



GUILHERME CLETO DE CARVALHO

**POTENCIAL DO ÓLEO EXTRAÍDO DE
RESÍDUOS DA FILETAGEM DE TILÁPIA
(*Oreochromis niloticus*) PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

LAVRAS-MG

2016

GUILHERME CLETO DE CARVALHO

**POTENCIAL DO ÓLEO EXTRAÍDO DE RESÍDUOS DA FILETAGEM
DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*) PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias, área de concentração em Ciências Veterinárias, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Rilke Tadeu Fonseca de Freitas
Orientador

LAVRAS – MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Carvalho, Guilherme Cleto de.

Utilização do óleo extraído dos resíduos da filetagem de tilápia
(*Oreochromis niloticus*) para produção de biodiesel / Guilherme
Cleto de Carvalho. – Lavras : UFLA, 2016.

74 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2016.

Orientador: Rilke Tadeu Fonseca de Freitas.

Bibliografia.

1. Neutralização 2. Biocombustíveis . 3. Índice de Acidez. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

GUILHERME CLETO DE CARVALHO

**POTENCIAL DO ÓLEO EXTRAÍDO DE RESÍDUOS DA FILETAGEM
DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*) PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias, área de concentração em Ciências Veterinárias, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de abril de 2016.

Prof. Dr. Rilke Tadeu Fonseca de Freitas	UFLA
Profa. Dr. Maria Emília de Sousa Gomes Pimenta	UFLA
Profa. Dr. Lilian Viana Teixeira	UFLA
Dr. Marco Aurélio Dessimoni Dias	

Prof. Dr. Rilke Tadeu Fonseca de Freitas
Orientador

LAVRAS – MG

2016

À

minha mãe Kátia Regina Cleto e ao meu padrasto Ângelo Cardinali incentivo e apoio em todas as minhas escolhas e decisões.

À

minha irmã Bárbara Cleto de Carvalho por todo estímulo e conselhos

A

todos os integrantes da minha família de Lavras da República Araguaia por todos os momentos em passamos juntos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Nenhuma palavra escrita aqui descreve os muitos anos vividos em Lavras e que estão se encerrando por algum tempo aqui. Pessoas incríveis e momentos espetaculares que fizeram parte de quase nove anos da minha vida.

À Universidade Federal de Lavras pela oportunidade oferecida de ingressar no Programa de Mestrado em Ciências Veterinárias.

Ao Prof. Dr. Rilke Tadeu Fonseca de Freitas, pelo apoio dedicado e orientação.

À Profa. Dra. Maria Emília de Sousa Gomes Pimenta, por todo apoio, dedicação, tempo empregado e ajuda indispensável para concretização deste trabalho.

Aos membros do Núcleo de Estudos em Pescado, em especial, Thiago Tristão por ter me acompanhado em todo trabalho e Marcos Rosa por toda ajuda e companheirismo nesta trajetória.

Aos doutorandos, Bruno Olivetti Mattos e Renato Silva Leal, que muito contribuíram para realização desta pesquisa, além dos conselhos, amizade e ajuda.

À piscicultura Cristalina por toda logística e fornecimento dos resíduos necessários para realização do trabalho.

À Luciana Torres pela ajuda essencial e inesperada para realização do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo financiamento do projeto Chamado CNPq/MPA - N ° 42/2012 e concessão da bolsa de estudos.

Ao CAPES pela concessão da bolsa e todo apoio prestado pelo programa de Pós - Graduação.

Aos meus irmãos da República Araguaia e todos os meus amigos de Lavras da 5ª- e meus amigos de Belo Horizonte por todos os momentos compartilhados, amizade e demonstração de companheirismo.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização deste trabalho.

RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram avaliar o potencial dos óleos extraídos dos resíduos da filetagem de tilápia, para produção de biodiesel, selecionar aquele que apresente um potencial maior para esse fim e caracterizar os biodieseis obtido desse óleo, que serão neutralizados ou refinados e analisados, quanto a suas características físico-químicas e de rendimento. Para tanto, foram extraídos os óleos brutos de cabeças, carcaças e vísceras os quais passaram por análises físico-químicas e de rendimento. Utilizou-se o DIC com 3 tratamentos (cabeça, carcaça e víscera) e 5 repetições para análise estatística dos dados. Observaram-se diferenças significativas, para os óleos ($P < 0.05$) e o óleo de vísceras apresentou maior rendimento, apesar de apresentar piores valores, para todos os índices avaliados. Por esse motivo, este óleo foi selecionado para os estudos posteriores. Nessa nova etapa do trabalho, os tratamentos foram constituídos por: óleo bruto neutralizado e óleo refinado de vísceras, com diferentes volumes de NaOH 16%. Empregou-se um DIC, num fatorial 2×3 (tipos de óleo x volumes de soda), com 3 repetições, para análise estatística. As variáveis analisadas foram índice de acidez, índice de saponificação, índice de peróxido e índice de iodo. Avaliou-se, ainda, o rendimento de todos os biodieseis obtidos. Pode-se concluir, portanto que: dentre os óleos de resíduos da filetagem de tilápias avaliados o que mais se adequou à produção de biodiesel em razão do alto rendimento foi o óleo de vísceras; é indispensável o emprego de todas as etapas do refino uma vez que os índices obtidos e o rendimento foram superiores no biodiesel de óleo refinado; o biodiesel produzido, a partir do óleo de vísceras de tilápia, atende as normas da ANP e mostra-se, portanto adequado para utilização.

Palavras-chave: Índice de acidez. Neutralização. Bicom bustíveis. Qualidade do biodiesel.

ABSTRACT

The aims of this study were to evaluate the potential of the oil extracted from tilapia residues filleting for biodiesel production, select the one that presents the greatest potential for this purpose and characterize the obtained biodiesel to be neutralized or refined and analyzed according to their physicochemical and yield characteristics. For this, the crude heads, carcasses and offal which have undergone physical and chemical analysis and yield were extracted. For this, the crude oil was extracted from the heads, carcasses and guts, which have passed through physicochemical and yield analysis. For the statistical analysis, a completely randomized design was used with 3 treatments (head, carcass and viscera) and 5 replications. It was observed significant differences in the oils ($P < 0.05$) being the viscera oil the one that showed higher yield although it presented the worst values for all evaluated indices. For this reason this oil was selected for further studies. In this new stage of the study the treatments were: neutralized crude oil and viscera refined oil with different volumes of NaOH 16%. It was adopted a completely randomized design, with a 2x3 factorial (types of oil x soda volumes) with 3 replications. The analyzed variables were acid value, saponification index, peroxide value and iodine value. It was also evaluated the performance of all the obtained biodiesel. It can be concluded that: among the filleting residues oil of tilapias, the one which is more suitable for biodiesel production, due to its high yield, was the viscera oil. The use of all stages of refining is indispensable, once the obtained index and the yield were greater in the biodiesel refined oil; the produced biodiesel from tilapia's viscera oil meets the ANP standards and, therefore, it is adequate for use.

Keywords: Acid value. Neutralization. Biofuels. Biodiesel quality.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma geral de um frigorífico de processamento de peixe.	22
Figura 2 - Produção de biodiesel por transesterificação.	33
Figura 3 - Índice de acidez do biodiesel elaborado com óleo de vísceras de tilápia utilizando diferentes volumes de NaOH 16% para neutralização.....	57
Figura 4 - Índice de saponificação dos biodieseis elaborados com óleo bruto neutralizado e óleo refinado de vísceras de tilápia utilizando diferentes volumes de NaOH 16% para neutralização.....	59
Figura 5 - Índice de iodo dos biodieseis, elaborados com óleo bruto neutralizado e óleo refinado de vísceras de tilápia, utilizando diferentes volumes de NaOH 16%, para neutralização	62
Fluxograma 1 - Processo de obtenção dos diferentes óleos brutos.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros de qualidade do biodiesel. (Continua).....	38
Tabela 2 -	Índice de acidez (mg KOH. g ⁻¹) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.....	49
Tabela 3 -	Índice de saponificação (mg KOH. g ⁻¹) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.....	51
Tabela 4 -	Índice de Peróxido (meq O ₂ /Kg) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.....	52
Tabela 5 -	Índice de Iodo (meq gI/100g.) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.....	53
Tabela 6 -	Índice de densidade (meq gI/100g.) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.....	54
Tabela 7 -	Rendimento dos óleos brutos obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia.	55
Tabela 8 -	Índice de acidez de diferentes tipos de biodiesel de víscera de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%.	56
Tabela 9 -	Índice de saponificação de diferentes tipos de biodiesel de víscera de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%	58

Tabela 10 - Índice de peróxido de diferentes tipos de biodiesel de víscera de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%	60
Tabela 11 - Índice de iodo de diferentes tipos de biodiesel de víscera de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%	61
Tabela 12 - Rendimento dos biodieseis produzidos com base em óleos brutos neutralizados e óleos refinados.....	64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	Aquacultura Mundial	19
2.2	O processo de filetagem	21
2.3	O gerenciamento de resíduos	22
2.4	Composição química e aspectos nutricionais do pescado	23
2.5	Óleo de Tilápia	26
2.6	Aspectos econômicos dos óleos	27
2.7	Processamento e refino do óleo de tilápia	28
2.8	Diesel	30
2.9	Biodiesel	31
2.10	Vantagens do Biodiesel	35
2.11	Biodiesel no Brasil	36
3	MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1	Obtenção dos resíduos da filetagem de tilápias	41
3.2	Preparação dos resíduos da filetagem de tilápias e obtenção dos diferentes óleos brutos	41
3.3	Análises físico-químicas e de rendimento dos óleo brutos obtidos dos diferentes resíduos da filetagem de tilápia	43
3.3.1	Análise Estatística dos dados referentes aos diferentes óleos brutos e determinação do óleo a ser utilizado na produção do biodiesel	45
3.4	Elaboração e caracterização do biodiesel utilizando óleo bruto e refinado de vísceras de tilápia	45
3.4.1	Transesterificação	47
3.4.2	Análises físico-químicas e de rendimento dos Biodieseis oriundos dos óleos brutos neutralizados e óleos refinados de vísceras de tilápia	47
3.4.3	Análise Estatística	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Características físico-químicas e rendimento de óleos brutos obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápias	49
4.1.1	Índice de acidez	49
4.1.2	Índice de Saponificação	50
4.1.3	Índice de Peróxido	51
4.1.4	Índice de iodo	53
4.1.5	Densidade do óleo obtido de diferentes resíduos da filetagem de tilápias	54

4.1.6	Rendimento do óleo obtido de diferentes resíduos da filetagem de tilápias.....	55
4.2	Índice de acidez.....	56
4.3	Índice de saponificação	58
4.4	Índice de peróxido	60
4.5	Índice de iodo	61
4.6	Rendimento do biodiesel	63
5	CONCLUSÃO.....	65
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	67
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos do processamento de peixe são destinados, principalmente, à alimentação animal, em espécies como a Tilápia, esses valores podem alcançar até 70% do volume produzido. Esse resíduo constitui uma alternativa a mais na matriz energética para obtenção de diferentes subprodutos da cadeia produtiva do pescado. Além disso, seu aproveitamento é, ecologicamente, recomendável, em razão da alta carga de matéria orgânica que seria descartada no ambiente.

O melhoramento genético e a seleção de linhagens, geneticamente, superiores de Tilápia, fazem-se necessários para maximizar a produtividade e melhorar características desejadas pelos produtores e/ou consumidores. O desenvolvimento de novas linhagens tem como objetivo propiciar uma aceleração no ganho de peso, somada às características reprodutivas, rendimento de cortes, resistência e fatores ligados à sanidade.

Atualmente são usados, principalmente, tanto na alimentação humana como nas indústrias de rações, embora seu uso pela indústria de biocombustíveis tenha vindo a aumentar, sobretudo desde o início dos anos 2000 (GUNSTONE, 2011).

O investimento em combustíveis alternativos tem se destacado nos últimos anos, motivado tanto pelos elevados preços do petróleo, pela elevada demanda de energia e por problemas ambientais, como o aquecimento global.

