

4.2.7 Potencial econômico

O potencial econômico da produção de biodiesel de óleo de cabeças de tilápia do Nilo foi determinado para todas as condições do delineamento experimental. O custo para a produção de biodiesel foi uma estimativa preliminar determinada a partir do custo da matéria-prima e do balanço de massa. A avaliação foi realizada com base nas quantidades de reagentes utilizados durante os processos de extração, refino e transesterificação.

O cálculo do balanço de massa e a determinação dos custos iniciais para a produção de biodiesel foram realizados seguindo a metodologia de Felder et al. (2015) pelas etapas:

1. Criação do fluxograma do processo (Figura 15);
2. Identificação dos fluxos de entrada e saída (Figura 15), restrições físicas, relações estequiométricas e variáveis conhecidas e desconhecidas (Tabela 5);
3. Análise do grau de liberdade;
4. Organização das expressões de acordo com as variáveis que foram determinadas;
5. Determinação da massa de matéria-prima necessária para produzir 1 kg de biodiesel;
6. Verificação do cálculo do balanço de massa pela expressão: entrada + geração - saída - consumo = 0;
7. Cálculo dos custos de matérias-primas necessárias para produzir o biodiesel exigido, dado pela equação:

$$CB = MMP \times CMP \quad (15)$$

onde *CB* consiste no custo do biodiesel (R\$/kg biodiesel), *MMP* e *CMP* são a massa da matéria-prima (kg) e o custo (R\$), respectivamente.

Tabela 5 - Fluxos de entrada e saída do processo.

Variáveis conhecidas	Descrição	
M_{1,H_2O}	Fluxo de massa água ₁	Dados experimentais
$M_{1,Lip.}$	Fluxo de massa lipídios ₁	Dados experimentais
M_1	Fluxo de massa ₁	Base de cálculo
η_{Ext}	Rendimento de extração	Dados experimentais
$\eta_{Deg.}$	Rendimento da degomagem	Dados experimentais
$\eta_{Neut.}$	Rendimento da neutralização	Dados experimentais
$\eta_{Lav.}$	Rendimento da lavagem	Dados experimentais
$\eta_{Branq.}$	Rendimento do branqueamento	Dados experimentais
IA	Índice de acidez	Dados experimentais
$\eta_{Bio.}$	Rendimento de biodiesel	Dados experimentais

