. Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas l.*) e suas misturas ao diesel. 2010. 122p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D´ARCE, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 849-854, 2009.

BRUM, A. A. S. **Método de extração e qualidade da fração lipídica**, 2004. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura Luis de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2004.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, n. 6, p. 1429–1436, 2001.

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. 2009. 120p. Dissertação (Mestrado em Ciências.) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CECCHI, H. M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. 2ª ed. rev. São Paulo: Editora Unicamp; 2003.

CHIOU, B. S. et al. Biodiesel from waste salmon oil. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 51, n. 3, p. 797-802, 2008.

CHRISTIE, W. W. Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis. In: CHRISTIE, W.W **Advances in Lipid Methodology**. Ed. W.W. Christie, Oily Press, Dundee, v. 2, p. 69-111, 1993a.

\_\_\_\_\_. Preparation of lipid extracts from tissues. In: CHRISTIE, W.W **Advances in Lipid Methodology**. Ed. W.W. Christie, Oily Press, Dundee, v. 2, p. 195-213, 1993b.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: guaratuba, litoral paranaense**. 2006. 82p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, 2006.

COMPENDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL. São Paulo: Sincerações/Embrapa/ CBNA. 2004.

CORRÊA, A. B.; FLACH, A. **Estudo do Potencial oleaginoso de *Maximiliana Maripa (Correa) Como Fonte de Biodiesel***. Boa Vista. 2006. Monografia (Graduação em Licenciatura plena em Química) – Universidade Federal de Roraima, 2006.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, 2000.

DAVID RYAN P. E. Biodiesel – A primer. **Farm energy technical note**, p. 1-14, dez. 2004,

DE BOER, J. Chlorobiphenyls in bound and non-bound lipids of fishes; comparison of different extraction methods. **Chemosphere**, Grã-Bretanha, v. 17, n. 9, p. 1803-1810, 1988.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466–487, 2005.

DUARTE, G. R. M. **Estudo da composição de ácidos graxos e colesterol em óleos de peixes do Rio Araguaia**. 2001. 98p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 2001.

DUNN, R. O. Effect of Oxidation Under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate (biodiesel). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 9, p. 915–920, 2002

ESTEBAN et al. Evaluation of fruit–vegetable and fish wastes as alternative feedstuffs in pig diets, **Waste Management**, v. 27, p. 193–200, 2007.

FAN, X.; BURTON, R.; AUSTIC, G. Current problems. Alternative fuel technology. Preparation and characterization of biodiesel produced from fish oil. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 46, n. 5, 2010.

\_\_\_\_\_. Preparation and Characterization of Biodiesel Produced from Recycled Canola Oil. **The Open Fuels & Energy Science Journal**, v. 2, p. 113-118, 2009.

FAN, X. et al. Engine Performance Test of Cottonseed Oil Biodiesel. **The Open Energy and Fuels Journal**, v. 1, p. 40-45, 2008.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Chapter 4. Lipids and Fatty Acids. In: **Fish Feed Technology**. Roma, FAO, 1980. Disponível em: < <http://www.fao.org/fishery/topic/14826/en>>. Acessado em: 10 de mar. 2013.

\_\_\_\_\_. Composition of fish. In: **The Composition of Fish**. Roma, FAO, n. 38, 2001. Disponível em: < <http://www.fao.org/fishery/topic/12318/en>>. Acessado em: 05 de mar. 2013.

\_\_\_\_\_. World review of fisheries and aquaculture. In: FAO. **The state of world fisheries And aquaculture**. Roma. p.1- 104. 2012.

FELTES, M. M. C. et al. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, v.14, n.6, p.669–677, 2010.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química E consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005

FERREIRA et al. **Rio Branco. Peixes, Ecologia e Conservação de Roraima**. Amazon Conservation Association (ACA)/Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA)/Sociedade Civil Mamiará: Biblos, 2007. 201 p.

FOLCH, J.; LEES, M.; STANLEY, G. H. S. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. **Journal of Biological Chemistry**, v. 226, p.497-509, 1957.

FRANKEL, E. N. Methods to determine extent of oxidation. In: Frankel EN, editor. Lipid oxidation. Glasgow, UK: The Oil Press; 1998. p. 79–98.

FREEDMAN, B.; BAGBY, M. O. Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 66, n. 11, p. 1601-1605, 1989

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.61, n. 10, 1984.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleo vegetais**. 2006. 136p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

GARCIA, J. U. et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. **Eclética Química**. São Paulo v.29, n.2, p. 41-46, 2004.

GUTIERREZ, L. E.; da SILVA, R. C. M. Fatty acid composition of commercially important fish from Brazil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, 50(3):478-483, out./dez., 1993.