Combustíveis a diesel são de importância ímpar no setor econômico de um país em desenvolvimento (GERIS et al., 2007). O desenvolvimento de combustíveis renováveis, que minimizem os problemas ambientais, instiga a procura por combustíveis alternativos aos baseados em petróleo. O interesse por recursos naturais, baseados em fontes lignocelulósicas destinadas à obtenção de etanol ou por materiais lipídicos, é um dos destaques na atualidade na área de biocombustíveis (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Neste contexto, o biodiesel, motivado por fatores ambientais, econômicos e sociais, apresenta-se como um candidato em potencial para a substituição total ou parcial do petrodiesel, pois é produzido com base em fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, é biodegradável e seus níveis de emissão de poluentes são bem inferiores aos associados a derivados fósseis. O biodiesel, além de ser barato, tem a vantagem de ser renovável, não contribuir para o efeito estufa e possuir um nível de biodegradabilidade maior que o diesel; apresentando, ainda, vantagens ambientais, pois permite reaproveitar resíduos energéticos, com economia dos recursos naturais não renováveis e que, geralmente, são dispostos em ambientes, de forma inadequada, destacando-se os esgotos, rios, lixões, dentre outros. A possibilidade de ocorrência de chuvas ácidas, ocasionadas pela combustão do biodiesel, é reduzida uma vez que este combustível possui teor de enxofre 400 vezes menor que o encontrado no diesel, oriundo do petróleo e seu processamento não produz resíduos poluentes (WUST, 2004).

Um dos principais componentes deste processo é o conteúdo de lipídeos, os quais podem ser separados originando o óleo de pescado. Tal óleo constitui uma importante fonte de ácidos graxos polinsaturados (AGPI) essenciais, principalmente, da família ω -3 (BURR, 1989; CUNHA, 2001; MORAIS, 2000).

Mesmo em razão do elevado potencial, para o uso do óleo de pescado como biodiesel, uma vez que esse óleo é constituído por ácidos graxos de cadeia longa responsável por proporcionar maior índice de cetano no biodiesel produzido e da conseqüente melhoria no desempenho do motor a diesel e menor emissão de poluentes, pesquisas nessa área são escassas (LIN; LIN, 2006, 2009; REYES; SPULVEDA, 2006).

Os objetivos deste trabalho foram, portanto avaliar o potencial dos óleos extraídos dos resíduos da filetagem de tilápia, para produção de biodiesel, selecionar aquele que apresente um potencial maior para esse fim e caracterizar

os biodieseis obtidos desse óleo que serão neutralizados ou refinados e analisados quanto a suas características físico-químicas e de rendimento.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aquacultura Mundial

A produção mundial de peixes tem aumentado, constantemente, desde 1970 e tem-se, desde então, registrado um crescimento anual de 8,8% (TACON; HASAN; SUBASINGHE, 2006). Um total de 142 milhões de toneladas de pescado (moluscos, peixes marinhos, peixes de água doce, crustáceos, dentre outros) foram produzidas ou colhidas pelas indústrias pesqueira ou da captura em 2012 (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO, 2014). Segundo a FAO (2014), em 2012, estima-se que 158 milhões de toneladas de pescados, provenientes tanto da pesca de captura e da aquicultura, foram consumidos, uma média-alta histórica de 19,2 quilos per capita. A contribuição da aquicultura, em relação à produção total de pescados, continuou a crescer, passando de 35,46 por cento em 2007 para 42,15 por cento (66,6 milhões de toneladas) em 2012.

O consumo global aparente de peixes per capita aumentou de uma média de 9,9 kg em 1960 para 19,2 kg em 2012. Este notável aumento foi em decorrência de uma combinação de crescimento populacional, do aumento da renda e urbanização e foi liderado por forte expansão da produção de peixes e canais mais eficazes de distribuição (ARAÚJO et al., 2012).

A China tem sido responsável pela maior parte do aumento da disponibilidade de peixes, como resultado da expansão da aquicultura. Seu consumo de peixe aparente per capita aumentou, também, a uma taxa média anual de 6,0%. No resto do mundo, o fornecimento anual de peixes per capita correspondeu a 15,4 kg, em 2010 (11,4 kg, em 1960 e 13,5 kg, na década de 1990) (FELTER et al., 2010). Apesar do aparente aumento do consumo anual de peixe per capita, em regiões em desenvolvimento (5,2 kg, em 1961 para 17,8 kg, em 2010) e de baixa renda, para países e com déficit de alimentos, continua a registrar níveis de consumo mais elevados (FAO, 2014).

O valor da produção aquícola mundial, atualmente de 90,4 milhões de toneladas, é estimado em US \$ 144,4 bilhões em 2012 (FAO, 2014). A China é o maior produtor individual com relatos de 43,5 milhões de toneladas, ou 65,31% da produção mundial. Ásia (excluindo China) manteve a sua posição, progressivamente, dominante na produção aquícola mundial, 26,23%, enquanto América (4,78%), Europa (4,32%) e África (2,23%). Alguns países desenvolvidos, como os Estados Unidos da América, reduziram sua produção, nos últimos anos, principalmente, em razão da concorrência de países com menores custos de produção (FAO, 2014).

A Produção aquícola é, principalmente, destinada ao consumo humano. Nas últimas décadas, a pesca de captura vem sendo explorada ao máximo, com números que giram em torno de 100-150 milhões de toneladas. O crescimento da população e da procura de produtos da pesca segue em alta e a única maneira de atender a demanda será por meio do cultivo de organismos aquáticos.

Sobre a produção da tilápia, hoje, a Ásia é responsável por 69% do total, África 20% e 11% são produzidos nos Estados Unidos. Com o início das exportações, nos anos 90, a tilápia passou a ser um produto conhecido internacionalmente. As exportações têm crescido, dramaticamente, na última década, com uma média anual de 13,04% (ARAÚJO et al., 2012).

A produção mundial de tilápia, em 2011, foi de 4.027 milhões de toneladas, China, Egito, Indonésia e Brasil são responsáveis por 3/4 da produção total de tilápia no mundo. Egito e Brasil estão consumindo toda a sua produção no país, enquanto a China e a Indonésia dominam as exportações de produtos congelados (80-85% do total) e a América Latina domina as exportações de produtos frescos (15-20%) (FAO, 2014).

China, África e América Latina, também, estão aumentando, drasticamente, o seu consumo interno de tilápia, afetando a disponibilidade do produto para exportação. Atualmente, os principais países exportadores

consomem quase 2/3 do que produzem, exportando menos de 35% do total (ARAÚJO et al., 2012).

No Brasil, a produção de tilápia apresentou um crescimento de 118% entre os anos de 2006 e 2010, saindo de 71.253 para 155.450 toneladas, o que representa 39,5% do total pescado proveniente da piscicultura continental. A tilápia do Nilo destaca-se como peixe de potencial para aquicultura, visto a sua rusticidade, hábito alimentar onívoro, aceitação de rações com grande facilidade (desde o período de pós-larva até a fase de terminação) e adaptação ao confinamento (BOSCOLO; FEIDEN, 2007).

2.2 O processo de filetagem

Uma das principais deficiências da aquicultura é a falta de padronização do produto para o consumidor, o que acarreta dificuldades quanto às características de sabor, presença ou não de espinhos, forma de preparo e valor nutricional. Entretanto, se o produto tiver boa apresentação (postas ou filés) e embalagem (com especificação do produto), torna-se mais fácil o trabalho de marketing e, conseqüentemente, a colocação do pescado no mercado. Sem dúvida, a procura por um alimento de qualidade e de fácil preparo é uma das maiores estratégias de marketing exploradas por indústrias de alimentos (SOUZA, 2002).

Com o avanço tecnológico, o processo de industrialização do pescado vem crescendo de forma constante com o surgimento de indústrias de beneficiamento, que visam ao aprimoramento no processo de obtenção do filé, principal produto dos peixes para a comercialização.

Um dos grandes problemas desse desenvolvimento está no descarte dos resíduos de peixes que, quando se realiza de forma incorreta, constitui problema sanitário e ambiental para os produtores e indústrias. O processo de filetagem pode ser visualizado pela Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma geral de um frigorífico de processamento de peixe.



Fonte: Adaptado de Bressan (2002).

A matéria-prima passa por um processo de depuração sendo levada para tanques com água limpa, onde é realizada a retirada de substâncias de odor e sabor desagradáveis. Todo esse processo acontece, antes do abate da tilápia, que passa por um período de jejum para a depuração, durando de 18 a 24 h. Após esse período, os peixes passam por insensibilização no gelo; esse procedimento é adotado para facilitar a sangria e evitar o estresse dos peixes. Nessa fase, os peixes são classificados por tamanho e qualidade. Após a ocorrência da sangria, o peixe segue para o processo de lavagem, retirada da pele e para realização da filetagem. Para padronização dos filetes, as aparas são retiradas, em uma fase denominada "toilet" e, por fim, os filetes são encaminhados para o resfriamento em temperaturas de -30°C e depois de -18°C para a estocagem (OETTERER, 2002).

2.3 O gerenciamento de resíduos

Os resíduos provenientes da filetagem de peixes são atualmente subutilizados ou descartados pelas indústrias de filetagem, pelo desconhecimento do seu potencial como alimento para peixes (BOSCOLO,

2003) e para outros animais. As indústrias são, legalmente, obrigadas a adequarem-se às leis ambientais e, por tal razão, o tratamento dos resíduos sólidos acarreta custos extras na produção de pescado (BENITES, 2003).

O gerenciamento dos resíduos do processo de filetagem é fundamental para redução do impacto ambiental. Sendo assim, há necessidade de serem criados sistemas de aproveitamento de resíduos industriais que sejam econômicos e que visem à conservação de energia, em que possa ter um maior aproveitamento da matéria-prima até o produto final e, também, o desenvolvimento de novos produtos que utilizem resíduos líquidos e sólidos no seu preparo.

Vidotti e Gonçalves (2006) listam como formas de aproveitamento dos resíduos: extração de colágeno (escamas e peles) para a indústria farmacêutica e alimentícia; curtimento de pele para a indústria mobiliária, vestuário, artesanato e diferentes objetos; produção de polpa para fabricação de empanados, produtos semiprontos, cozinha institucional (da merenda escolar, restaurantes universitários, restaurantes de empresas, hospitais, presídios, dentre outros), compostagem, farinha, óleo e silagem de pescado.

2.4 Composição química e aspectos nutricionais do pescado

Na nutrição humana, o peixe constitui fonte de proteínas de alto valor biológico, com um balanceamento de aminoácidos essenciais, comparável à proteína padrão da FAO, sendo rico em lisina, um aminoácido limitante em cereais como arroz, milho e farinha de trigo. A exemplo de carnes, leite e ovos, o músculo de pescado é rico em proteínas e lipídios.

A água é o constituinte em maior proporção do pescado tendo uma relação inversamente proporcional com a sua quantidade de gordura. Esta proporção pode variar de, aproximadamente, 60 a 85%.

Peixes magros apresentam maior quantidade de água, cerca de 83%, enquanto peixes gordos, em torno de, aproximadamente, 58%. O músculo do peixe é rico em proteínas miofibrilares e pobre em proteínas do estroma, sendo a conjugação das fibras menos compacta razão por ser mais frágil que os músculos dos mamíferos (OGAWA; MAIA, 1999).

A fibra muscular do peixe apresenta a vantagem de possuir maior digestibilidade que a de gado e, em contrapartida, é mais fácil de ser atacada por bactérias, o teor proteico das diferentes espécies de peixes varia de 15% a 20%.

De acordo com Lederer (1991) e Ogawa e Maia (1999), o valor calórico dos peixes, como alimento, depende do teor de gordura. Assim, tem-se:

- a) Peixes magros, com menos de 1% de gordura;
- b) Peixes meio gordos, com 7% a 8% de gordura;
- c) Peixes gordos, com mais de 15% de gordura.

Deve-se destacar que o valor biológico das gorduras é importante na prevenção de doenças como o ateroma, em decorrência da presença de grande número de ácidos graxos poli-insaturados, além dos ácidos palmitoleico, linoleico, linolênico e araquidônico. Os ácidos graxos não têm função fisiológica exceto como fonte de energia. A sua importância está na capacidade de se transformar dentro do nosso organismo, em formas biológicas mais ativas (OSSA, 1995).

De acordo com Sartori e Amancio (2012), o pescado é um alimento que sempre se destaca pela qualidade e pela quantidade de suas proteínas e, também, pode conter minerais, vitaminas e, principalmente, pelo seu tipo de gordura predominante e pela composição em ácidos graxos.

