



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



MARCELO YUKIO MISUTSU

TESE

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA INDUZIDA DE BIODIESEIS ETÍLICO
E METÍLICO DE ÓLEO RESIDUAL DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE
TILÁPIA DO NILO POR DSC**

ORIENTADOR: PROF. DR. LINCOLN CARLOS SILVA DE OLIVEIRA

CAMPO GRANDE

2017



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



MARCELO YUKIO MISUTSU

ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA INDUZIDA DE BIODIESEIS ETÍLICO E
METÍLICO DE ÓLEO RESIDUAL DA INSÚDTRIA DE PROCESSAMENTO DE
TILÁPIA DO NILO POR DSC

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como
parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Campo Grande

2017

*Aos meus pais Suelly e Eduardo e aos meus
irmãos pelo carinho, apoio e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente pelo carinho e apoio dos meus pais Suelly e Eduardo, e aos meus irmãos Marcos, Maurício e Simone.

Agradeço à minha mulher Desireê, pela paciência e apoio.

Ao professor Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira, pela orientação e oportunidade da realização deste trabalho, pela amizade e conhecimento passado a mim, sobre análise térmica.

E a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O petróleo é a matéria-prima mais utilizada entre os recursos energéticos, e por ser finito tem-se grande preocupação em substituí-lo. Existe ainda a preocupação ambiental de se deter o atual processo de mudança climática causada principalmente pelas emissões de gás carbônico, metano e óxidos de nitrogênio. O atual contexto de desenvolvimento científico e tecnológico visa à emergência de novas tecnologias e a meta global de transição para uma economia sustentável. Uma saída é a utilização de recursos renováveis, na produção de biocombustíveis para substituição dos derivados de petróleo, como por exemplo a conversão do Óleo de Tilápia residual da indústria de filetagem em Biodiesel. É importante lembrar que quando o Biodiesel é utilizado em motores, reduz em 50% o material particulado e o enxofre em 98%, quando comparado ao diesel de petróleo. Além disso o Biodiesel é biodegradável e não tóxico, e também pode ser usado puro ou em misturas nos motores à diesel convencionais. Outro fator relevante da utilização deste óleo para produção de Biodiesel é que ele não compete no ramo alimentício, como é o caso da soja, pois vem dos resíduos da tilápia. A tilapicultura teve um grande crescimento nos últimos anos chegando a 43% de todo o pescado no Brasil, significando uma maior produção de resíduos (Óleo de Tilápia). Análises com metodologias validadas pela ASTM são empregados rotineiramente, avaliando amostras coletadas nos mais diversos pontos de abastecimento pelo País. Entretanto, novas metodologias que conjuguem confiabilidade, reprodutibilidade e repetitividade, podem e devem ser desenvolvidas e validadas, buscando-se tanta redução de custos quanto de tempo de análise. Nesse contexto, obtivemos um Óleo de Tilápia bruto, purificamos e preparamos o Biodiesel Metílico e Etilico. Após a purificação do Óleo de Tilápia verificou-se o índice de acidez, índice de iodo, teor de água e sua estabilidade oxidativa a 110 °C. Foram preparadas misturas com Diesel Fóssil na proporção de B5 à B25, e então comparou-se às características Físico-Químicas e os perfis Térmicos dos biodieseis e misturas. A purificação do Óleo de Tilápia bruto e sua conversão para os ésteres Metílicos e Etilicos apresentaram um bom resultado. Através das técnicas de RMN ¹H, espectroscopia de Infravermelho e cromatografia gasosa confirmou-se os ésteres. Com os estudos termoanalíticos traçamos o perfil térmico das amostras e verificamos que as cristalizações das amostras acontecem em duas etapas, uma próxima a 0 °C e outra abaixo de -40 °C devido aos ésteres saturados e aos insaturados respectivamente. Verificou-se que sua decomposição acontece em apenas uma etapa de perda de massa e ocorre em torno de 170 °C para os biodieseis e em 385°C para o óleo. Para analisar o perfil oxidativo por DSC foi feita uma metodologia customizada, na qual aqueceu-se a amostra até a temperatura desejada sob atmosfera de N₂, ao atingir a temperatura trocou-se o gás para O₂ e mediu-se o tempo até ocorrer a oxidação da amostra. Verificou-se que a temperatura afeta a análise intensamente, enquanto que o fluxo do gás não afetou tanto as análises.

Palavras-Chave: Biodiesel, Óleo de Tilápia, Tempo de Indução Oxidativa do Biodiesel

Abstract

Petroleum is the most used raw material among energy resources, and because it is finite there is great concern to replace it. There is also an environmental concern due to the emissions of carbon dioxide, methane and nitrogen oxides. The current context of scientific and technological development favors the search for new technologies and a global goal for sustainable economy transition. That is why it has increased the production of renewable products, the production of biological products and the substitution of petroleum derivatives, such as the conversion of residual Tilapia Oil from industry into Biodiesel. It is important to remember that when Biodiesel is used in engines it reduces in 50% the particulate material and 98% sulfur when compared to diesel oil. In addition, Biodiesel is biodegradable and non-toxic, which can also be used neat or in mixtures in conventional diesel engines. Another relevant factor in the use of Tilapia Oil for the production of Biodiesel is that it does not compete in the food industry, as is the case of soybean, because it comes from the residues of production Tilapia. The tilapicultura has had a great growth in the last years reaching 43% of all fish production in Brazil, meaning a greater production of residues (Tilapia Oil). However, new methodologies that combine reliability, reproducibility and repeatability, can be properly developed and validated, aiming at cost and time analysis reduction. In this context, we obtained a crude Tilapia Oil, purified and prepared the methyl ethyl Biodiesel. After the purification of Tilapia Oil the acid index, iodine number, water content and oxidative stability were verified at 110 ° C. Blends were prepared with Fossil Diesel in the ratio of B5 to B25, and then compared to the Physical-Chemical characteristics and Thermal profiles of biodieses and mixtures. Purification of crude Tilapia oil and its conversion to methyl and ethyl esters showed a good result. By means of ^1H NMR, infrared spectroscopy and gas chromatography the esters were confirmed. With the thermoanalytical studies we draw the thermal profile of the samples and verified that the crystallizations of the samples take place in two steps, one near 0 °C and the other below -40 °C due to the saturated and unsaturated esters respectively. It has been found that its decomposition occurs in only one mass loss step and occurs around 170 °C for Biodiesel and 385 °C for oil. In order to analyze the oxidative profile by DSC, a customized methodology was carried out, in which the sample was heated to the desired temperature under N_2 atmosphere, up reaching the temperature the gas was switched to O_2 and the time was measured until oxidation occurred Sample. It was found that the temperature affects the analysis intensely, while the air flow did not affect the analyzes as much.

Keywords: Biodiesel, Tilapia oil, Oxidative Induction Time of Biodiesel

Lista de Abreviaturas

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivada

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

OIT – Tempo de Indução Oxidativa

EN – Normas Europeias

ASTM – Sociedade Americana de Teste e materiais. (Normas americanas)

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

GC – Cromatografia Gasosa

EPA – Environmental Protection Agency

CO₂ – Gás Carbônico

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

MPA – Ministério da Pesca e Aquicultura

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICTAC – Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria

RKF – Reagente Karl Fischer

KOH – Hidróxido de Potássio

HCl – Ácido Clorídrico

AGL – Ácidos Graxos Livres

Lista de Figuras

Figura 1 - Reação de Transesterificação – Triglicerídeo + metanol	2
Figura 2 - Reservas de petróleo comprovadas no mundo.....	5
Figura 3 - Ciclo do Carbono para o Biodiesel	7
Figura 4 - Crescimento dos setores de produção de carne no Brasil.....	11
Figura 5 - Produção de Tilápias no Brasil 1996 - 2015.....	13
Figura 6 - Tipos de combinação de métodos.....	20
Figura 7 - Esquema de uma balança de Cahn.....	21
Figura 8 - Gráfico de TG (vermelho) e sua derivada, DTG (azul).....	22
Figura 9 - Diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia.....	23
Figura 10 - DSC por fluxo de calor	24
Figura 11 - Gráfico (Rancimat) de condutividade x tempo.....	33
Figura 12 - Processo de purificação do Óleo de Tilápia. A - Degomagem; B - Neutralização do óleo com adição de base; C - Óleo após neutralização e lavagem; D - Óleo após retirada de água; E - Óleo purificado, após o branqueamento.....	34
Figura 13 - Rotaevaporação para retirar água do óleo.....	35
Figura 14 - Espectro de Absorção no Infravermelho do Óleo de Tilápia.....	37
Figura 15 - RMN ¹ H do Óleo de Tilápia	38
Figura 16 - Separação das fases, ésteres Metílicos (fase superior) e glicerol (fase inferior) ...	39
Figura 17 - Biodiesel Metílico após eliminação da água.....	40
Figura 18 - Espectro de absorção na região do infravermelho do Biodiesel Metílico	44
Figura 19 - Espectro de absorção no infravermelho do Biodiesel Etílico	45
Figura 20 - RMN ¹ H do Biodiesel Metílico	47
Figura 21 - RMN ¹ H do Biodiesel Etílico	48
Figura 22 - Curvas TG do Óleo de Tilápia com razão de aquecimento de 5°C.min ⁻¹ até 20°C.min ⁻¹ em atmosfera de Nitrogênio.....	49
Figura 23 - Curvas DTG do Óleo de Tilápia com razão de aquecimento de 5°C.min ⁻¹ até 20°C.min ⁻¹ em atmosfera de Nitrogênio.....	49
Figura 24 - Curvas TG do Biodiesel Metílico, Biodiesel Etílico e Óleo de Tilápia.....	51
Figura 25 - Curvas DTG do Biodiesel Metílico, Biodiesel Etílico e Óleo de Tilápia.....	52
Figura 26 - Perfil DSC do Óleo de Tilápia e dos Biodieseis Metílico e Etílico.....	53
Figura 27 (a) - Perfil DSC em ar do Óleo de Tilápia	54

Figura 28 - Cristalização do Óleo de Tilápia e Biodieseis Metílico e Etílico	56
Figura 29 - Comparação do Biodiesel sob atmosfera de nitrogênio e oxigênio.....	57
Figura 30 - Variação da temperatura na análise do OIT para o Biodiesel Metílico	58
Figura 31 - Estabilidade Oxidativa por Rancimat, à 110°C, do Biodiesel Metílico	58
Figura 32 - Estabilidade Oxidativa por DSC, à 110°C, do Biodiesel Metílico	59
Figura 33 - Estabilidade Oxidativa por Rancimat, à 110°C, do Biodiesel Etílico	59
Figura 34 - Estabilidade Oxidativa por DSC, à 110°C, do Biodiesel Etílico	60
Figura 35 - Estabilidade Oxidativa por Rancimat, à 100°C, do Biodiesel Metílico	61
Figura 36 - Estabilidade Oxidativa por DSC, à 100°C, do Biodiesel Etílico	61
Figura 37 - Estabilidade Oxidativa por Rancimat, à 100°C, do Biodiesel Etílico	62
Figura 38 - Estabilidade Oxidativa por DSC, à 100°C, do Biodiesel Etílico	62
Figura 39 - OIT do Biodiesel Metílico com diferentes fluxos de gás O ₂	63

Lista de Tabelas

Tabela 1 - <i>Ranking</i> dos países com maior produção aquícola.....	10
Tabela 2 - Produção aquícola brasileira em 2013.....	11
Tabela 3 - Características Físico-Químicas do Óleo de Tilápia	36
Tabela 4 - Características Físico-Químicas dos ésteres Metílicos e Etílicos	41
Tabela 5 - Composição (%) de ésteres Metílicos e Etílicos de ácidos graxos obtidos pela transesterificação	43
Tabela 6 - Valores de absorção no Infravermelho para o Biodiesel Metílico e Etílico.....	46
Tabela 7 - Dados do Espectro de RMN ¹ H do Biodiesel Metílico	47
Tabela 8 - Dados termogravimétricos do Óleo de Tilápia.....	50
Tabela 9 - Dados termogravimétricos dos biodieseis Metílico, Etílico e Óleo de Tilápia	52

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	4
2.1	Objetivo geral.....	4
2.2	Objetivos específicos.....	4
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1.	Situação energética	5
2.2.	Energia Renovável.....	6
2.3	Aquicultura	9
2.3.1	Tilápia	12
2.3.	Biodiesel	14
2.3.1.	Histórico	14
2.3.2.	Biodiesel no Brasil	15
2.3.3.	Biodiesel Metílico e Etílico	17
2.4.	Análise térmica.....	18
2.4.1.	Termogravimetria.....	20
2.4.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	22
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
4.1	Materiais e Métodos	25
4.1.1	Óleo de Tilápia.....	25
4.1.2	Purificação do Óleo de Tilápia.....	25
4.1.3	Caracterização Físico-Química do Óleo de Tilápia	26
4.2	Obtenção dos ésteres.....	29
4.3	Caracterização dos ésteres.....	30
4.3.1	Caracterização Físico-Química	30
4.2	Estudo Termoanalítico	31
4.2.1	Termogravimetria – Termogravimetria Derivada (TG/ DTG)	31
4.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	32
4.2.3	Teste de oxidação acelerada (Rancimat, MÉTODO EN 14112)	32
4.3	Correlação de Pearson	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Purificação e Caracterização Físico-Química do Óleo de Tilápia.....	34

5.2 Composição Química do Óleo de Tilápia.....	37
5.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	37
5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	38
5.3 Biodiesel Metílico e Etílico	38
5.4 Caracterização Físico-Química dos Biodiesel Metílico e Etílico	40
5.5 Perfil do Biodiesel de Óleo de Tilápia por cromatografia gasosa.....	42
5.6 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho	44
5.7 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio do Biodiesel Metílico e Etílico	46
5.8 Estudo Térmico do Óleo de Tilápia e dos biodieseis Metílicos e Etílico.....	48
5.8.1 Óleo de Tilápia.....	48
5.8.2 Biodiesel Metílico e Etílico	50
5.8.3 Perfil DSC do Óleo de Tilápia e Biodieseis Metílico e Etílico	53
5.8.4 Estudo da cristalização do Óleo de Tilápia e Biodieseis Metílico e Etílico	56
5.8.5 OIT dos Ésteres Metílicos e Etílicos.....	57
5.8.6 Análise da variação do Fluxo da atmosfera oxidante.....	63
6 CONCLUSÕES	64
6. PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	66
7. REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis – petróleo, carvão e gás são, na atualidade, a principal fonte de energia utilizada para movimentar boa parte dos meios de transporte terrestres, aquáticos e aéreos, assim como diversas indústrias e até mesmo iluminação pública (Goldemberg, 2009). O petróleo é a matéria-prima mais utilizada entre esses recursos energéticos, e como é um recurso energético finito tem-se grande preocupação em substituí-lo já que é um recurso escasso, tem instabilidade no preço e sua distribuição desigual que tem até causado guerras. Ainda tem a preocupação ambiental de se deter o atual processo de mudança climática causada principalmente pelas emissões de CO₂, metano e óxidos de nitrogênio. O atual contexto de desenvolvimento científico e tecnológico visa à emergência de novas tecnologias e a meta global de transição para uma economia sustentável (Galembeck, 2009).

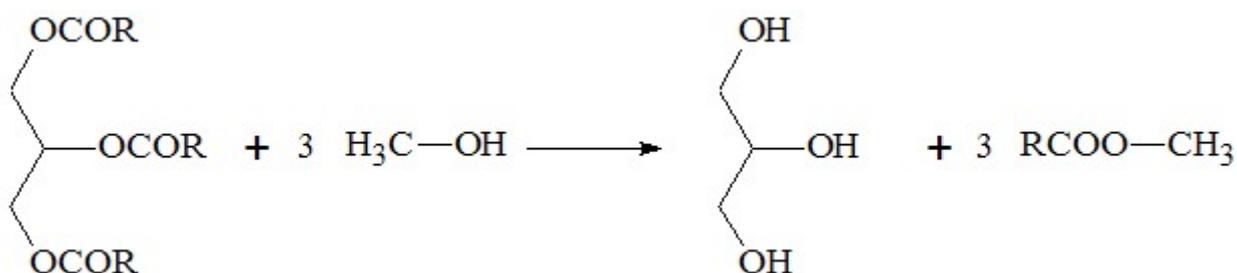
A transição para a sustentabilidade teve como principal determinante a necessidade ou o interesse estratégico de substituir o petróleo por outras matérias primas. Uma saída é o uso dos recursos produzidos pelos agronegócios (Galembeck, 2009).

O Brasil vem se destacando significativamente nessa área, e tende a um futuro promissor, uma vez que é um dos maiores produtores de cana de açúcar e soja do mundo, matérias-primas utilizadas como fonte de produção do etanol e do Biodiesel. Em se tratando da diversidade de matérias-primas para produção de Biodiesel, a soja apresenta indiscutível potencial, representando quase 80 % do Biodiesel produzido no Brasil (Silva, 2012). Este elevado percentual de produção é consequência de uma cadeia produtiva estruturada, tecnologias de produção bem definidas, rápido retorno do investimento e principalmente, o Biodiesel derivado do óleo de soja não apresenta restrição para consumo em climas quentes ou frios (Santos, 2013). Contudo, apesar da grande oferta de soja no Brasil, a obtenção de Biodiesel por meio de diferentes fontes é uma estratégia promissora, uma vez que a soja é um produto de valor alimentar nobre, contribuindo sobremaneira para que a cotação dessa *commodity* se mantenha sempre em níveis elevados. Neste cenário, a busca por matérias-primas alternativas para a produção desses biocombustíveis. O etanol é uma fonte alternativa já consolidada no Brasil, é utilizado em larga escala como combustível em carros de passeio chegando a 40% do total de combustíveis consumidos atualmente, uma vez que essa tecnologia apresenta um balanço energético favorável (Goldemberg, 2009; Schuchardt, 1998; Santos, 2008). O Biodiesel por sua vez, vem ganhando espaço, avanços tecnológicos e investimentos, buscando-se sua consolidação como opção viável de fonte renovável de energia.

Um dos setores de grande crescimento no Brasil é a aquicultura, principalmente no cultivo da Tilápia do Nilo. Essa espécie é uma das mais indicadas para uma aquicultura intensiva, pois sua taxa de crescimento é elevada e possui uma alta adaptabilidade no clima do Brasil. Outro fator que fez a Tilápia ganhar espaço no mercado foi a característica de carne branca com textura firme e com um sabor delicado, livre de espinhos. Tal crescimento fez com que a geração de resíduos da indústria de processamento de peixes aumentasse consideravelmente. Um dos resíduos gerados por essa indústria é o Óleo de Tilápia, que pode ser usado como fonte de matéria-prima para a produção de Biodiesel (Martins, 2015).

O Biodiesel é definido como ésteres de alquila (metila, etila, propila) derivado de ácidos graxos, obtido comumente a partir de uma reação química, principalmente de um óleo vegetal ou gordura animal, com um álcool (geralmente metanol) na presença de um catalisador (geralmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio), em um tipo de reação chamada de transesterificação (Figura 1). Dessa reação se obtém o subproduto glicerina, com aplicações diversas na indústria química (Knothe, 2006). Além da glicerina, a cadeia produtiva do Biodiesel a partir das oleaginosas gera uma série de outros coprodutos (torta, farelo etc.) que podem agregar valor e se constituir em outras fontes de renda importantes para os produtores. Pode ser obtido também por processo de craqueamento e esterificação (Ching, 2006).

Figura 1 - Reação de Transesterificação – Triglicerídeo + metanol



(Fonte: Próprio autor)

Uma das grandes vantagens da utilização do Biodiesel como combustível está ligada aos benefícios ambientais, pois possui algumas características que representam vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como: ausência de compostos aromáticos e enxofre; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de poluente e boa lubricidade. Outra vantagem deste combustível é que este pode substituir o diesel em motores do ciclo diesel, sem a necessidade de nenhuma modificação no motor (Ferrari, 2005; Srivastava, 2000)

No Brasil, os estudos com Biodiesel ganharam destaque na década de 70, após a primeira crise do petróleo. Em 1980, com o Programa Nacional de Óleos Vegetais para fins Energéticos, que tinha como objetivo promover uma substituição de até 30% de óleo diesel com Biodiesel. Em 2005, a criação da Lei nº11.097 introduziu o Biodiesel na matriz energética brasileira, fazendo com que fosse obrigatória a adição de 2% do Biodiesel ao diesel. Atualmente, segundo a lei nº 13.263 de 23 de março de 2016, estabelece a adição de um percentual mínimo de 8% ao diesel mineral e monitoramento da inserção da mistura no mercado (Ferrari, 2005). O Biodiesel introduzido no mercado mundial assim como no Brasil foi acompanhado pelo desenvolvimento de padrões para assegurar uma alta qualidade do produto. Parâmetros do Biodiesel podem ser encontrados na norma americana ASTM D 6751, na norma europeia EN 14214 e no Brasil através da resolução da ANP 45/2014 (Knothe, 2006).

Para fins desse estudo, ésteres derivados do Óleo de Tilápia (Biodiesel) foram preparados em laboratório sob rigoroso controle dos processos de síntese. O Biodiesel adquirido foi submetido a análises físico-químicas e caracterizado por técnicas como cromatografia gasosa, espectroscopia no Infravermelho e espectrometria de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio. Foi desenvolvido uma metodologia para verificar o tempo de oxidação induzida dos óleos, Biodiesel utilizando técnicas termoanalíticas validando o método em comparação com técnicas padronizadas.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Preparação de Biodiesel Metílico e Etílico a partir do Óleo de Tilápia e desenvolvimento de uma metodologia do tempo de oxidação induzida por técnicas termoanalíticas (DSC).

2.2 Objetivos específicos

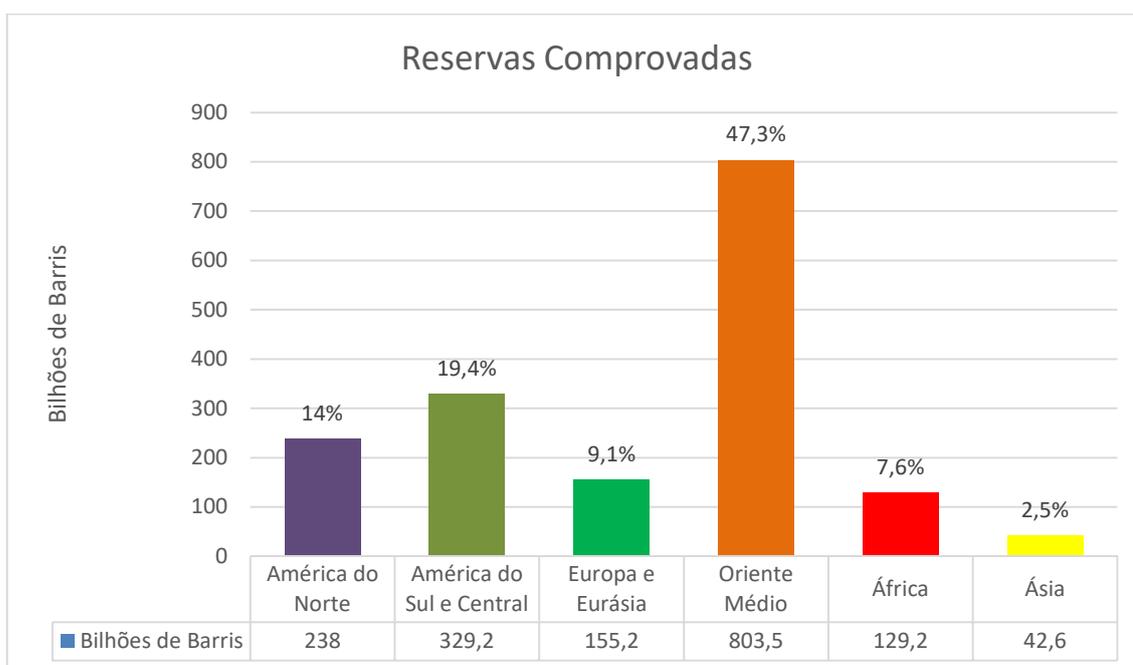
- Preparação de Biodiesel a partir do Óleo de Tilápia por reação de transesterificação com rota metílica e etílica;
- Avaliação dos parâmetros físico-químicos do Óleo de Tilápia e do Biodiesel Metílico e Etílico;
- Caracterização dos ésteres obtidos através das técnicas de Cromatografia Gasosa (GC), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- H^1).
- Avaliação da estabilidade térmica, do processo de termodecomposição do Biodiesel, e das transições entálpicas dos processos, através das técnicas de Termogravimetria-Termogravimetria Derivada (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- Estudo da estabilidade oxidativa induzida (OIT) pelas técnicas Rancimat e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Comparação dos resultados da técnica de OIT desenvolvida por DSC frente ao Rancimat.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Situação energética

As reservas globais de petróleo provadas atingiram 1,7 trilhões de barris no final de 2015, quantidade suficiente para garantir aproximadamente 50,7 anos de produção mundial de energia. Os dados são da edição 2015 do relatório estatístico anual da BP (empresa multinacional sediada no Reino Unido, que opera no setor de energia, sobretudo de petróleo e gás), documento de referência para o setor (Figura 2). Segundo o estudo, ao longo da última década, as reservas globais de petróleo cresceram 24%. A Venezuela assumiu o primeiro lugar no ranking de maior reserva provada com 300 milhões de barris de petróleo, mas o Oriente Médio ainda é a Região mundial com maior reserva (BP, 2016). É importante ressaltar que neste cálculo não foi contabilizada a tendência do crescimento no consumo o que leva a conclusão de que, não havendo novas descobertas de reservas de petróleo, esse tempo ainda diminuiria. Por outro lado, é de se prever que antes do esgotamento das reservas de petróleo o preço ficará tão elevado que, a sua utilização como combustível não seria, mais viável, detonando uma necessidade de obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a substituição do petróleo.