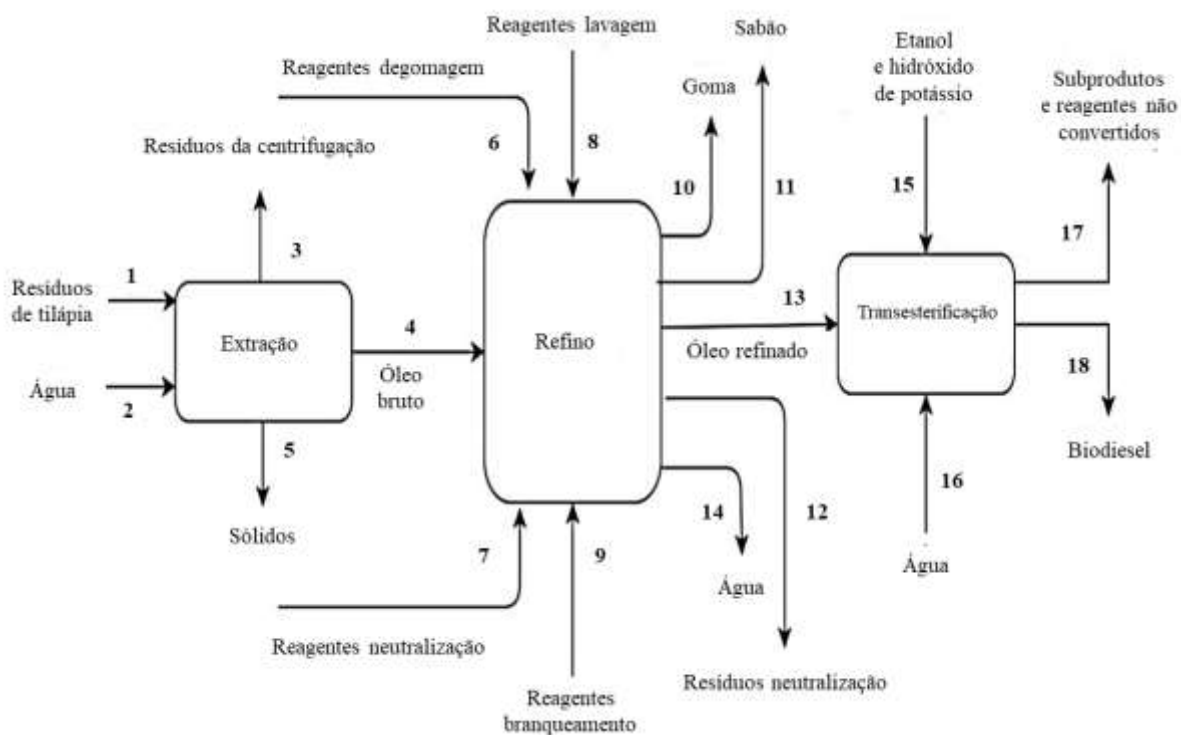
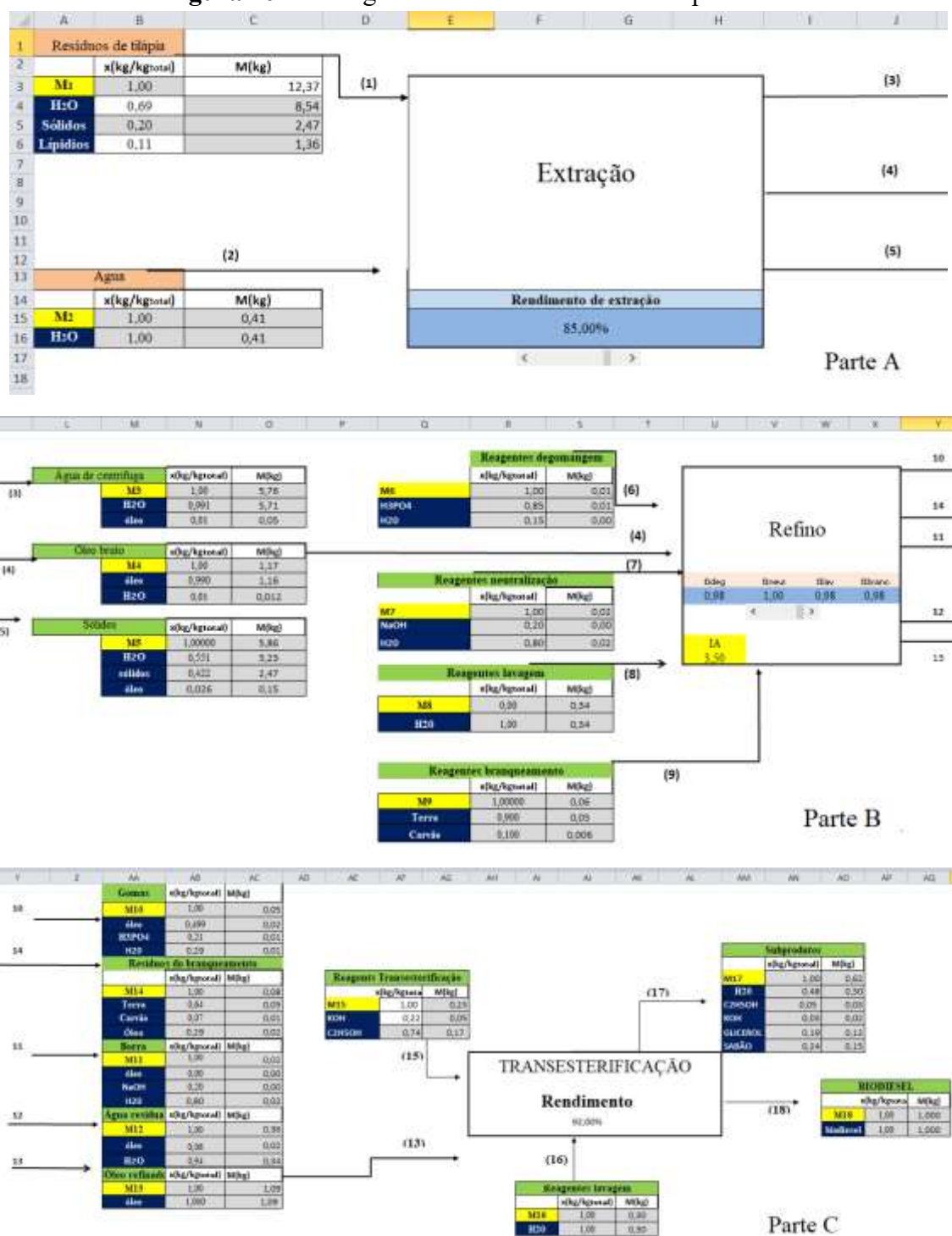
Figura 15 – Fluxograma de entradas e saídas do processo.