Em geral, o pescado possui um conteúdo médio-baixo de gordura (0.1 a 7%), parte dessa gordura apresenta elevado teor de ácidos graxos poli-

insaturados, os quais possuem número de duplas ligações maior ou igual a 2, principalmente, das séries (ou famílias) ômega-3 (n-3) e ômega-6, sendo o ácido alfa-linolênico (ALA -18: 3n-3) e o ácido linoleico (LA-18: 2n-6), precursores dos demais ácidos das series n-3 e n-6, respectivamente (SARTORI; AMANCIO, 2012).

Ambos são essenciais, ou seja, não são sintetizados pelo organismo humano, sendo necessária sua ingestão na dieta. O consumo desses lipídios é associado à redução do risco de doenças cardiovasculares e às funções importantes nas fases iniciais do desenvolvimento humano (OSSA, 1995).

A tilápia, geralmente, acumula gordura visceral. Essa gordura é um fator que afeta, diretamente, o rendimento de carcaça, pois há um aumento do volume das vísceras. O acúmulo de gordura pode ser explicado, pois as tilápias utilizam grande quantidade de energia (SARTORI; AMANCIO, 2012), no processo de reprodução, englobando o comportamento agressivo do macho, acasalamento, cuidado com a ninhada, defesa territorial e incubação oral dos ovos. Nesse período eles permanecem sem se alimentar e precisam mobilizar a reserva de energias endógenas para manterem seus processos metabólicos. Em casos em que a reserva de energia não seja suficiente, para sustentar essas funções, a proteína do tecido é catalisada e mobilizada para ser utilizada como fonte energética.

De uma forma geral, o rendimento em filé de um peixe dependerá do peso corporal, composição corporal (gordura visceral), sexo, características anatômicas, grau de mecanização na filetagem e a destreza do operador para realizar a filetagem. Como a tilápia possui uma boa composição corporal, verifica-se que a tilápia apresenta rendimentos de filé que variam de 25,4% a 42% e possui uma carne de ótima qualidade, bom sabor, ausência de microespinhas (OSSA, 1995).

2.5 Óleo de Tilápia

O óleo de pescado é obtido, industrialmente, pela digestão e tratamento térmico da matéria não aproveitável no processamento do pescado e, atualmente, responde por, aproximadamente, 2% da produção total mundial de óleos e gorduras. É largamente utilizado em produtos alimentícios, rações para animais e, também, em bens como detergentes, tintas e cosméticos (BOSCOLO et al., 2002).

Pode-se dividir os lipídios de peixes em dois grupos, os provenientes do ambiente marinho e os de água doce, diferindo em sua composição de ácidos graxos. Os peixes de água salgada possuem uma composição relativamente complexa, com grande proporção de ácidos graxos com cadeia carbonada de ácido oleico, nonadecanoico, eicosanoico, enquanto os de rio contêm menores teores de eicosanoico e behênico insaturados e maiores teores de ácido palmítico e de ácido oleico insaturado. Essas diferenças são atribuídas à alimentação e às condições ambientais e sazonais. Peixes de água doce, como é o caso da tilápia, geralmente, contêm baixas proporções de ácidos graxos poli-insaturados n-3, em relação a peixes marinhos. Outros fatores, além da temperatura da água, contribuem para a grande variação na composição da parte comestível dos peixes, como a espécie, o sexo e grau de maturidade sexual, o tamanho, o local de captura, a natureza da alimentação e a estação do ano (BOSCOLO et al., 2002).

O alto grau de instauração com índice de cetano melhora o biodiesel, a tilápia apresenta essa característica. O índice de cetano ajuda na qualidade de diferentes biodieseis que poderão ser utilizados em motores do ciclo Diesel. O biodiesel de tilápia etílico apresenta uma boa estabilidade termo-oxidativa em virtude da grande quantidade de ésteres etílicos de cadeias longas. O número de cetano é um dos indicadores mais citados, quando se discute a utilização do combustível diesel, dessa forma, o índice de cetano influi na determinação do

tempo que o combustível levará, para entrar em combustão, após a sua injeção. Valores altos de cetano, assim, indicam que o combustível entrará em combustão mais rapidamente comparado com aqueles que apresentam um valor mais baixo para esse parâmetro energia (SARTORI; AMANCIO, 2012).

2.6 Aspectos econômicos dos óleos

Na atualidade, os lipídios se fazem presentes em muitos setores: na indústria de alimentos (com predomínio nos setores de óleos, margarinas e laticínios), na indústria química (com predomínio dos setores de tintas, vernizes e lubrificantes automotores), na indústria cosmética (principalmente como insumo para a produção de cremes e emulsões, além dos aproveitamentos das suas atividades biológicas) e na indústria farmacêutica (atendendo os mesmos propósitos na indústria cosmética e, mais recentemente, com ênfase no aproveitamento de suas atividades biológicas).

A presença dos lipídios, em todos os seguimentos industriais citados tanto na forma de insumos como na forma de produto final acabado, deixa evidente que estas moléculas estão associadas a uma movimentação financeira que atinge centenas de bilhões de dólares.

Até esse período, as tentativas de demonstração de outras atividades biológicas de moléculas de natureza lipídica eram vistas com certo ceticismo pela comunidade científica, uma visão que não se justificava, pois moléculas de complexidade química semelhantes às dos lipídios, sabidamente, possuíam atividades biológicas, o exemplo mais importante, neste sentido, era o da comprovação de que muitos aminoácidos atuavam como mensageiros celulares, inclusive, como neurotransmissores, além de sua função como componentes estruturais das proteínas.

Desta forma, dietas pobres em lipídios geram distúrbios funcionais, as ricas em gorduras interferem no metabolismo e na função das células. Altas

doses de determinados ácidos graxos interferem sobre o sistema fisiológico, para exemplificar, podemos citar óleos ricos em ácidos graxos poli-insaturados (AGPI), ÔMEGA-6 ou ÔMEGA-3, que influenciam a função imunitária e o metabolismo celular.

A ampliação das fontes alimentares do homem, permitindo que se iniciasse a alimentação com carnes de animais terrestres e marinhos, possibilitou o ganho com esta mudança do hábito alimentar, no que se refere ao perfil de ácidos graxos consumidos.

Os produtos oriundos de pescado possuem grandes concentrações de ácidos graxos, no caso da tilápia, sua alimentação é dotada da capacidade metabólica de produzir ÔMEGA-6 e ÔMEGA-9. No momento em que esses produtos passarem a integrar a alimentação humana, a necessidade de consumo dos óleos vegetais diminuirá e sua dieta permanecerá em equilíbrio pelas quantidades ingeridas de ácidos graxos insaturados (ÔMEGA-3, 6 e 9).

Com esta breve descrição, vê-se que os lipídios originados pela extração e refino dos resíduos de pescado apresentam atividades biológicas importantes, este fato pode gerar possibilidades de novas aplicações na indústria de alimentos e aplicações industriais, principalmente, nos segmentos dos nutracêuticos.

O alto custo dos óleos e seus derivados em alta demanda, gasolina e diesel, levaram a investigações a produzir outros biocombustíveis, como no caso do etanol, obtido com grande sucesso e biodiesel a partir da cabeça, da pele e da coluna de tilápia (ARAÚJO et al., 2012).

2.7 Processamento e refino do óleo de tilápia

Dentre os tipos de refino de óleos existentes, o refino químico permite o processamento de óleo de qualquer natureza para o consumo humano, mesmo com alto teor de fosfatídios, caso do óleo de pescado. O refino químico ou

alcalino inclui a degomagem, neutralização, lavagem, clarificação (branqueamento e filtração) e desodorização.

A degomagem visa à remoção, eliminação ou inativação de fosfolipídios e substâncias afins, como sabões e íons metálicos (MORETTO; FETT, 1998).

Na etapa de neutralização, os ácidos graxos livres são neutralizados por solução aquosa de álcali em excesso e eliminados com hidratação. O álcali mais usado é a soda cáustica, por ser mais eficaz na descoloração, reduzindo o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo (MORRIS et al., 1992; RITTENER, 1996).

Para o branqueamento do óleo, deve estar seco, uma vez que esta etapa é mais efetiva quando o teor de umidade estiver em torno de 0,1%. A secagem pode ser realizada, aquecendo-se o óleo neutralizado de 80 a 90°C, sob vácuo de 30 mmHg¹² (MORRETO; ALVES, 1986). Para a filtração podem-se utilizar os coadjuvantes de filtração como as terras de diatomácea.

A desodorização do óleo clarificado consiste em uma destilação em corrente de vapor, sob pressão reduzida (1,0-8,0 mmHg abs) e temperatura elevada (200-240°C) dos ácidos graxos livres, componentes voláteis e produtos de degradação térmica. Neste processo, deve-se obter um óleo desodorizado com um teor de ácidos graxos livres menor do que 0,02-0,04%, expressos como ácido oleico, praticamente, inodoro e insípido, com estabilidade oxidativa máxima (MORAIS, 2000; RITTNER, 1996).

O processo mais usado, para se obter o óleo de peixe, é por intermédio do cozimento e prensagem. Todo o liquor que é removido da massa do pescado é misturado e centrifugado a 80o C, para obtenção de um óleo bruto o qual é armazenado e pode ser comercializado sob forma de um aditivo bruto, para a formulação de ração animal ou para o recebimento de um processamento e refino específico, para se obter um óleo sem cheiro, clarificado. O óleo obtido, por intermédio de processos que englobam o aquecimento e a prensagem do

resíduo, para a produção de farinha, tem baixa qualidade e não é indicado para o consumo humano. Assim, é preferível a aplicação da centrifugação, para sua extração, porque proporciona um óleo de pescado com melhores condições físico-químicas (ARAÚJO et al., 2012).

Um dos processos mais importantes, para a utilização dos óleos de origem animal, é a correção da acidez, por intermédio da neutralização, que consiste na adoção de uma substância alcalina como o hidróxido de sódio, que é adicionada ao óleo bruto, gerando reações químicas e físicas que resultam em uma melhor estabilidade do óleo. O processo de oxidação, também, chamado de estresse oxidativo, pode ser entendido como um desequilíbrio entre a geração de compostos oxidativos como os radicais livres, e a atuação de defesa antioxidante causa danos às funções celulares e ao código genético. A estabilidade oxidativa é um parâmetro usado para verificar a qualidade de óleos. As alterações em óleos, frequentemente, ocorrem durante os processos bioquímicos (atividade da enzima e a presença de microorganismos) e químicos (auto-oxidação) (FELTER et al., 2010).

2.8 Diesel

O óleo diesel é produzido por várias fontes, embora a fonte mais comum seja o petróleo. Outras fontes incluem: a biomassa, a gordura animal, biogás, gás natural e de liquefação de carvão (ARAÚJO et al., 2012).

O diesel de petróleo ou diesel fóssil é o tipo mais comum de combustível diesel. É produzido pela destilação fracionada de petróleo bruto compreendido entre 200 ° C (392 ° F) e 350 ° C (662 ° F), resultando em uma mistura de cadeias de carbono que, normalmente, contêm entre 8 e 21 átomos de carbono por molécula. Já o diesel sintético pode ser produzido por qualquer material carbonoso, incluindo a biomassa, biogás, gás natural, carvão e muitos

outros. A matéria-prima é gaseificada em gás, a qual, após purificação, é convertida para um diesel sintético (FELTER et al., 2010).

O biodiesel pode ser obtido pelas gorduras de óleos vegetais ou animais que foram transesterificados com metanol. Ele pode ser produzido por muitos tipos de óleos. O metanol pode, também, ser substituído com etanol, durante o processo de transesterificação, que resulta na produção de ésteres etílicos. Os processos de transesterificação usam catalisadores, tais como: sódio ou hidróxido de potássio, para converter o óleo vegetal e metanol em subprodutos indesejáveis de glicerina e água, os quais terão de ser removidos do combustível juntamente com os vestígios de metanol. Há os biodieseis, provenientes de óleos e gorduras hidrogenadas, cuja categoria de combustíveis diesel envolve a conversão dos triglicérides em gorduras de óleos vegetais e animais em alcanos de refinado e hidrogenação, tais como: H-Bio. O combustível produzido tem muitas propriedades que são semelhantes ao diesel sintético, enquanto o DME (éter dimetílico) é um material sintético, combustível diesel gasoso que resulta em combustão limpa com muito pouco fuligem e emissões de NOx reduzidas (FELTER et al., 2010).