Figura 2 - Reservas de petróleo comprovadas no mundo



(Valores de referência: BP. Statistical Review of World Energy June 2016.)

O Brasil assumiu papel de crescente relevância no setor do petróleo e gás natural. É importante destacar a conquista obtida em 2006 quando conseguiu ser autossuficiente e em 2009 passou ao rol de exportadores internacionais, mesmo sem a contribuição dos campos do pré-sal (Tolmasquim, 2012).

Atualmente, o Brasil ocupa a 13^a colocação no ranking de maiores reservas de petróleo mundial. Levando em conta as estimativas conservadoras, que apontam que o pré-sal possui reservas da ordem de pelo menos 60 bilhões de barris de petróleo, o país tem chances de entrar para a lista das 10 maiores potências petrolíferas até 2030, ultrapassando Estados Unidos e Líbia (Tolmasquim, 2012).

Como dito anteriormente, as fontes de petróleo são finitas e tendem a se esgotar rapidamente, logo a busca por novas tecnologias de geração de energia vem ocupando um papel extremamente relevante na comunidade científica (Shuchrtdt, 1998). Todos estes fatores contribuem para que direcionemos esforços para promover fontes alternativas, efetivamente aplicáveis na produção de energia, e neste contexto os ésteres derivados de ácidos graxos, denominado Biodiesel, são de grande interesse científico e tecnológico.

O Biodiesel, segundo a Environmental Protection Agency — EPA, é uma substância que pode ser utilizada como combustível ou aditivo para combustíveis, podendo ser utilizado de forma pura (B100), ou em mistura com o diesel de petróleo (B10, B20...). No Brasil a legislação atual determina o uso de 7% (B7) do Biodiesel adicionado ao diesel (Ramos et al., 2000); sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo diesel (Knothe, 2002; Haas et al., 2001), sem a necessidade de qualquer modificação no motor (Lue et al., 2001).

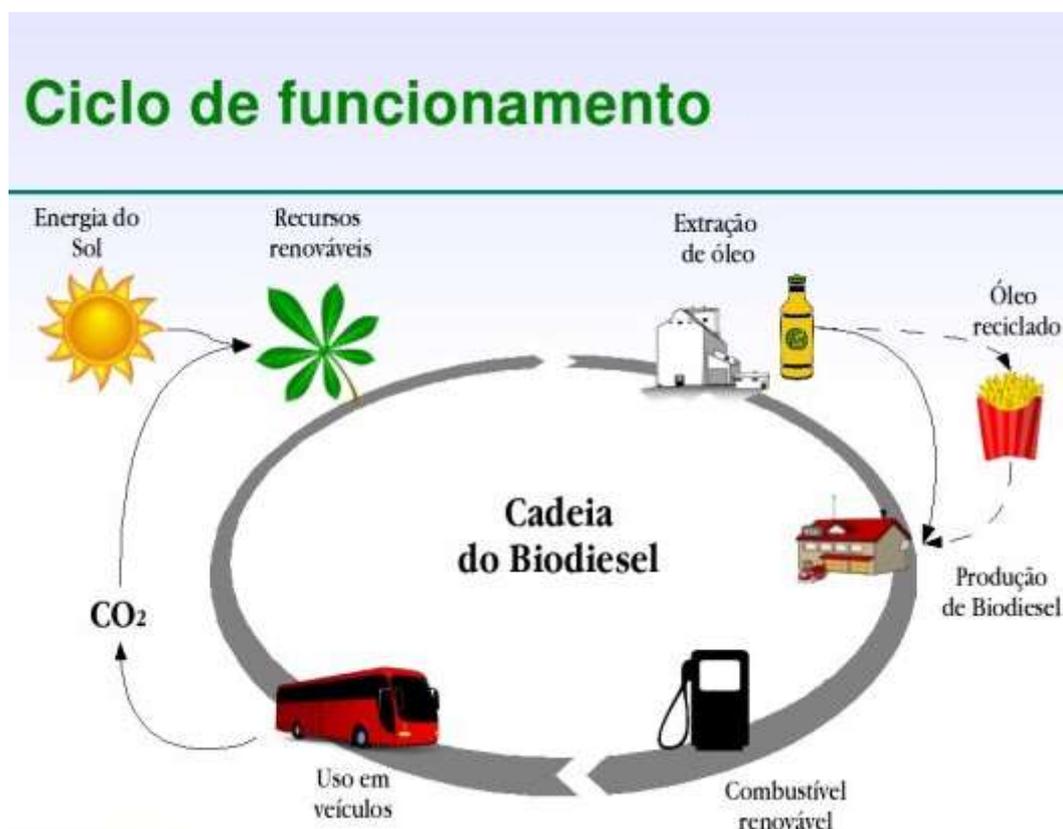
2.2. Energia Renovável

Energia renovável é aquela originária de fontes naturais que possuem a capacidade de regeneração (renovação), ou seja, não se esgotam. Como exemplos de energia renovável poderiam citar: energia solar, energia eólica (dos ventos), energia hidráulica (dos rios), biomassa (matéria orgânica), geotérmica (calor interno da Terra) e mareomotriz (das ondas de mares e oceanos). Ao contrário dos combustíveis não-renováveis (como os de origem fóssil, por exemplo), as fontes de energias renováveis, no geral, causam pequeno impacto (poluição, desmatamento) ao meio ambiente. Portanto, são excelentes alternativas ao sistema energético

tradicional, principalmente numa situação de luta contra a poluição atmosférica e o aquecimento global.

O Biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta que será utilizada como matéria-prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO₂ e o libera novamente quando o Biodiesel é queimado na combustão do motor (Figura 3). Segundo estudos, com esse ciclo fechado estabelecido, o Biodiesel reduz em até 78% as emissões líquidas de CO₂.

Figura 3 - Ciclo do Carbono para o Biodiesel



(Fonte: Disponível em <http://Biodieselunirb.blogspot.com.br/>, acessado em junho de 2017)

A utilização deste combustível em motores do ciclo diesel apresenta inúmeras vantagens, tanto do ponto de vista ambiental, quanto do econômico (Nascimento et al., 2001; Wu et al., 1998; Dorado et al., 2002).

Do ponto de vista ambiental, o investimento no desenvolvimento tecnológico de sua produção se justifica, pois, além da grande vantagem de ser um combustível renovável, o Biodiesel é potencialmente menos poluente (Masjuk et al., 1995), uma vez que sua composição

é essencialmente isenta de enxofre e compostos aromáticos, não contém metais como chumbo, sua combustão resulta em menor emissão de partículas, de hidrocarbonetos, de monóxido e dióxido de carbono, além de apresentar maior ponto de fulgor, elevado teor de cetano, ser biodegradável e não tóxico (Haas et al., 2001; Bagley et al., 1998; Peterson et al., 2002).

Do ponto de vista econômico e social, deve-se esperar um considerável estímulo a agricultura, que necessitará de ampliação de sua capacidade e fronteira de produção, com linhas de financiamento dos órgãos públicos e da iniciativa privada, bem como a geração de novos postos de trabalhos e renda tanto para a população, quanto para o governo, além da possibilidade do benefício dos mecanismos de incentivo financeiro previsto no protocolo de Kioto (Holanda, 2004). Outro aspecto econômico a ser observado é que o Brasil consome cerca de 137,3 milhões de toneladas/ano de petróleo (BP, 2016). Dessa forma, com a implementação e crescimento da produção de Biodiesel a redução de petróleo importado seria expressiva, podendo inclusive contribuir para minimizar o déficit de nossa balança de pagamentos. Além disso, no processo de transesterificação, obtém-se como subproduto a glicerina (Shuchardt et al., 1998; Holanda, 2004; Encinar et al., 2002), substância muito utilizada principalmente pela indústria de cosméticos.

Deve-se atentar também, para o fato de que países como França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia, Estados Unidos, Japão e Suécia estão em posição de vanguarda e tem investido significativamente na produção e em tecnologias das possíveis misturas e comercialização do Biodiesel (Knothe, 2002; Dorado et al., 2003).

Atualmente a maior parte do Biodiesel produzido no mundo é obtido a partir do óleo de soja, cuja transesterificação é feita com metanol e hidróxido de sódio ou potássio como catalisador (Canakci et al., 2001). Contudo, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser utilizados nesta síntese.

Apesar de que atualmente o custo para a produção do Biodiesel ser maior que o do diesel mineral (valores na ordem de US\$ 0,50/litro de Biodiesel contra US\$ 0,25/ litro do óleo diesel), há uma tendência histórica para o declínio dos preços de oleaginosas (como a soja). Além disso, os aspectos estratégicos de ordem social e ambiental tenderão a minimizar as diferenças de custo, tornando o Biodiesel mais acessível. Por outro lado, o uso comercial do Biodiesel, a partir da mistura chamada B (% de Biodiesel misturado ao diesel mineral), é capaz de gerar um grande potencial no mercado interno, possibilitando ganhos à balança comercial com a redução das importações de petróleo.

No Brasil, por intermédio de uma política governamental agressiva, milhares de plantas (indústrias) de produção de Biodiesel têm sido instalados em todas as regiões do país, e este material já é misturado ao diesel consumido nas bombas dos postos de abastecimento. Este fato faz com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), mantenha um programa nacional de monitoramento do combustível comercializado no País, com a associação de laboratórios credenciados para este fim. Testes com protocolos de metodologias validadas pela ASTM são empregados rotineiramente, avaliando amostras coletadas nos mais diversos pontos de abastecimento pelo país.

2.3 Aquicultura

Em 2012, a produção mundial de pescado chegou a 158 milhões de toneladas, dos quais 136,2 milhões de toneladas foram para o consumo humano. Dos 136 milhões de toneladas, cerca de 51,1% tiveram origem na pesca, enquanto que 48,9% vieram da aquicultura. Vale ressaltar que há 40 anos atrás a aquicultura era responsável por menos de 1% da produção mundial para consumo humano, e estima-se que em 2030 esse valor possa subir para 60% da produção mundial de pescado para consumo humano (Brasil, 2015).

De toda a produção da aquicultura cerca de 62,9% foi proveniente de água doce e 37,1% foi proveniente de água salgada. Os peixes são os organismos mais cultivados, seguidos pelos moluscos e crustáceos (Brasil, 2015).

Conforme mostra a Tabela 1, é possível notar que há somente três países ocidentais (Noruega, Chile e Brasil) com produção significativa, todos os demais são do continente asiático (Brasil, 2015).

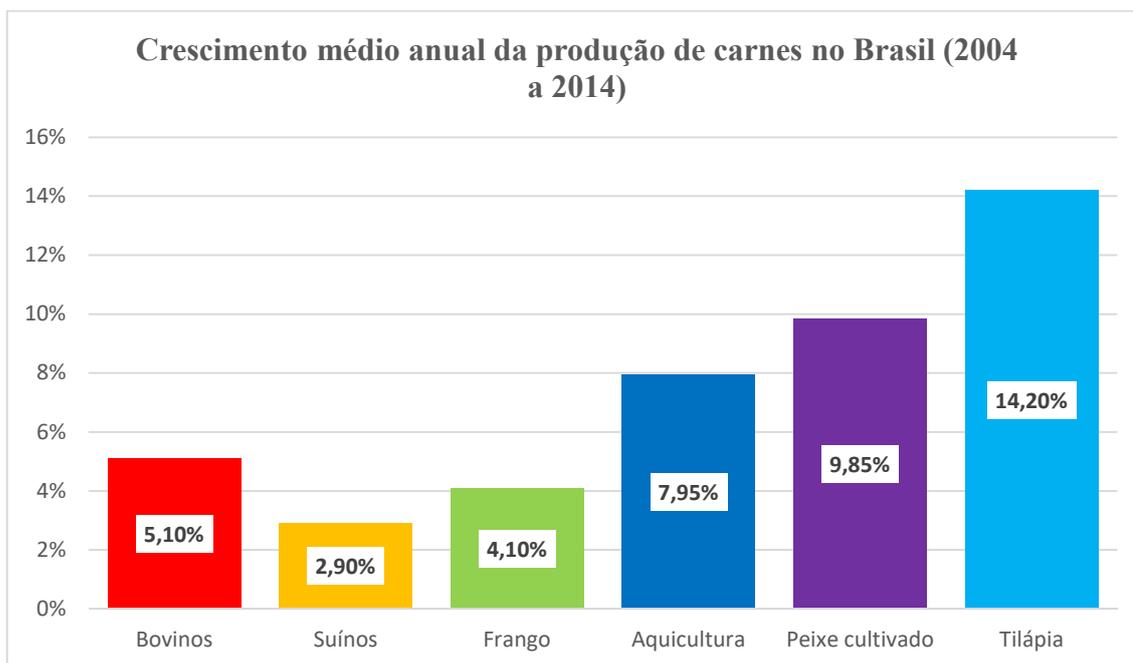
Tabela 1 - Ranking dos países com maior produção aquícola

<i>País</i>	<i>Produção (t)</i>
<i>China</i>	41.108.306
<i>Índia</i>	4.209.415
<i>Vietnã</i>	3.085.500
<i>Indonésia</i>	3.067.660
<i>Bangladesh</i>	1.726.066
<i>Noruega</i>	1.321.119
<i>Tailândia</i>	1.233.877
<i>Chile</i>	1.071.421
<i>Egito</i>	1.017.738
<i>Mianmar</i>	885.169
<i>Filipinas</i>	790.894
<i>Brasil</i>	707.461

(Valores de referência: BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. Plano de desenvolvimento da aquicultura brasileira – 2015/2020. Brasília: MPA, 2015)

Podemos perceber o quão importante foi o crescimento da aquicultura quando comparamos o seu crescimento com as demais fontes de produção de alimentos. No período de 2000/2012, a aquicultura cresceu 6,7% no mundo, enquanto que no mesmo período a produção da avicultura cresceu 3,3%, a bovinocultura 1,2% e a suinocultura 1% (Brasil, 2015). No Brasil essa tendência de crescimento se manteve, conforme podemos observar na Figura 4, sendo que a produção de tilápia se expandiu mais do que os outros setores (Kubitza, 2015).

Figura 4 - Crescimento dos setores de produção de carne no Brasil



(Valores de referência: Kubitz F. Aquicultura no Brasil. Panorama da aquicultura. Julho/agosto, 2015.)

No Brasil, segundo dados oficiais do extinto Ministério da Pesca e Aquicultura, a produção de pescado em 2013 foi de 1.241.807 t, sendo que, 765.287 t (61,6%) vieram da pesca e 476.512 t (38,4%) da aquicultura. A Tabela 2 mostra a produção aquícola brasileira (Brasil, 2015).

Tabela 2 - Produção aquícola brasileira em 2013

<i>REGIÃO</i>	<i>PRODUÇÃO (t)</i>
<i>NORDESTE</i>	140.748
<i>SUL</i>	107.448
<i>SUDESTE</i>	50.297
<i>CENTRO-OESTE</i>	105.010
<i>NORTE</i>	73.009
<i>TOTAL</i>	476.512

(Valores de referência: BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. Plano de desenvolvimento da aquicultura brasileira – 2015/2020. Brasília: MPA, 2015)

Desse total, a aquicultura continental foi responsável por 82,36% enquanto que a aquicultura marinha foi responsável por 17,63%. Vale destacar que a aquicultura continental é essencialmente representada pela piscicultura (MPA, 2015).

O Brasil ganhou destaque na aquicultura mundial nos últimos anos e promete ser a “próxima fronteira do mercado de proteína animal”, e espera-se um crescimento contínuo da atividade até 2022. O Brasil possui todos os ingredientes para se tornar a próxima superpotência em pescados, rivalizando com produtores como Tailândia, Noruega e China. Vale destacar que devido ao crescimento, em 2013, a aquicultura brasileira foi incluída pela primeira vez no relatório anual de Produção da Pecuária Municipal, do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas (IBGE). (Mendes, 2013; Bastos, 2015).

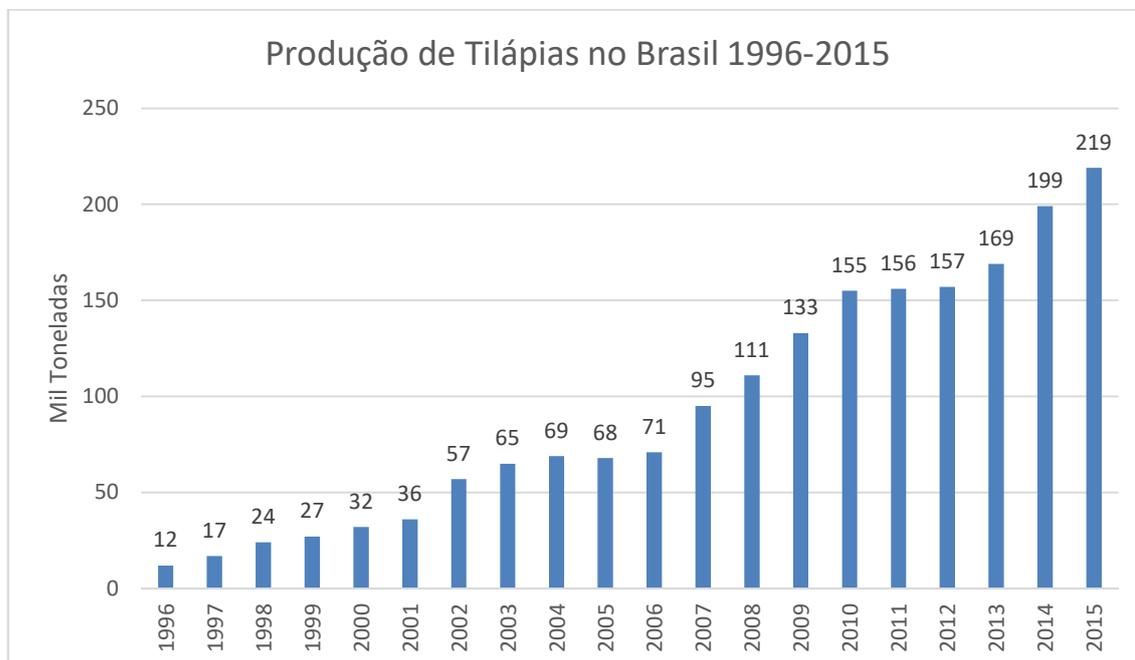
Tal crescimento foi possível graças ao desenvolvimento tecnológico e à disponibilidade de terras férteis para a agricultura e pecuária. Além disso, possui a maior reserva de água doce do planeta, com mais de 8 mil km³, muito superior à do segundo colocado, a Rússia, com cerca de 4,5 km³. O país ainda conta com uma grande diversidade de peixes que é um diferencial para atingir novos mercados, o clima é favorável para o cultivo da tilápia, espécie de peixe mais consumida no mundo. (Sidonio, 2012).

O grande potencial do Brasil é destacado quando se leva em conta que o país é o 5º maior do mundo e com 12% da água doce do planeta, somente em represas hidrelétricas são 5,3 milhões de hectares de área inundada (Sabbag, 2015, apud Borguetti, 2000). Aliado a isso o país ainda é um grande produtor de grãos – soja e milho – utilizados na produção de ração para os peixes, uma enorme vantagem pois a alimentação representar cerca de 60% dos custos na aquicultura (Mendes, 2013). Na América do Sul a aquicultura brasileira já é a segunda maior, perdendo apenas para o Chile, e tem como principal produto a tilápia e algumas espécies nativas (pacu e pintado).

2.3.1 Tilápia

A tilapicultura é a mais consolidada das criações de peixes no Brasil. Sua carne é de boa qualidade, com filé magro e sem espinhos entremeados e por isso o peixe foi de grande aceitação pelo mercado consumidor. Aliado a boa qualidade da sua carne a espécie se destaca por apresentar manejo simples, uma boa adaptação às condições climáticas e apresentam um custo de produção relativamente baixo. A produção vem apresentando um crescimento sólido nos últimos anos como apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Produção de Tilápias no Brasil 1996 - 2015



(Valores de referência: IBAMA, de 1996 até 2007; MPA, de 2008 até 2012; IBGE, de 2013 até 2015)

A produção concentra-se basicamente em três polos: Região Nordeste, reservatórios do Rio São Francisco e Região de Paulo Afonso (BA); Noroeste Paulista, na Região de Santa Fé do Sul e os reservatórios do Rio Paraná, Rio Grande e do baixo Rio Tietê; e Oeste Paranaense, predominam tanques escavados (Sussel, 2013).

O processo de comercialização e industrialização da tilápia é da indústria de filetagem que retira o filé do peixe que tem em média de 33,5% a 37,5% do peso do peixe. O restante é considerado resíduo. Resíduo é o termo utilizado para os restos e subprodutos do processamento da tilápia que possuem baixo valor, como cabeças, nadadeiras, peles, escamas e vísceras (Feltes, 2010).

A expansão da atividade resulta na produção de grandes quantidades de resíduos de peixe, especialmente as vísceras, que representam de 7,5% a 15% do peso do peixe e 35% a 45% da produção de óleo que pode ser usado na produção de Biodiesel, que faz com que o uso de resíduos seja uma alternativa econômica e ambiental para o setor (Santos, 2010).

2.3. Biodiesel

2.3.1. Histórico

A ideia de aproveitar os óleos vegetais como matéria prima para combustíveis não é nova, já que as primeiras experiências com motores de combustão por compressão foram conduzidas com óleo de amendoim. No ano 1900, o próprio Rudolph Diesel apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal de Paris, que foi acionado com óleo de amendoim, cultura que era muito difundida nas colônias francesas na África. No entanto, a abundância da oferta de petróleo e o seu preço acessível, determinaram que, nos anos seguintes, os derivados do petróleo fossem os combustíveis preferidos, reservando os óleos vegetais para outros usos.

Por outro lado, os óleos vegetais apresentavam dificuldades para se obter uma boa combustão, atribuídas a sua elevada viscosidade, a que impedia uma adequada injeção nos motores. O combustível de origem vegetal deixava depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, requerendo uma manutenção intensiva. A pesquisa realizada para resolver esses problemas conduziu à descoberta da transesterificação, que é a quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool. Este tratamento permitiu superar as dificuldades com a combustão. Um cientista belga, G. Chavanne, patenteou o processo de produção em 1937 (Dunn, 2001).