HAAS, M. J. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1087– 1096, 2005.

HARA, A.; RADIN, N. S. Lipid Extraction of Tissues with a Low Toxicity Solvent. **Analytical Biochemistry**, n. 90, v.1, p.420-426,1978.

HENDERSON, R. J.; TOCHE, D. R. The lipid composition and biochemistry Of freshwater fish. **Progress in Lipid Research**, Grã-Bretanha, v. 26, p. 281-347, 1987.

IBAM – INSTITUTO BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO MUNICIPAL. A Fauna do Município de Boa Vista. Disponível em:<<http://www.boavista.rr.gov.br>>. Acesso em: 11 agosto, 2009.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (Brasil). **Dimensão ambiental – Oceanos, mares e áreas costeiras**. Brasil, 2004.

\_\_\_\_\_. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009**. Análise do Consumo Alimentar Pessoal no Brasil. Rio de Janeiro, 2011.

INHAMUNS, A. J.; FRANCO, M. R. B. EPA and DHA quantification in two species of freshwater fish from Central Amazonia. **Food Chemistry**, v. 107 p. 587–591, 2008.



INNIS, S. H. Perinatal biochemistry and physiology of long-chain polyunsaturated fatty acids. **The Journal of Pediatrics**, n. 143, v.4, p. 1-8, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físicos e Químicos para Análise de Alimento**. IV ed. 1<sup>o</sup> Edição Digital. São Paulo, p. 1020, 2008.

JIMÉNEZ-MORALES et al. Zirconium doped MCM-41 supported WO<sub>3</sub> solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with metanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 379, p. 61–68, 2010.

JOSHI, R. M.; PEGG, M. J. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. **Fuel**, v. 86, p. 143–151, 2007.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S. Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends. **Energy & Fuels**, n. 24, p. 3682-3686, 2010.

KERSCHBAUM, S.; RINKE, G. Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 83, p. 287–291, 2004

KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, 2006.

\_\_\_\_\_ Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**. v. 86, p. 1059– 1070, 2005.

KNOTHE, G; DUNN, R. O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, 2003

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel componentes. **Fuel**, n. 84, p. 1059–1065, 2005

KOMBE, G. G. et al. High Free Fatty Acid (FFA) Feedstock Pre-Treatment Method for Biodiesel Production. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN ENGINEERING AND TECHNOLOGY, Tamil Nadu, Índia, v. 2, p. 176-182. 2011.

KRIS-ETHERTON, P. M.; HARRIS, W. S.; APPEL, L. J. Fish Consumption, Fish Oil, Omega-3 Fatty Acids, and Cardiovascular Disease. **Circulation**. v. 19; n.106, p. 2747-57, nov. 2002.

KUBITZA, F. Coletânea de informações aplicadas ao cultivo de tambaqui, do pacu e de outros peixes redondos. **Panorama da Aquicultura**. v. 14, n. 82, p 27-37, març/abr, 2004.

KUBITZA, F. et al. Criação da garoupa: Um peixe indicado para a Região Nordeste. **Panorama da Aquicultura**. v. 22, n. 132, jul/ag, 2012.

KUSDIANA; D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol. **Fuel**, v. 80, p. 693-698, 2001.

LEUNG, D.Y.C.; KOO, B.C.P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, 250–256, 2006.

LIMA, M. M.; MUJICA, P. I. C.; LIMA, A. M. Caracterização química e avaliação do rendimento em filés de caranha (*Piaractus mesopotamicus*). **Brazilian Journal of Food Technology**. IV SSA, p. 41-46, maio 2012.

LIN, C. Y.; LEE, J. C. Oxidative stability of biodiesel produced from the crude fish oil from the waste parts of marine fish. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 8, n. 2, p 992-995, 2010.

LIN, C.; LI, R. Engine performance and emission characteristics of marine fish-oil biodiesel produced from the discarded parts of marine fish. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 883–888, 2009.

\_\_\_\_\_ Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. **Fuel processing technology**, v.90, p. 130-136, 2009a.

LI, G.; SINCLAI, A. J.; LI, D. Comparison of Lipid Content and Fatty Acid Composition in the Edible Meat of Wild and Cultured Freshwater and Marine Fish and Shrimps from China. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, . 59, p. 1871–1881, 2011.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 41, n. 5, p. 1261-1264, 1998.

MA, F.; HANNA, A. M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, G. B. Determining the Acid Number of Biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 6, p. 567–570, 2006.

MANIRAKIZA, P.; COVACI, A.; SCHEPENS, P. Comparative Study on Total Lipid Determination using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh & Dyer, and Modified Bligh & Dyer Extraction Methods. **Journal of food composition and analysis**, v. 14, p. 93-100, 2001.