2.9 Biodiesel

O biodiesel foi definido pela National Biodiesel Board (associação sem fins lucrativos, responsável pela coordenação da indústria de biodiesel nos Estados Unidos) como derivado alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como gordura animal ou óleos vegetais, sua utilização associa-se à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão, que são os motores do ciclo Diesel (WUST, 2004).

Gorduras animais e óleos vegetais são substâncias promissoras como biocombustíveis, têm propriedades comparáveis com o diesel e podem ser usados em máquina de ignição por compressão sem qualquer modificação

(KRAUSE, 2008). As principais gorduras animais, passíveis de serem transformadas em biodiesel, são o sebo bovino, os óleos de peixes, óleo de mocotó e a banha de porco (QUIRIANO, 2008).

Quimicamente, óleos e gorduras, matéria-prima do biodiesel são compostos por moléculas de triacilgliceróis que, por sua vez, possuem longas cadeias de ácidos graxos (que podem diferir no comprimento e no tipo de cadeia) ligados a uma única molécula de glicerol (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

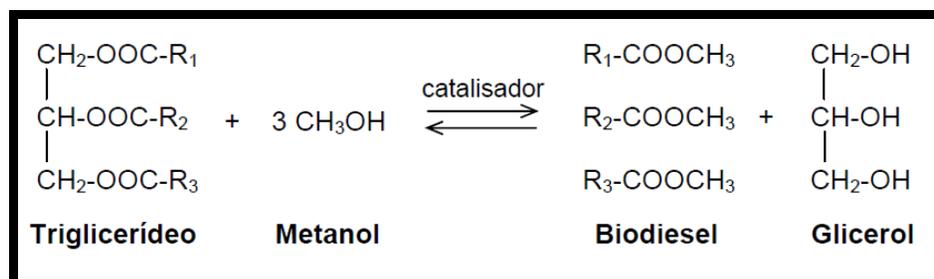
De acordo com Silva et al. (2008), o biodiesel pode ser obtido por diferentes processos, entre eles:

- Craqueamento térmico (Pirólise): processo que envolve quebra das moléculas por aquecimento a temperaturas elevadas, em ausência de oxigênio. Esse processo pode ser auxiliado pela presença de um catalisador, para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores. Os produtos formam uma mistura de compostos com propriedades semelhantes às do diesel e à gasolina (WEISZ et al., 1979 apud SILVA, 2006).
- Esterificação ocorre, quando a matéria prima possui ácidos graxos livres, como resíduos de frituras e óleos vegetais com alta acidez. Esse processo consiste na reação entre o álcool e o ácido graxo, formando éster e água, geralmente, ocorre sob aquecimento e na presença de catalisadores ácidos (SILVA, 2006).
- Transesterificação é a reação em que um éster é transformado em outro por meio da troca do resíduo alcoxila. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado

alcoólise. Esta reação é reversível e prossegue, essencialmente, misturando os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera, consideravelmente, esta conversão, como também contribui para aumentar o seu rendimento (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; VOLLHARDT; SCHORE, 2004 apud GERIS et al., 2007).

A transesterificação tem sido o método mais conveniente para a obtenção do biodiesel (RAMPIN, 2007). A Figura 2 representa a produção de biodiesel por transesterificação, em que o catalisador pode ser um ácido, uma base ou uma enzima.

Figura 2 - Produção de biodiesel por transesterificação.



Fonte: Rodrigues (2009).

Para a ocorrência da reação, misturam-se álcool e o catalisador em um tanque com um agitador. A mistura é transferida para um reator fechado que, conforme Macedo e Nogueira (2004), é, usualmente, aquecido a 70°C, onde se acrescenta o óleo vegetal, por exemplo. Ao final da reação, o conteúdo que sai do reator é composto por todos os produtos da reação e o excesso de reagentes. A massa final é composta por duas fases: uma mais densa, composta por glicerina, impregnada com excesso de álcool, água e impurezas inerentes à

matéria-prima, enquanto a fase leve é constituída de uma mistura de ésteres impregnada de álcool e impurezas (QUIRIANO, 2008).

Na reação, faz-se o uso do álcool em excesso para forçar o equilíbrio para o sentido de formação dos produtos (FREEDMAN et al., 1984 apud MOUZINHO, 2007). Com relação ao agente transesterificante, o processo reacional ocorre, preferencialmente, com álcoois de baixa massa molecular, sendo o metanol e etanol os mais frequentemente empregados. Dentre esses dois, o metanol é o mais utilizado em virtude do seu baixo custo, na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerídio e dissolve facilmente o catalisador básico) (MA; HANNA, 1999). Além disso, permite a separação simultânea do glicerol. A mesma reação, usando etanol, é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol (GERIS et al., 2007; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Os catalisadores podem ser enzimáticos, ácidos ou básicos. O uso da lipase (catalisador enzimático) oferece vantagens em relação aos outros catalisadores, pois tem menor sensibilidade à presença de água, sendo mais fácil a separação do biodiesel. Os catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico e ácido sulfônico, provocam uma reação lenta e são de difícil remoção. Em contrapartida, os básicos, como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio, dentre outros, proporcionam reações mais rápidas com elevados rendimentos. Tais catalisadores apresentam a desvantagem de serem sensíveis à água e a ácidos graxos livres, formando géis e sabões (QUIRIANO, 2008).

2.10 Vantagens do Biodiesel

O biocombustível biodiesel, proveniente de gordura ou óleo animal, é considerado, econômica e ambientalmente, mais vantajoso do que o de óleos vegetais por não competir com a alimentação humana, por não ser necessário o plantio da matéria-prima e aproveitar resíduos que, diariamente, são descartados no meio - ambiente, evitando e minimizando mais uma forma de poluição. Influência de forma relevante no fator econômico e social do país, pois é uma forma de geração de empregos, diversificação da matriz energética e redução da emissão de gases causadores do efeito estufa.

A aplicação de óleos vegetais e animais (no caso de peixe) como combustíveis ou, ainda, o reaproveitamento de óleos utilizados em frituras, em cozinhas domésticas ou comerciais, é de fundamental importância para países com enorme potencialidade agrícola, com imensa costa e uma quantidade significativa de recursos hídricos continentais, como o Brasil, resultando em redução do envio de divisas para o exterior, além de criar empregos e um mercado rural para a cultura de oleaginosas e criação de peixes; reduzindo, ainda, a poluição ambiental em razão da menor quantidade de enxofre presente no biodiesel e do reaproveitamento de óleos já utilizados (LOPES et al., 2004).

O biodiesel é um combustível, obtido de fontes limpas e renováveis (ciclo curto do carbono), que não contém compostos sulfurados (não contribui para formação de chuvas ácidas) e aromáticos; apresenta alto número de cetanos (o correspondente a octanos na gasolina); e é biodegradável. Esse biocombustível, quando comparado ao diesel, oferece vantagens para o meio ambiente, [...] produz 78 % menos dióxido de carbono, que é o gás responsável pelo efeito estufa e 98 % menos de emissão de enxofre (LOPES et al., 2004) e de materiais particulados. Essas vantagens são traduzidas em menos custos com a saúde pública, visto o grande consumo de óleo diesel nos transportes rodoviários e automotivos nas grandes cidades (COSTA; SCHOFFEN; SILVA,

2001). No Brasil, o consumo anual de óleo diesel é de 36 bilhões de toneladas, o que produz 70 milhões de toneladas de gás carbônico (WUST, 2004).

2.11 Biodiesel no Brasil

No Brasil, as pesquisas, para a obtenção de combustíveis de origem renovável, para substituir os derivados de petróleo, tiveram início com a crise do petróleo de 1973. Foram realizados grandes trabalhos de pesquisa que obtiveram como resultado o Proálcool – para substituir a gasolina – e o Prodiesel – para substituir o diesel. Porém, em função do fim da crise, o programa do diesel de origem vegetal e animal (biodiesel) foi deixado de lado (VALLE; ROCHAEL; PINHERO, 2004).

O Brasil conta com uma capacidade de produção de, aproximadamente, 800 milhões de litros, mas nem todas as usinas começaram a operar (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, 2006). Para incentivar a ampliação dessa produção, foi criada a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, em março de 2005 (BRASIL, 2007 apud OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

Uma área que vem se alavancando no país é a de produção de pescado, a proteína animal mais consumida no mundo, que gera resíduos, totalmente, reaproveitáveis para a produção de Biodiesel, além de outros produtos, voltados para a alimentação humana. O Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA) investiu, em 2013, em ações de melhoramento genético da tilápia, uma das principais espécies de peixe, atualmente, cultivadas no país, cuja produção cresce em média 17% ao ano. No ano de 2013, produziu-se um volume acima de 2,5 milhões de toneladas de pescado, o que estava estabelecido como meta do Plano Safra da Pesca e Aquicultura apenas para o final de 2014; o que confirma a vocação do Brasil, para a produção de pescado, além de incentivos como a aguardada simplificação do licenciamento ambiental, a desoneração do pescado,

que passou a compor a cesta básica e o lançamento do inédito Plano Safra da Pesca e Aquicultura, com recursos da ordem de R\$ 4 bilhões disponíveis até 2014.

Um planejamento energético detalhado se faz necessário para diminuir a dependência energética externa, buscando a autosuficiência. No Brasil, têm sido utilizadas misturas do biodiesel com o diesel convencional. O modelo energético brasileiro recomenda a diversificação de fontes energéticas, a Agenda 21 da Conferência das Nações Unidas, para o Meio Ambiente (RIO 92), estabelece a substituição de 20% das fontes energéticas atuais por renováveis até o ano 2000 e 50% até o ano 2020 (LOPES et al., 2004).

A ANP (Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis) vem elaborando normas relacionadas ao biodiesel, destacando-se a Resolução 15, que estabelece as especificações de óleo diesel e mistura de óleo diesel/biodiesel, para comercialização em território nacional e define as obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto; a Resolução 41, que institui a regulamentação e obrigatoriedade de autorização da ANP, para o exercício da atividade de produção do biodiesel; e a Resolução 42, que estabelece a especificação do biodiesel puro, segundo as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004 integrante dessa Resolução (ANP, 2004 apud KRAUSE, 2008).

Os parâmetros de qualidade do biodiesel mais relevantes encontram-se sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade do biodiesel. (Continua)

Parâmetro	Descrição	Referência
Viscosidade	É a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido. Relaciona-se, diretamente, com o processo de atomização (pulverização) das moléculas no estágio inicial da combustão.	Rampin (2007) e Silva (2006).
Índice de cetano	Indica a qualidade da ignição, é o principal indicador da qualidade do combustível, tem a mesma importância do índice de octanagem para a gasolina. Quanto maior o índice de cetano, melhor será a combustão desse combustível.	Khote (2005 apud SILVA, 2006).
Ponto de névoa	Para produtos derivados de petróleo e biodiesel, o ponto de névoa de um produto é o índice referente à temperatura mais baixa de sua utilização, abaixo da qual o combustível muda para o estado sólido.	ASTM D 2500 (RAMPIN, 2007).
Ponto de Fulgor	É a medida da tendência da amostra, para formar uma mistura inflamável com o ar, sob condições controladas em laboratório.	Rampin (2007).
Resíduo de carbono	É a medida da quantidade de depósito sólido formado quando o combustível é submetido à evaporação ou pirólise a elevadas temperaturas	Williams (1963 apud SILVA, 2006).
Água e sedimentos	A presença de água e sedimentos podem causar problemas na queima ou nos motores, além do alto conteúdo de água favorecer o desenvolvimento de microrganismos.	ASTM D 2709 (RAMPIN, 2007)
Teor de enxofre	A presença de enxofre pode levar à formação de substâncias, durante a queima que, quando liberados ao ambiente, podem causar danos ambientais, como a chuva ácida.	ASTM D 5453 (RAMPIN, 2007).
Glicerina livre e glicerina total	A presença de glicerina pode causar problemas, durante a estocagem ou no sistema, em decorrência da sua separação. Além disso, a queima dessa substância resulta na formação da acroleína que promove corrosão de metais.	Rampin (2007).
Teor de ésteres	Trata da quantidade mínima de ésteres que deve conter o biodiesel para que possa ser considerado um combustível livre de impurezas.	EN 14103 (RAMPIN, 2007).