Do ponto de vista químico, o produto da reação do óleo com o álcool é um *éster monoalquílico* do óleo vegetal, cuja molécula apresenta muita semelhança com as moléculas dos derivados do petróleo. O rendimento térmico do novo combustível é de 95% em relação ao do diesel de petróleo, ou seja, do ponto de vista prático, não se percebe qualquer diferença. Os primeiros a utilizar a feliz denominação de *Biodiesel* para esses combustíveis foram pesquisadores chineses, em 1988 (Dunn, 2001).

Na década de 30, o governo francês incentivava as experiências com o óleo de amendoim visando conquistar a independência energética (Dunn, 2001). Durante a II Guerra Mundial, o combustível de origem vegetal foi utilizado extensamente em vários países, incluindo a China, a Índia e, obviamente, a Bélgica. Em 1941 e 1942, havia uma linha de ônibus entre Bruxelas e Louvain, que utilizava combustível obtido a partir do óleo de palma (Dunn, 2001)

A II Guerra Mundial cortou as linhas de abastecimento e causou aguda escassez de combustíveis, estimulando a busca de sucedâneos. Porém, o desenvolvimento dos combustíveis de origem vegetal foi praticamente abandonado quando o fornecimento de petróleo foi restabelecido: no final da Guerra: a abundância de petróleo importado, especialmente do Oriente Médio, por preços muito acessíveis, desestimulava a utilização de combustíveis alternativos.

Sabe-se atualmente, que os motores a diesel podem ser adaptados para utilizar, como combustível, os óleos vegetais *in natura* (sistema *elsbett*). No entanto, o método belga, de transformação dos óleos, parece mais adequado para resolver o problema do transporte, já que não requer qualquer modificação nos motores.

2.3.2. Biodiesel no Brasil

No Brasil, assim como em outros países na década de 40 ocorreram às primeiras tentativas com o objetivo de aproveitamento energético de óleos e gorduras em motores a combustão interna. No entanto, não há relatos de utilização do processo de transesterificação na época, apenas do uso de óleos vegetais puros em motores a diesel, inclusive em locomotivas e reação de craqueamento (Suarez e Meneghetti, 2007).

Nas décadas de 70 e 80, em resposta ao desabastecimento de petróleo, o Governo Federal criou o conhecido PROÁLCOOL e o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO). Neste contexto destacaram-se trabalhos realizados pelos pesquisadores Expedito José de Sá Parente e Ulf Friedrich Schuchardt da UFC e UNICAMP respectivamente, que resultaram nas primeiras patentes brasileiras na área. Com a queda no preço do petróleo o programa PRO-ÓLEO foi extinto, mas alguns pesquisadores brasileiros continuaram trabalhando nesse sentido (Suarez e Meneghetti, 2007).

No final dos anos 90, o Governo Federal voltou a discutir o uso do Biodiesel e a partir de 2003 criou-se um Grupo de Trabalho Interministerial que ficou encarregado de apresentar estudos da viabilidade do uso de combustível derivados de óleos e gorduras e indicar as ações necessárias para sua implantação. No relatório final apresentado, esta comissão considerou que o Biodiesel deveria ser introduzido imediatamente na matriz energética do país. Criou-se então em dezembro de 2003 uma Comissão Executiva Interministerial (CEIB) composta por 14 ministérios e com participação de entidades importantes como Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), ANP, Banco Nacional de Desenvolvimento

(BNDS) e Petrobrás, com coordenação do Ministério das Minas e Energia. Após um ano, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), tendo como principal objetivo garantir a produção viável economicamente, tendo como tônica a inclusão social e o desenvolvimento regional (Suarez e Meneghetti, 2007).

Desde então, leis, decretos, resoluções e benefícios fiscais têm incentivado a produção do Biodiesel. A consolidação veio pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 que incluiu o Biodiesel na matriz energética brasileira e previu o uso obrigatório de B5 (mistura de 5% de Biodiesel B100 ao óleo diesel) em um prazo de 8 anos. A mesma lei determinou a partir de sua publicação a utilização da mistura B2 (2% de Biodiesel).

A confirmação da utilização obrigatória do B2 veio pela resolução n.º 5 de 2007 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) que estabeleceu a data de 1 de janeiro de 2008 para início da obrigatoriedade. Ainda em 2008 o percentual aumentou para 3% (B3) pela resolução n.º 2 de 2008 do CNPE, a data estipulada foi 1 de julho de 2008. Um ano após, 1 de julho de 2009, passou a ser obrigatória a mistura B4 resolução n.º 2 de 2009 do CNPE. Em 16 de Setembro de 2009 a resolução n.º 6 do CNPE determinou a obrigatoriedade de 5% de Biodiesel no óleo diesel (B5) a partir de 1º de janeiro de 2010, antecipando em três anos o prazo estipulado pela Lei nº 11.097 e confirmando previsões dessa antecipação.

O Brasil situa-se em uma Região tropical, o que lhe traz grandes vantagens agrônomas, como altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável.

O país não explora toda a sua área agricultável, explora menos de um terço. Possui então a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes às novas fronteiras, e os outros 60 referentes a terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. O programa Biodiesel visa à utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gênero alimentício.

Empregar uma única matéria-prima para produzir Biodiesel num país com a diversidade do Brasil seria um grande equívoco. Na Europa se usa predominantemente a colza, por falta de alternativas, embora se fabrique Biodiesel também com óleos residuais de fritura e resíduos gordurosos. Em nosso caso temos dezenas de alternativas, como o demonstram experiências realizadas em diversos Estados com mamona, dendê, soja, girassol, pinhão manso, babaçu, amendoim, pequi, etc. (Soares, 2010). Cada cultura desenvolve-se melhor dependendo das condições de solo, clima, altitude e assim por diante. A mamona é importante para o

semiárido, por se tratar de uma oleaginosa com alto teor de óleo, adaptada às condições vigentes naquela Região e para cujo cultivo já se detém conhecimentos agrônômicos suficientes. Além disso, o agricultor familiar nordestino já conhece a mamona. O dendê será, muito provavelmente, a principal matéria-prima na Região Norte. Além das culturas de oleaginoso vale destacar o crescimento da aquicultura brasileira, que a partir do óleo de peixe também pode ser feito o Biodiesel, tornando-se mais uma matéria prima alternativa.

Às vezes se comenta que o Brasil não vai produzir Biodiesel de soja, por exemplo. Na verdade, o objetivo do Governo Federal com o PNPB é promover a inclusão social e, nessa perspectiva, tudo indica que as melhores alternativas para viabilizar esse objetivo nas regiões mais carentes do País, como a mamona no Semiárido e o dendê na Região Norte, produzidos pela agricultura familiar. Diante disso, será dado tratamento diferenciado a esses segmentos e os Estados também deverão fazê-lo, não apenas na esfera do ICMS, mas de outras iniciativas e incentivos. Em Pernambuco, por exemplo, já se cogita criar um polo ricinoquímico na Região do Araripe, mas há vários outros exemplos. Entretanto, uma vez lançadas as bases do PNPB, como se está fazendo agora, todas as matérias-primas e rotas tecnológicas são candidatas em potencial. Isso vai depender das decisões empresariais, do mercado e da rentabilidade das diferentes alternativas. Ao Governo não cabe fazer as escolhas, mas sim estimular as alternativas que mais contribuam para gerar empregos e renda, ou seja, promover a inclusão social. Mas não há dúvida de que a soja, tanto diretamente, como mediante a utilização dos resíduos da fabricação de óleo e torta, será uma alternativa importante para a produção de Biodiesel no Brasil, sobretudo nas regiões com maior aptidão para o desenvolvimento dessa cultura.

A sinergia entre o complexo oleaginoso e o setor de álcool combustível traz a necessidade do aumento na produção de álcool. A produção de Biodiesel consome álcool Etílico, através da transesterificação por rota etílica, o que gera incremento da demanda pelo produto. Consequentemente, o projeto de Biodiesel estimula também o desenvolvimento do setor sucroalcooleiro, gerando novos investimentos, emprego e renda.

2.3.3. Biodiesel Metílico e Etílico

Os álcoois mais empregados na transesterificação do Biodiesel são os álcoois de cadeia curta como metanol e etanol. Esses álcoois apresentam pouca diferença ao rendimento da reação (Encinar,2002).

O metanol é o álcool mais utilizado pela indústria nas reações de transesterificação, pois é mais barato, é facilmente obtido com um teor de água menor que o do etanol, sua velocidade reacional é maior e tem um menor consumo do álcool e há uma separação de fases espontânea dos ésteres Metílicos da glicerina (Encinar,2002; Knothe, 2006).

Mas a rota metílica possui as desvantagens do metanol que, embora possa também ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente obtido de fontes fósseis, sendo que, uma eventual alta na demanda por metanol não poderia ser prontamente suprida pelo atual ritmo da produção industrial brasileira. Além disso, o metanol é um reagente de alta toxicidade (Encinar,2002; Knothe, 2006).

O etanol apresenta como desvantagem possuir uma cadeia mais longa que o metanol, tornando os ésteres Etílicos produzidos mais miscíveis na glicerina, prejudicando a separação de fases. Entretanto, por possuírem um carbono a mais na molécula, os ésteres Etílicos elevariam o número de cetano otimizando a combustão nos motores a diesel. Um outro inconveniente do etanol é a presença de um maior teor de água, fato prejudicial para o processo de transesterificação, mas que pode ser evitado utilizando-se etanol anidro, cujo processo produtivo industrial brasileiro já está bastante consolidado. Mas, as grandes vantagens do etanol para o Brasil são, além do fato de ser menos tóxico que o metanol, o de ser um combustível renovável produzido a preços competitivos (Encinar,2002; Knothe, 2006).

É importante salientar que diferentemente dos ésteres Metílicos, os ésteres Etílicos são de considerável importância estratégica, pois são oriundos da biomassa (óleos vegetais e etanol de cana de açúcar), o que poderia garantir a auto sustentabilidade com relevância ambiental positiva a um programa de desenvolvimento sócio econômico.

2.4. Análise térmica

A confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) define Análise Térmica como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (Ionashiro, 2004).

A análise térmica permite obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica; água livre e; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc.

As vantagens da análise térmica são muitas (necessita pouca amostra para os ensaios, variedade de resultados em um único gráfico, grande reprodutibilidade, fácil reprodução de análise), e sua aplicabilidade ocorre em diversas áreas: alimentícia, catálise, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, polímeros, vidros, dentre outras. Uma das desvantagens da análise térmica é o custo relativamente alto dos seus equipamentos (Mothé e Azevedo, 2002).

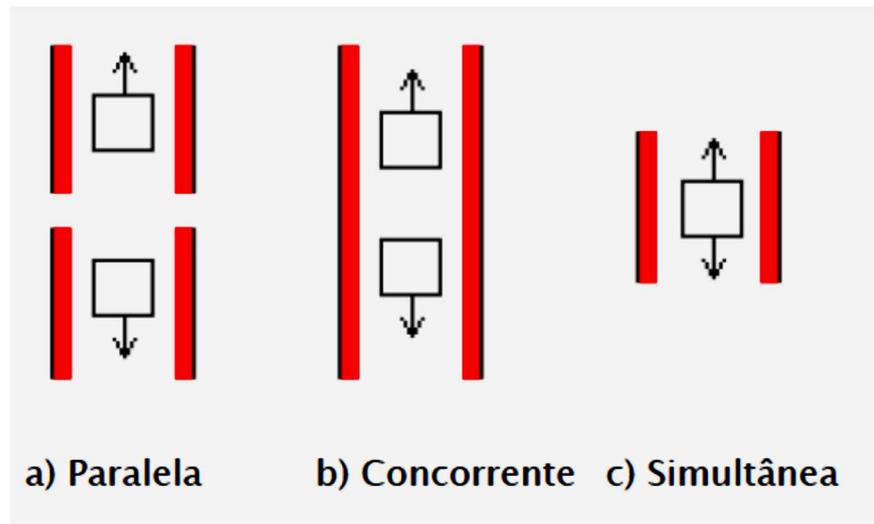
Em um sistema de termoanálise, a amostra é colocada em um ambiente na qual é possível observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura ou do tempo. As mudanças ocorridas na amostra, são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é ampliado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura do registrador (Mothé e Azevedo, 2002).

As principais técnicas termo analíticas são a Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Mecânica Térmica (TMA) e Análise Mecânica – Dinâmica (DMA).

Ocasionalmente, o uso de mais de uma técnica termo analítica é aconselhável a fim de responder completamente e inequivocamente a um problema específico. Nas situações em que temos mais de uma técnica utilizada podemos utilizar três termos. Quando uma nova amostra é utilizada para cada técnica e cada medição é feita em um único ambiente térmico, nos referimos como “paralela”, na situação na qual temos amostras individuais usadas em uma atmosfera e ambiente térmico em comum chamamos de “concorrente” (Figura 6).

Condições experimentais de ensaios distintos, como por exemplo, a preparação da amostra, provocam incertezas nas situações anteriores. A última alternativa é compartilhar não só a atmosfera e o ambiente térmico, mas também a amostra. Tal medida leva o nome de “simultânea” e tem tido grande aplicação, já que as possibilidades de utilizar várias técnicas termo analíticas simultaneamente são praticamente infindáveis.

Figura 6 - Tipos de combinação de métodos



(Fonte: Rodrigues, G. V.; Marchetto, O. Análises Térmicas. UFSC)

O compartilhamento da amostra e do ambiente térmico pode tornar impossível à otimização das condições de cada medida, sendo então necessário fazer uma concessão. Porém, frequentemente, a base para comparação de resultados de uma técnica para outra e a economia em tempo, equipamento e amostra, superam as desvantagens e a possível perda de sensibilidade.

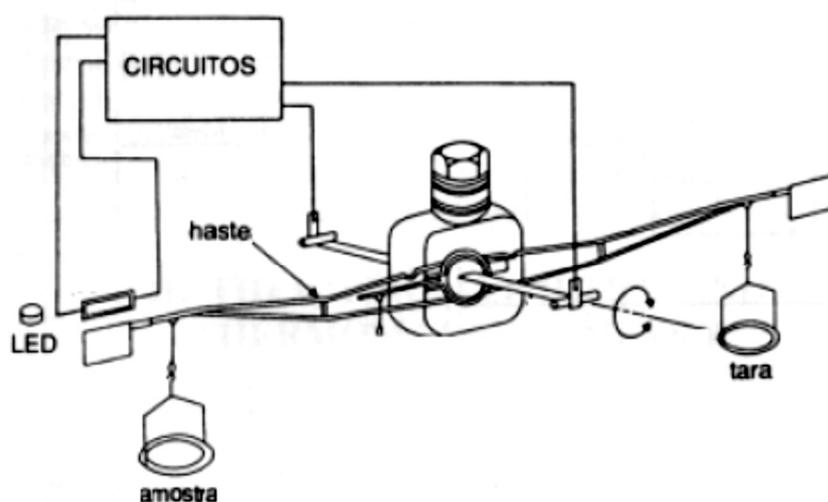
2.4.1. Termogravimetria

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. É uma técnica com vasta área de aplicação na determinação do comportamento térmico dos materiais.

A medida destas variações é realizada por uma termobalança. As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura, permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.

A temperatura do forno e/ou da amostra é determinada por meio de um par termoeletrico, ou, mais raramente através de um termômetro de resistência. A localização do sensor de temperatura é crítica, devendo estar o mais próximo possível da amostra. Com relação à balança, grande parte dos aparelhos comerciais utiliza um dos modelos de balança elétrica da Cahn Instruments Co, por se tratar de balanças exatas, reprodutíveis e de custo relativamente baixo. As balanças Cahn (Figura 7) se baseiam no princípio da “Balança de nulo”. Elas operam continuamente em equilíbrio, pois os eventuais deslocamentos do travessão são detectados por um arranjo: feixe luminoso–anteparo-foto válvula e o equilíbrio restabelecido através da força de um motor de torque magnético.

Figura 7 - Esquema de uma balança de Cahn



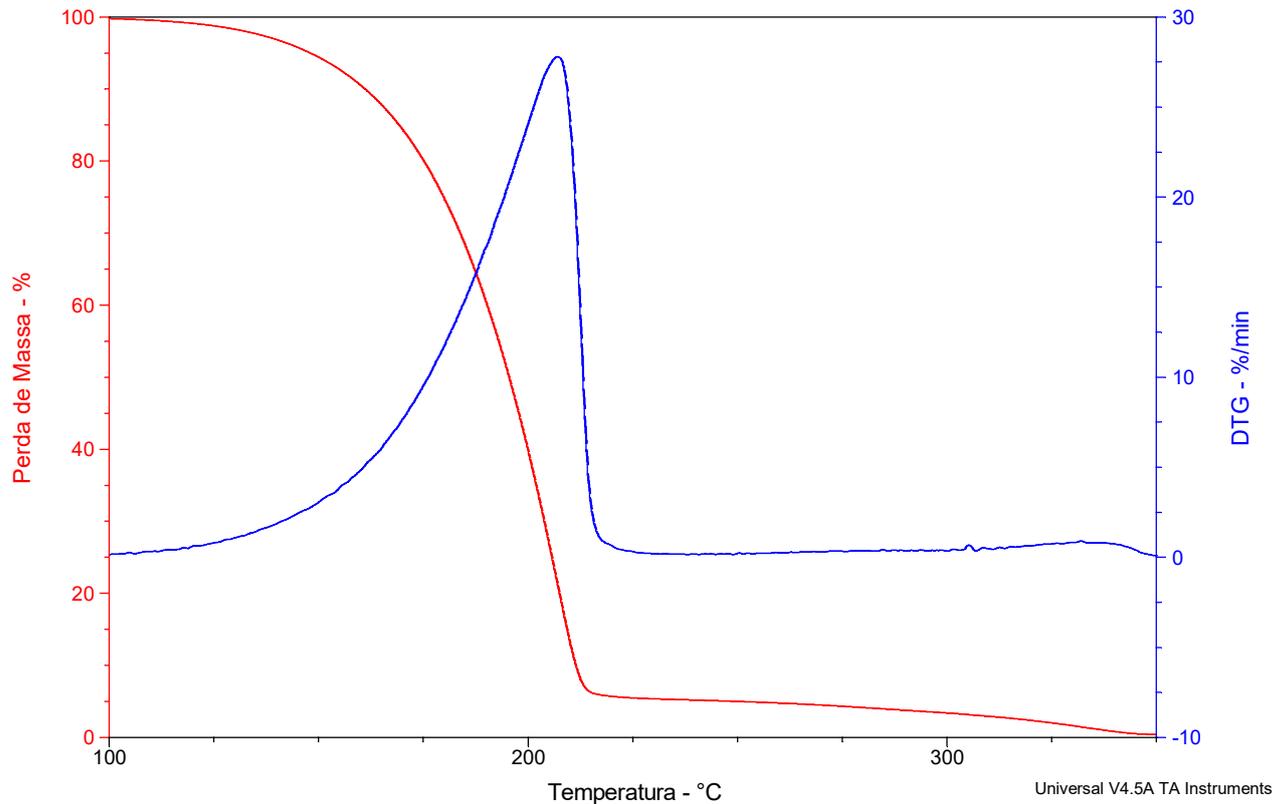
(Fonte: Rodrigues, G. V.; Marchetto, O. Análises Térmicas. UFSC)

O princípio se baseia na obtenção da curva Termogravimétrica (TG), plotando-se massa (mg) ou percentual de perda de massa (eixo y) versus temperatura ou tempo (eixo X). A amostra é acondicionada em recipiente e colocado em uma balança analítica, em atmosfera controlada, onde efetua-se o aquecimento contínuo e programado. Ao sofrer degradação, a amostra perde massa, sob a forma de produtos voláteis, e o sensor registra a correspondente perda de massa (Lucas et al., 2001 e Haines, 1995).

O método permite obter a primeira derivada da curva TG, denominada curva DTG, que possibilita visualizar o início e o final de cada evento de perda de massa, indicando a faixa de temperatura onde ocorre uma determinada reação de decomposição.

Tipicamente curvas TG e sua derivada (DTG), são apresentadas como na Figura 8.

Figura 8 - Gráfico de TG (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)



2.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura ou do tempo. O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações.

O DSC mede a diferença de energia entre a substância e a um cadinho de referência, inerte de modo térmico, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra.

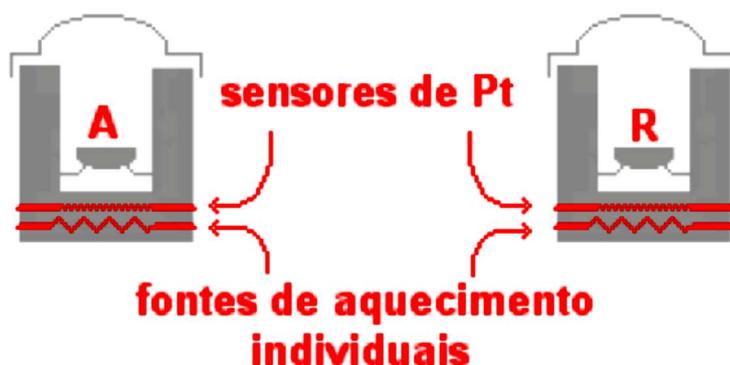
A curva DSC fornece informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudança de capacidade calorífica (Mothé e Azevedo, 2002).

Existem dois tipos de equipamentos para a Calorimetria Diferencial de Varredura, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor.

2.4.2.1 DSC de compensação de energia

No DSC por compensação de energia, Figura 9, a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores.

Figura 9 - Diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia



(Fonte: Rodrigues, G. V.; Marchetto, O. Análises Térmicas. UFSC)

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura.

Um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores é formado, possibilitando quantificar as transformações uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reação.

2.4.2.2 DSC de fluxo de calor

O segundo tipo de instrumento é chamado de DSC por “fluxo de calor” (Figura 10). Este instrumento possui uma similaridade ainda maior com o DTA, uma vez que apenas um forno é utilizado.

No forno os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutora, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados na forma de potencial elétrico (μV) correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. Assim, uma curva de μV versus tempo pode ser computado.

Figura 10 - DSC por fluxo de calor



(Fonte: Rodrigues, G. V.; Marchetto, O. Análises Térmicas. UFSC)

O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência.

Os dois tipos de DSC são equipamentos capazes de fornecer dados satisfatórios em processo envolvendo entalpia, com uma precisão da ordem de 1-2%. Os equipamentos de compensação de calor são, geralmente, limitados a temperaturas até 725 °C, enquanto os de fluxo de calor podem operar até 1500 °C.

O registro posteriormente corrigido da curva DSC, em ambas as técnicas, é expresso em termos de temperatura ou tempo nas ordenadas, e mW/mg (miliwatts por miligramas) na abscissa.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Métodos

4.1.1 Óleo de Tilápia

O Óleo de Tilápia foi obtido de uma indústria de filetagem de tilápia através do Prof. Dr. Luiz Edvaldo Pezzato – UNESP Botucatu. O filé de tilápia após ser cortado era deixado descansar sobre uma esteira, durante esse período o óleo escorria dos filés e era coletado. É preciso ressaltar que esse resíduo não era reaproveitado de nenhuma forma.

4.1.2 Purificação do Óleo de Tilápia

A purificação do óleo bruto visa maximizar o rendimento da reação de transesterificação do Biodiesel, ela inclui a degomagem que visa a remoção, eliminação ou inativação de fosfolípidos e substâncias semelhantes, além da eliminação de outras impurezas como sabões e íons metálicos; neutralização, os ácidos graxos livres são neutralizados por solução aquosa de álcali em excesso, e eliminados com hidratação; secagem, é retirado o máximo de água presente no Biodiesel para evitar a hidrólise e a formação de microrganismos que causam aumento de sua acidez; e o branqueamento, que é o tratamento com materiais adsorventes que irão remover pigmentos, produtos de oxidação, metais e outros (Morais et al, 2001).