MARTIN, C. A. et al. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista de Nutrição**, v.19, n.6, p.761-770, 2006.

MARTINS, G. I. **Potencial de extração de óleo de peixe para produção de Biodiesel**. 2012. 93p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel Paraná, 2012.

MCCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. **Energy Fuels**, v. 24, p. 690–698, 2010.

MCNAMARA, D. J. Effects of fat-modified diets on cholesterol and lipoprotein metabolism. **Annual Review of Nutrition**. v.7, p.273-90, 1987.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, p. 248–268, 2006.

MEIRA, M. et al. Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**, v. 85, p. 430–434, 2011.

MENEZES, et al. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. **Fuel**, v. 85, p. 815–822, 2006.

MOLNAR-PERL, I.; PINTER-SZAKACS, M. Modifications in the chemical derivatization of carboxylic acids for their gas chromatographic analysis. **Journal of Chromatography**, v. 365, p. 171-182, 1986.

MORAES, M. S. A. **Biodiesel de sebo: Avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. 2008. 118p. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

MOURA, M. C. O. **Estudo de Cromatografia em Camada Delgada para Aplicação na Pesquisa de Biodiesel**. 2007. Monografia (Graduação em Licenciatura plena em Química) – Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2007.

MPA – MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA (Brasil). **Boletim estatístico da pesca e da aquicultura**. Brasília, 2010.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 11, 1997.

NUNES, S. B. **Estabelecimento de um plano de análise de perigos e pontos críticos de controle (APPCC) para peixe-sapo (*Lophius piscatorius*) eviscerado e congelado**, 2002, 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

OECD – ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. FAO – food and agriculture organization of the united nations. Agricultural Outlook 2010-2019. **Highlights** 2010.

OLIVEIRA, L. E.; BARBOZA, J. C. S.; DA SILVA, M. L. C. P. Production of ethylic biodiesel from Tilápia visceral oil. In: International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICRE PQ'13), Bilbao (Espanha), n.11, Mar. 2013. **Proceedings...** Espanha, 2013.

OLIVEIRA, E. et al. Extração e caracterização do óleo das vísceras do peixe tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus* L.) produzido no Açude Castanhão-CE. In: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7, 2012, Palmas. **Anais...**Tocantins, 2012.

OLIVEIRA, H. H. **Razão entre ômega-6/ômega-3, AGPI/AGS e caracterização físico - química do óleo de *Colossoma macropomum* (tambaqui) cultivado no Estado de Roraima.** 2008. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2008.

ÖNER, C.; ALTUN, S. E. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. **Applied Energy**, v. 86, p. 2114–2120, 2009.

PEREIRA, L. G. C. **Pesca e aquicultura no Brasil.** Câmara dos Deputados Consultoria Legislativa. Brasília – DF, 2012. 21p Disponível em: [http://apache.câmara.gov.br/portal/arquivos/Camara/internet/publicações/estnotte c/tema 2/2007\\_7982%20Amin\\_067.pdf](http://apache.câmara.gov.br/portal/arquivos/Camara/internet/publicações/estnotte c/tema 2/2007_7982%20Amin_067.pdf)> Acesso em 25 set. 2013.

PETERSON, G. R.; SCARRAH, W. P. Rapeseed Oil Transesterification By Heterogeneous Catalysis. **Journal of the american oil chemists' society**, v. 61, n. 10, out. 1984.

PINHEIRO, J. C.; GOUDARD, N. R.; BARBOSA, N. S. G. Impactos e benefícios ambientais, econômicos e sociais dos biocombustíveis. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 349-357, 2010

QIU, F. et al. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. **Applied Energy**, v. 88, p. 2050–2055, 2011.

RAMOS FILHO, M. M. et al. Nutritional Value of Seven Freshwater Fish Species From the Brazilian Pantanal. **Journal of the american oil chemists' society**, v. 87, p. 1461–1467, 2010.

RANDALL et al. Evaluation of selected lipid methods for normalizing pollutant bioaccumulation. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 10, p. 1431-1436, 1991.

RIBEIRO, P. A. P. et al. **Manejo alimentar e peixes de água doce.** Belo Horizonte – MG. 2012

ROMANO, S. D.; SORICHETTI, P. A. Chapter 2 Introduction to Biodiesel Production. In: \_\_\_\_\_ **Dielectric Relaxation Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization.** Editorial Springer, p. 7-28. 2011.

SANTOS, F. F. P. et al. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**, v. 89, p. 275–279, 2010.

SANTOS, G. M.; FERREIRA, E. J. G.; ZUANON, J. A. S. **Peixes comerciais de Manaus**. Manaus: Ibama/AM, ProVárzea, 2<sup>a</sup> ed., p. 144, 2006.

SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de babaçu: Avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. 2008. 117p. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2008.

SEBRAE – SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS –(Brasil). **Aquicultura e pesca: Camarões**, 2008. Disponível em: <[http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/E9CD4D3A1C1D2AE4832574DC00462420/\\$File/NT0003906E.pdf](http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/E9CD4D3A1C1D2AE4832574DC00462420/$File/NT0003906E.pdf)>. Acessado em: 15 de março. 2011.

SEGURA, J. G. **Extração e Caracterização dos Óleos de Resíduos de Peixes de Água Doce**. 2012. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

SEIBEL, N.F.; SOUZA-SOARES, L. A. Produção de Silagem Química com Resíduos de Pescado Marinho. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, n. 2, p. 333-337, jul./dez., 2003.

SILVA FILHO, J. B. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo**. 2010. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Manaus, 2010.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomms and Bioenerfp**, v. 4, n. 4, p. 227-242, 1993.

SHERWIN, E. R. Oxidation and Antioxidants in Fat and Oil Processing. **Journal of the american oil chemists' society**, v. 55, p. 809-814, 1978.

SHIMADA et al. Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Immobilized *Candida antarctica* Lipase, **Journal of the american oil chemists' society**, v. 76, n. 7, 1999.

SIDONIO, L. et al. Panorama da aquicultura no Brasil: desafios e oportunidades. **Agroindustrial. BNDS Setorial**, n 35, p. 421-463, 2012.

SONODA, D. Y. **Demanda por pescados no Brasil entre 2002 e 2003**. 2006. 119p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura de Luiz de Queirós, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SOUSA, S. C. et al. **Estudo da gordura do tambaqui (*Colossoma macropomun*) produzido no Estado de Roraima**. 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, São Paulo. 2010

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

SUFRAMA – SUPERINTENDÊNCIA DA ZONA FRANCA DE MANAUS. **Potencialidades regionais – Estudo de Viabilidade Econômica, Piscicultura**. Manaus Amazonas, v. 8, 2003.

STAVARACHE et al. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 5, p. 367–372, 2005.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 569–575, 2007.

TONIAL, I. B. **Manipulação da composição de ácidos graxos ômega-3 e 6 em tilapias (*Oreochromis niloticus*) em função do tempo da dieta com óleo de linhaça**. 2007. 130p. Tese (doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Pernambuco, 2007.

TRONDSSEN, T. et al. Perceived barriers to consumption of fish among Norwegian women. **Appetite**, v. 41, n.3, p.301-314, 2003.

VEGA – Distribuidora de petróleo. **Óleo diesel**. Disponível em: [http://www.vegapetroleo.com.br/pdfs/caracteristicas\\_diesel.pdf](http://www.vegapetroleo.com.br/pdfs/caracteristicas_diesel.pdf). Acesso em: 04 mar. 2014.

VICENTE G, MARTINEZ M, ARACIL J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, n. 92, p 297–305, 2004.

VIDOTTE, R. M. **Tecnologias para o aproveitamento integral de peixes**, Macapá, 23 p. 2011.

VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, G. S. Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de tilápia e sua utilização na alimentação animal. In: SINPÓSIO DE CONTROLE DO PESCADO: QUALIDADE E SUSTENTABILIDADE. São Vicente. **Anais...** São Paulo, 2006. Disponível em: < [http://www.pesca.sp.gov.br/textos\\_tecnicos.php](http://www.pesca.sp.gov.br/textos_tecnicos.php) >. Acesso em: 11 out 2013.

VIEIRA, A. C. et al. Degomagem de óleo de girassol para produção de biodiesel. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009, Uberlândia, Minas Gerais. **Anais...** Minas Gerais, 2009.

VIEIRA, R. H. S. F; SOUZA, O. V.; PATEL, T. R. Bacteriological quality of ice used in Mucuripe Market, Fortaleza, Brazil. **Food Control**, v. 8, n. 2, p. 83-85, 1997.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technical assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1–16, 2003.

YONEKUBO, A. et al. Effects of dietary fish oil during the fetal and postnatal periods on the learning ability of postnatal rats. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry.**, v. 58, n. 5, p. 799-80, 1994.