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade do biodiesel. (Conclusão)

Parâmetro	Descrição	Referência
Poder calorífico	Indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado.	Ministério da Indústria e do Comércio (1985 apud SILVA, 2006).
Índice de peróxido	É a medida mais utilizada para determinar a oxidação de óleo e gorduras. Os peróxidos são os primeiros compostos formados quando o óleo ou a gordura se oxidam. Esse índice é expresso como equivalente de peróxido por 1000g de amostra ou meq/1000g de amostra	Turatti (2002 apud SILVA, 2006).
Índice de iodo	É definido como a quantidade de iodo consumida por 100 gramas de óleo. Baseia-se no fato de que o iodo e outros halogênios sejam adicionados à dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos. É a medida do grau de insaturação do combustível.	Turatti (2002 apud SILVA, 2006).
Índice de acidez	É o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário, para neutralizar os ácidos graxos livres, contidos em um grama de óleo ou gordura.	Gunstone (1997 apud SILVA, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado em duas etapas, sendo a primeira a obtenção e caracterização dos óleos de diferentes resíduos da filetagem de tilápias e a segunda a elaboração e caracterização do biodiesel obtido pelo óleo de vísceras de tilápia.

3.1 Obtenção dos resíduos da filetagem de tilápias

A matéria-prima, para obtenção do óleo dos diferentes óleos e posterior produção do biodiesel, foi constituída dos resíduos da filetagem das tilápias, obtidas na piscicultura Cristalina, localizada no município de Fartura, no estado de São Paulo. As tilápias produzidas, nessa piscicultura, são processadas na propriedade e possuem o selo de inspeção federal SIF.

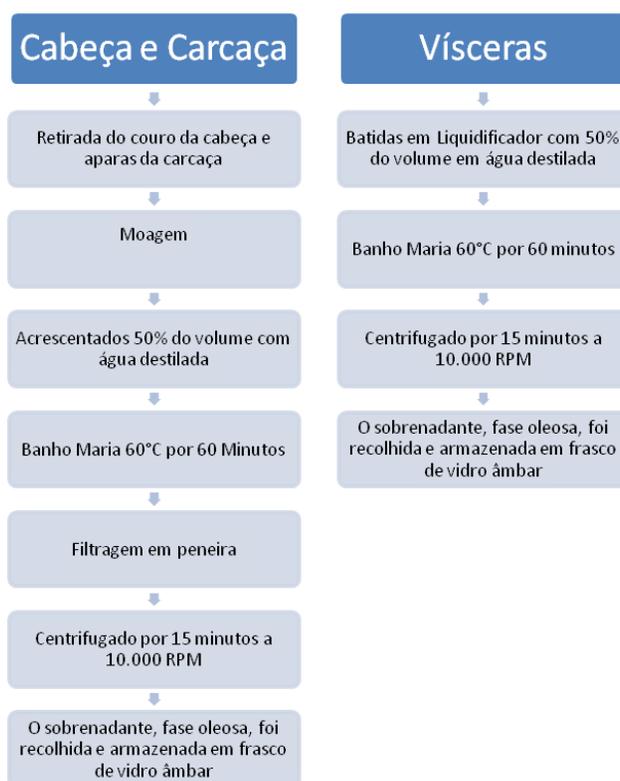
3.2 Preparação dos resíduos da filetagem de tilápias e obtenção dos diferentes óleos brutos

Os resíduos foram separados em cabeças, carcaças e vísceras e transportados em estado congelado (-5°C), embalados a vácuo, em caixas térmicas com gelo até a Planta Piloto de Processamento de Pescado onde foram armazenados em freezer horizontal a -18°C , no Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA), da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

O primeiro passo constituiu no toilet dos diferentes resíduos, a saber: retirada do couro das cabeças e retirada das nadadeiras das carcaças. As vísceras foram utilizadas integralmente. As cabeças e carcaças limpas foram, ainda, moídas em moedor CAF 10. Dando sequência ao processo de obtenção dos diferentes óleos brutos, foram misturados às massas, obtidas dos resíduos de cabeças carcaças e, também, às vísceras, na razão 1:1, água destilada. Somente as vísceras foram batidas em liquidificador industrial até a obtenção de uma massa homogênea. Em seguida, cada conjunto de resíduo obtido foi levado ao banho- maria a uma temperatura constante de 60°C , por um período de 60

minutos. Após este processo, cada conjunto foi peneirado, para retenção dos sólidos e, em seguida, centrifugados a 10.000 rpm durante 15 minutos. Ocorreu, assim, a separação das fases sólidas, aquosas e oleosas, sendo a fase oleosa recolhida e armazenada, em frasco de vidro âmbar, com a finalidade de proteger o óleo dos efeitos da luz. O fluxograma 1 representa o processo de obtenção dos diferentes óleos brutos.

Fluxograma 1 - Processo de obtenção dos diferentes óleos brutos.



3.3 Análises físico-químicas e de rendimento dos óleo brutos obtidos dos diferentes resíduos da filetagem de tilápia

Os três diferentes óleos brutos obtidos foram analisados físico-quimicamente, para determinação dos índices de iodo, saponificação, acidez e peróxido, segundo AOCS (1999) e densidade.

O rendimento em óleo bruto de tilápia obtido, após o processamento dos diferentes resíduos, foi calculado tendo como referência a massa do óleo (m_o) e a massa de resíduo (m_r). Com isso, o valor do rendimento do processo reacional foi obtido mediante a Equação:

$$R = \frac{m_o}{m_r} * 100$$

Em que:

R= rendimento do resíduo em óleo, em %

m_o = massa do óleo em g

m_r = massa do resíduo em g

- **Índice de Acidez**

Para a determinação do índice de acidez, aproximadamente, 2g de amostra de cada tratamento foram armazenados em erlenmeyer de 125mL, ao qual foram acrescentados 25 mL de solução (2:1) de éter etílico + etanol. Em seguida, o sistema foi agitado. Foram adicionadas duas gotas de indicador fenolftaleína, para a titulação com NaOH 0,1N até o aparecimento da coloração rósea. Os resultados foram expressos em mg NaOH.g-1.

- **Índice de peróxido**

Para a determinação do índice de peróxido, cerca de 0,2 g de amostra de cada tratamento foram transferidos a erlenmeyers, aos quais foram acrescentados ácido acético (30mL) e solução saturada de iodeto de potássio (1mL). O sistema permaneceu em repouso por 1 hora no escuro. Após esse período, foram acrescentados 30mL de água destilada e 4 mL de solução de amido. A solução resultante foi titulada com tiosulfato de sódio 0,1N até o desaparecimento da cor azul. Os resultados foram expressos em meq.kg-1.

- **Índice de iodo**

A fim de se obter o índice de iodo das amostras, aproximadamente, 0,2g de amostra de cada tratamento foram pesados em vidro de relógio e logo após transferidos a erlenmeyer contendo 10 mL de clorofórmio. Foram adicionados 25 mL da solução de Wijs, deixando-se em repouso, ao abrigo de luz, por 30 minutos. Após o repouso, acrescentaram-se 10 mL de solução de iodeto de potássio (15%) e 100 mL de água, recentemente, fervida e esfriada. A solução final foi titulada com tiosulfato de sódio (0,1N) até fraca coloração amarela. Os resultados serão expressos em gI/100g.

- **Índice de Saponificação**

Adicionaram-se 10 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (4%) a 2 g de amostra de cada tratamento, em erlenmeyer refrigerante de refluxo, em ebulição por 30 minutos. Após o resfriamento, foram adicionadas 5 gotas de fenolftaleína, titulando-se com HCl 0,5N até o desaparecimento da coloração rósea. Os resultados foram expressos em mgKOH. g-1.

3.3.1 Análise Estatística dos dados referentes aos diferentes óleos brutos e determinação do óleo a ser utilizado na produção do biodiesel

Para análise estatística dos dados obtidos referentes aos diferentes óleos brutos foi empregado o delineamento estatístico, inteiramente casualizado, com 3 tratamentos (óleo de cabeça, carcaça e vísceras) e 5 repetições para cada tratamento. As médias foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância. O software utilizado foi o IBM SPSS Statistics, para Windows, versão 20.0 (IBM. Corp Amonk, NY, EUA).

Com base nos resultados obtidos, foi selecionado o óleo bruto que proporcionou o maior rendimento e potencial para produção do biodiesel.

3.4 Elaboração e caracterização do biodiesel utilizando óleo bruto e refinado de vísceras de tilápia

Tendo em vista que o óleo que apresentou o maior rendimento foi o óleo de bruto de vísceras, mas que o mesmo apresentou algumas limitações, para produção do biodiesel, tornou-se necessário avaliar diferentes formas de obtenção do biodiesel com base no óleo bruto neutralizado e do óleo refinado.

O óleo bruto neutralizado foi obtido pela adição de diferentes volumes de NaOH 16% (5ml , 6ml e 7ml). A quantidade de NaOH a ser acrescentada foi determinada em pré-experimento, uma vez que os dados citados em outras literaturas indicaram índices de acidez muito variáveis que impossibilitaram uma padronização no valor de acréscimo de NaOH.

O óleo foi refinado, de acordo com metodologia adaptada descrita por Cunha (2001), com base no refino químico ou alcalino que consiste na filtração, degomagem, neutralização, lavagem e desumidificação, conforme descritos a seguir:

- a) Pré-limpeza: foi realizada, utilizando-se centrifugação de 10.000 rpm por 15 minutos, objetivando-se a retirada dos sólidos em suspensão;
- b) Degomagem: foram acrescentados ao óleo de víscera 5% de água destilada ao volume do óleo o qual foi submetido à agitação constante, em Politron modelo 113, Nova ética a 60°C, por 20 minutos.

Este processo visou à remoção, eliminação ou inativação de fosfolipídios (também chamados de fosfatídios), proteínas e substâncias coloidais do óleo bruto, além da eliminação de outras impurezas, como sabões e íons metálicos. Estes componentes devem ser removidos, para evitar a sua precipitação, durante a estocagem do óleo. A remoção dessas substâncias reduz o consumo de álcali no processo de neutralização.

- c) Neutralização: da mesma forma que foi feito para o óleo bruto neutralizado, ao óleo refinado foram adicionados diferentes volumes de solução aquosa de NaOH 16%, nas proporções de 5mL, 6mL e 7mL de solução de NaOH para cada 100 mL de óleo para neutralizar. A solução foi submetida à agitação, em Politron modelo 113, Nova ética 60°C, por 10 minutos;
- d) Lavagem: ao óleo proveniente da etapa de neutralização foram adicionados 5% de água destilada, a uma temperatura controlada de 60°C e aquecido, durante 10 minutos, com agitação constante, em Politron modelo 113 Nova ética;
- e) Desumidificação: foi realizada em estufa a vácuo, Modelo SP 104, empregando-se temperatura de 270°C, sob vácuo de 700 mmHg.

3.4.1 Transesterificação

Para produção dos Biodieseis, obtidos por meio dos óleos brutos neutralizados e óleos refinados, é aplicado o processo de transesterificação.

Todas as reações de transesterificação foram realizadas em balões de fundo redondo de duas bocas de 250 mL. Os óleos foram colocados em Erlenmyer de 250 ml, a reação de transesterificação foi realizada em presença de catalisador solução de hidróxido de sódio em metanol, utilizando razão molar de 5:1 de óleo:álcool na presença de 1% de catalisador. O reagente foi adicionado, lentamente, ao óleo de peixe sob agitação mecânica e temperatura constante de 60°C, em agitador magnético, o tempo de reação foi de 20 minutos. Após o tempo de reação, a mistura foi levada, para funil de separação, para descanso de 12 horas. Durante o processo de separação, o glicerol por ser mais denso, depositou-se na parte inferior do funil e o biodiesel, na parte superior, sendo as duas fases recolhidas separadamente.

3.4.2 Análises físico-químicas e de rendimento dos Biodieseis oriundos dos óleos brutos neutralizados e óleos refinados de vísceras de tilápia

Os diferentes biodieseis, obtidos dos óleos brutos neutralizados e óleos refinados de vísceras de tilápia, foram analisados para as seguintes variáveis, conforme descrito no item (sumário): índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação e densidade.