Figura 16 - Fluxograma de entradas e saídas do processo.



4.2.8 Estudo inicial para o processo com catalisador heterogêneo

4.2.8.1 Extração e refino do óleo de tilápia do Nilo

O processo para a produção de biodiesel com catalisador heterogêneo seguiu os mesmos procedimentos de extração e refino do óleo de tilápia utilizados para o processo com o uso de catalisador homogêneo. O óleo foi extraído dos resíduos do beneficiamento pesqueiro da espécie tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), bem como o refino do óleo bruto realizado pelas etapas de degomagem química, neutralização, lavagem, secagem e branqueamento (CREXI et al., 2010).

4.2.8.2 Preparo do catalisador

O catalisador óxido de cálcio (CaO) em pó foi calcinado em forno a 900°C por 4 h de acordo com Farooq, Ramli e Naeem (2015). Após a calcinação, o catalisador foi resfriado e mantido em dessecador até seu uso, juntamente foram adicionadas cápsulas de KOH para evitar que o catalisador não reagisse com a umidade do ar e CO₂ atmosférico.

4.2.8.3 Produção de biodiesel

A produção de biodiesel foi realizada via reação de transesterificação com óleo branqueado de cabeças de tilápia do Nilo, utilizando dois catalisadores heterogêneos, óxido de cálcio (CaO) e ácido sulfâmico (H₃NO₃S). O CaO foi escolhido por ser um dos catalisadores heterogêneos alcalinos mais favoráveis ao processo de produção de biodiesel, devido ser de baixo custo e não tóxico. Já o ácido sulfâmico foi escolhido por consistir em um eficiente catalisador para a síntese de ésteres etílicos de ácidos graxos (D'OCA et al., 2012).

O catalisador juntamente ao álcool etílico foi adicionado ao meio reacional na proporção molar 1:12 de óleo em etanol. O valor foi estabelecido de acordo com testes preliminares e com dados da literatura (KELARIJANI; ZANJANI; PIRZAMAN, 2020). Após, a mistura foi adicionada ao balão de reação que continha 50 mL de óleo de cabeças de tilápia do Nilo branqueado e pré-aquecido.

O sistema foi monitorado e mantido a 80°C, sob agitação magnética de 400 rpm, com sistema de refluxo, para recuperação do etanol. A velocidade de agitação foi escolhida de acordo com Malani et al. (2018) a fim de proporcionar maior interação entre os reagentes, favorecendo a transferência de massa. Durante todo o período reacional em estudo (2 h ou 4

h) as demais condições de processo foram mantidas constantes. Posteriormente, a solução foi colocada em um funil de separação e foi realizado a operação de lavagem em triplicata com água morna (MENEGAZZO et al., 2015). A Figura 17 ilustra que foi possível a separação de fases da produção de biodiesel por transesterificação heterogênea nas condições utilizadas.