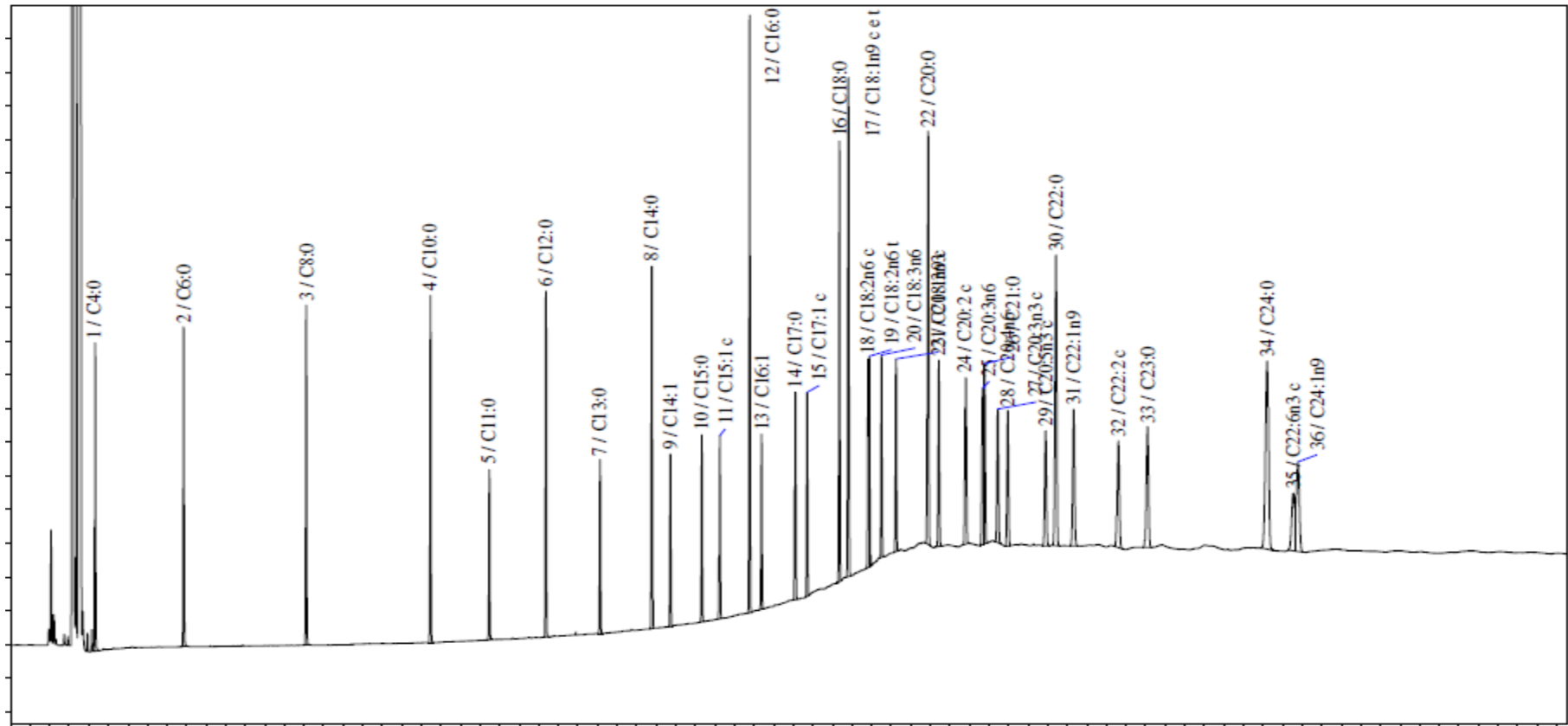
YUAN, H.; YANG, B.; YANG, J. Predicting Properties of Biodiesel Fuels using Mixture Topological Index. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2009. Disponível em: [http://link.springer.com.ez5.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s1...<](http://link.springer.com.ez5.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s1...). Acessado em: 03 de dez. de 2012.

WYATT, T. V. et al. Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 8, 2005

**ANEXOS**



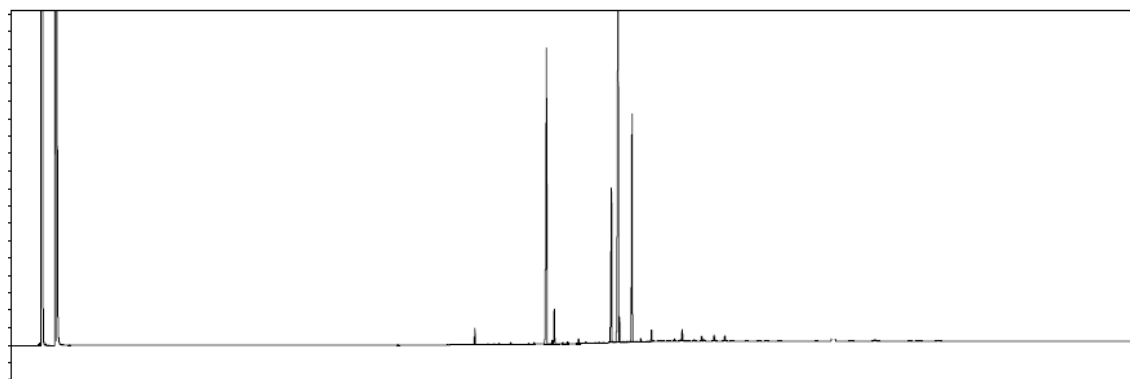
ANEXO A – Cromatograma do Padrão de 37 FAMES da Sulpelco.