4.1.2.1 Degomagem

Foi realizada mediante a adição de 3,0% m/m de água ao óleo bruto aquecido a 60°C e agitação durante 30 min. Após este processo, deixou-se a mistura resfriar e a fração oleosa foi separada com o auxílio de uma centrífuga Sigma de modelo 4K15, com velocidade de 4000 rpm (Força $g = 2508,8$ para o raio até a metade do tubo).

4.1.2.2 Neutralização

O óleo foi neutralizado com a adição de 4,0% de excesso de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 20%, sob temperatura de 40°C e agitação vigorosa por um tempo de 20 min. Após esse tempo, cessou-se a agitação e elevou-se a temperatura até 80°C, a fim de facilitar a separação do óleo e da borra. A mistura foi resfriada e centrifugada a 4000 rpm.

4.1.2.3 Lavagem

O processo transcorreu através da adição de água ao óleo neutralizado, à temperatura de 90-95°C submetido à agitação manual e decantação em funil de separação até supressão do NaOH 20%, o intuito dessa lavagem é retirar o excesso de hidróxido e resquícios de algum sólido (borra), e como indicador para a água de lavagem utilizou-se fenolftaleína 1%.

4.1.2.4 Secagem

Para eliminar a água, o óleo foi submetido a rota evaporação para retirar o excesso de água presente no Biodiesel. Durante o processo a temperatura foi mantida em 80°C e a rotação do balão foi de 50 rpm. Depois do processo de rota evaporação, o óleo foi resfriado e utilizou-se um agente secante (Na₂SO₄), seguido de filtração.

4.1.2.5 Branqueamento

O processo de branqueamento ocorreu através da adição de substâncias adsorventes (10% p/p carvão ativo em relação ao óleo) ao óleo seco sob com agitação lenta à temperatura de 70°C por 20 minutos de retenção. Para a retenção das substâncias adsorventes foi feita uma filtração a vácuo.

4.1.3 Caracterização Físico-Química do Óleo de Tilápia

4.1.3.1 Índice de Acidez

O Óleo de Tilápia bruto e refinado teve o índice de acidez analisado e o resultado foi expresso pela quantidade de base em miligramas de NaOH por grama de amostra, necessária para a neutralização dos ácidos livres presentes na amostra, pois este é o parâmetro essencial para definir o melhor caminho para reação ou rota de produção do Biodiesel. Um importante parâmetro dos óleos que irão sofrer a transesterificação alcalina é possuir acidez livre de no máximo 1% (Ferrari, 2005).

A transesterificação em meio alcalino com um índice de acidez alto, têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e / ou dos ésteres monoalquílicos formados. Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do Biodiesel. Já para o Biodiesel que possui um alto índice de acidez pode levar à formação de sabão, à depósitos e à corrosão no motor (Schuchardt, 1998).

A titulação foi feita utilizando uma solução de NaOH padronizada (0,09944M) e solução de fenolftaleína. O cálculo da porcentagem de ácidos graxos livres foi utilizado a fórmula:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V.M.28,2}{P}$$

Onde:

V = volume em (mL) da solução titulante.

M = Concentração Molar da solução titulante.

P = massa em gramas da amostra.

A porcentagem de acidez em ácido oleico foi obtida através da equação:

$$\% \text{ Acidez} = 0,503 \times \text{Índice de acidez}$$

4.1.3.2 Índice de Iodo

O índice de iodo está relacionado às reações de halogenação. Cada dupla ligação presente em ácidos graxos insaturados pode reagir facilmente com dois átomos de halogênio, tendo como produto da reação derivados trans-saturados. Utilizando iodo como reagente halogenado, o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de lipídios é chamado de

índice de iodo. Este valor é usado como uma estimativa do grau de insaturação dos óleos e gorduras. Assim, quanto maior o índice de iodo, maior o número de insaturações presentes no óleo (Faccini, 2008).

Pesou-se aproximadamente 0,25 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 500 mL com tampa e adicionou-se 10 mL de tetracloreto de carbono. Transferiu-se com auxílio de bureta, 25 mL de solução de Wijs ao frasco Erlenmeyer que continha a amostra. Tampou-se e agitou-se cuidadosamente com movimento de rotação, assegurando-se perfeita homogeneização. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz e a temperatura ambiente, por 30 minutos. Adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15 % (m/v) e 100 mL de água destilada. Titulou-se com solução tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1 % (m/v) e continuou até o completo desaparecimento da cor azul. Preparou uma determinação em branco e procedeu da mesma maneira que a amostra.

Para obter o índice de iodo, utilizou a equação:

$$\text{Índice de iodo, (g I}_2\text{/100g)} = 12,69 \times M \times (v_1 - v_2) / m$$

Onde:

M = concentração exata, em mols por litro, da solução aquosa padronizada de tiosulfato de sódio;

v₁ = volume, em mililitros, da solução aquosa padronizada de tiosulfato de sódio, usada na titulação do branco;

v₂ = volume, em mililitros, da solução aquosa padronizada de tiosulfato de sódio, usada na titulação da amostra;

m = massa da amostra, em gramas.

4.1.3.3 Teor de água

O teor de água foi executado em um titulador de Karl Fischer coulométrico da marca KEM modelo MKC-610. A determinação do teor de água é uma propriedade fundamental na produção do Biodiesel. O processo clássico de transesterificação é influenciado negativamente em seu rendimento por alto teor de água.

O Reagente Karl Fischer (RKF) é constituído de uma mistura de iodo, dióxido de enxofre e piridina em metanol, com este reagente podem ser determinadas pequenas quantidades

de água. Ocorre uma reação onde o iodo é reduzido pelo dióxido de enxofre, na presença de água:



O procedimento do método se baseia numa titulação coulométrica. O I_2 é reduzido para o Iodo na presença de água, quando toda água da amostra for consumida, a reação cessa. A titulação direta usualmente fornece a água total, ou seja, água livre mais a água de hidratação. O volume de RKF gasto na titulação da amostra é então utilizado nos cálculos do teor de umidade.

Por ser o reagente de Karl Fischer um dessecante poderoso, a amostra e o reagente devem ser protegidos contra a umidade atmosférica em todos os procedimentos.

No Biodiesel estocado a água pode hidrolisar os ésteres, aumentando o teor de ácidos graxos livres e também pode favorecer o crescimento de microrganismos (Meher, 2006).

Uma alíquota da amostra (aproximadamente 2g) foi injetada na célula de titulação de Karl Fisher coulométrico, onde iodo é gerado coulometricamente no ânodo e reage estequiometricamente com a água. Quando toda água é consumida o excesso de iodo é detectado por um eletrodo e tem-se o ponto final da titulação.

4.2 Obtenção dos ésteres

A reação de transesterificação foi realizada em um balão de fundo redondo, com controle de temperatura em uma manta de aquecimento, e agitação mecânica com capacidade de 2 L. A temperatura do sistema foi mantida em torno de 50°C. Primeiro adicionou-se o álcool (metanol ou etanol) que foi utilizado na razão molar de 6:1 com o óleo e ao álcool foi adicionado o catalisador (NaOH), na quantidade de 1% do óleo. Depois que todo o catalisador se dissolveu no álcool, formando um alcóxido, foi adicionado o Óleo de Tilápia de forma lenta a solução. Esta adição provocou uma baixa redução na temperatura, e estabeleceu-se este momento como sendo o tempo zero da reação. O tempo de reação foi em torno de 40 min (Ferrari et al., 2005). Para a reação de transesterificação metanólica foi observado a formação de duas fases, a superior correspondendo aos ésteres Metílicos e a inferior correspondendo à glicerina e subprodutos da reação. Para a reação de transesterificação etanólica ao final da reação não houve a separação das fases, para que ocorresse tal separação foi adicionado uma pequena quantidade de glicerol, dessa forma formou-se as duas fases.

Após a separação das duas fases por decantação, os ésteres obtidos foram purificados através da lavagem com uma solução contendo 1,5 L de água destilada a temperatura ambiente e 0,5% de HCl concentrado, a fim de que o catalisador remanescente da reação seja neutralizado. A neutralização total foi confirmada com a adição de indicador fenolftaleína 1% (m/v), a água de lavagem. (Ferrari et al., 2005).

4.3 Caracterização dos ésteres

Os ésteres Metílicos e Etílicos foram submetidos a caracterização Físico-Química para verificar se as amostras tiveram uma boa reação de transesterificação e ficaram dentro dos padrões da ANP. Para verificar a composição química dos ésteres foi feita análise da composição dos ésteres por cromatografia gasosa, para verificar a possível presença de subprodutos ou produtos de decomposição os ésteres foram submetidos a análise de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e para confirmar os principais ésteres Metílicos e Etílicos foi feita a Ressonância Magnética Nuclear de ^1H .

4.3.1 Caracterização Físico-Química

4.3.1.1 Índice de Acidez

A metodologia utilizada para o Índice de Acidez dos ésteres Metílicos e Etílicos foi a mesma do óleo.

4.1.3.1 Cromatografia Gasosa (GC)

A composição em ésteres de ácidos graxos foi determinada por cromatografia gasosa (CG) após preparo dos ésteres segundo método descrito por Hartman e Lago (Hartman et al., 1973). Os dados de CG foram obtidos em um cromatógrafo gás-líquido Varian, modelo CP3800, equipado com detector por Ionização de Chama (DIC), a coluna foi uma BPX-70 (70% Cianopropil polisilfenilsiloxano), com 30m x 0,25mm, com 70% de Cianopropil Polisilfenileno-siloxano como fase estacionária. O gás de arraste utilizado foi o Hélio, com um fluxo de 1 mL/minuto (fluxo constante), e ar sintético e hidrogênio como gás para o detector e nitrogênio como gás auxiliar, “make-up”. As temperaturas de trabalho do injetor e do detector

foram 200°C e 250°C, respectivamente. A programação da coluna foi: 80°C por 2 min, rampa de 4°C/min até 220°C. O injetor do tipo split/splitless, com volume de injeção de 1 µL. Padrões de ácidos graxos metilados (ésteres Metílicos de ácidos graxos C₄ – C₂₄), FAME mix, 100mg – 37 componentes (SUPELCO).

4.1.3.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na Região do Infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca THERMO SCIENTIFIC, modelo Nicolet IS5, na faixa de 4000-400 cm⁻¹ com ATR. A espectroscopia no Infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na Região do Infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no Infravermelho (Silverstein e Webster, 2000).

4.1.3.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ⁻¹H)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio permite elucidar estruturas de espécies químicas, bem como determinar quantitativamente a espécie absorvente. A técnica está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na Região de radiofrequência (rf) de cerca de 4 a 900 MHz.

Os espectros de RMN-¹H foram obtidos em um equipamento Bruker de 7,05 Tesla, modelo DPX300 (300,13MHz para frequência do hidrogênio), em clorofórmio deuterado.

4.2 Estudo Termoanalítico

4.2.1 Termogravimetria – Termogravimetria Derivada (TG/ DTG)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foram realizadas com intuito de estudar a estabilidade térmica e o processo de vaporização e decomposição do óleo de soja e do Biodiesel de soja Metílico e Etílico.

As curvas TG/DTG foram obtidas num equipamento TGA - Q50 da TA Instruments, em atmosferas de ar sintético e nitrogênio, com fluxo de 60 mL.min⁻¹ no forno e 40 mL.min⁻¹

na balança, razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C min⁻¹, em cadinhos de platina (Pt) como suporte.

4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Através da análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são obtidas informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudança de capacidade calorífica, com relação ao material de referência.

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC-Q20 com sistema de resfriamento RCS-90 da TA Instruments, utilizando-se como suporte de amostra, cadinhos de alumínio com tampa (cristalização) e sem tampa (decomposição), e como referência, um cadinho similar, vazio. Atmosferas de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Para realizar o teste de oxidação acelerada utilizou-se o gás oxigênio e foi feita uma programação que seguiu os seguintes passos:

- 1 – Troca-se o gás para o gás 1 (gás N₂);
- 2 – Aquecimento até 110°C;
- 3 – Isoterma por 1 min;
- 4 – Troca-se o gás para o gás 2 (gás O₂);
- 5 – Isoterma por 60 min.

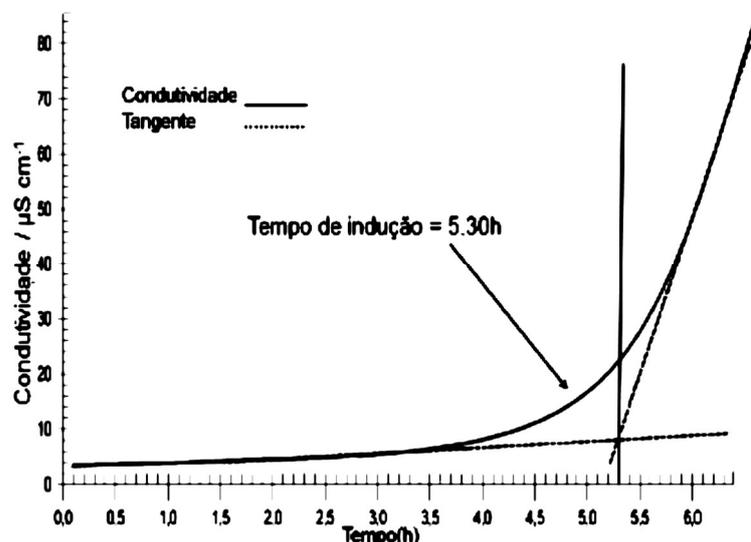
4.2.3 Teste de oxidação acelerada (Rancimat, MÉTODO EN 14112)

As amostras do Biodiesel de soja foram analisadas de acordo com o método Rancimat, segundo a Norma Européia (EN 14112) utilizando o equipamento de marca METROHM (Modelos Rancimat 873).

As amostras foram analisadas sob aquecimento na temperatura de 110 °C e fluxo constante de ar 10 L.h⁻¹. O fator de correção da temperatura (ΔT) foi fixado em 0,9 °C, conforme recomendado pela EN 14112. A quantidade de amostra utilizada foi de 3,0 g. Os produtos formados pela decomposição são arrastados por um fluxo de ar para dentro de uma célula condutivimétrica de medição abastecida por água destilada, que passa a dissolver os ácidos voláteis provenientes do Biodiesel. A condutividade dessa célula é monitorada

automaticamente, gerando um gráfico de condutividade x tempo (Figura 11), sendo o tempo de indução (IP) determinado no momento em que verificasse a elevação súbita da condutividade.

Figura 11 - Gráfico (Rancimat) de condutividade x tempo



4.3 Correlação de Pearson

Na busca de relacionar as análises do Tempo de Indução Oxidativa realizada pela metodologia por DSC com o método oficial (Rancimat) da ANP utilizou-se a correlação de Pearson. Comparando os resultados das duas metodologias podemos analisar se existe ou não uma correlação entre os resultados obtidos.

O coeficiente de correlação de Pearson (r) ou coeficiente de correlação produto-momento ou o r de Pearson mede o grau da correlação linear entre duas variáveis quantitativas. É um índice adimensional com valores situados entre -1,0 e 1,0, que reflete a intensidade de uma relação linear entre dois conjuntos de dados.

Este coeficiente, normalmente representado pela letra " r " assume apenas valores entre -1 e 1.

$r = 1$ Significa uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis.

$r = -1$ Significa uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis - Isto é, se uma aumenta, a outra sempre diminui.

$r = 0$ Significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra. No entanto, pode existir uma outra dependência que seja "não linear". Assim, o resultado $r=0$ deve ser investigado por outros meios (Figueiredo, 2009).

A correlação de Pearson pode ser calculada pela seguinte fórmula:

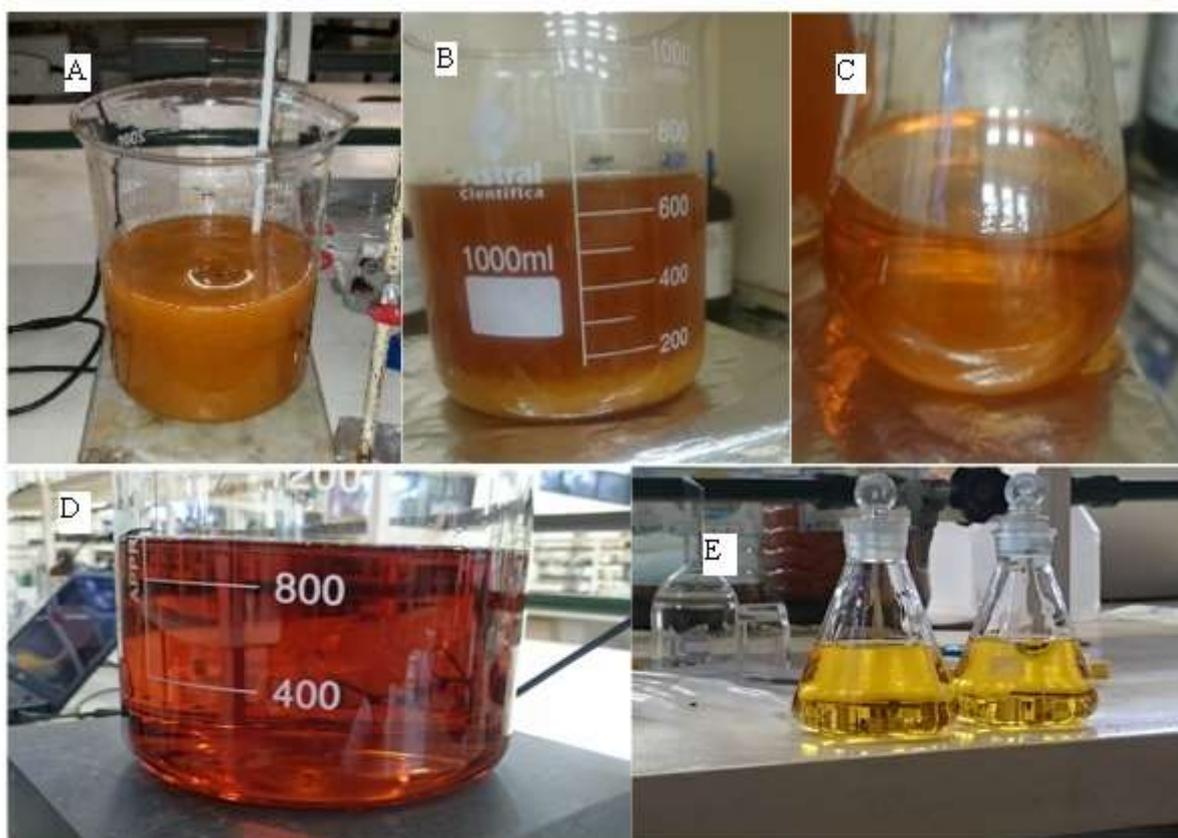
$$r = \frac{n \cdot \sum(x \cdot y) - (\sum x) \cdot (\sum y)}{\sqrt{n\sum x^2 - (\sum x)^2} \cdot \sqrt{n\sum y^2 - (\sum y)^2}}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Purificação e Caracterização Físico-Química do Óleo de Tilápia

O Óleo de Tilápia bruto, apresentava como características físicas um aspecto muito turvo, de cor amarelo escuro e um odor forte e característico de peixe. Como primeira análise do óleo foi feito o Índice de Acidez, para verificar a quantidade de base que seria adicionada para uma total neutralização dos ácidos graxos livres, que apresentou um valor de 4,03 mg KOH/g de amostra. Realizou-se então o processo de purificação do óleo como visto na Figura 12.

Figura 12 - Processo de purificação do Óleo de Tilápia. A - Degomagem; B - Neutralização do óleo com adição de base; C - Óleo após neutralização e lavagem; D - Óleo após retirada de água; E - Óleo purificado, após o branqueamento.



Na etapa A, foi feita a degomagem, um processo que visa à eliminação, remoção ou inativação de fosfatídeos ou fosfolipídeos e substâncias afins. Os fosfatídeos possuem uma estrutura formada por duas moléculas de ácidos graxos – de natureza apolar – ligadas ao glicerol, e um grupo fosfato - de natureza polar - também ligado ao glicerol. Tal estrutura funciona como um agente tensoativo impedindo a neutralização dos ácidos graxos livres (AGL), por isso, é fundamental a sua retirada.

Na etapa B, a neutralização ocorreu como o esperado, houve a formação de uma borra que foi separada por centrifugação. Na etapa C, o óleo foi lavado com água ultrapura para retirar o excesso de hidróxido utilizado para a neutralização e possíveis resquícios da borra. Após a lavagem o óleo foi submetido a rotaevaporação para retirada da água (Figura 13), seguido da adição de agente secante.

Figura 13 - Rotaevaporação para retirar água do óleo



(Fonte: Próprio autor)

Na etapa D, foi adicionado carvão ativado para extrair a pigmentação do óleo, e notou-se uma boa alteração da coloração do óleo conforme é visto na Figura 12(E).

Após todo o processo de purificação verificou-se uma melhora considerável em suas características físicas, aspecto límpido, cor amarela clara e um odor fraco, porém característico. A partir disso, mediu-se o teor de água, o índice de iodo e novamente o índice de acidez. Estas características estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características Físico-Químicas do Óleo de Tilápia

CARACTERÍSTICAS	RESULTADOS	UNIDADE	LIMITES
Índice de acidez	0,74	mgKOH/g	1,0
Teor de água	251	mg/kg	----
Índice de iodo	98,61	g/100g	anotar

Foi observado que o processo de purificação do óleo diminuiu consideravelmente a quantidade de AGL, uma vez que a redução foi de 4,03 mg KOH/g de amostra no óleo bruto, para 0,74 mg KOH/g de amostra. É importante ressaltar que os AGL e a água são prejudiciais a uma boa transesterificação. Por isso, os valores de índice de acidez e de teor de umidade do óleo empregado na produção de Biodiesel devem ser baixos. Meher, 2006, sugere que a quantidade de AGL presentes nos óleos e gorduras deve ser inferior a 3% para que a transesterificação seja eficiente. A acidez do óleo foi de 0,74 mg KOH/g amostra [0,37% (m/m)], e o teor de água apresentou um valor baixo também, concluiu-se que o óleo utilizado apresentou bons parâmetros para a reação de transesterificação.

O índice de iodo é um parâmetro que determina a quantidade total de insaturações de um óleo ou de seus derivados, e é um dos parâmetros de identidade dos óleos e gorduras. Já o Biodiesel deve apresentar índice de iodo semelhante ao dos triglicerídeos precursores do combustível.

Embora o índice de iodo determine a quantidade total de insaturações, esse não é um método adequado para fornecer informações sobre a estabilidade oxidativa do Biodiesel, pois esse índice não discrimina os compostos que estão contribuindo para o valor encontrado. Porém, sabe-se que a quantidade de insaturações e a estabilidade oxidativa estão relacionadas, ou seja, há uma diminuição da estabilidade oxidativa com o aumento de insaturações no ácido graxo.