Figura 17 – Separação de fases com catalisador heterogêneo.



4.2.8.4 Avaliação estatística

Para a avaliação da melhor condição para a produção de biodiesel via catálise heterogênea com óleo branqueado de cabeças de tilápia do Nilo, foi utilizado a comparação entre médias e teste de Tukey, a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), com o auxílio do *software Statistica 8.0*. Os experimentos foram realizados, com 16% de catalisador (m/m), razão molar de óleo em álcool (1:12) a 80°C por 2 ou 4 h.

Foram realizados 4 experimentos, o exp. nº 1 e o exp. nº 2 foram realizados com o uso de ácido sulfâmico como catalisador em 2 h ou 4 h de reação de transesterificação, respectivamente. Os experimentos nº 3 e nº 4 foram realizados com óxido de cálcio em 2 h ou

4 h de reação, respectivamente. As respostas analisadas para auxiliar na determinação da melhor condição de processo de produção de biodiesel foram: rendimento em biodiesel (% m/m), IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$), II ($\text{cg}_{\text{I}_2}/\text{g}$), IS ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$), IP (meq/kg), IR e viscosidade cinemática, ν (mm^2/s).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES PRELIMINARES

5.1.1 Análise físico-química do óleo de soja residual

Foram realizadas análises do índice de acidez, teor de umidade e determinação da massa específica das amostras de óleo soja de residual de fritura e do óleo de soja refinado. A Tabela 6 apresenta os resultados das análises, que foram realizadas em triplicata. Como pode ser observado, o uso de óleo residual de fritura para a cocção de alimentos alterou a composição da matéria-prima, devido às condições empregadas nesse tratamento (temperatura e tempo), acelerando os processos de degradação hidrolítica e de degradação oxidativa (RAMOS et al., 2017).

Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos do óleo residual de fritura e do óleo refinado.

Óleo	Índice de acidez (mg _{KOH} /g)	Umidade (%, m/m)	Massa específica (ρ) (g/cm ³)
Soja residual de fritura	1,08 ± 0,02	1,25 ± 0,04	0,919 ± 0,003
Soja refinado	0,10 ± 0,08	0,05 ± 0,05	0,920 ± 0,004

O índice de acidez (IA) representa a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presente na amostra. Conforme a Tabela 6, o IA do óleo residual é mais de 10 vezes superior ao IA do óleo de soja refinado, devido à degradação hidrolítica, catalisado pelo processo de aquecimento ao qual óleo foi submetido no preparo do alimento. Assim, consequentemente, ocorre a produção de AGL. Um elevado IA indica que ocorreram quebras na cadeia lipídica, proporcionando maior acidez ao óleo (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013; MORETTO; FETT, 1998;).

Os resultados foram inferiores aos encontrados por Canesin et al. (2014), para o óleo de soja residual (2,15 mg_{KOH}/g) e o óleo de soja refinado (0,2 mg_{KOH}/g), bem como, o óleo residual bovino (2,25-3,41 mg_{KOH}/g) e o óleo residual de frango (1,80-2,28 mg_{KOH}/g), utilizados pelos autores como matéria-prima para a produção de biodiesel. A etapa de neutralização diminuiu o teor de AGL e consequentemente melhorou a qualidade do óleo. Também pode ser observado na Tabela 6, que o óleo residual apresenta uma umidade 25 vezes maior que o óleo de soja refinado. A presença de água no óleo pode promover o crescimento microbiano, à corrosão de tanques, bem como a formação de emulsões e,

principalmente estimular a hidrólise dos ésteres (CANESIN et al., 2014). Sendo assim, é de fundamental importância a realização de uma etapa para a remoção dessa umidade.

Os resultados da análise físico-química para o óleo residual demonstram que o teor de água e o índice de acidez, estão acima dos limites estabelecidos pelos órgãos regulamentadores. Neste contexto, é necessário realizar um tratamento prévio adequado da matéria-prima para assim garantir a produção de um biodiesel com boa qualidade. De acordo com a ASTM D6751 (2002), o limite máximo permitido de água para um biodiesel padrão (B100) consiste em 0,05% (v/v) e o índice de acidez deve ser inferior a 0,8 mg_{KOH}/g.