O rendimento em biodiesel de vísceras de tilápia, obtido após a transesterificação do óleo de tilápia, foi calculado tendo como referência o volume do óleo de vísceras (v_o) e o volume do biodiesel (v_b). Com isso, o valor do rendimento do processo reacional foi obtido mediante a Equação:

$$R = \frac{v_o}{v_b} * 100$$

Em que:

R = rendimento de biodiesel, em %

v_o = volume do óleo de tilápia em ml

v_b = volume de biodiesel em ml

3.4.3 Análise Estatística

Para avaliação dos diferentes Biodieseis, obtidos de óleo bruto neutralizado e óleo refinado de vísceras de tilápia, foi empregado o delineamento estatístico, inteiramente casualizado, em um fatorial 2x3 (tipo de óleo: óleo bruto neutralizado e óleo refinado x volume de soda, 5ml, 6ml e 7ml) com 3 repetições, conforme esquema abaixo. As médias foram submetidas à análise de variância (ANOVA). O software utilizado foi IBM SPSS Statistics para Windows, versão 20.0 (IBM. Corp Amonk, NY, EUA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físico-químicas e rendimento de óleos brutos obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápias

Os óleos brutos obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia foram submetidos à análises físico-químicas para avaliar sua qualidade e viabilidade no uso como biocombustível.

4.1.1 Índice de acidez

Os índices de acidez dos óleos brutos, obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Índice de acidez (mg KOH. g⁻¹.) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.

Especificação das amostras	Índice de Acidez (mg KOH.-1g)
Óleo de cabeça	1,86 ± 0,01B
Óleo de carcaça	0,26 ± 0,01C
Óleo de víscera	56,91 ± 0,18A

As médias (n = 3) na mesma coluna com letras diferentes são diferentes significativamente (P<0,05) pelo teste Tukey.

Houve diferença significativa (P<0,05) entre os índices de acidez dos diferentes óleos e o óleo de víscera apresentou o maior índice 56,91 e o óleo da carcaça o menor índice 0,26. Esses resultados sugerem que o óleo de víscera se encontrava em estado avançado de deterioração.

De acordo com Cunha (2008), o índice de acidez informa quanto há de ácidos graxos livres, provenientes dos triacilgliceróis hidrolisados na amostra original. A conservação do óleo, também, foi indicada por este índice e a decomposição dos glicerídios foi acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

Essa degradação está diretamente ligada às enzimas presentes, no conteúdo visceral, que acelera o processo de degradação dos lipídios. O índice de acidez elevado tem efeito negativo, para o processo de produção de biodiesel por prejudicar a reação de catálise básica, exigindo uma quantidade maior de catalisador para que ocorra a reação. Dessa forma, é necessário que o óleo de vísceras de tilápia seja neutralizado para posterior produção do biodiesel (VALLE et al., 2011).

Estudos de Gomes, Gontijo e Neves (2011) mostraram valores médios para índice de acidez de óleo de tilápia extraído por cocção e prensagem de 7,6 mg KOH/g. Já Valle et al. (2011) realizaram uma comparação da acidez do óleo de tilápia, utilizando peixes com e sem seleção de vesícula biliar e outras matérias não adiposas. Os resultados mostraram que o índice de acidez foi de 7,14mg KOH/g, para o óleo sem seleção e de 0,65mg KOH/g, para o óleo de vísceras selecionadas.

Em outro estudo, Araújo (2007) verificou que o óleo bruto, extraído em condições quentes, apresentou um índice de acidez maior em comparação aos resultados do óleo extraído a frio, obtido por meio de prensagem, que foi de 1,29mg KOH/g. Isso indica que a extração à quente possui influência direta na qualidade da fração lipídica, pois verifica-se que, nessas condições, os óleos de peixe possuem uma maior facilidade de sofrer deterioração oxidativa.

4.1.2 Índice de Saponificação

Os índices de saponificação dos óleos brutos, obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Índice de saponificação (mg KOH. g⁻¹) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.

Especificação das amostras	Índice de Saponificação (mg KOH.-1g)
Óleo de cabeça	211,03± 1,44B
Óleo de carcaça	210,30 ± 0,05B
Óleo de víscera	142, 78± 0,89A

As médias (n = 3) na mesma coluna com letras diferentes são diferentes significativamente (P<0,05) pelo teste Tukey.

Houve diferença significativa (P<0,05) entre os índices de saponificação dos diferentes óleos e o óleo de víscera apresentou o menor índice 142,78 e o óleo da carcaça e cabeça não diferiram entre si e apresentaram valores superiores aos apresentados pelo óleo de vísceras. Dessa forma, pode-se inferir que o óleo de vísceras precisa de uma menor quantidade de soda, para formação de sabão, o que pode ser um limitante, já que o seu índice de acidez é o mais elevado, sendo necessário o processo de neutralização, o que pode acarretar na diminuição do rendimento do biodiesel em decorrência da grande formação de sabões.

As reações de saponificação informam o comportamento dos óleos e gorduras como no caso de estabelecer o grau de deterioração e estabilidade ou, então, verificar se propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis adulterações (VALLE et al., 2011).

4.1.3 Índice de Peróxido

Os índices de peróxido dos óleos brutos, obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia, encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Índice de Peróxido (meq O₂/Kg) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.

Especificação das amostras	Índice de Peróxido (meq O ₂ /Kg)
Óleo de cabeça	36,35± 5,90B
Óleo de carcaça	34,09± 3,53B
Óleo de víscera	38,11± 7,82A

As médias (n = 3) na mesma coluna com letras diferentes são diferentes significativamente (P<0,05) pelo teste Tukey.

Houve diferença significativa (P<0,05) entre os índices de peróxido dos diferentes óleos e o óleo de víscera apresentou o maior índice 38,11 e o óleo da carcaça e cabeça não diferiram entre si e apresentaram valores inferiores aos apresentados pelo óleo de vísceras.

O índice de peróxido permitido, para óleos de peixe (5 mEq/Kg), demonstra boa qualidade do óleo que não sofreu alterações químicas oxidativas com a extração a frio e livre de peróxido (ARAÚJO, 2007).

Isso demonstra que os óleos obtidos já se encontram em um estado de degradação avançado, sendo o óleo de vísceras o mais degradado por possuir maior valor de ácidos graxos livres.

Os óleos de tilápia, por possuírem o perfil lipídico altamente insaturado, são mais susceptíveis ao processo de rancificação oxidativa em razão da fragilidade das ligações químicas que conferem uma menor estabilidade ao mesmo.

De acordo com Araújo (2007), o índice de peróxido é um indicador sensível, no estado inicial da oxidação, tem como consequência a destruição das vitaminas lipossolúveis e dos ácidos graxos essenciais, além da formação de subprodutos com odor e sabor forte. Os peróxidos são os primeiros compostos formados, quando uma gordura deteriora, toda gordura oxidada dá resultado positivo nos testes de peróxidos.

De acordo com Valle et al. (2011), a reação do oxigênio e dos lipídios pode ser retardada pela adição de antioxidantes que atuam rompendo a cadeia de radicais livres ou decompondo os peróxidos. Estudos realizados por Pimenta, Antoniassi e Andrade (2010) mostraram que filetes de tilápia, submetidos aos tratamentos, não revelaram diferença estatística, segundo análise de variância ($p > 0,05$).

4.1.4 Índice de iodo

Os índices de iodo dos óleos brutos, obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia, encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Índice de Iodo (meq gI/100g.) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.

Especificação das amostras	Índice de Iodo (gI/100g)
Óleo de cabeça	95,67± 8,10
Óleo de carcaça	93,14± 7,82
Óleo de víscera	95,94± 20,28

As médias ($n = 3$) na mesma coluna com letras diferentes são diferentes significativamente ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Os óleos brutos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia não apresentaram diferença significativa para o índice de iodo. O índice de iodo determina o nível de insaturação dos óleos, os valores demonstram que os óleos de tilápia possuem alto grau de insaturação se comparados aos outros óleos.

De acordo com Pimenta, Antoniassi e Andrade (2010), os índices de iodo, encontrados para óleo de soja, foram de 1,37 meq gI/100g, para girassol 1,04 meq gI/100g e milho 0,81 meq gI/100g, o que demonstra o alto nível de instauração presente nos óleos de tilápia. Além disso, o índice de iodo pode ser utilizado para determinação da susceptibilidade dos óleos à rancidez oxidativa.

4.1.5 Densidade do óleo obtido de diferentes resíduos da filetagem de tilápias

Os valores de densidades dos óleos brutos, obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia, encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 - Índice de densidade (meq g/l/100g.) dos óleos brutos de cabeça, carcaça e vísceras obtidos dos resíduos da filetagem da tilápia.

Especificação das amostras	Índice de densidade (g/l/100g)
Óleo de cabeça	9,0149 / 10= 0,901 g/ cm ³
Óleo de carcaça	9,0689 / 10= 0,906 g/ cm ³
Óleo de víscera	8,9898 / 10= 0,898 g/ cm ³

A densidade dos óleos brutos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia não apresentou diferença significativa. Analisando o índice de densidade, verifica-se que a maior concentração foi no óleo da carcaça (9,0689 / 10= 0,906 g/ cm), seguido do óleo da cabeça (9,0149 / 10= 0,901 g/ cm³) e, por fim, do óleo da víscera (8,9898 / 10= 0,898 g/ cm³). A densidade é uma importante propriedade a ser estudada para o biodiesel. O objetivo deste parâmetro é restringir a utilização de algumas matérias-primas, para a produção de biodiesel, por esta característica exercer grande influência em processos como a injeção de combustível e a sua preparação para a ignição automática. O equipamento de injeção de combustível opera dentro de um sistema de medição de volume, em que uma elevada massa específica para o biodiesel resulta em uma entrega maior da massa de combustível. A justificativa, para que se obtenha um valor mínimo para a massa específica, está na obtenção de uma potência máxima para o motor, que usa o combustível com controle de vazão na bomba de injeção. Há, também, a necessidade de prevenção da formação de fumaça, quando este motor operar com potência máxima, o qual pode resultar em um aumento na razão de equivalência na câmara de combustão (CUNHA, 2008).

4.1.6 Rendimento do óleo obtido de diferentes resíduos da filetagem de tilápias

O rendimento dos óleos brutos, obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia, encontra-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Rendimento dos óleos brutos obtidos de diferentes resíduos da filetagem de tilápia.

Resíduo	Teor de óleo (%)
Cabeça	9,23
Carcaça	6,12
Vísceras	34,7

A utilização da gordura resultante do processamento das vísceras demonstra uma oportunidade, para o aproveitamento dos resíduos gerados com a produção de óleo da tilápia, que é um produto que, como vimos, possui um alto valor agregado e com várias aplicabilidades, tais como (CUNHA, 2001): alimentação animal e como combustível alternativo.

Com o crescimento das indústrias de processamento da tilápia, no Brasil, observa-se que a quantidade de resíduos gerados por esta atividade é cada vez maior. No mundo, esta atividade gera um montante de 66,5 milhões de toneladas métricas de resíduos, por ano, que ocasionam vários problemas econômicos, ambientais e sociais (ARAÚJO et al., 2012; MARTINS, 2012; MORAIS, 2000). Atualmente, as vísceras são, muitas vezes, descartadas pela maioria dos piscicultores. Os resultados demonstram que o óleo de peixe é uma alternativa, para a produção de biodiesel, no Brasil, já que possibilita a utilização de matérias-primas que são bem escassas em algumas regiões do país (BRESSAN, 2002; FELTER et al., 2010; RODRIGUES, 2009).

Observou-se que o rendimento do óleo de vísceras é maior, pois a tilápia deposita muita gordura visceral (RODRIGUES, 2009). As vísceras

correspondem, aproximadamente, a 10% do total dos resíduos, o que representa um número significativo, apesar de ser necessário realizar o processo de neutralização. Esse óleo apresenta o maior potencial para produção de biodiesel por ter um rendimento maior em comparação aos outros resíduos.

4.2 Índice de acidez

Os índices de acidez dos diferentes tipos de biodiesel de vísceras de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%, encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 - Índice de acidez de diferentes tipos de biodiesel de víscera de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%.