O Óleo de Tilápia apresentou um índice de iodo de 98,61g/100g de amostra, enquanto o óleo de soja, que é a matéria prima mais utilizada no Brasil para a produção de Biodiesel, apresenta um índice de iodo de 120g/100g de amostra (Misutsu, 2015). Esse valor mais baixo para o Óleo de Tilápia já era esperado quando comparado ao óleo de soja, visto que a composição do Óleo de Tilápia é principalmente ácido palmítico (C16:0) e ácido oleico (C 18:1), com aproximadamente 24% e 35%, respectivamente, da composição total do óleo. No

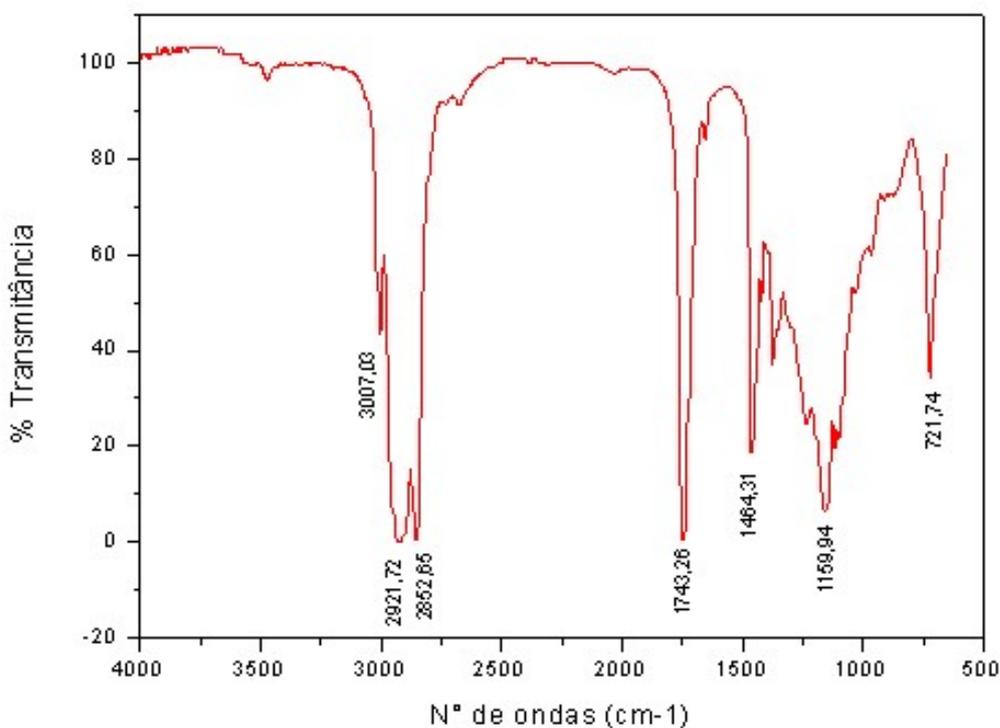
óleo de soja os ésteres majoritários são o ácido oleico (C18:1) e o ácido linoleico (C18:2), com aproximadamente 25% e 60%, respectivamente.

5.2 Composição Química do Óleo de Tilápia

5.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na Região do Infravermelho, Figura 14, para o Óleo de Tilápia apresentou bandas características dos principais grupos funcionais nas moléculas do óleo.

Figura 14 - Espectro de Absorção no Infravermelho do Óleo de Tilápia

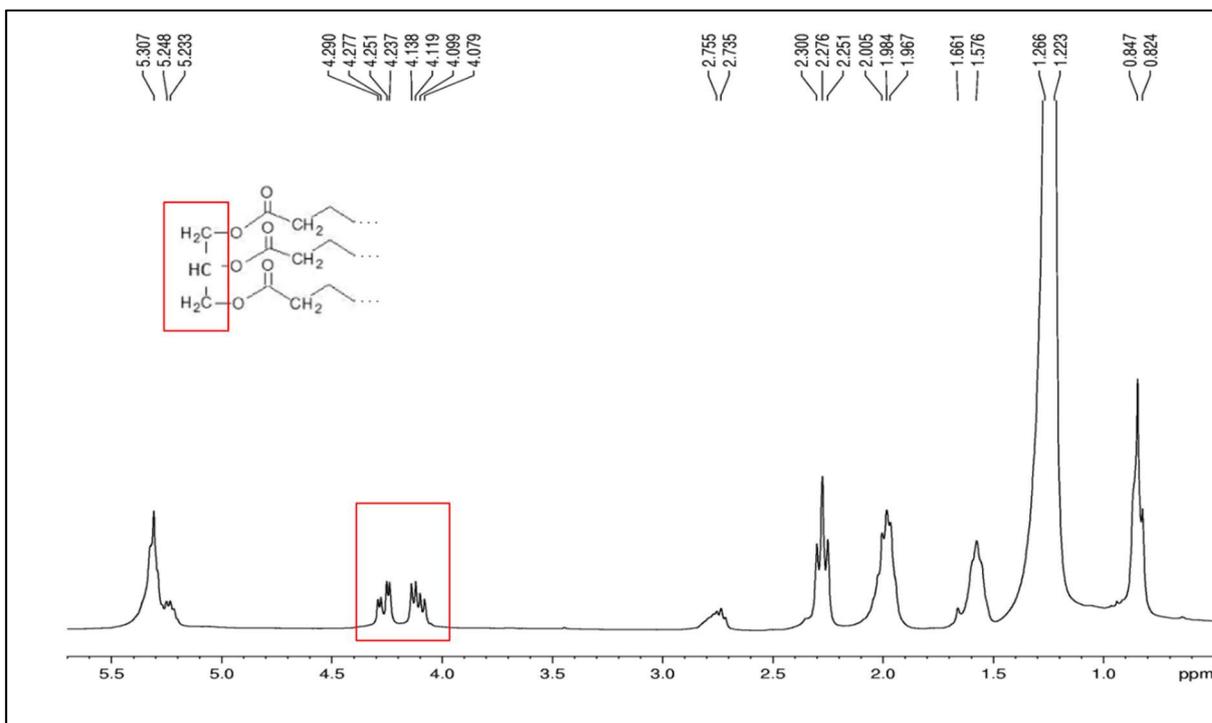


A presença de longas cadeias carbônicas pode ser observada no espectro pelas bandas de absorção vibracionais na Região de 2921 e 2852 cm^{-1} atribuídas às deformações axiais das ligações C-H (saturado) e pelas bandas em 1464 e 1377 responsáveis pela deformação C-H. A banda intensa em 1743 cm^{-1} refere-se ao estiramento C=O de éster, e em 1159 cm^{-1} é possível confirmar o estiramento C-O do grupo éster pela banda intensa (Silverstein e Webster, 2000).

5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

Baseado na caracterização das estruturas químicas pode-se obter o índice de conversão das reações químicas, suas seletividades com relação ao produto desejado e a pureza dos materiais obtidos. A Figura 15 apresenta um Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN) do Óleo de Tilápia, onde se pode observar os deslocamentos químicos e relacioná-los com os hidrogênios correspondentes. Os sinais da sequência glicerídica (4,0-4,4 ppm) correspondem a parte da molécula do óleo que será removida na forma de glicerol após a reação. O desaparecimento destes sinais indica o consumo do triglicerídeo

Figura 15 - RMN ^1H do Óleo de Tilápia



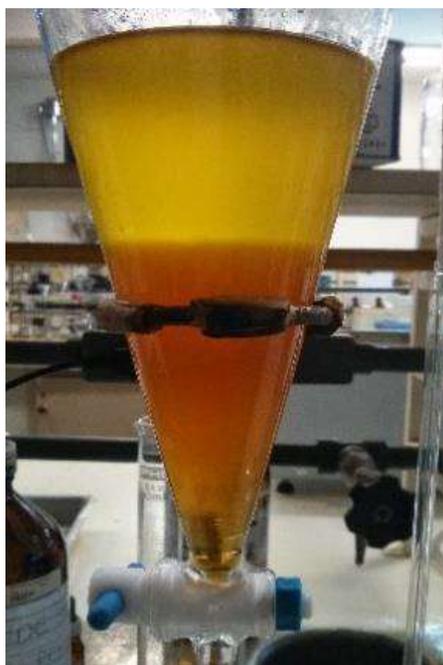
Os outros sinais serão melhor discutidos no RMN ^1H do Biodiesel Metílico, pois, todos os sinais são correspondentes ao éster metílico majoritário, o oleato de metila.

5.3 Biodiesel Metílico e Etilico

A utilização de um bom óleo resultou em uma boa reação de transesterificação alcalina, tanto para a reação metílica quanto para a etílica. Após a reação, o Biodiesel foi deixado descansar em um funil de separação por 24h (Figura 16), então o glicerol (fase escura) foi retirado e o Biodiesel foi lavado 4 vezes com água, para a retirada do álcool e do catalisador

excedente. Nas duas primeiras lavagens utilizou-se água acidificada em 1%, com HCl concentrado e a temperatura ambiente. Foi utilizada fenolftaleína como indicador para observar se a água da lavagem estava básica. Depois de verificar que não tinha mais base no Biodiesel, lavou-se mais duas vezes com água à temperatura ambiente. Em todo o procedimento foi tomado o cuidado de não agitar o funil de separação fortemente, evitando que se formasse uma emulsão.

Figura 16 - Separação das fases, ésteres Metílicos (fase superior) e glicerol (fase inferior)



Após a lavagem, retirou-se a água do Biodiesel em um rotaevaporador com pressão reduzida e a 80°C por 1,5h. Para retirar o máximo de água presente no Biodiesel foi adicionado um agente secante (Na_2SO_4), depois o Biodiesel foi filtrado (Figura 17).

Figura 17 - Biodiesel Metílico após eliminação da água



Vale ressaltar que para o Biodiesel Etílico não foi observada uma separação das fases (Biodiesel Etílico e glicerol) após a reação de transesterificação. Para resolver tal situação foram feitos dois testes, em um primeiro momento adicionou-se glicerina e em outro momento adicionou-se água. A intenção ao adicionar tais substâncias era de aumentar a diferença de polaridade entre as soluções e dessa forma separá-las. Em ambos os casos houve a separação das fases, mas a adição de água foi mais eficiente, pois separou as fases de forma mais rápida.

5.4 Caracterização Físico-Química dos Biodiesel Metílico e Etílico

Os parâmetros físico-químicos que caracterizam o Biodiesel estão estabelecidos na Resolução ANP n° 45/2014, e as análises foram realizadas seguindo as metodologias recomendadas. Os resultados dos ésteres Metílicos e Etílicos estão na Tabela 4.

Tabela 4 - Características Físico-Químicas dos ésteres Metílicos e Etílicos

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	BIODIESEL METÍLICO	BIODIESEL ETÍLICO
Teor de água, máx.	mg/kg	200	ASTM D 6304	347,77	390,88
Índice de acidez,máx.	mg KOH/g	0,5	ASTM D 664	0,42	0,45
Índice de iodo	g/100g	anotar	EN 14111	95,24	96,65
Estabilidade à oxidação a 110°C,mín.	horas	8	EN 14112	1,06	0,04

O teor de água, por Karl-Fischer, medido para o Biodiesel Metílico foi de 347,77 mg/kg e para o Biodiesel Etílico foi de 390,88mg/kg, ambos os biodieseis ficaram fora do limite exigido pela ANP que é de 200 mg/kg; tal limite vem sendo amplamente contestado pelas produtoras e distribuidoras do biocombustível, pois alegam da dificuldade em produzir Biodiesel nesse limite e em manter a umidade do produto percorrendo grandes distâncias no transporte e distribuição (BiodieselBr, 2012). Um dos problemas ligados a presença de umidade é que este pode causar hidrólise no Biodiesel, resultando em ácidos graxos livres, além disso está relacionada a proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos (Knothe, 2006). Mesmo estando fora dos limites da ANP não foi utilizada nenhuma outra técnica para remover mais umidade, pois foi considerado que esse excesso de umidade não atrapalharia os resultados, visto que a acidez dos biocombustíveis estava controlada e as vidrarias estavam devidamente limpas, não correndo o perigo de contaminação por microrganismos.

O Índice de acidez dos ésteres Metílicos e Etílicos ficaram dentro dos limites da ANP, e a qualidade do Biodiesel depende diretamente de tal característica. Um alto índice de acidez tem efeito negativo, podendo catalisar reações intermoleculares e também prejudica a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, além de influenciar na hidrólise do Biodiesel e oxidação quando em valores altos (Knothe, 2006).

O valor do índice de iodo já era esperado, um valor muito próximo do valor do índice de iodo do Óleo de Tilápia que foi de 98,61g/100g de amostras, enquanto que para os

ésteres Metílicos e Etílicos foram 95,24 e 96,65 g/100g de amostras respectivamente. Se houvesse alguma alteração nesse valor provavelmente o Biodiesel teria sofrido uma oxidação.

Os valores de estabilidade à oxidação em 110°C ficaram muito abaixo do limite especificado que são 8h, os valores para os ésteres Metílicos e Etílicos foram 1,06h e 0,04h respectivamente. Tais resultados ficaram abaixo do limite da ANP pois não houve a adição de nenhum antioxidante aos ésteres. Os ésteres Etílicos apresentaram um valor de estabilidade oxidativa menores do que os ésteres Metílicos, Candeia *et al* (2011) mostrou em seus resultados que em pouco tempo de estocagem o Biodiesel Etílico tem uma diminuição considerável em sua estabilidade oxidativa, o mesmo já não acontece com o Biodiesel Metílico.

5.5 Perfil do Biodiesel de Óleo de Tilápia por cromatografia gasosa

A composição da mistura de ésteres é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição (%) de ésteres Metílicos e Etilícos de ácidos graxos obtidos pela transesterificação

Estrutura	Nome Usual	Nome sistemático	Fórmula	%
C12:0	Laurico	Dodecanóico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,07
C14:0	Mirístico	Tetradecanóico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	3,11
C14:1	Miristoleico	Tetradecenóico	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	0,31
C15:0		Pentadecanóico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,2
C15:1		Pentadecenóico	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	0,07
C16:0	palmítico	Hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	23,55
C16:1	palmitoleico	9-Hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	5,91
C17:0	margárico	Heptadecanóico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,26
C17:1		Heptadecenóico	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0,21
C18:0	esteárico	Octadecanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	5,67
C18:1 omega9	oleico	9-octadecenóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	35,11
C18:2 omega6	linoleico	9,12-Octadecadienóico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	11,11
C18:3 omega 6	γ-linoleico	6,9,12-Octadecatrienóico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,87
C18:3 omega 3	α-linoleico	9,12,15-Octadecatrienóico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,66
C20:0	araquídico	Eicosanóico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,18
C20:1	gadoleico	Eicosenóico	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	1,66
C20:2		Eicosadienóico	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0,03
C20:3 omega3		Eicosatrienóico	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	0,53
C20:3 omega6	Dihomo-γ-linolenico	8,11,14-Eicosatrienóico	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	0,63
C20:4 omega6	araquidônico	5,8,11,14 eicosatetraenóico	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	0,11
C20:5 omega 3	clupadonico	5, 8, 11, 14, 17 - eicosapentaenóico	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	0,03
C21:0			C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0,53
C22:0	behenico	Docosanóico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0,05
C22:1 omega9	erúcico	Docosenóico	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	0,08
C22:2	brássico	Docosadienóico	C ₂₂ H ₄₀ O ₂	0,29
C22:6 omega3	DHA	4,7, 10, 13, 16, 19 - Decosahexanóico	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	0,34
C24:0	Lignocérico	Tetracosanóico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0,03
C24:1	nervônico	Cis-tetracosenóico	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	0,03

Através da análise cromatográfica podemos perceber que a composição dos biodieseis são de três ácidos graxos majoritários, o ácido palmítico (C16:0), ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2) com um percentual de 23,55%, 35,11% e 11,11% respectivamente. Por essa composição, de maior quantidade de ácidos graxos insaturados, podemos perceber que o Óleo de Tilápia é bem suscetível a oxidação, e essa maior concentração de ácidos graxos insaturados explica também o fato da mistura de ácidos graxos possuir aspecto de óleo e não de gordura.

5.6 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho

A análise Espectroscópica foi utilizada para verificar a transesterificação do óleo tilápia, confirmando informações sobre a composição química, pureza e identificar possíveis oxidações. As Figuras 18 e 19 mostram os espectros dos biodieseis Metílico e Etilico, na qual podemos observar as absorções características dos grupos funcionais presentes no Biodiesel.

Figura 18 - Espectro de absorção na região do infravermelho do Biodiesel Metílico

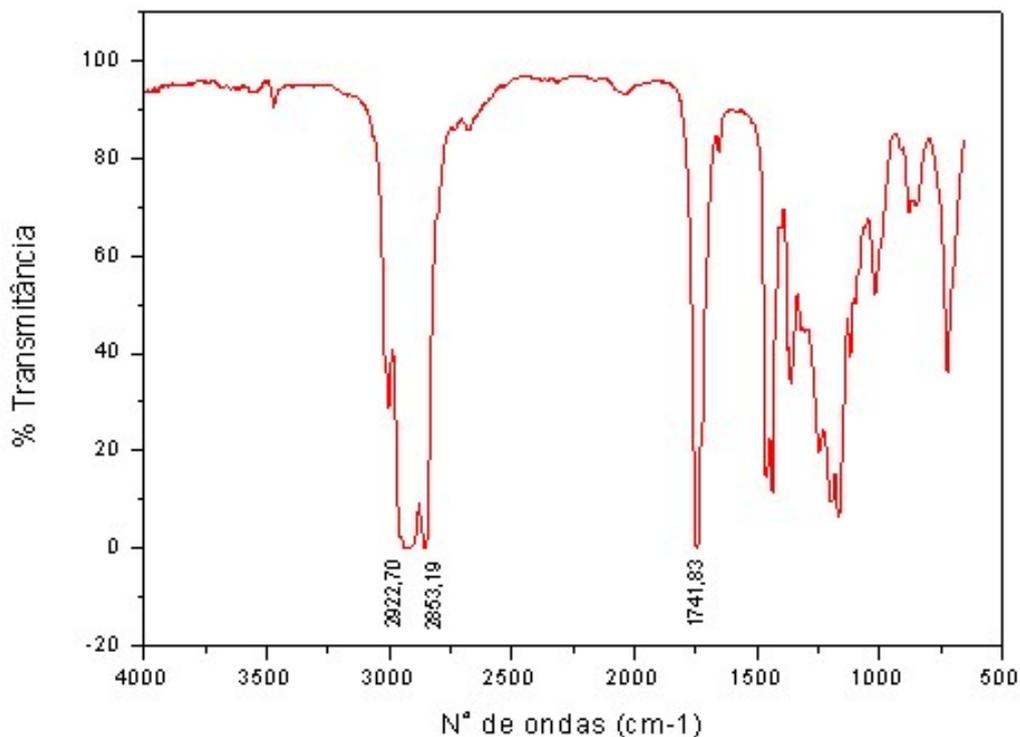
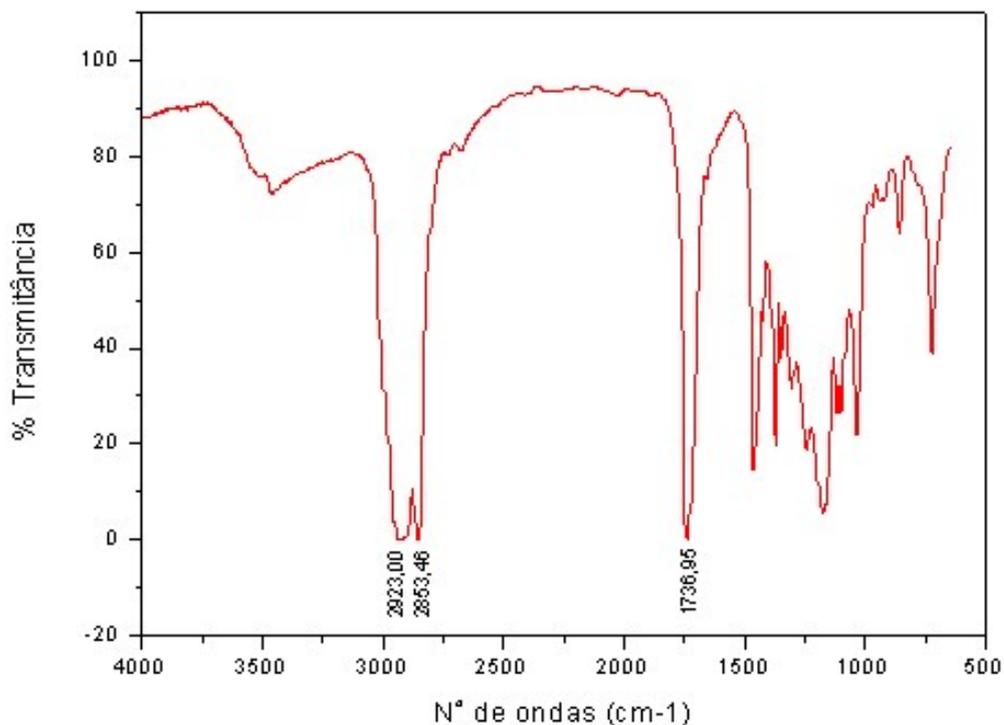


Figura 19 - Espectro de absorção no infravermelho do Biodiesel Etílico



A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H de alifáticos entre 3000-2800 cm^{-1} , e pela deformação C-H em 1458 cm^{-1} e 1435 cm^{-1} . A banda em torno de 1741 cm^{-1} representa o estiramento C=O para éster. As bandas entre 1300 e 950 cm^{-1} são decorrentes do estiramento C-O de ácidos carboxílicos e ésteres. A presença de mais de quatro carbonos sp^2 conjugado é indicado pela banda correspondente ao movimento tesoura ordenado das ligações C-H em movimentos sincronizados entre 750 e 700 cm^{-1} . Na Tabela 6 podemos ver os valores de absorção de cada Biodiesel (Silverstein e Webster, 2000).

Tabela 6 - Valores de absorção no Infravermelho para o Biodiesel Metílico e Etílico

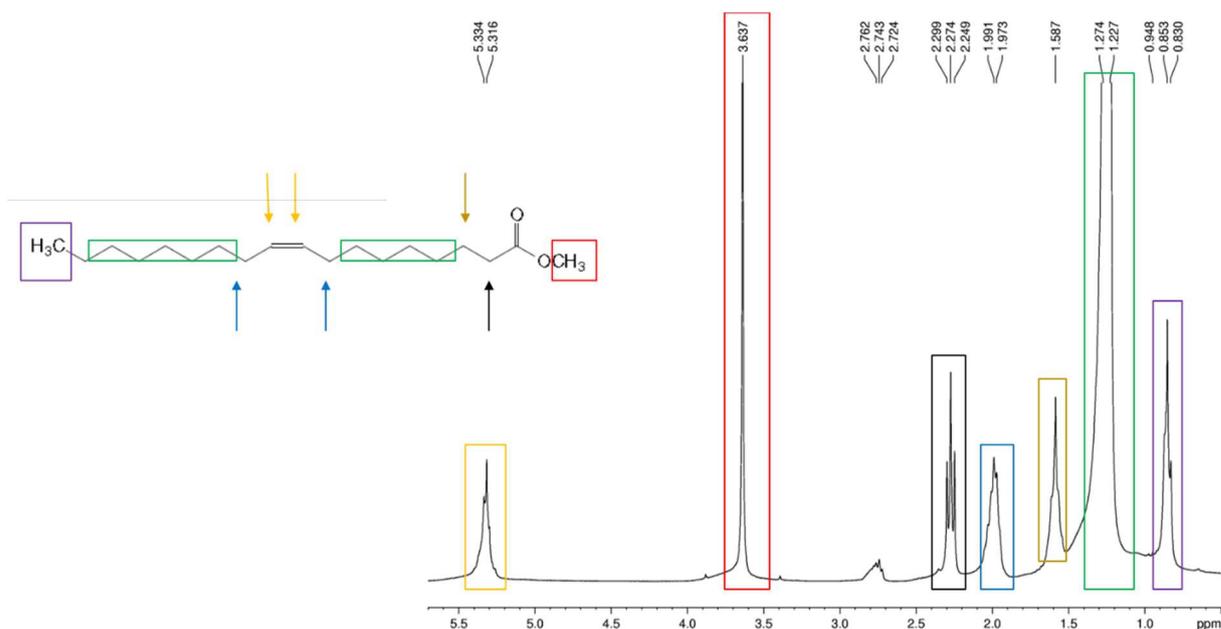
Nº de onda (cm ⁻¹) (literatura)	Nº de onda (cm ⁻¹) (Biodiesel Metílico)	Nº de onda (cm ⁻¹) (Biodiesel Etílico)	Grupo característico	Classe de compostos
3000 – 2840	2922; 2853	2923; 2853	C-H	Alcanos
1750 – 1730	1741	1736	C=O	Éster
1500 – 1400	1459; 1435	1458; 1435	C-H	Alcanos
1300 – 1100	1195; 1169	1195; 1169	C-O	Ácidos carboxílicos, Éster
750 - 700	722	722	C-H	Carbono sp² conjugado

Comparando os dois espectros podemos perceber que o Biodiesel Etílico apresentou uma leve oxidação comparado ao Biodiesel Metílico. Podemos notar a ausência de uma pequena banda em 3100 referente a C-H de alcenos, e outra característica que se destaca é o aparecimento de uma banda larga em 3500 referente a ácidos carboxílicos. Levando em conta esses dados e o valor baixo de estabilidade à oxidação vemos que ele realmente sofreu uma pequena oxidação.