5.1.2. Análise estatística

A Tabela 7 apresenta os dados experimentais obtidos em cada um dos processos de produção realizados e o respectivo percentual (m/m) de rendimento em biodiesel de óleo de soja residual de fritura. Foi utilizado a comparação entre as médias pelo teste de Tukey.

Tabela 7 – Parâmetros de estudo e rendimento dos processos de produção de biodiesel de óleo de soja residual de fritura.

Exp. (n°)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Concentração KOH (%, m/m)	Razão molar óleo:etanol	Rendimento (% m/m)
1	80	90	2	1:6	55,96 ± 0,9 ^b
2	80	30	2	1:6	4,61 ± 0,4 ^g
3	60	90	2	1:12	71,77 ± 0,8 ^a
4	80	90	5	1:12	36,45 ± 0,7 ^e
5	60	30	5	1:12	26,57 ± 0,4 ^f
6	60	30	2	1:6	42,4 ± 1,4 ^c
7	80	30	2	1:12	10,0 ± 1,5 ^g
8	60	90	2	1:6	43,15 ± 1,1 ^{cd}
9	60	90	5	1:12	45,93 ± 1,8 ^d
10	80	30	5	1:12	13,0 ± 1,5 ^g

Letras diferentes em mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05)

Conforme apresentado na Tabela 7, o experimento n° 8 não diferiu significativamente do experimento n° 6 mostrando que nessas condições, de produção de

biodiesel a variável tempo não foi uma variável capaz de alterar significativamente o rendimento. O experimento nº 8 não diferiu do exp. nº 9 ao nível de 5% de significância, porém nestas duas condições operacionais tanto a concentração de catalisador quanto a razão molar de óleo em etanol foram diferentes.

Os experimentos nº 7 e nº 10 também não diferiram significativamente ($p < 0,05$), ambos os processos de produção diferem apenas na concentração de catalisador, propondo que com essas condições de produção de biodiesel, a concentração de catalisador não alterou consideravelmente o rendimento em produto. Os demais experimentos apresentaram diferença significativa entre as médias a 95% de confiança.

Neste contexto, foi possível determinar que a melhor região de trabalho foi na região da menor concentração do catalisador KOH (2%, m/m), no maior tempo reacional (90 min) e com a maior razão molar de óleo em etanol. Os experimentos nº 1 e nº 3 foram os processos com a maior conversão em biodiesel com 55,96% e 71,77%. Porém de acordo com a análise estatística a melhor condição foi estabelecida pelo exp. Nº 3, em temperatura constante de 60°C. Nessa temperatura (60°C) são relatados pela literatura os maiores rendimentos em biodiesel, atendendo ao padrão de qualidade do conteúdo de FAME (*fat acid metilic ester*) de 96,5 %. Em estudos semelhantes o rendimento diminui em temperaturas inferiores a 55°C, bem como em temperaturas superiores a 65°C (HONG; PARK; LEE, 2013).

Os testes preliminares serviram para propor uma região de trabalho com o uso de material residual de caráter ácido para a produção de biodiesel. Os resultados obtidos foram somados aos dados da literatura que utilizam óleo de pescado na produção de biodiesel. Sendo assim, utilizados como base para a determinação dos níveis dos parâmetros estudados para produção de biodiesel com óleo de tilápia do Nilo.

5.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE TILÁPIA DO NILO REFINADO

5.2.1 Caracterização dos resíduos de tilápia do Nilo

Primeiramente foi realizada a determinação da composição centesimal dos resíduos (cabeças e vísceras) oriundas do beneficiamento de tilápia do Nilo. Conforme pode ser observado na Tabela 8, foi encontrado um alto teor lipídico nas matérias-primas, estando de acordo com o encontrado por Shirahigue et al. (2014) e Yang et al. (2015).

Tabela 8 - Composição centesimal das vísceras e cabeças de tilápia do Nilo.