Volume de NaOH (ml)	Tipo de Óleo		
	Bruto Neutralizado	Refinado	Médias ¹
5,0	0,48	0,40	0,44
6,0	0,48	0,24	0,36
7,0	0,32	0,22	0,27
Médias ²	0,42	0,28	0,35
CV=16,91%			

¹ Regressão quadrática ($P < 0,01$)

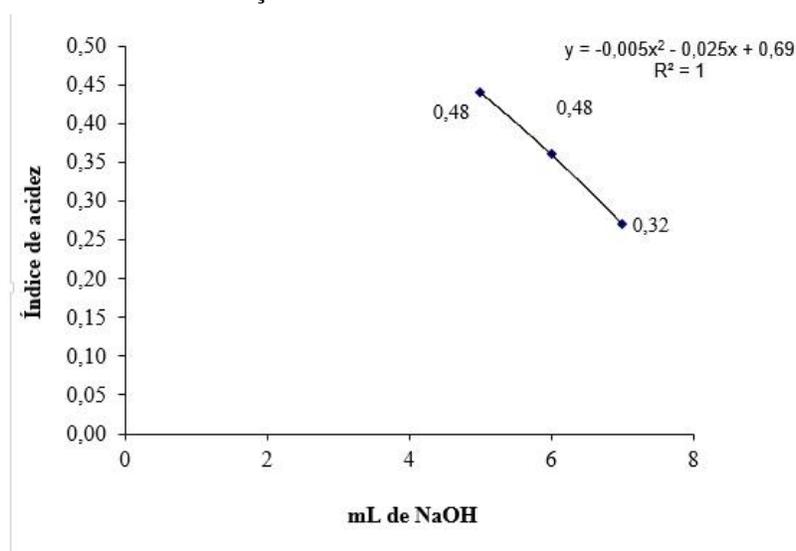
² As médias na linha diferem estatisticamente pelo teste t ($P < 0,01$)

Houve diferença significativa ($P < 0,01$), no índice de acidez entre os óleos brutos neutralizados e refinados e o índice de acidez foi menor no óleo refinado, indicando que o processo de refino é indispensável, para produção de biodiesel, de acordo com o índice de acidez.

Observou-se, ainda, que houve um efeito quadrático ($P < 0,01$) do volume de NaOH, utilizado na neutralização, independente do tipo de óleo utilizado, para produção de biodiesel, ou seja, ocorre uma diminuição do índice de acidez com o aumento do volume de NaOH empregado, até um determinado valor e,

em seguida, esse valor parece se estabilizar. Entretanto seriam necessários mais valores a esse volume para confirmar esse comportamento (FIGURA 3).

Figura 3 - Índice de acidez do biodiesel elaborado com óleo de vísceras de tilápia utilizando diferentes volumes de NaOH 16% para neutralização



Segunda ANP (2008), o índice de acidez do biodiesel deve ser inferior a 0.50 KOH/g. Portanto todos os biodieseis produzidos tiveram índice satisfatório. A diferença de resultados entre o óleo bruto neutralizado e óleo refinado demonstra que o refino do óleo foi efetivo eliminando sabões presentes no óleo e neutralizando os ácidos graxos livres. Castro (2009) encontrou valores de 0,41 KOH/g para biodiesel sintetizado com base em resíduos de peixes por transesterificação metílica.

De acordo com Cunha (2001), o processo de degomagem remove as impurezas como os sabões, reduzindo o consumo de álcali, no processo de neutralização, além de evitar sua precipitação, durante a estocagem do óleo. O

controle de acidez do biodiesel é necessário para evitar uma possível corrosão em motores do ciclo diesel.

4.3 Índice de saponificação

Os índices de saponificação dos diferentes tipos de biodiesel de vísceras de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Índice de saponificação de diferentes tipos de biodiesel de víscera de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%

Volume de NaOH (ml) ¹	Tipo de Óleo ²	
	Bruto Neutralizado	Refinado
5,0	100,5	295,3
6,0	133,8	322,0
7,0	228,0	337,3

CV=2,54%

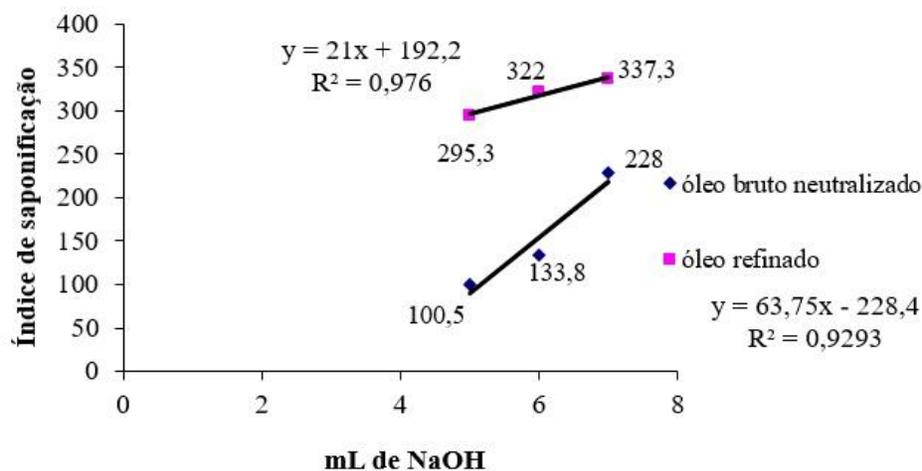
¹-As médias na linha diferem estatisticamente pelo teste de t (P<0,01)

²-Regressão linear (P<0,01)

Houve diferença significativa (P<0,01) entre os óleos brutos neutralizados e óleos refinados em todos os volumes de NaOH avaliados e, para todos os volumes, o valor do índice foi maior no óleo refinado, indicando que o processo de refino é indispensável, para produção de biodiesel, de acordo com o índice de saponificação.

Ao se avaliar os diferentes volumes de NaOH 16% dentro dos óleos brutos neutralizados e refinados, observou-se efeito linear (P<0,01) dos volumes, ou seja, à medida que se aumentou o volume de NaOH empregado, ocorreu um aumento no índice de saponificação, para os dois óleos testados (FIGURA 4).

Figura 4 - Índice de saponificação dos biodieseis elaborados com óleo bruto neutralizado e óleo refinado de vísceras de tilápia utilizando diferentes volumes de NaOH 16% para neutralização



A ANP (2006) não determina um índice de saponificação para biodiesel, sendo necessária apenas a anotação dos valores. O aumento do volume de soda, para neutralização dos óleos, diminui a quantidade de ácidos graxos livres, reduzindo a capacidade dos óleos se transformarem em sabão, influenciando, diretamente, no rendimento do biodiesel. A presença de sabões no biodiesel têm várias consequências no motor, especialmente, para os bicos injetores (PIMENTEL et al., 2007).

De acordo com Pimenta, Antoniassi e Andrade (2010), a neutralização é o processo de transformação dos triglicerídios em ácidos graxos livres, por meio do processo de saponificação. As correções dos índices de acidez podem ocorrer pelo processo de neutralização do óleo. A neutralização consiste em uma etapa do refino de óleos, em que, de acordo com O' Brien (2009), ocorre a adição de uma solução alcalina, geralmente, de hidróxido de sódio ao óleo bruto e esta solução é responsável por uma série de reações químicas e processos físicos. O álcali reage com os ácidos graxos livres formando sabões; os fosfolípídios e

gomas absorvem o álcali e são degradados, absorvidos pelas gomas e solubilizados em água. Com aquecimento e tempo, o excesso de solução cáustica pode levar à saponificação do óleo neutro. Nesses processos, a concentração da solução de NaOH, tempo de mistura, temperatura e a quantidade de excesso cáustico são fatores importantes para sua eficiência e efetividade.

4.4 Índice de peróxido

Os índices de peróxido dos diferentes tipos de biodiesel de vísceras de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%, encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Índice de peróxido de diferentes tipos de biodiesel de víscera de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%

Volume de NaOH (ml)	Tipo de Óleo		Médias
	Bruto Neutralizado	Refinado	
5,0	30,0	30,4	30,2
6,0	26,6	31,8	29,2
7,0	29,2	30,0	29,6
Médias	28,6	30,7	29,6
CV=23,87%			

Não houve diferença significativa ($P>0,05$) entre e dentro dos óleos brutos neutralizados e óleos refinados. O índice de peróxido é importante para determinação do tempo de armazenagem e estabilidade do biodiesel (ARAÚJO, 2007). A ANP (2006) não determina valores de referência para índice de peróxido. Podemos inferir que ambos os biodieseis possuem o mesmo tempo de armazenagem e estabilidade

Vale ressaltar que, de acordo com estudos realizados por Valle et al. (2011), a adição de aditivos no biodiesel protege o combustível, aumentando seu tempo de estocagem e diminui a sua susceptibilidade à degradação.

4.5 Índice de iodo

Os índices de iodo dos diferentes tipos de biodiesel de vísceras de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%, encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Índice de iodo de diferentes tipos de biodiesel de víscera de tilápia, produzidos com óleo bruto neutralizado e óleo refinado e diferentes volumes de NaOH 16%

Volume de NaOH (ml) ¹	Tipo de Óleo ²	
	Bruto Neutralizado	Refinado
5,0	27,5	30,6
6,0	51,2	33,5
7,0	57,1	28,4
CV=17,13%		

¹-As médias na linha diferem estatisticamente pelo teste de t (P<0,01)

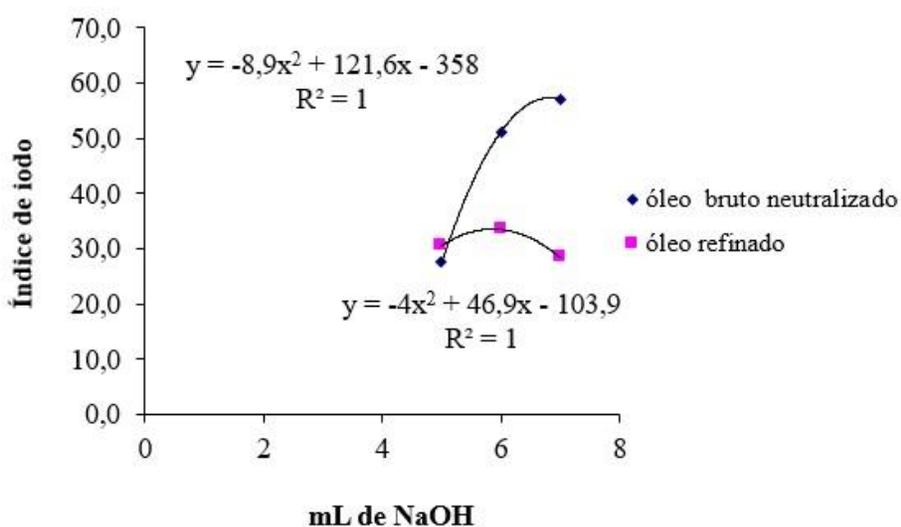
²-Regressão linear (P<0,01)

Houve diferença significativa (P<0,01) entre os óleos brutos neutralizados e óleos refinados em todos os volumes de NaOH avaliados e, no volume de 5ml, o valor do índice de iodo foi maior para o óleo refinado e, para os demais volumes, ocorreu o inverso. Esse comportamento pode ser explicado pela maior concentração de ácidos graxos livres no óleo bruto neutralizado quando se utilizou menor volume de NaOH.

Quanto ao comportamento dos biodieseis, produzidos com os diferentes óleos, observou-se que, para o biodiesel de óleo bruto neutralizado, ocorreu um aumento do índice de iodo à medida que se utilizou maior volume de NaOH. Entretanto, conforme pode ser observado na Figura 5, este valor atingiu um ponto máximo e, provavelmente, diminuiria em volumes maiores. Já, para o

biodiesel do óleo refinado, o comportamento foi semelhante, mas a diminuição do índice ficou evidenciado, nos três volumes testados, ou seja, com aumento do volume de NaOH de 5ml para 7ml, observou-se um aumento gradativo com um ponto de máximo e uma queda já no nível de 7ml.

Figura 5 - Índice de iodo dos biodieseis, elaborados com óleo bruto neutralizado e óleo refinado de vísceras de tilápia, utilizando diferentes volumes de NaOH 16%, para neutralização



O índice de iodo não possui especificação da ANP (2006), mas ressalta-se aqui sua importância, pois ele determina o grau de instauração dos óleos. Por causa do elevado índice de iodo, por possuir alto grau de instauração, podemos inferir que, conseqüentemente, o índice de cetanos que equivale ao índice de octanagem é elevado, pois quanto maior o grau de instauração maior a quantidade de cetanos no biodiesel (PIMENTEL et al., 2007).