## ANEXO B – Resultado da Cromatografia do Padrão de 37 FAMES da Sulpelco.

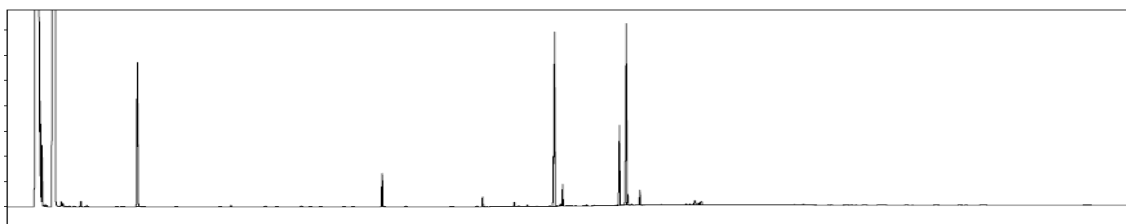
Pico	Nome do Composto	Nomenclatura do Composto	Tempo de retenção	% Área
1	C4:0	Ácido butanóico	4,328	2,1598
2	C6:0	Ácido hexanóico	8,848	2,6930
3	C8:0	Ácido octanóico	15,109	3,0113
4	C10:0	Ácido decanóico	21,460	3,1087
5	C11:0	Ácido undecanóico	24,472	1,5421
6	C12:0	Ácido dodecanóico	27,361	3,1587
7	C13:0	Ácido tricosanóico	30,125	1,6115
8	C14:0	Ácido mirístico	32,777	3,3425
9	C14:1	Ácido miristoléico	33,724	1,6150
10	C15:0	Ácido pentadecílico	35,316	1,7453
11	C15:1 c	Ácido 6-pentadecenóico	36,237	1,7150
12	C16:0	Ácido palmítico	37,761	5,5878
13	C16:1	Ácido palmitoléico	38,374	1,6753
14	C17:0	Ácido heptadecanóico	40,098	1,9649
15	C17:1 c	Ácido <i>cis</i> -10-heptadecanóico	40,701	1,9306
16	C18:0	Ácido esteárico	42,359	4,1811
17	C18:1 $\omega$ 9 c e t	Ácido <i>cis, trans</i> -oléico	42,811	6,2209
18	C18:2 $\omega$ 6 c	Ácido <i>cis</i> -linoléico	43,822	2,0816
19	C18:2 $\omega$ 6 t	Ácido <i>trans</i> -linoléico	43,888	1,9447
20	C18:3 $\omega$ 6	Ácido $\gamma$ -linolênico	44,496	1,9858
21	C18:3 $\omega$ 3	Ácido $\alpha$ -linolênico	45,250	2,0435
22	C20:0	Ácido araquídico	46,881	4,8648
23	C20:1 $\omega$ 9 c	Ácido <i>cis</i> -10-eicosaenóico	47,426	2,3297
24	C20:2 c	Ácido <i>cis</i> -11,14-eicosadienóico	48,805	2,3255
25	C20:3 $\omega$ 6	Ácido 8,11,14- eicosatrienóico	49,679	2,2370
26	C21:0	Ácido undocosaenóico	49,758	2,5448
27	C20:3 $\omega$ 3 c	Ácido <i>cis</i> -11,14,17-eicosatrienóico	50,441	2,1313
28	C20:4 $\omega$ 6	Ácido araquidônico	50,956	2,2112
29	C20:5 $\omega$ 3 c	Ácido eicosapentaenóico	52,888	2,1450
30	C22:0	Ácido docosaenóico	53,419	5,4186
31	C22:1 $\omega$ 9	Ácido <i>cis</i> -14-docosaenóico	54,322	2,6937
32	C22:2 c	Ácido <i>cis</i> -13,16-docosadienóico	56,598	2,3525
33	C23:0	Ácido tricosanóico	58,090	2,8229
34	C24:0	Ácido tetracosanóico	64,215	5,8591
35	C22:6 $\omega$ 3 c	Ácido docosahexanóico	65,539	1,8144
36	C24:1 $\omega$ 9	Ácido <i>cis</i> -15-tetracosenóico	65,771	2,9305
<b>Total</b>				<b>100,0000</b>

ANEXO C – Cromatograma e Resultado da Cromatografia do óleo do filé de tambaqui.