Parâmetro	Vísceras	Cabeças
Umidade (%)	74,3 ± 0,2 ^a	67,3 ± 0,4 ^b
Cinzas (%)	4,3 ± 0,4 ^a	9,5 ± 0,5 ^b
Proteínas (%)	8,9 ± 0,5 ^a	12,3 ± 0,8 ^b
Lipídios (%)	12,4 ± 0,3 ^a	10,9 ± 0,2 ^b

Valor médio ± desvio padrão. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

Martins et al. (2015) relataram maiores rendimentos de óleo nas vísceras de tilápia do Nilo, no entanto, segundo os autores o material (vísceras de tilápia do Nilo) apresentou uma elevada acidez, sendo necessário uma etapa de neutralização eficiente para melhorar a qualidade do óleo extraído. Diferentemente, o óleo extraído das cabeças de tilápia apresentaram valores de IA adequados para a produção via transesterificação homogênea e alcalina de biodiesel.

O conteúdo lipídico difere dentre as espécies de peixes, bem como entre peixes da mesma espécie. Essas variações na composição centesimal ocorrem devido principalmente às condições de crescimento e pelo tipo de dieta dos peixes. Essas características afetam diretamente a composição química dos resíduos, principalmente em relação à composição lipídica e ao conteúdo mineral, conforme reportado por Martins et al. (2015).

5.2.2 Rendimento e caracterização dos óleos de tilápia do Nilo bruto e branqueado

O óleo presente nas cabeças de tilápia do Nilo foi extraído via processo termomecânico, com um rendimento médio de 85% (m/m). A Figura 18 (a) ilustra o óleo bruto após extração termomecânica e a Figura 18 (b) após o processo de refino. É possível observar que o óleo branqueado possui aspecto límpido e isento de impurezas, com aparência clara e translúcida, quando comparado ao óleo bruto. Uma razão para a mudança de cor consiste na remoção de componentes que conferem cor vermelho-alaranjada característico de óleos bruto. A degomagem química foi a principal etapa do processo de refino responsável por essa modificação na coloração, sendo que os fosfolipídios (gomas) são removidos nessa etapa do processo (CREXI et al., 2010).

Figura 18 - Óleo de tilápia do Nilo: (a) óleo bruto; (b) óleo branqueado.



A Tabela 9 apresenta os resultados da caracterização físico-química do óleo bruto e do óleo após o processo de refino (óleo branqueado), extraído das cabeças de tilápia do Nilo. A neutralização reduziu significativamente ($p < 0,05$) o índice de acidez do óleo. Esta etapa proporciona um óleo com IA adequado para a produção de biodiesel, através da reação de transesterificação e o uso de um catalisador alcalino, conforme mencionado por Fadhil e Ali (2013) e de acordo com a ASTM D6751 (2002).

Tabela 9 – Propriedades físico-químicas do óleo bruto e do óleo branqueado de cabeças de tilápia do Nilo.

Parâmetros	Óleo bruto	Óleo branqueado
Índice de acidez, IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$)	$3,36 \pm 0,10^a$	$0,71 \pm 0,10^b$
Umidade (% m/m)	$0,03 \pm 0,01^a$	$0,04 \pm 0,02^a$
Índice de saponificação, IS ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$)	$194 \pm 3,0^a$	$196 \pm 2,0^a$
Índice de iodo, II ($\text{g}_{\text{I}_2}/100\text{g}$)	$87 \pm 1,0^a$	$88 \pm 2,0^a$
Índice de peróxido, IP (meq/kg)	$4,9 \pm 0,1^a$	$2,5 \pm 0,2^b$
Massa específica (kg/m^3) a 25°C	$909 \pm 5,0^a$	$909 \pm 3,0^a$
Viscosidade cinemática (mm^2/s) a 40°C	$19,8 \pm 2,6^a$	$18,8 \pm 1,6^a$

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

O percentual de umidade não foi alterado significativamente ($p < 0,05$) pelo processo de refino, permanecendo baixo, em torno de $0,02 \pm 0,04\%$ (m/m). Segundo Menegazzo et al. (2015), as matérias-primas com elevada acidez e percentual de umidade resultam em processo com menores rendimentos na reação de transesterificação, pois a

presença de água e AGL favorecem reações paralelas, como a hidrólise dos ácidos graxos e a saponificação dos ésteres. O pré-tratamento desses materiais é uma das abordagens pesquisadas, com foco em perdas reversas e otimização das condições do processo, conforme reportado por Martins et al. (2015).