A instabilidade à oxidação é um dos maiores limitantes ao uso do biodiesel oriundo de óleos com alto índice de instauração. A menor força de ligação, presente em óleos insaturados, ocasiona em uma menor estabilidade do

biodiesel. A norma ASTM EN 14214, regulamentadora do Biodiesel, na Europa, aceita valores de até 100 meq gI/100g. Dessa forma, podemos considerar que os valores encontrados, para ambos os Biodieseis, foram aceitáveis (EUROPEAN COMMISSION, 2011).

O índice de iodo não possui especificação da ANP (2006), mas ressalta-se aqui sua importância, pois ele determina o grau de instauração dos óleos, conforme observado, o índice de iodo apresenta valor elevado em virtude de alto grau de instauração e, conseqüentemente, um alto índice de cetanos no biodiesel.

Estudos de Pimentel et al. (2007) mostram que a qualidade do diesel como combustível utiliza, como parâmetro principal, o número de cetano (NC), similar ao número de octanos para a gasolina. Dessa forma, o NC indica as características do diesel, em relação à partida do motor. Na composição do diesel, também, aparecem compostos que possuem átomos de oxigênio, de enxofre e de nitrogênio, mas estas substâncias estão presentes em pequenas concentrações na mistura. Produzido com base no refino do petróleo, o diesel resulta da reunião de diversas misturas provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto. As proporções dessas misturas no produto final devem obedecer a especificações previamente definidas, imprescindíveis, para garantir o bom desempenho do diesel, minimizando o desgaste dos motores e de seus componentes.

4.6 Rendimento do biodiesel

Os rendimentos dos biodieseis, produzidos com base em óleos brutos neutralizados e óleos refinados, encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Rendimento dos biodieseis produzidos com base em óleos brutos neutralizados e óleos refinados.

Volume de NaOH (ml)	Tipo de Óleo	
	Bruto Neutralizado	Refinado
5,0	56%	72%
6,0	51%	75%
7,0	-	73%

Em comparação entre os óleos brutos neutralizados e os óleos refinados, houve diferença, demonstrando que o refino do óleo é necessário para se obter maior rendimento de biodiesel.

No óleo bruto neutralizado com 7ml de NaOH, a reação de transesterificação não foi efetiva, ocorrendo transformação de todo óleo em sabão. Isso ocorre, pois o volume de soda empregado foi muito alto para um óleo com teor elevado de ácidos graxos livres.

O maior rendimento dos óleos refinados se justifica pela eliminação de substâncias que prejudicam a reação de transesterificação, assim como a formação de sabões e outras substâncias indesejadas no biodiesel.

Resumindo, todos os índices obtidos e regulamentados pela ANP (2006) foram considerados satisfatórios e a etapa de refino é fundamental para melhoria nos índices avaliados e maior rendimento do biodiesel.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir:

- a) Dentre os óleos de resíduos da filetagem de tilápias avaliados o que mais se adequou à produção de biodiesel em razão de alto rendimento foi o óleo de vísceras;
- b) Para utilização do óleo de vísceras, visando à produção de biodiesel, é necessária a etapa de neutralização, uma vez que os índices obtidos para esse óleo foram limitantes para seu emprego como matéria prima para biodiesel;
- c) Além da neutralização, é indispensável o emprego de todas as outras etapas do refino, uma vez que os índices obtidos e o rendimento foram superiores no biodiesel de óleo refinado;
- d) biodiesel produzido com base no óleo de vísceras de tilápia atende as normas da ANP e mostra-se, portanto adequado para utilização.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista os resultados apresentados neste estudo, que apontaram uma possibilidade do uso do óleo de vísceras de tilápia, para produção de biodiesel, sugere-se que novos estudos sejam feitos, dentro da mesma faixa de volumes de NaOH 16%, porém com uma maior estratificação dos valores, a fim de determinar o volume ideal a ser empregado na neutralização.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP n°15**, de 17 de julho de 2006. Brasília, 2006. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/dgateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048>>. Acesso em: 4 mar. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP n° 713/03/2008 e ANP n°7 13/03/2008**. Brasília, 2008. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml>. Acesso em: 10 dez. 2015.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Champaign, 1999.

ARAÚJO, J. R. de et al. Digestibilidade aparente de ingredientes do Semi-Árido Nordeste para tilápia do Nilo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 5, p. 900-903, maio 2012.

ARAUJO, K. L. G. V. **Avaliação físico-química do óleo de peixe**. 2007. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

BENITES, C. I. **Farinha de silagem de resíduo de pescado**: elaboração, complementação com farelo de arroz e avaliação biológica em diferentes espécies. 2003. 159 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2003.

BOSCOLO, W. R. **Farinha de resíduos da indústria de filetagem de tilápia na alimentação da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)**. 2003. 83 p. Tese (Dourorado em Zootecnia) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2003.

BOSCOLO, W. R. et al. Farinha de varredura de mandioca (*Manihot esculenta*) na alimentação de Alevinos de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus* L.). **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 13, n. 2, p. 545-551, 2002.

BOSCOLO, W. R.; FEIDEN, A. **Industrialização de tilápias**. Salvador: GFM, 2007. 272 p.

BRESSAN, M. C. Processamento de pescado de água doce. In: FEIRA DA PEQUENA AGROINDÚSTRIA, 2002, Serra Negra. **Anais...** Serra Negra, 2002. p. 59-85.

BURR, M. L. Fish and the cardiovascular system. **Progress in Food Nutrition Science**, Oxford, v. 13, n. 3/4, p. 291-316, 1989.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das condições das reação de transesterificação e caracterização dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de biodiesel**. 2009. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

COSTA, C. S.; SCHOFFEN, D. B.; SILVA, L. A. **Estudo do processamento de silagem e da possibilidade de sua implantação industrial**. 2001. 112 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2001.

CUNHA, D. C. **Estudo da etapa de “winterização” no processo de refino do óleo de pescado para fins farmacêuticos**. 2001. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2001.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

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

EUROPEAN COMMISSION. **White paper on internationally compatible biofuel standards**. Brussels, 2011. Disponível em: <http://ec.europa.eu/energy/renewables/biofuels/standards_en.htm>. Acesso em: 10 dez. 2015.

FELTER, 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, v. 14, n. 6, p. 669-677, 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **The state of world fisheries and aquaculture**. Rome, 2014.

Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/FI/STAT/summary/YB_Overview.pdf>.
Acesso em: 4 mar. 2016.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GOMES, M. A.; GONTIJO, L. C.; NEVES, S. F. P. Extração de óleo de tilápia (*Oreochromis niloticus*) e avaliação físico-química da fração lipídica. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO, 5.; CONGRESSO BRASILEIRO DE HIGIENISTAS DE ALIMENTOS, 11., 2011, Salvador. **Anais...** Salvador, 2011. 1 CD-ROM.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses**. Oxford: Blackwell, 2011. 337 p.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. 130 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

LEDERER, J. **Enciclopédia moderna de higiene alimentar**. São Paulo: Manole Dois, 1991. 121 p.

LIN, C. Y.; LIN, H. A. Diesel engine performance and emission characteristics of biodiesel produced by the peroxidation process. **Fuel**, London, v. 85, n. 3, p. 298-305, Feb. 2006.

LIN, C. Y.; LIN, R. J. Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 1, p. 130-136, Jan. 2009.

LOPES, A. et al. Avaliação do desempenho do motor alimentado com duplo combustível: biodiesel e biogás. In: CONGRESSO BRASILEIRO: PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL, 1., 2004, Varginha. **Anais...** Varginha: EMATER/MG, 2004a. p. 1-7.

LOPES, A. et al. Potencialidades do biodiesel no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO: PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL, 1., 2004, Varginha. **Anais...** Varginha: EMATER/MG, 2004b. 1 CD-ROM.

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

MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação do biodiesel no Brasil**: revisado. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2004. 47 p.

MARTINS, G. I. **Potencial de extração de óleo de peixe para produção de biodiesel**. 2012. 81 p. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

MORAIS, M. M. **Estudo do processo de refino de óleo de pescado**. 2000. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2000.

MORETTO, E.; ALVES, R. F. **Óleos e gorduras**: processamento e análise. Florianópolis: UFSC, 1986. 176 p.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

MORRIS, A. L. et al. Stereochemical quality of protein structure coordinates. **Proteins: Structure, Function and Genetics**, New York, v. 12, p. 345-364, 1992.

MOUZINHO, A. M. C. **Produção de biodiesel a partir de óleo vegetal de babaçu (*Orbignya martiniana*) empregando catalisadores heterogêneos comerciais**. 2007. 94 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2007.

O'BRIEN, R. **Fats and oils**: formulating and processing for applications. 3rd ed. Boca Raton: CRC, 2009. 765 p.

OERETER, M. **Industrialização do pescado cultivado**. Guaíba: Agropecuária, 2002. 200 p.

OGAWA, M.; MAIA, E. L. **Manual de pesca**. São Paulo: Varela, 1999. 430 p.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 8, p. 3-8, maio 2008.

OSSA, P. Enfermedad coronaria y dieta de pescado. **Boletín del Hospital de San Juan de Dios**, San Juan de Dios, v. 32, n. 5, p. 34-44, 1995.

PIMENTA, T. V.; ANTONIASSI, R.; ANDRADE, M. H. C. de. Neutralização do óleo da polpa da macaúba. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 4.; CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 7., 2010, Belo Horizonte. **Anais...** Lavras: UFLA, 2010. v. 2, p. 775-776.

PIMENTEL, F. J. et al. **Projeto biocombustível na região norte**. Brasília: SIGEOR, 2007. 40 p. Sistema de Informação da Gestão Estratégica Orientada para Resultados.

QUIRIANO, T. A. **Desenvolvimento de metodologia para coleta de óleo de fritura e transformação em biodiesel**. 2008. 103 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

RAMPIM, M. A. **Síntese de ésteres etílicos obtidos a partir dos óleos de mamona e soja utilizando a lipase imobilizada de *Termomyces lanuginosus* (Lipozyme TL IM)**. 2007. 263 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

REYES, J. F.; SEPULVEDA, M. A. PM-10 emissions and power of a diesel engine fueled with crude and refined biodiesel from salmon oil. **Fuel**, London, v. 85, n. 12/13, p. 1714-1719, Sept. 2006.

RITTNER, H. **Óleo de palma: processamento e utilização**. São Paulo: M. Fontes, 1996. 570 p.

RODRIGUES, R. C. **Síntese de biodiesel através da transesterificação enzimática de óleos vegetais catalisada por lipase imobilizada por ligação covalente multipontual**. 2009. 171 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SARTORI, A. G. O.; AMANCIO, R. D. Pescado: importância nutricional e consumo no Brasil. **Revista Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 83-93, 2012.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SILVA, E. M. et al. Estudo analítico da técnica de glicerinação empregada para conservação de peças anatômicas: experiência da disciplina de anatomia humana do departamento de morfologia da UniFOA. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, p. 66-69, maio 2008. Edição especial.

SILVA, N. L. **Otimização das variáveis do processo de transesterificação (etanólise) de óleo de mamona**: produção de biodiesel. 2006. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SOUZA, M. L. R. Comparação de seis métodos de filetagem em relação ao rendimento de filé e de subprodutos do processamento de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 31, n. 3, p. 1076-1084, jun. 2002.

TACON, A. G. J.; HASAN, M. R.; SUBASINGHE, R. P. **Use of fishery resources as feed inputs for aquaculture development trends and policy implications**. Rome: FAO, 2006. 99 p. (FAO Fisheries Circular, 1018).

VALLE, C. P. et al. Comparativo do processo de extração do óleo de vísceras de peixe com e sem seleção da vesícula biliar e outras matérias não adiposas como insumos para produção de biocombustível. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51., 2011, São Luís. **Anais...** São Luís: CBQ, 2011. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2011/trabalhos/5/5-467-11211.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

VALLE, F. M.; ROCHAEL, D. M.; PINHEIRO, R. B. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL, 1., 2004, Varginha. **Anais...** Varginha: EMATER/MG, 2004. p. 1-5.

VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, G. S. **Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de tilápia e sua utilização na alimentação animal**. São Paulo: Instituto de Pesca, 2006. Disponível em: <<http://www.pesca.sp.gov.br>> Acesso em: 4 mar. 2016.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2004.