

AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE REJEITOS DE TILÁPIA DO NILO

FILIPE VIANNA¹; LAIS SILVA²; PAOLA S. MORAES²; LUIZ A. A. PINTO³

¹Universidade Federal do Rio Grande – felipee.vianna@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande – laiscassino@yahoo.com.br

²Universidade Federal do Rio Grande – psmeafurg@hotmail.com

³Universidade Federal do Rio Grande – dqmpinto@furg.br

1. INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais resultantes da utilização de combustíveis fósseis, estimulam o desenvolvimento de fontes de energia renováveis. Uma alternativa promissora, consiste no uso de biodiesel, no qual, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pela Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, revogada pela Resolução nº 7, de 19 de março de 2008, define biodiesel como um combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

De acordo com estudos realizados pela *National Biodiesel Board*, o aumento na porcentagem de biodiesel adicionado ao óleo diesel, proporciona redução nas emissões de compostos químicos poluentes, como o monóxido de carbono, hidrocarbonetos e material particulado. Porém, seu processo de produção é oneroso quando comparado ao do óleo diesel. Principalmente, devido as matérias-primas consistirem em óleos comestíveis, sendo responsáveis por mais de 50% dos custos de produção (GIRISH et al., 2013; ZHANG et al., 2003).

Logo, a utilização de recursos não comestíveis para a produção de biodiesel promove um processo economicamente sustentável, evitando a questão do "alimento versus combustível" (ROZINE et al., 2017). Proporcionando uma maior competitividade com o mercado do óleo diesel fóssil. Nesse contexto, reaproveitar rejeitos do setor produtivo alimentícios, para a geração de energia, incide em uma alternativa promissora (HAJJARIA et al., 2017).

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência das condições do processo de catálise homogênea para produção de biodiesel, utilizando como matéria-prima óleo obtido de rejeitos da espécie tilápia do Nilo.

2. METODOLOGIA

Os rejeitos oriundos do beneficiamento pesqueiro da espécie tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), foram obtidos da piscicultura na cidade de Fazenda Vilanova/RS. Para a extração do óleo de pescado a partir do processo termomecânico foram utilizadas as cabeças da tilápia. O refino do óleo bruto foi realizado conforme metodologia descrita por Crexi et al. (2010), através das etapas de degomagem, neutralização, lavagem, secagem e branqueamento.

A reação de transesterificação homogênea foi utilizada para produção do biodiesel. O catalisador foi hidróxido de potássio (KOH), em concentrações 2 e 5% (m/m), e as razões óleo de pescado:álcool etílico foram de 1:9 e 1:12. Para a realização dos experimentos foram utilizados 50 mL de óleo branqueado de pescado, sendo o sistema mantido a 60°C sob agitação magnética de 200 rpm, durante o período reacional em estudo (1 h ou 4 h). A mistura foi colocada em funil de separação e foi lavada com 25 mL de água destilada, à temperatura ambiente.

Para a avaliação da melhor condição de processo de produção de biodiesel, foi utilizado a comparação entre as médias com a realização do teste de Tukey, a um nível de confiança de 95% ($p<0,05$). Os valores dos parâmetros de estudo, foram estabelecidos pelos dados da literatura e testes preliminares. A caracterização físico-química dos óleos extraídos e dos produtos (biodiesel), foram determinadas de acordo com *American Oil Chemists' Society AOCS* (1980): índice de acidez (IA) (método Ca 5a40), índice de iodo (II) (método Cd 1-25), índice de saponificação (IS) (método Cd 36-76), índice de peróxido (IP) (método Cd 8-53) e teor de umidade. Foram avaliados a massa específica conforme metodologia D5002 da ASTM (2010) e a viscosidade dinâmica pela metodologia D445 da ASTM (2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As cabeças dos rejeitos de tilápia do Nilo corresponderam cerca de 50% (m/m) da massa de rejeitos iniciais. A extração do óleo via processo termomecânico apresentou um rendimento de aproximadamente 65% (m/m). Na Tabela 1 consta a caracterização físico-química dos óleos bruto e branqueado de tilápia do Nilo.

A etapa de neutralização do processo de refino reduziu significativamente ($p<0,05$) o índice de acidez do óleo. O refino do óleo não alterou significativamente o teor de umidade, a massa específica nem a viscosidade dinâmica das amostras de óleo, com 95% de confiança. O índice de iodo e o índice de saponificação também não variaram significativamente ($p>0,05$), pois o perfil de ácidos graxos não é alterado durante o processo. O refino do óleo de tilápia reduziu significativamente o índice de peróxido, fornecendo um óleo de qualidade. Este parâmetro revela o estado inicial de oxidação do óleo, pois os peróxidos são os primeiros compostos formados na deterioração lipídica.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do óleo bruto e do óleo branqueado de tilápia do Nilo.