Os resultados encontrados para o IS e o II das amostras de óleo bruto e óleo branqueado não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$). Os valores foram semelhantes, em virtude de o processo de refino não alterar o perfil de ácidos graxos que compõem o óleo (CREXI et al., 2010; ENGELMANN et al., 2018). Esses valores foram equivalentes ao encontrado por Menegazzo et al. (2015), após o refino de óleo extraído da carne mecanicamente desossada de tilápia do Nilo.

O processo de refino do óleo de tilápia reduziu significativamente o índice de peróxido (IP), tornando o óleo um material de melhor qualidade pela remoção de impurezas como os produtos de oxidação primária, peróxidos e hidroperóxidos (MENEGAZZO; PETENUCI; FONSECA, 2014). O valor do IP obtido após o refino do óleo de tilápia, foi equivalente ao IP do óleo de pescado industrializado utilizado em estudos de Almeida et al. (2015) e, também de algumas misturas com óleo de palma e com óleo residual de fritura.

A etapa de branqueamento do óleo de tilápia não alterou significativamente os valores de massa específica das amostras de óleo, a 95% de confiança ($p < 0,05$). As massas específicas do óleo bruto e do óleo branqueado estão dentro do intervalo proposto por Costa et al. (2013), sendo característico de óleos extraídos de resíduos marinhos uma faixa de 875,3-978,9 kg/m³. O óleo branqueado de cabeças de tilápia do Nilo apresentou propriedades físico-químicas adequadas para a produção de biodiesel pela reação de transesterificação, utilizando etanol e KOH como álcool e catalisador, respectivamente.