5.7 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio do Biodiesel Metílico e Etílico

Os espectros de RMN ¹H para o Biodiesel Metílico e Etílico, Figuras 20 e 21 respectivamente, foram comparados com o Oleato de metila e o Oleato de etila, que são os ésteres majoritários presentes nesses biocombustíveis.

Figura 20 - RMN ¹H do Biodiesel Metílico



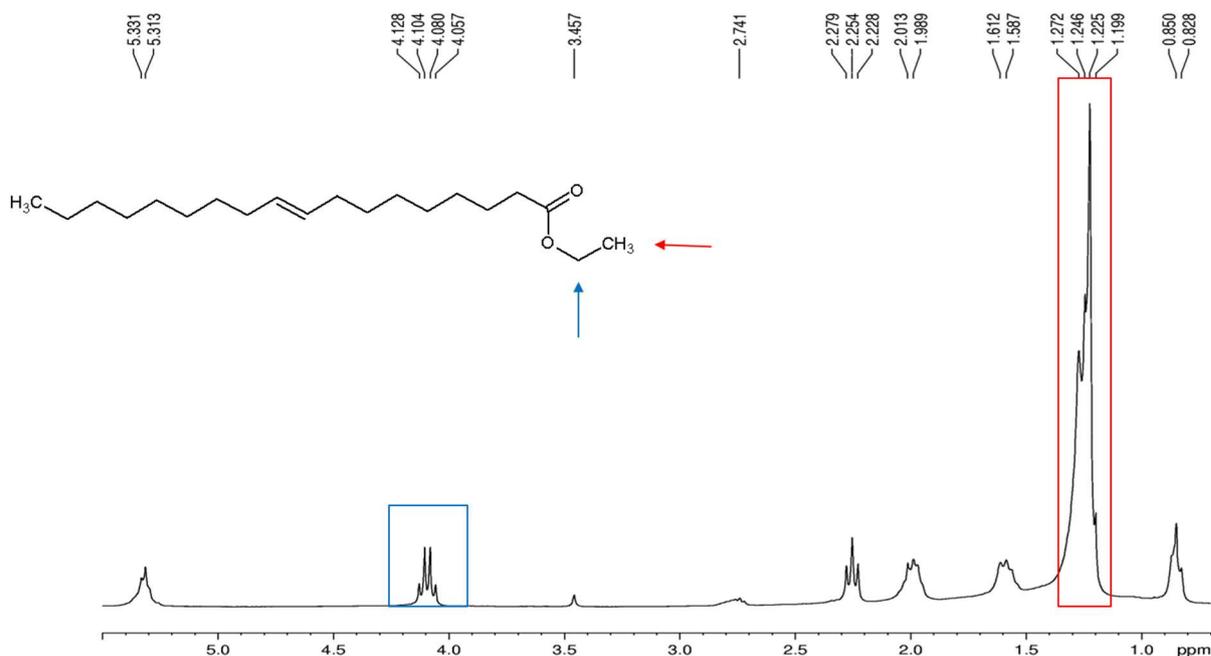
Os sinais do espectro de RMN ¹H do Biodiesel Metílico (oleato de metila) estão compilados na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados do Espectro de RMN ¹H do Biodiesel Metílico

Tipo de próton	Deslocamento químico aproximado em ppm
-CH ₃	0,8
-CH ₂ -	1,2
-CH ₂ - (beta carboxílico)	1,58
-CH ₂ - (alfa vinílico)	1,99
-CH ₂ - (alfa carboxílico)	2,2
-O-CH ₃	3,6
-CH=CH-	5,3

No RMN ¹H do Biodiesel Etílico, Figura 21, os sinais foram comparados com o oleato de etila, que é o composto majoritário deste Biodiesel.

Figura 21 - RMN ¹H do Biodiesel Etilico



O espectro de RMN ¹H do Biodiesel Etilico apresenta basicamente os mesmos sinais do espectro do Biodiesel Metilico, a única diferença é o sinal do grupo etila. Podemos notar o sinal em 4,1 ppm que se refere ao grupo -O-CH₂ - CH₃ e ao sinal de -O-CH₂ - CH₃ que se misturou ao sinal de -CH₂ -.

5.8 Estudo Térmico do Óleo de Tilápia e dos biodieseis Metílicos e Etilico

5.8.1 Óleo de Tilápia

Para traçar o perfil da curva TG/DTG do Óleo de Tilápia a amostra foi submetida a razões de aquecimento diferentes a fim de perceber qualquer alteração em seu perfil. As análises foram feitas sob atmosfera de nitrogênio em razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C.min⁻¹. Todas as curvas apresentaram o mesmo perfil térmico com apenas uma etapa de perda de massa iniciando em aproximadamente 270°C e terminando em 400°C, com perda de 99,9% de massa, como podem ser observados nas Figuras 22 e 23. Os valores das curvas TG/DTG do Óleo de Tilápia se encontram na Tabela 8.

Figura 22 - Curvas TG do Óleo de Tilápia com razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de Nitrogênio

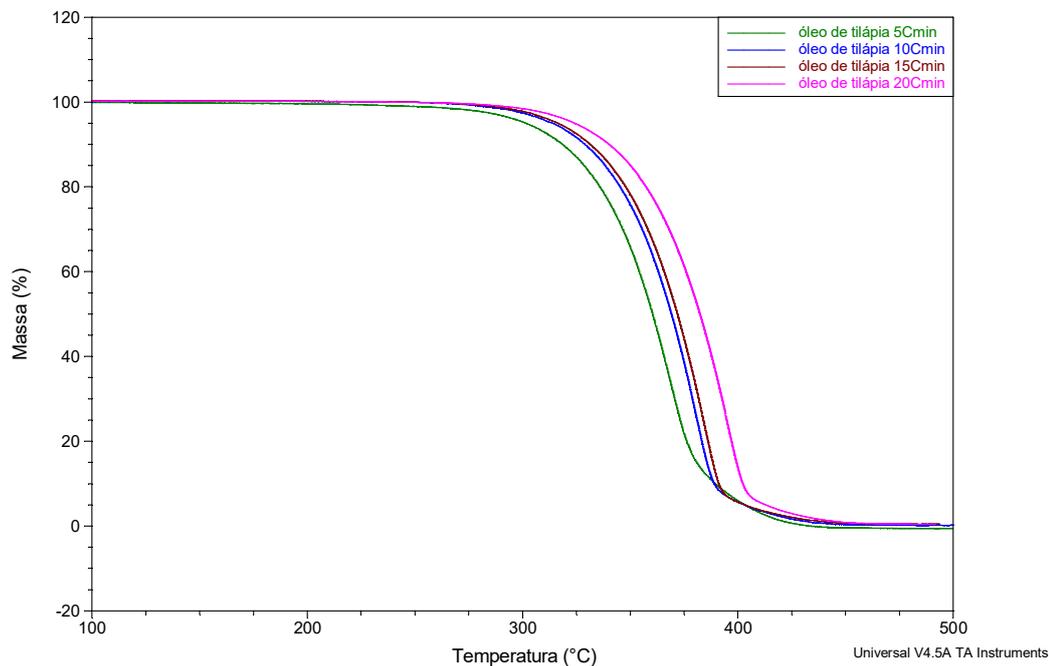


Figura 23 - Curvas DTG do Óleo de Tilápia com razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de Nitrogênio

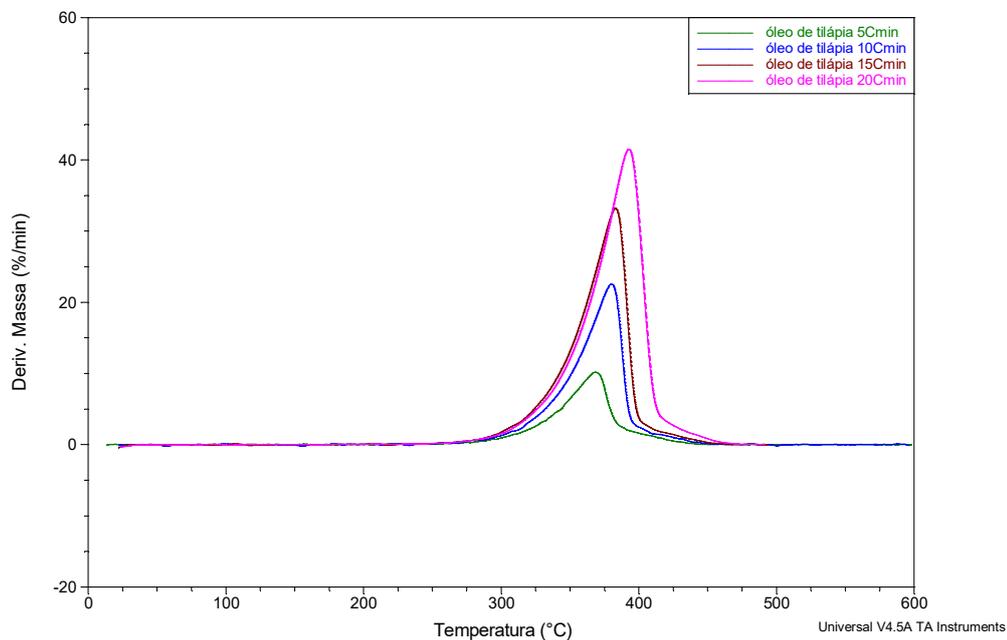


Tabela 8 - Dados termogravimétricos do Óleo de Tilápia

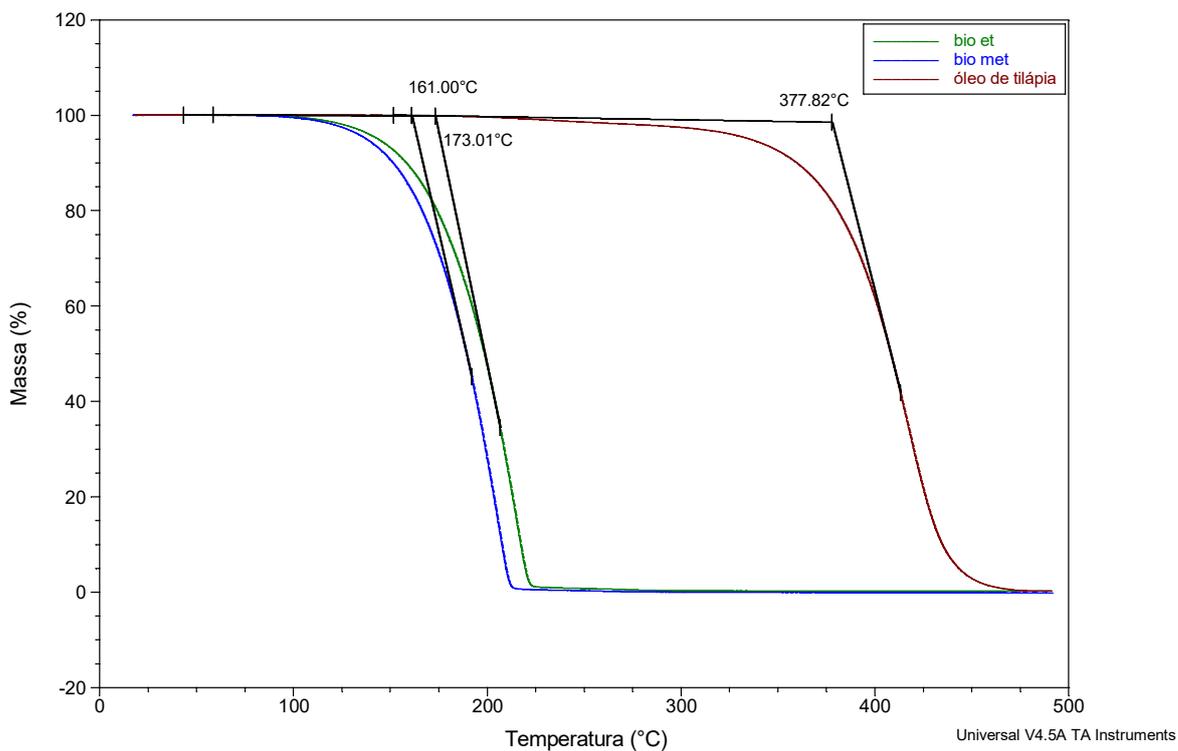
Razão de Aquecimento(°C.min ⁻¹)	Temperatura de início da decomposição (°C)	Temperatura do término da decomposição (°C)
5	265	430
10	279	440
15	284	450
20	288	455

Em atmosfera inerte, o Óleo de Tilápia apresentou apenas uma etapa de perda de massa, que está associada à vaporização dos ácidos graxos, que foi constatado pelas análises do DSC que apresentou apenas um evento endotérmico (Figura 26). Com isso ficou definido que as análises posteriores, dos biodieseis Metílicos e Etilicos, seriam feitas em uma razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹, pois iria gerar uma economia de tempo. Observou-se também que com o aumento da temperatura há um deslocamento da curva TG para temperaturas mais elevadas, e ao final das análises verificou-se total volatilização das amostras. A vaporização do Óleo de Tilápia iniciou com uma temperatura de 270 °C, uma temperatura alta, indicando boa estabilidade térmica.

5.8.2 Biodiesel Metílico e Etilico

As curvas do perfil TG/DTG dos Biodieseis Metílico e Etilico foram obtidas em atmosfera de Nitrogênio, com razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹, e comparadas com o perfil do Óleo de Tilápia nas mesmas condições como pode ser visto nas Figuras 24 e 25.

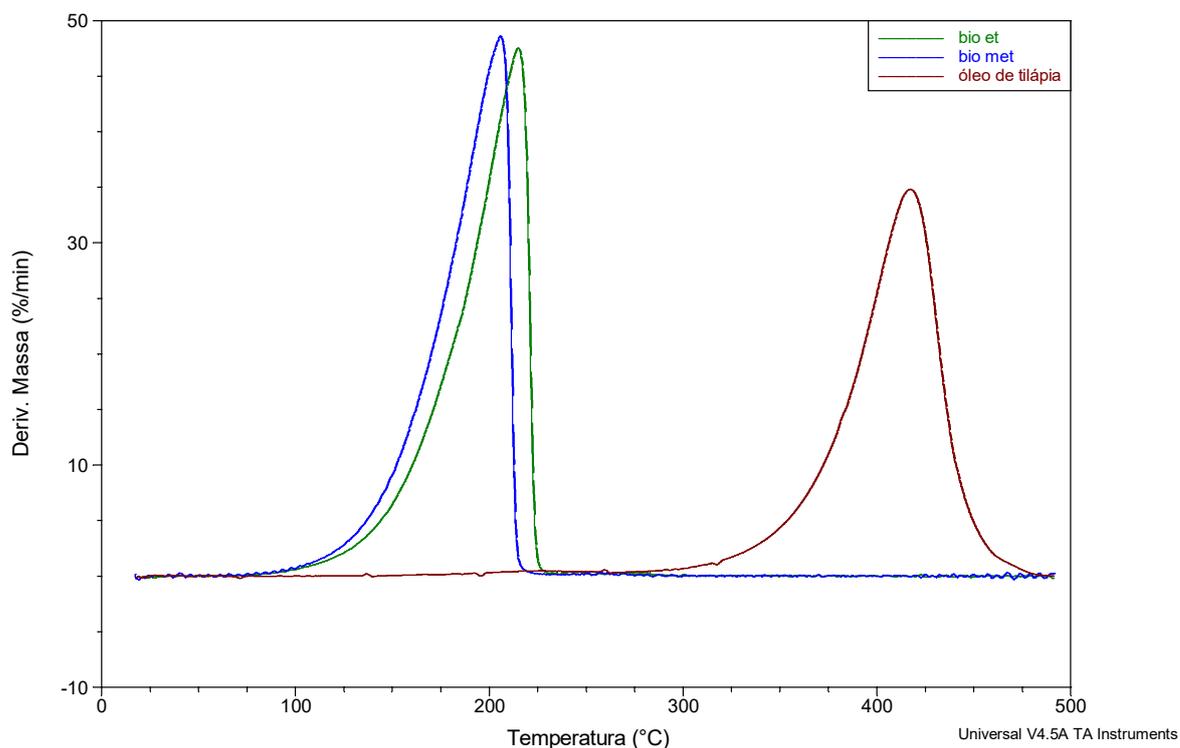
Figura 24 - Curvas TG do Biodiesel Metílico, Biodiesel Etílico e Óleo de Tilápia



Através da Figura 24, podemos perceber claramente a diferença da temperatura de volatilização do Óleo de Tilápia para os Ésteres Metílicos e Etílicos, confirmando a reação de transesterificação, a técnica demonstrou ser uma alternativa rápida e eficiente para analisar a reação de conversão.

Na Figura 25 constatamos que os Biodieseis apresentaram apenas uma etapa de perda de massa, demonstrando estar com uma boa pureza. Caso houvesse Óleo de Tilápia sem transesterificar ou álcool sem reagir haveria a aparição de outros picos.

Figura 25 - Curvas DTG do Biodiesel Metílico, Biodiesel Etílico e Óleo de Tilápia



As curvas TG para os biodieseis mostraram um comportamento análogo, apresentando apenas um evento de perda de massa, os valores são mostrados na Tabela 9. Esta etapa de perda está associada à vaporização dos ésteres Metílicos e Etílicos, e observa-se uma volatilização completa em torno de 220°C.

Tabela 9 - Dados termogravimétricos dos biodieseis Metílico, Etílico e Óleo de Tilápia

Amostra	T _{Inicial} (°C)	T _{Final} (°C)	T _{Pico} (°C)	Perda de Massa (%)
Biodiesel Metílico	110	215	161	99,9
Biodiesel Etílico	119	229	173	99,9
Óleo de Tilápia	288	455	377	99,9

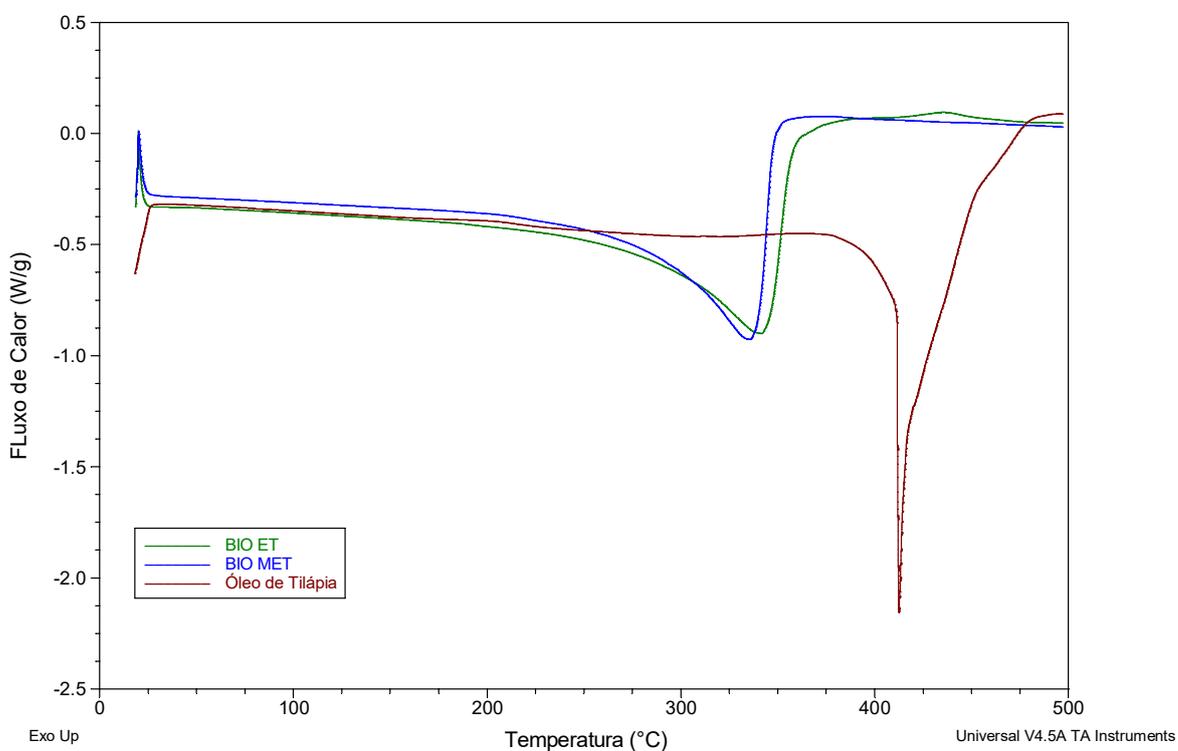
Pode-se observar claramente que após a reação de transesterificação alcalina do óleo a temperatura em que a volatilização ocorre nos biodieseis são muito menores, isso ocorre devido ao tamanho das estruturas moleculares, que no óleo são estruturas grandes (triacilgliceróis) e nos biodieseis são estruturas menores (ésteres) derivados dos triacilgliceróis.

Constatou-se também que os ésteres Etílicos apresentaram uma maior estabilidade térmica, já que sua cadeia é maior que a dos ésteres Metílicos.

5.8.3 Perfil DSC do Óleo de Tilápia e Biodieseis Metílico e Etílico

As análises dos perfis DSC foram realizadas em atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 20°C até 500°C . Para o Óleo de Tilápia houve apenas um evento endotérmico em torno de 400°C que está associado a vaporização do Óleo, e o ΔH medido foi de $246,8\text{J/g}$. Os Biodieseis Metílico e Etílico apresentaram apenas um evento endotérmico em torno de 336°C e 340°C respectivamente (Figura 26), que também foram associadas as suas respectivas volatilizações. O Biodiesel Metílico apresentou um $\Delta H = 211,0\text{J/g}$ enquanto que o Etílico apresentou um $\Delta H = 215,4\text{J/g}$. Os valores de ΔH foram medidos pelo próprio *software* fazendo uma integração linear dos picos.

Figura 26 - Perfil DSC do Óleo de Tilápia e dos Biodieseis Metílico e Etílico



O Óleo de Tilápia apresentou a maior temperatura de vaporização, seguido do Biodiesel Etílico e Metílico, tal fato pode ser explicado pelo peso molecular de suas estruturas, sendo que o óleo tem o maior peso molecular, seguido do Biodiesel Etílico e Biodiesel Metílico.

O perfil calorimétrico do Óleo de Tilápia, Biodiesel Metílico e Biodiesel Etílico também foram analisados em atmosfera oxidante (ar), como mostram as Figuras 27 (a) (b) (c). Os valores foram obtidos por modo *onset point* e o Óleo de Tilápia foi o que apresentou maior energia, 2111J/g, seguido do Biodiesel Etílico, 799,1 J/g e por último o Biodiesel Metílico com 557,7 J/g. Tal ordem de liberação de energia ocorre pelo fato do Óleo de Tilápia apresentar moléculas com maior peso molecular, seguido pelo Biodiesel Etílico e Biodiesel Metílico.