Parâmetro	Óleo bruto	Óleo branqueado
Índice de Acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{ g}^{-1}$)	$3,36 \pm 0,05^{\text{a}}$	$0,71 \pm 0,05^{\text{b}}$
Umidade (%), m m^{-1}	$0,03 \pm 0,02^{\text{a}}$	$0,05 \pm 0,02^{\text{a}}$
Índice de Saponificação ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{ g}^{-1}$)	$202 \pm 2^{\text{a}}$	$204 \pm 2^{\text{a}}$
Índice de Peróxido (meq kg^{-1})	$4,9 \pm 0,12^{\text{a}}$	$2,5 \pm 0,09^{\text{b}}$
Índice de Iodo ($\text{cgI}_2 \text{ g}^{-1}$)	$86,0 \pm 1,5^{\text{a}}$	$86,0 \pm 2,0^{\text{a}}$
Massa específica (kg m^{-3})	$909,4 \pm 0,2^{\text{a}}$	$909,3 \pm 0,2^{\text{a}}$
Viscosidade dinâmica (cP)	$18,0 \pm 0,7^{\text{a}}$	$17,9 \pm 0,7^{\text{a}}$

Valor médio \pm desvio padrão ($n=2$). Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p<0,05$).

Os resultados do processo de produção de biodiesel, via reação de transesterificação do óleo de tilápia do Nilo, com a utilização de um catalisador homogênea e básico (KOH) e álcool etílico, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da produção de biodiesel via catálise homogênea do óleo branqueado de cabeças de tilápia do Nilo.

Condição (nº)	[KOH] (%)	ol:et	t _r (h)	Rendim. biodiesel (%)	Viscos. dinâm. (cP)	IA* (mg _{KOH} g ⁻¹)	II* (cg _{I2} g ⁻¹)
1	2,0	(1:9)	1	65±5 ^b	3,8±0,6 ^a	0,52±0,03 ^b	86,7±1,3 ^a
2	2,0	(1:12)	4	83±5 ^a	2,4±0,4 ^b	0,51±0,05 ^b	84,6±2,6 ^a
3	5,0	(1:9)	4	60±6 ^b	2,7±0,7 ^{ab}	0,66±0,09 ^a	86,3±1,6 ^a
4	5,0	(1:12)	1	60±2 ^b	2,5±0,7 ^{ab}	0,56±0,08 ^{ab}	87,5±1,1 ^a

Valor médio ± desvio padrão (n=2). Letras com sobrescritos diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p<0,05$). *IA = Índice de acidez; II = Índice de iodo.

Conforme pode ser observado na Tabela 2, na condição de processo nº2 em que foi empregado uma menor concentração de catalisador, maior razão molar de óleo:álcool e maior tempo reacional, foi obtido o maior rendimento em biodiesel.

Em todas as condições de processo estudadas, a viscosidade ficou dentro das especificações estabelecidas pela ASTM (2011). A baixa viscosidade proporciona menor resistência ao escoamento do óleo (FADHIL; ALI, 2013; MARTINS et al., 2015). Da mesma forma, as condições de processo não proporcionaram variação significativa ($p>0,05$) no índice de iodo, pois o processo de produção via reação de transesterificação não afeta o grau de insaturação das moléculas do óleo.

Na maior concentração de catalisador, independentemente do tempo de operação e da razão molar, o IA permaneceu entre 0,56 e 0,66 mg_{KOH} g⁻¹, mostrando que um processamento adicional é necessário quando o IA for superior a 0,50 mg_{KOH} g⁻¹, para que o padrão seja alcançado.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho pôde-se concluir que para a obtenção de um maior rendimento em biodiesel e que, paralelamente, apresente-se dentro das especificações exigidas pelos órgãos regulamentadores, é necessário uma matéria-prima de qualidade (óleo branqueado de tilápia) e o emprego na reação de transesterificação de uma baixa concentração de catalisador (2%), uma maior razão molar (1:12) e um maior tempo reacional (4 h).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS, **Official and tentative methods of the American Oil Chemist's Society**. Chicago, USA: American Oil Chemists' Press, 1980.

ASTM D5002 – 99. Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer. **Anual Book of Standards**. West Conshohocken (PA), ASTM International, 2010.

ASTM D445 – 11a. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). **Anual Book of Standards**. West Conshohocken (PA), ASTM International, 2011.

CREXI, V. T.; MONTE, M. L.; SOUZA-SOARES, L. A.; PINTO, L. A. A. Production and refinement of oil from carp (*Cyprinus carpio*) viscera. **Food Chemistry**, v. 119, n. 3, p. 945-950, 2010.

GIRSH, N.; NIJU, S. P.; BEGUM, K. M. M. S.; ANANTHARAMAN, N. Utilization of a cost-effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil. **Fuel**, v. 111, p. 653-658, 2013.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 229-240, 2003.

ROZINA; ASIF, s.; AHMAD, M.; ZAFAR, M.; ALIC, N. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-edible seed oils for use as biodiesel in Pakistan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 687-702, 2017.

HAJJARIA, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445-464, 2017.

FADHIL, A. B.; ALI, L. H. Alkaline-catalyzed transesterification of *Silurus triostegus* Heckel fish oil: optimization of transesterification parameters. **Renewable Energy**, v. 60, p. 481-488, 2013.

MARTINS, G. I.; SECCO, D.; TOKURA, L. K.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; SANTOS, R. F. Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 234-239, 2015.