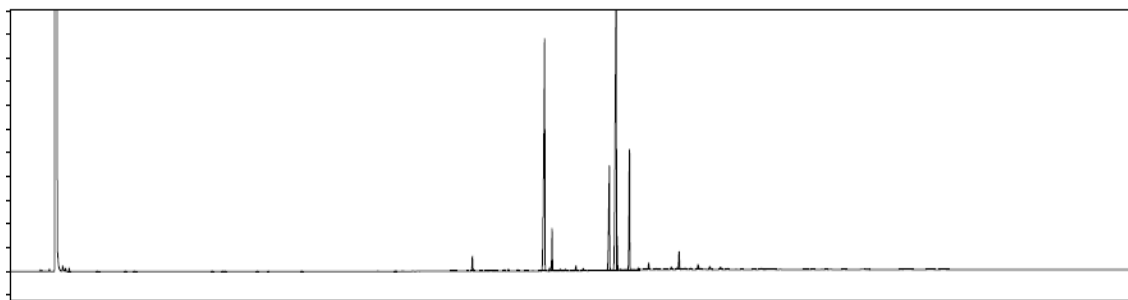
Pico	Nome	% área	Pico	Nome	% área
1	C4:0	0,0217	31	ND	0,0455
2	C12:0	0,0339	32	C18:2 ω6 c	16,7511
3	ND	0,0169	33	ND	0,0295
4	C14:0	0,9969	34	ND	0,2442
5	C14:1	0,0662	35	ND	0,0574
6	ND	0,0497	36	ND	0,0323
7	ND	0,0658	37	C18:3 ω3	0,7958
8	C15:0	0,1128	38	ND	0,0819
9	C15:1 c	0,0487	39	ND	0,0545
10	ND	0,1061	40	ND	0,0182
11	C16:0	24,5500	41	C20:0	0,1759
12	ND	0,2699	42	ND	0,1148
13	C16:1	2,1771	43	C20:1 ω9 c	0,9424
14	ND	0,0244	44	ND	0,0482
15	ND	0,1022	45	ND	0,1326
16	ND	0,1456	46	C20:2 c	0,4269
17	C17:0	0,2679	47	ND	0,1277
18	C17:1 c	0,1197	48	C20:3 ω6	0,5810
19	ND	0,0329	49	C20:3 ω3 c	0,5137
20	ND	0,0628	50	C20:4 ω6	0,0436
21	ND	0,0280	51	ND	0,0389
22	ND	0,0194	52	C20:5 ω3 c	0,0423
23	C18:0	12,4893	53	C22:0	0,0987
24	ND	0,0202	54	C22:1 ω9	0,0834
25	C18:1ω9 c e t	34,3562	55	C22:2 c	0,0189
26	ND	1,5719	56	ND	0,0650
27	ND	0,0344	57	ND	0,2257
28	ND	0,0586	58	ND	0,0565
29	ND	0,0179	59	C24:0	0,0605
30	ND	0,0673	60	C22:6 ω3 c	0,1583
<b>TOTAL</b>					<b>100,000</b>

ANEXO D – Cromatograma e Resultado da Cromatografia do óleo da cabeça de tambaqui.