Figura 27 (a) - Perfil DSC em ar do Óleo de Tilápia

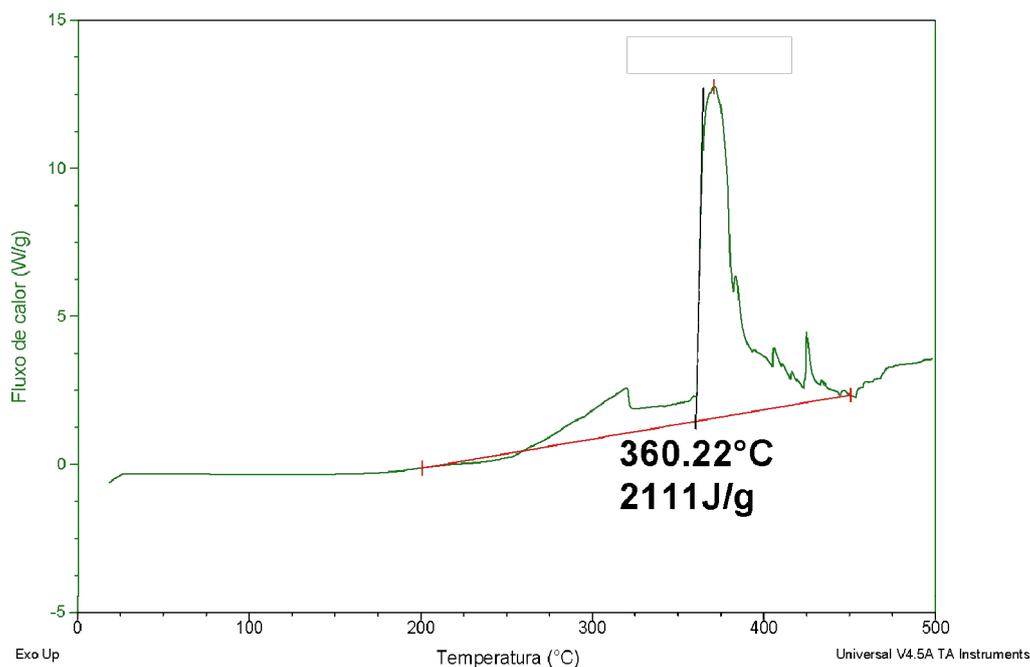


Figura 27 (b) – Perfil DSC em ar do Biodiesel Metílico

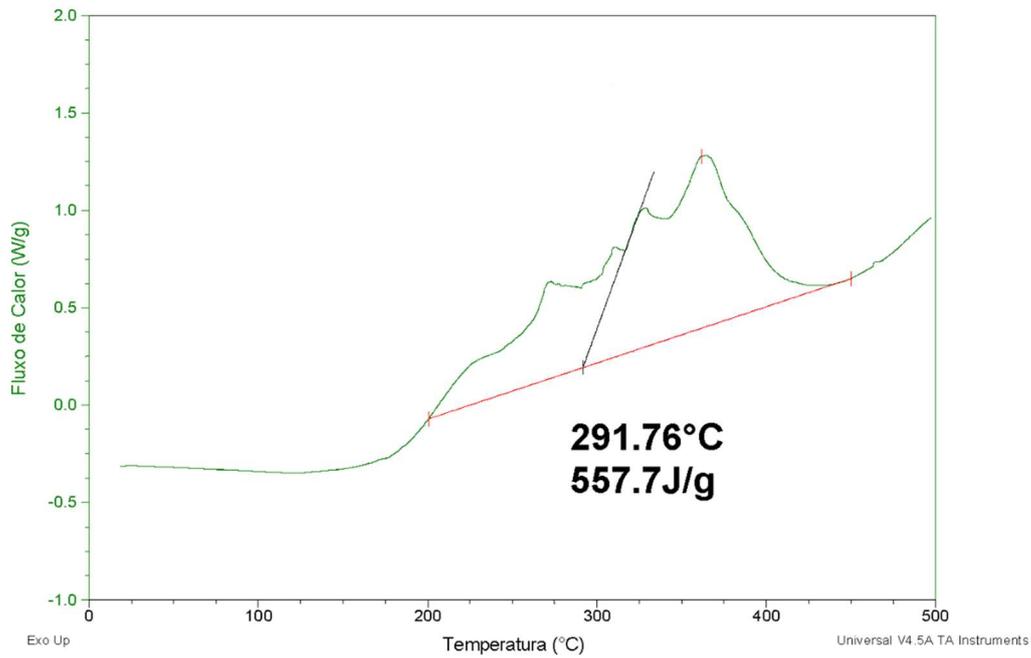
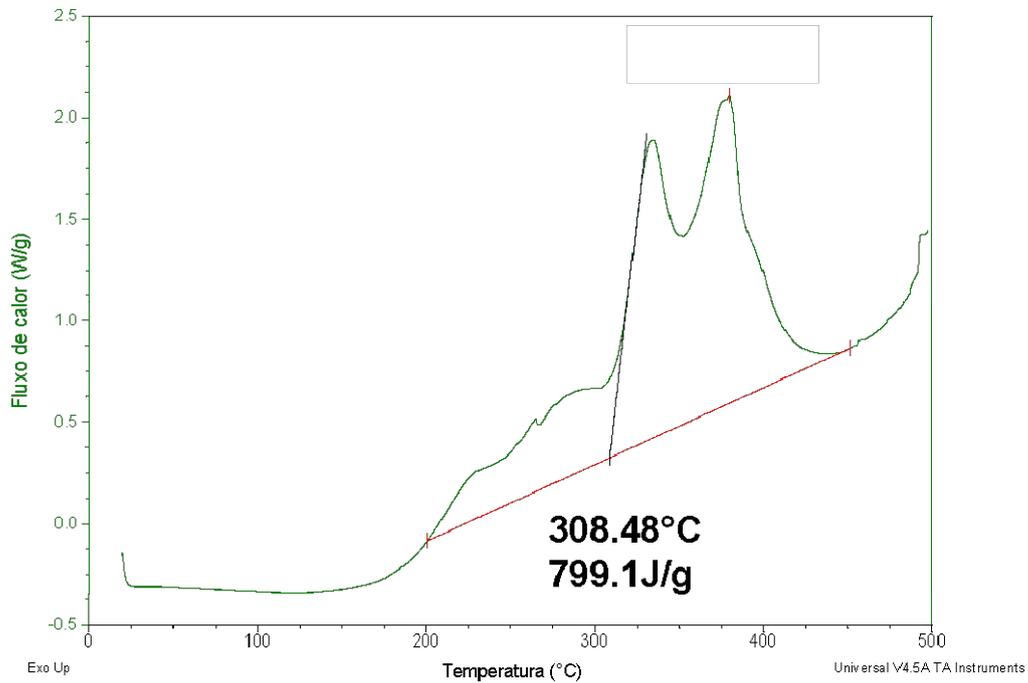


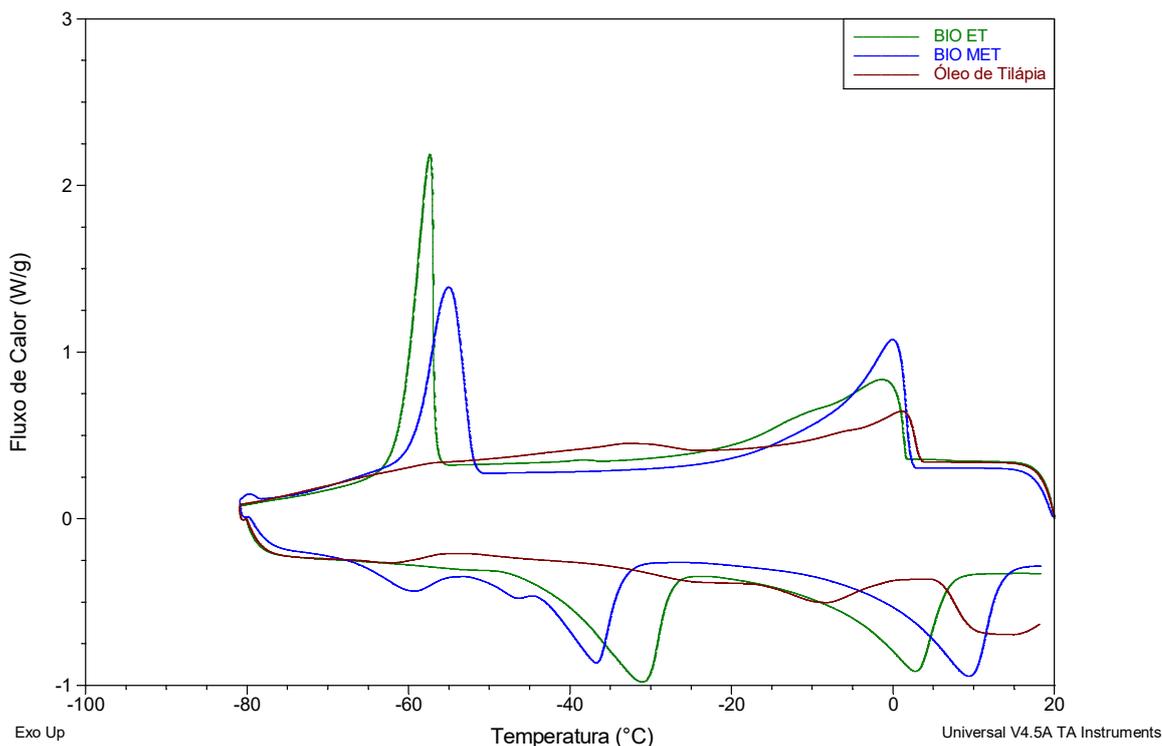
Figura 27 (c) – Perfil DSC em ar do Biodiesel Etílico



5.8.4 Estudo da cristalização do Óleo de Tilápia e Biodieseis Metílico e Etilico

O estudo da cristalização foi feito a uma razão de resfriamento e aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio. Primeiro estabilizou-se a temperatura em 20°C , depois a amostra foi resfriada até -80°C , e então foi aquecida até 20°C novamente (Figura 28).

Figura 28 - Cristalização do Óleo de Tilápia e Biodieseis Metílico e Etilico



O Óleo de Tilápia, em seu resfriamento, apresentou apenas um pico exotérmico em torno de 1°C , este pico está relacionado a transição para a fase sólida dos triacilgliceróis. Durante o seu aquecimento apresentou somente um pico endotérmico em 10°C referente a fusão dos triacilgliceróis.

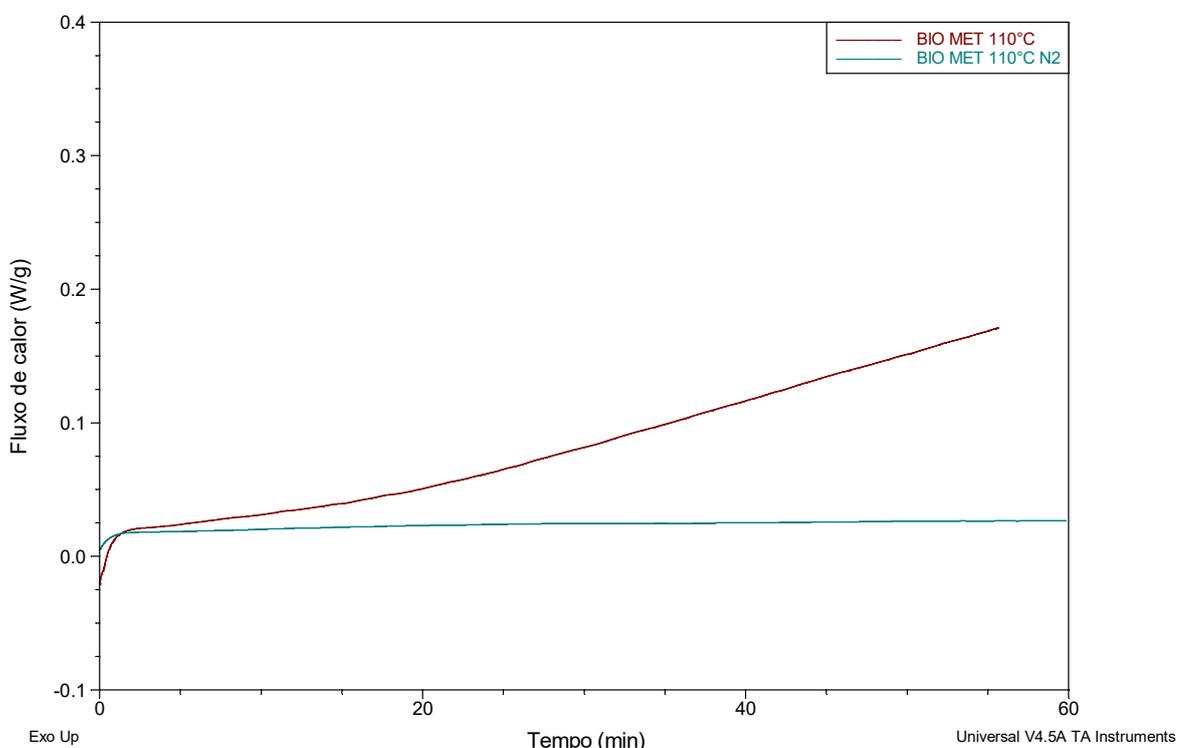
Ambos os Biodieseis apresentaram dois picos exotérmicos durante os seus resfriamentos, o primeiro pico foi em torno de 0°C , para ambos os biodieseis, que está diretamente relacionado a formação de cristais dos ésteres Metílicos e Etilicos saturados. O Segundo pico exotérmico foi em torno de -55°C para o Metílico e -60°C para o Etilico, estes picos estão relacionados ao congelamento dos ésteres insaturados. Durante o aquecimento das duas amostras foi observado dois picos endotérmicos, o primeiro em torno de -38°C para o Metílico e -35°C para o Etilico, que são referentes a fusão dos ésteres insaturados, e do segundo pico endotérmico que foi em 3°C para o Etilico e 10°C para o Metílico.

5.8.5 OIT dos Ésteres Metílicos e. Etilícos

Os testes de OIT com o equipamento DSC foram testados primeiramente utilizando atmosfera de ar, mas a oxidação da amostra não acontecia em tais condições.

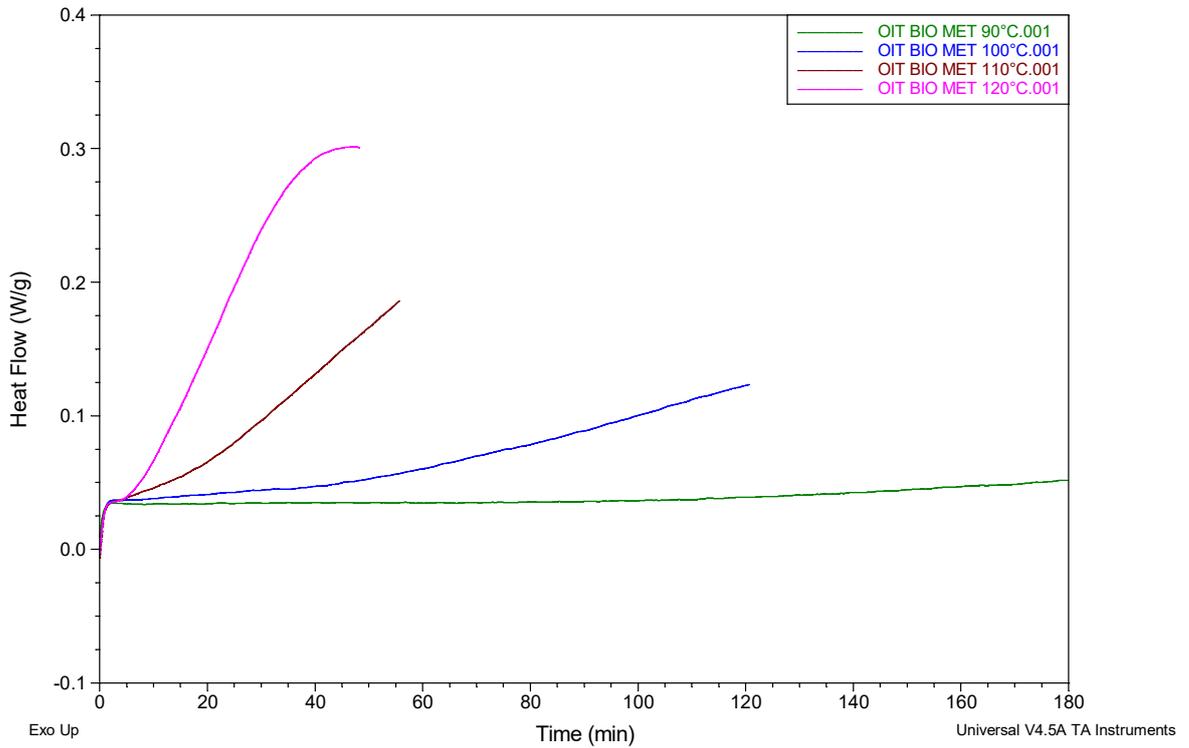
Pensando em uma maneira de oxidar a amostra em uma temperatura relativamente baixa utilizando o DSC decidimos utilizar uma atmosfera extremamente oxidante, e para isso, utilizou-se o oxigênio (99,9%). Comparando uma análise feita sob atmosfera de nitrogênio e de oxigênio, em um fluxo de 50 mL.min⁻¹ a 110°C, observou-se claramente que o oxigênio conseguiu oxidar o Biodiesel gerando uma curva exotérmica (Figura 29).

Figura 29 - Comparação do Biodiesel sob atmosfera de nitrogênio e oxigênio



Analisou-se o perfil do Tempo de Indução Oxidativa por DSC variando a temperatura (Figura 30). A temperatura utilizada na análise por Rancimat, é de 110°C, na análise por DSC foram feitas isotermas em 90, 100, 110 e 120°C. Pode ser observado na Figura 29 que um aumento de 10°C na análise tem grande influência sobre o Tempo de Indução Oxidativa. Para a isoterma de 90°C o Biodiesel Metílico oxidou em 120,6 min, em 100°C oxidou em 63,6 min, em 110°C oxidou em 20,11 min e em 120°C oxidou em 7,72 min. Verificou-se que a temperatura influência de forma significativa a análise do Tempo de Indução Oxidativa.

Figura 30 - Variação da temperatura na análise do OIT para o Biodiesel Metílico



As análises da estabilidade oxidativa por DSC foram feitas tentando aproximar os parâmetros utilizados na metodologia oficial do Rancimat. O Biodiesel Metílico em sua análise por Rancimat apresentou um tempo de oxidação de 1,06h, equivalente a 63,6 minutos, enquanto que a análise por DSC apresentou um tempo de oxidação de 20,11 minutos (Figuras 31 e 32).

Figura 31 - Estabilidade Oxidativa por Rancimat, à 110°C, do Biodiesel Metílico

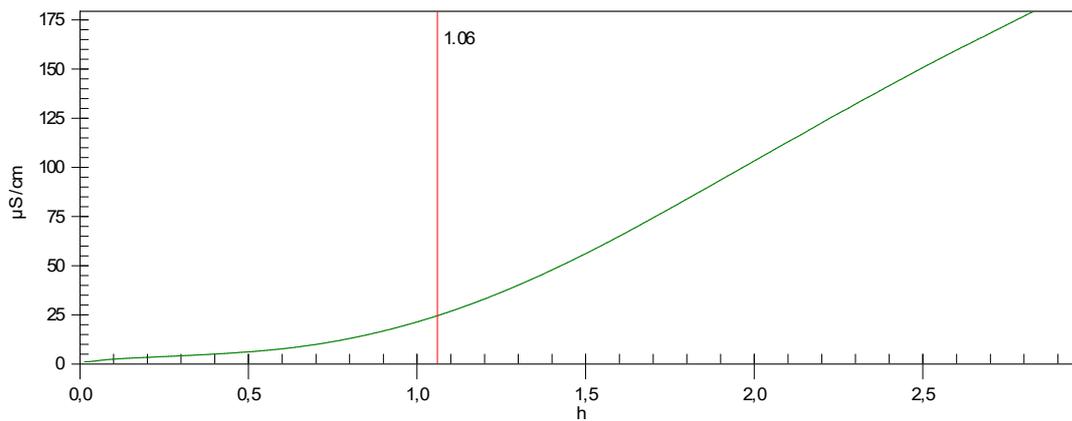
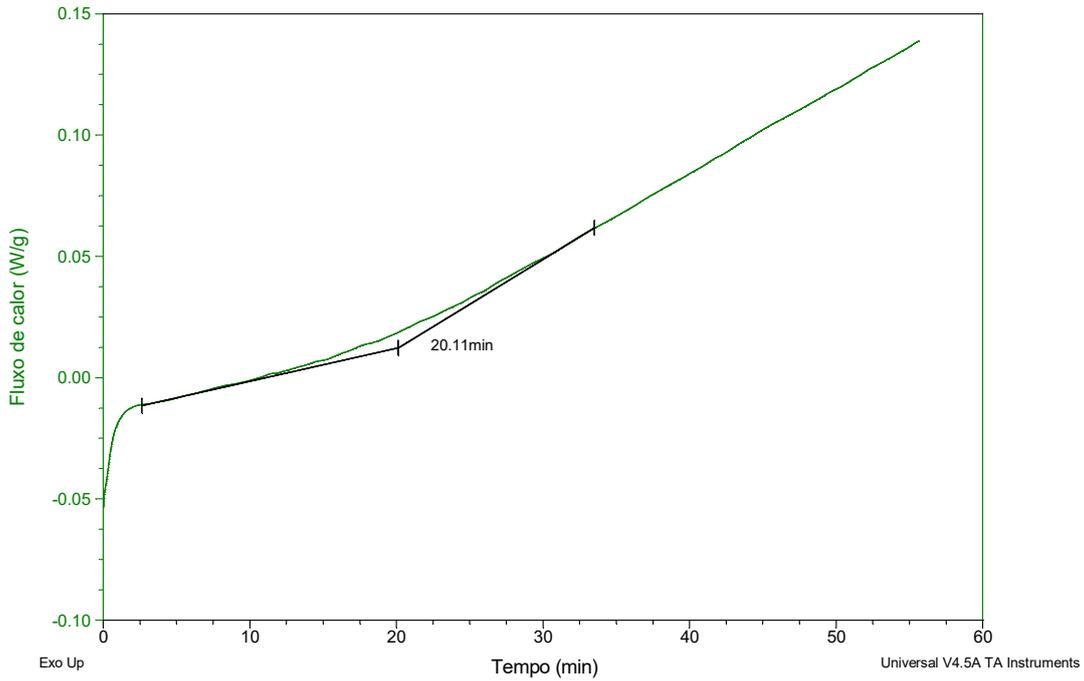


Figura 32 - Estabilidade Oxidativa por DSC, à 110°C, do Biodiesel Metílico



O Biodiesel Etílico apresentou em sua análise por Rancimat uma estabilidade oxidativa de 0,04h, equivalente a 2,4 minutos, enquanto que por DSC apresentou uma estabilidade oxidativa de 0,17 min (Figuras 33 e 34).