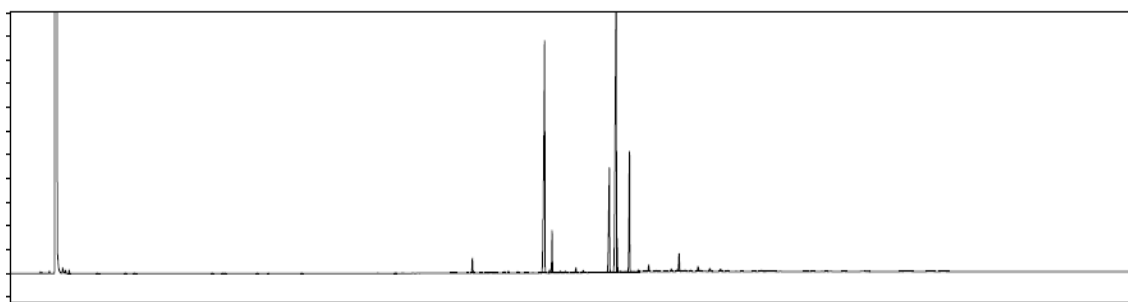
Pico	Nome	% área	Pico	Nome	% área
1	C4:0	0,0920	37	ND	0,0570
2	ND	0,6331	38	ND	0,0602
3	ND	0,1844	39	ND	0,0240
4	ND	0,0267	40	C17:0	0,1552
5	ND	0,0231	41	C17:1 c	0,0683
6	ND	0,0583	42	ND	0,0404
7	C6:0	17,7945	43	C18:0	10,8072
8	ND	0,0211	44	ND	0,0194
9	ND	0,0337	45	C18:1 ω9 c e t	27,1255
10	C8:0	0,1660	46	ND	1,2565
11	ND	0,1132	47	ND	0,0463
12	ND	0,0226	48	ND	0,1181
13	ND	0,1343	49	ND	0,0273
14	ND	0,0641	50	C18:2 ω6 c	1,7590
15	C10:0	0,0365	51	C18:3 ω6	0,0307
16	ND	0,0208	52	C18:3 ω3	0,0696
17	ND	0,0214	53	ND	0,0280
18	ND	4,4798	54	ND	0,1325
19	C12:0	0,0779	55	C20:0	0,1114
20	ND	0,0178	56	C20:1 ω9 c	0,9236
21	ND	0,0688	57	ND	0,3044
22	C14:0	1,1088	58	ND	0,3087
23	ND	0,0324	59	ND	0,7969
24	C14:1	0,0451	60	ND	0,0221
25	ND	0,0355	61	C20:2 c	0,0533
26	ND	0,0311	62	C20:3 ω6 e C21:0	0,0422
27	ND	0,4715	63	ND	0,0238
28	C15:0	0,0869	64	C20:5 ω3 c	0,0182
29	ND	0,2107	65	C22:0	0,0574
30	C15:1c	0,0255	66	ND	0,0983
31	ND	0,0697	67	C22:1 ω9	0,2008
32	C16:0	25,8947	68	ND	0,0187
33	ND	0,0306	69	ND	0,0259
34	ND	0,3302	70	ND	0,0535
35	C16:1	2,5106	71	C24:0	0,0315
36	ND	0,0302	72	ND	0,0804
<b>TOTAL</b>					<b>100,000</b>

ANEXO E – Cromatograma e Resultado da Cromatografia do óleo das vísceras de tambaqui (**Continua**).



Pico	Nome	% área	Pico	Nome	% área
1	C4:0	0,1574	43	ND	0,0204
2	ND	0,0414	44	ND	0,0298
3	ND	0,0265	45	ND	0,0409
4	C6:0	0,0427	46	C18:2 ω6 c	10,1587
5	ND	0,0218	47	C18:2 ω6 t	0,0277
6	ND	0,0349	48	ND	0,0382
7	C8:0	0,0170	49	C18:3 ω6	0,1503
8	ND	0,0359	50	ND	0,0691
9	ND	0,0172	51	ND	0,0374
10	ND	0,0224	52	C18:3 ω3	0,4893
11	C12:0	0,0412	53	ND	0,0709
12	ND	0,0146	54	ND	0,0177
13	ND	0,0143	55	ND	0,0183
14	ND	0,0217	56	C20:0	0,1887
15	C14:0	1,0279	57	ND	0,1370
16	ND	0,0197	58	C20:1 ω9 c	1,6394
17	C14:1	0,0639	59	ND	0,0375
18	ND	0,0684	60	ND	0,1132
19	ND	0,0700	61	ND	0,0923
20	ND	0,0447	62	C20:2 c	0,4622
21	ND	0,0836	63	ND	0,0568
22	C15:0	0,1279	64	C20:3 ω6	0,3281
23	ND	0,0734	65	ND	0,2271
24	ND	0,0517	66	C20:4 ω6	0,0572
25	ND	0,0272	67	ND	0,0279
26	C16:0	26,6947	68	C20:5 ω3 c	0,0517
27	ND	0,2744	69	ND	0,0137
28	C16:1	3,0549	70	C22:0	0,1065
29	ND	0,0395	71	ND	0,0415
30	ND	0,1193	72	ND	0,0274
31	ND	0,1314	73	C22:1 ω9	0,0519
32	ND	0,0116	74	C22:2 c	0,0138
33	ND	0,0131	75	ND	0,0308
34	C17:0	0,3248	76	C23:0	0,0165
35	C17:1c	0,1334	77	ND	0,0304
36	ND	0,0281	78	ND	0,0621

ANEXO D – Cromatograma e Resultado da Cromatografia do óleo das vísceras de tambaqui (**Conclusão**).



Pico	Nome	% área	Pico	Nome	% área
37	C18:0	11,2786	79	ND	0,0198
38	ND	0,0228	80	ND	0,0993
39	C18:1 $\omega$ 9 c e t	38,1749	81	C24:0	0,0381
40	ND	2,0418	82	ND	0,0830
41	ND	0,0337	83	C22:6 $\omega$ 3 c	0,0357
42	ND	0,0857	84	ND	0,1115
<b>TOTAL</b>					<b>100,0000</b>