Figura 33 - Estabilidade Oxidativa por Rancimat, à 110°C, do Biodiesel Etílico

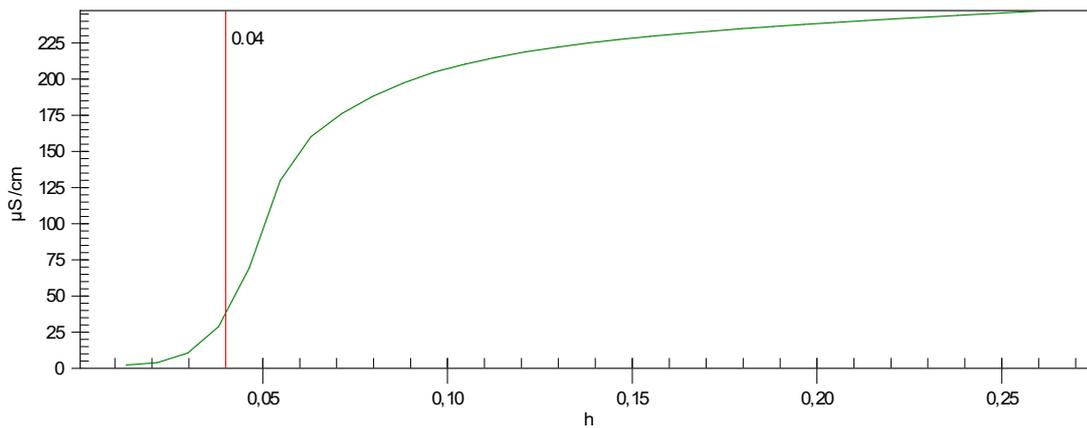
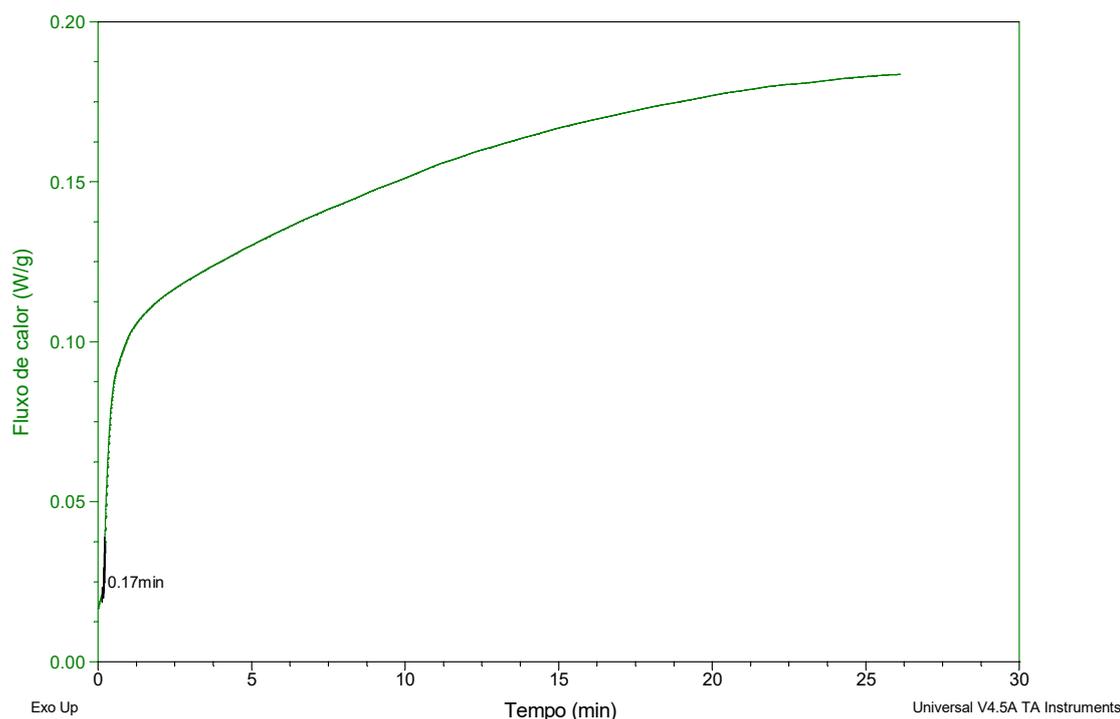


Figura 34 - Estabilidade Oxidativa por DSC, à 110°C, do Biodiesel Etílico



Após as análises, calculou-se o coeficiente de Pearson para correlacionar a análise por Rancimat (metodologia oficial) e a análise por DSC, e para o Biodiesel Metílico e Etílico obtiveram-se o valor de $r = 1$, que mostra uma forte correlação de resultados.

Por apresentar um valor baixo de estabilidade oxidativa para o Biodiesel Etílico fez-se novamente as análises alterando a temperatura da isoterma no DSC e no Rancimat de 110°C (metodologia oficial) para 100°C, a fim de aumentar o tempo da estabilidade oxidativa observada.

O Biodiesel Metílico em sua análise por Rancimat, à 100°C, apresentou um tempo de oxidação de 2,12h, equivalente a 127,2 minutos, enquanto que a análise por DSC apresentou um tempo de oxidação de 41,81 minutos (Figura 35 e 36). Os tempos de estabilidade oxidativa praticamente dobraram em comparação a análise feita na isoterma de 110°C.

Figura 35 - Estabilidade Oxidativa por Rancimat, à 100°C, do Biodiesel Metílico

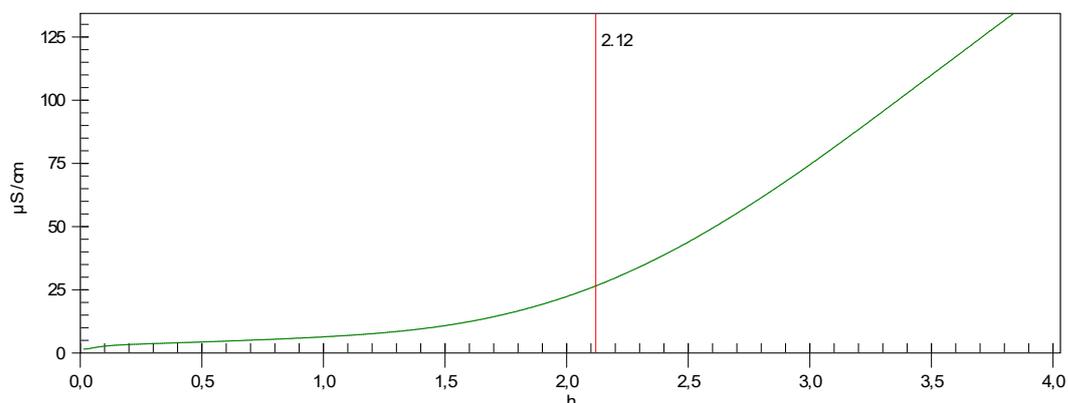
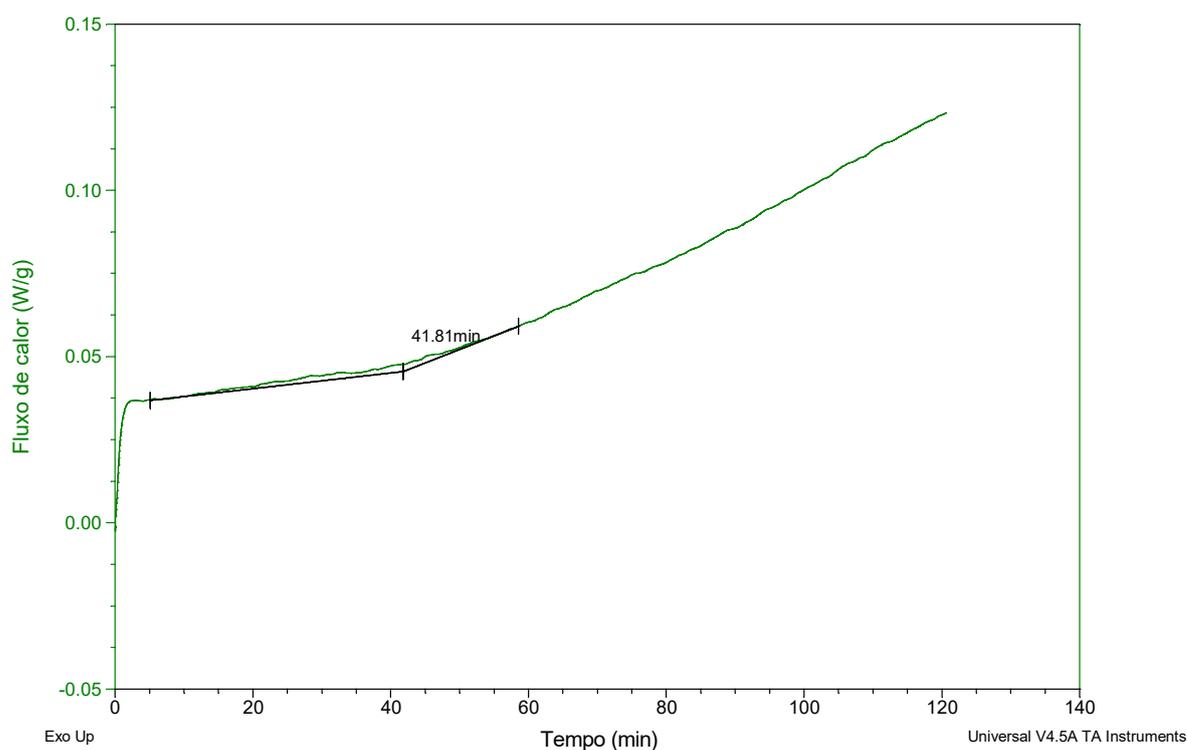


Figura 36 - Estabilidade Oxidativa por DSC, à 100°C, do Biodiesel Etílico

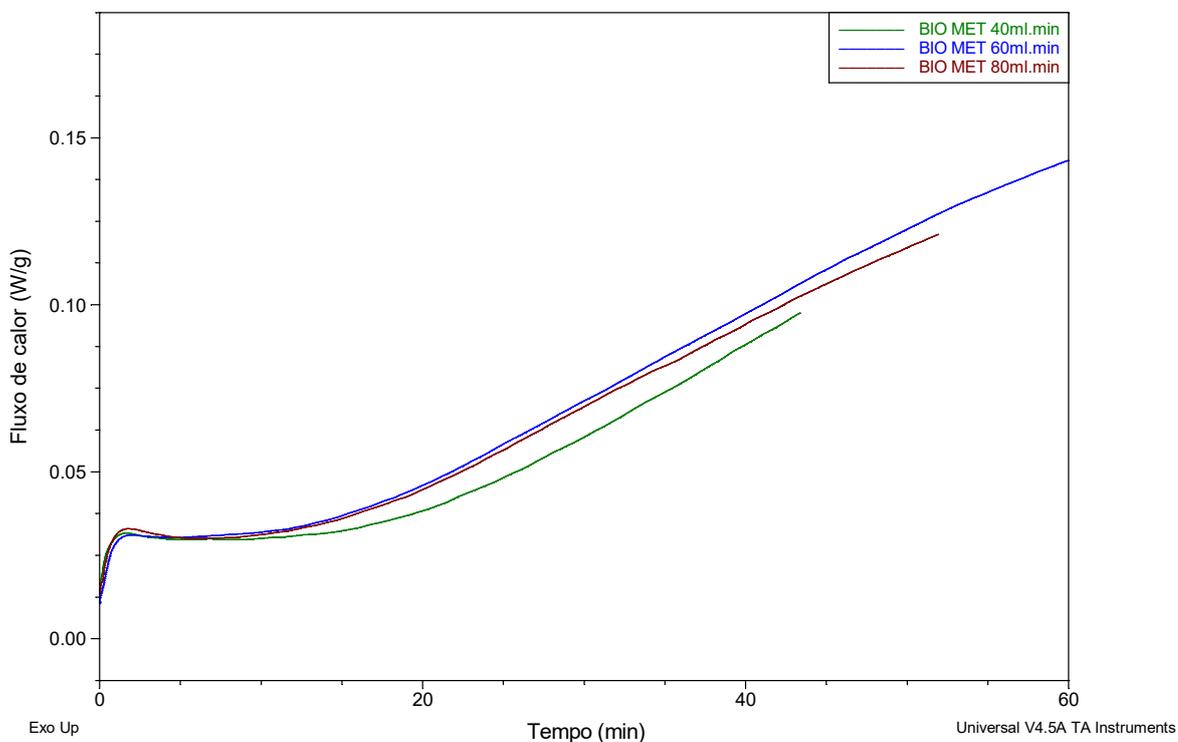


O Biodiesel Etílico apresentou em sua análise por Rancimat, à 100°C, uma estabilidade oxidativa de 0,05h, equivalente a 3 minutos, enquanto que por DSC apresentou uma estabilidade oxidativa de 0,32 min (Figura 37 e 38). Observou-se que o Biodiesel Etílico não se comportou como o Biodiesel Metílico, que teve seu tempo de estabilidade oxidativa praticamente dobrado, houve apenas um pequeno aumento do tempo de sua estabilidade oxidativa. O que confirma que o Biodiesel Etílico tem uma oxidação mais rápida, quando comparada ao Biodiesel Metílico.

5.8.6 Análise da variação do Fluxo da atmosfera oxidante

Foi investigado se o fluxo do gás poderia interferir na oxidação das amostras, e foram testados três fluxos diferentes, 40, 60 e 80 mL.min⁻¹ (Figura 39), na temperatura de 110°C. Analisou-se o Biodiesel Metílico pois este apresentou um maior tempo de estabilidade oxidativa. Não foram observadas mudanças significativas quando o fluxo de gás foi alterado. Então assumimos que nesses três fluxos de gás medidos não foram tão influentes no tempo de oxidação induzida quanto a temperatura. Quando se aumenta o fluxo do gás há uma saturação da célula, fazendo com que a superfície da amostra tenha sempre a mesma quantidade de interação com a atmosfera oxidante.

Figura 39 - OIT do Biodiesel Metílico com diferentes fluxos de gás O₂



6 CONCLUSÕES

A purificação do Óleo de Tilápia mostrou-se eficiente, o óleo ficou límpido, com baixo teor de água e baixo índice de acidez tornando-se um óleo bom para a reação de transesterificação alcalina.

Na produção do Biodiesel Metílico e Etílico foram obtidas boas reações de transesterificação, e o tratamento dos ésteres de metila e etila foi bem-sucedido. Parâmetros como o teor de água e a estabilidade oxidativa, ficaram fora dos limites estabelecido na Resolução da ANP. O teor de água ficou um pouco acima do novo limite, mas consideramos que tal teor acima não influenciaria nos resultados, como aumento da acidez por microrganismos, pois a acidez estava controlada. A estabilidade oxidativa abaixo da especificação foi por falta da adição de antioxidante. E o índice de acidez estava dentro dos limites estabelecidos.

Através das caracterizações dos biodieseis por cromatografia gasosa, confirmamos que o Biodiesel do Óleo de Tilápia apresenta maior quantidade de ésteres insaturados do que ésteres saturados, sendo, portanto, mais passível a oxidação. Através das técnicas de espectroscopia no Infravermelho e a análise da estabilidade oxidativa por Rancimat, observamos que o Biodiesel Etílico sofreu um pouco de oxidação durante sua estocagem, e que comparado ao Biodiesel Metílico ele se oxida mais rápido.

Pelas curvas TG, o Óleo de Tilápia apresentou maior estabilidade térmica que o Biodiesel Metílico e Etílico. No óleo, a volatilização foi em 377°C, enquanto que os biodieseis se volatilizaram em torno de 160°C. Os biodieseis foram testados em uma razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹ e em todas elas foram obtidas o mesmo perfil.

As curvas DSC dos Biodieseis mostraram um perfil calorimétrico semelhante. As análises dos biodieseis apresentaram apenas um pico endotérmico, referente à vaporização dos ésteres.

Nas curvas de cristalização dos Biodieseis Metílico e Etílico, verificamos que todas as curvas possuem duas transições do estado líquido-sólido, uma que representa a solidificação de uma fração rica em compostos saturados e a outra que corresponde à fração rica em compostos insaturados. A cristalização dos compostos saturados é representada por um pico endotérmico em torno de 0°C, e para os compostos insaturados um pico endotérmico em torno de -60 °C.

A variação da temperatura nos testes de Tempo de Indução Oxidativa demonstrou-se mais sensível do que a variação de fluxo de gás.

A metodologia de estabilidade oxidativa por DSC se mostrou eficaz quando comparado ao método padrão de estabilidade oxidativa para o Biodiesel, o método Rancimat. O DSC demonstrou que pode realizar a análise de forma mais rápida do que o Rancimat e utilizando menos amostra.

6. PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

- 1 – Validar a metodologia desenvolvida;
- 2 – Realizar um estudo de determinação da concentração de Biodiesel adicionado ao diesel fóssil utilizando técnicas termoanalíticas como DSC.
- 3 – Realizar um estudo da influência do fluxo de O₂ no Tempo de Indução Oxidativa.

7. REFERÊNCIAS

Bagley ST, Gratz LD, Johnson JH, McDonald J F. Effects of an Oxidation Catalytic Converter and a Biodiesel Fuel on the Chemical, Mutagenic, and Particle Size Characteristics of Emissions from a Diesel Engine. **Environ. Sci. Technol.** 1998, 32, 1183.

Bastos, T.R. Veja os dados da piscicultura no Brasil. Globo Rural. Disponível em <http://revistagloborural.globo.com/Noticias/Criacao/Peixe/noticia/2015/04/veja-os-dados-da-piscicultura-no-brasil.htm>. Acessado em 28/02/2017.

Biodieselbr. Teor de água é ponto polêmico na nova especificação. Disponível em: <https://www.Biodieselbr.com/noticias/qualidade/espec/teor-agua-ponto-polemico-nova-especificacao-300112.htm>. Acesso em: julho de 2016.

BP. Statistical Review of World Energy June 2016. Disponível em: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>. Acessado em março de 2017.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. Plano de desenvolvimento da aquicultura brasileira – 2015/2020. Brasília: MPA, 2015.

Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Trans. ASAE.** 2001, 44, 1429.

Candeia RA, Sinfrônio FSM, Bicudo TC, Queiroz N, Barros Filho AKD, Soledade LEB, Santos IMG, Souza AL, Souza AG. Influence of the storage on the termo-oxidative stability of methyl and ethyl esteres by PDSC. **Journal Thermal Analysis and calorimetry.** V 106, 581-586, 2011.

Ching WH, Rodrigues CW. Cartilha Sebrae Biodiesel. Rio de Janeiro: Sebrae, 2006. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzy3n.pdf Acessado em agosto de 2016.

Dorado MP, Arnal JM, Gómez J, Gil A, Lopez FJ. The effect of a waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance. **Trans. ASAE**. 2002, 45, 519.

Dorado MP, Ballesteros E, Almeida JÁ, Schellert C, Lohrlein HP, Krause R. An álcali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. **Trans. ASAE**. 2002, 45, 525.

Dorado MP, Ballesteros E, Arnal JM, Gómez J, Jiménez FJL. Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a Diesel Engine. **Energy Fuels**. 2003, 17, 1560.

Dunn DO, Knothe G. Alternative Diesel Fuels from vegetable oils and animal fats. **J. Oleo Science**. 2001, 79, 915

Encinar JM, González JF, Rodríguez JJ, Tejedor A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynaracardunculus* L. Oils with Ethanol. **Energy Fuels**. 2002, 16, 443.

Faccini CS. Uso de adsorventes na purificação de Biodiesel de óleo de soja. Dissertação de Mestrado. UFRS. Porto Alegre. 2008.

Feltes MMC, Correia JFG, Beirão LH, Block JM, Ninow JL, Spiller VR. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. 2010;14(6):669–77.

Ferrari, R. A.; Oliveira, V. da S.; Scabio A. Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em ésteres Etílicos, caracterização Físico-Química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. 2005, 28 (n.1), 19.

Figueiredo Filho DB, Silva Júnior JA. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**. V.18, n 1.2009.

Galembeck F, Barbosa CAS, Souza RA. Aproveitamento Sustentável de Biomassa e de Recursos Naturais na Inovação Química. **Química Nova**. 2009.V.32, 571.

Goldemberg J. Biomassa e Energia. **Química Nova**. 2009. V.32,582.

Haas MJ, Scott KM, Alleman TL, McCormick RL. Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock. **Energy Fuels**. 2001, 15, 1207.

Haines, P. J. Thermal Methods of Analysis, Blackie Academic & Professional, 1995.

Hartman L, Lago RCA. Laboratory Practice, 1973, 22, 475.

Holanda A. “Biodiesel e inclusão social”, Brasília: Câmara dos deputados, Coordenação de publicações, 2004.

Ionashiro M, Giolito I. Fundamentos da termogravimetria, Análise térmica diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial. 2004

Knothe G, Gerpen JV, Krahl J, Ramos LP. *Manual de Biodiesel*, 1ª ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

Knothe G.; Structure índices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **J. Am. Oil Chem. Soc.** 2002. v. 79, p. 847-854.

Kubitza F. Aquicultura no Brasil. **Panorama da aquicultura**. Julho/agosto, 2015.

Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro, LTC, 2001.

Lue YF, Yeh Y Y, Wu CH. J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 2001, 36, 845.

Martins GI, Secco D, Tokura LK, Bariccatti RA, Dolci BD, Santos RF. Pontential of tilápia oil and waste in Biodiesel production. **Renewable and sustainable energy reviews**. 2015. V.42, p. 234–239.

Masjuk H, Sapuan MS. Palm oil methyl esters as lubricant additive in a small diesel engine. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1995, 12, 609.

Meher LC, Sagar DV, Naik SN. Technical aspects of Biodiesel production by transesterification—a review. **Renew. Sust. Energ. Rev.** 10 (2006) 248.

Mendes LH. Brasil na rota da aquicultura mundial. Valor econômico. Disponível em: <http://www.valor.com.br/empresas/3000532/brasil-na-rota-da-aquicultura-mundial>. Acessado em julho 2016

Misutsu MY, Cavalheiro LF, Ricci TG, Viana LH, Oliveira SC, Machulek Junior A, De Oliveira. Thermoanalytical methods in verifying the quality of Biodiesel. *Biofuels – Status and Perspective*. 2015.

Morais MM, Pinto LAA, Ortiz SCA, Crexi VT, Silva RL, Silva JD. Estudo do processo de refino do óleo de pescados. **REVISTA DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ**. 2001

Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: iEditora, 2002.

Nascimento MG, Costa Neto PR, Mazzuco LM. Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustível. **Biociência & Desenvolvimento**. 2001, 19, 28.

Peterson CL, Cook JL, Thompson JC, Taberski JS. Continuous flow Biodiesel production. **Appl. Eng. Agric.** 2002, 18, 5.

Ramos LP, Costa Neto P R, Rossi LFS, Zagonel G F. Produção de Biocombustível alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja usado em frituras. **Química Nova**, 2000, 23, 531.

Rodrigues GV, Marchetto O. *Análises Térmicas*. UFSC

Sabbag OJ, Costa SMAL. Eficiência técnica da produção de tilápias em ilha solteira, SP: uma análise não paramétrica. *B. Industr. Anim.*, Nova Odessa, v.72, n.2, p.155-162, 2015

Santos FFP, Malveira JQ, Cruz MGA, Fernandez FAN. Production of Biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**. V.89 (2):275–9. 2010.

Santos FFP. Avaliação de antioxidantes aplicados a produção de Biodiesel. 2013. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

Santos JR de J. BIODIESEL DE BABAÇU: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2008. Tese de Doutorado.

Shuchrdt U, Sercheli R, Vargas M. Transesterification of Vegetable oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.** V. 9, 199-210. 1998.

Sidonio L, Cavalcanti I, Capanema L, Morch R, Magalhães G, Lima J, Burns V, Alves Júnior AJ, Munglioli R. Panorama da aquicultura no Brasil: desafios e oportunidades. **BNDES Setorial**, v.35, p.421-463, 2012.

Silva MJ, Souza SNM, Chaves LI, Santos RF, Secco D, Bariccatti RA. Valor calorífico para composições com Biodiesel da gordura de frango e de óleo de diesel. **Cultivando o Saber**. V.5, p. 110-116. 2012.

Silverstain RM, Webster FX. Identificação Espectroscópica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 6ª Edição, 2000.

Soares CM, Itavo LCV, Dias AM, Arruda EJ, Delben AAST, Oliveira SL, de Oliveira LCS. Forage turnip, sunflower, and soybean Biodiesel obtained by ethanol synthesis: Production protocols and thermal behavior. **Fuel**. 89, 12, 3725-3729, 2010.

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

Suarez PA, Meneghetti SMP. 70º aniversário do Biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Quím. Nova**. 2007, 8, 2068

Sussel FR. Tilapicultura no Brasil e entraves na produção. São Paulo, Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. 2013.

Tolmasquim, M. T. Perspectivas e planejamento do setor enegético no Brasil. **Estudos Avançados**. 2012. 26 (74).

Wu WH, Foglia TA, Marmer WN, Dunn RO, Goering CE, Briggs TE. Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1998, 75, 1173.