5.2.3 Análise estatística da produção de biodiesel com óleo branqueado

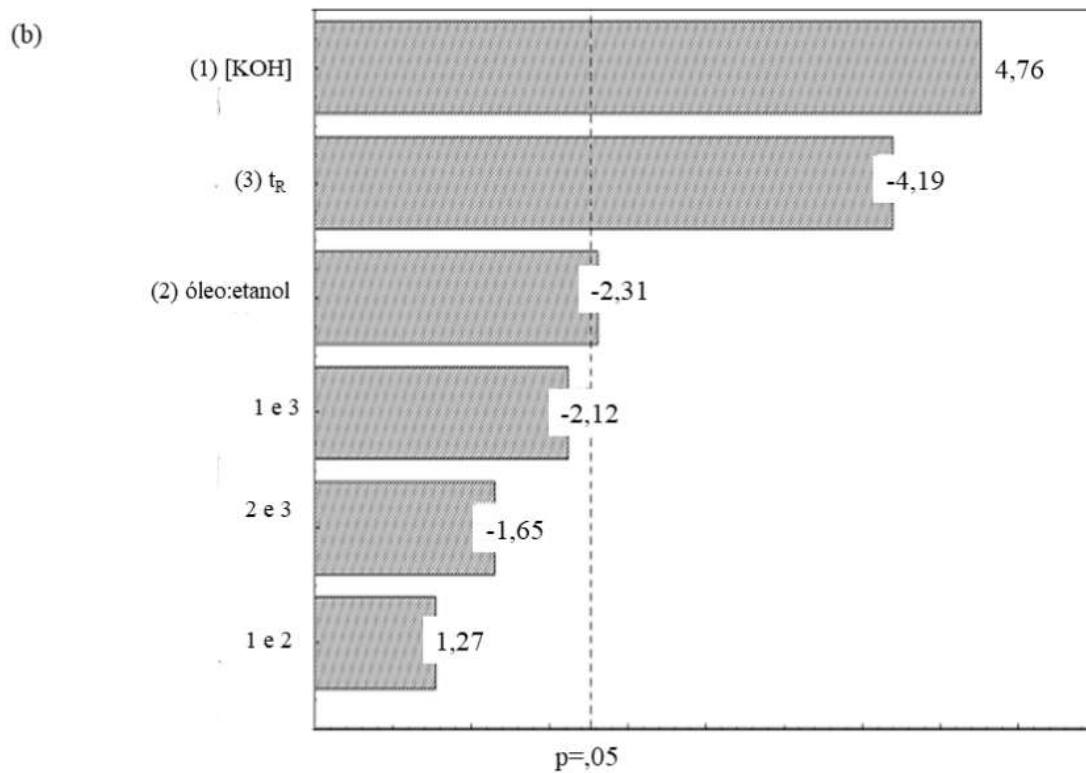
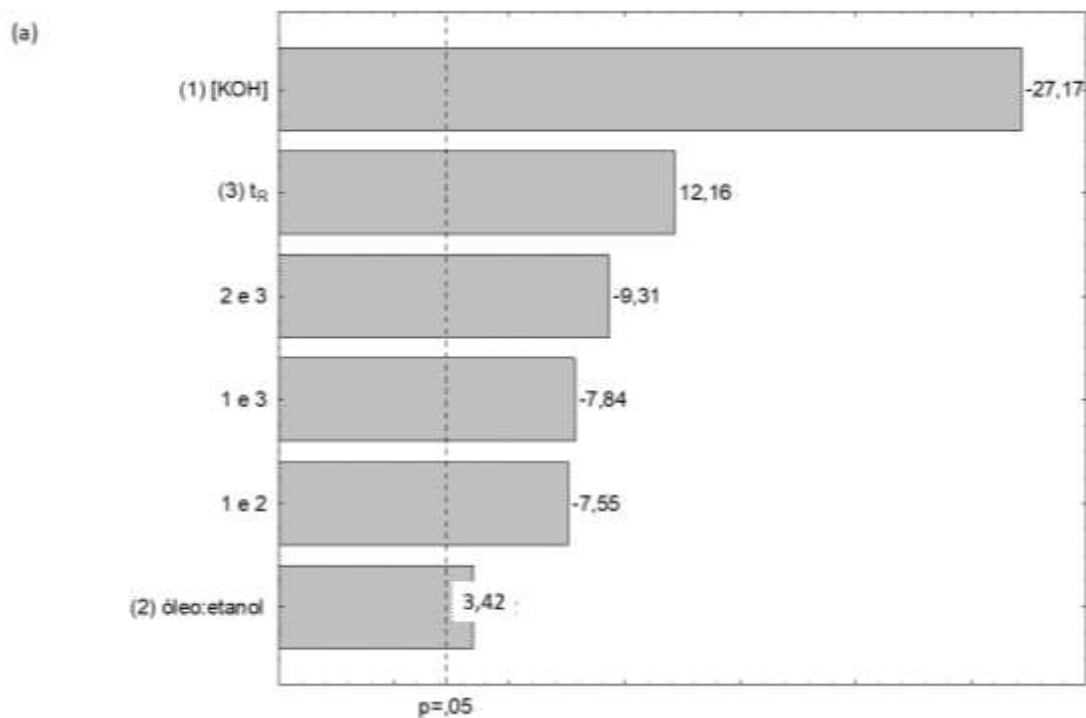
Os resultados do delineamento experimental fatorial 2³ estão apresentados na Tabela 10 e os gráficos de Pareto foram gerados para cada resposta, conforme observado na Figura 19.

Tabela 10 - Matriz do delineamento experimental fatorial completo 2^3 para a produção de biodiesel de óleo de cabeças de tilápia do Nilo.

Exp. (n°)	KOH % (m/m)	Razão molar (óleo:etanol)	t _R (h)	Rendimento % (m/m)	IA (mg _{KOH} /g)	v (mm ² /s)	Custo de produção inicial (R\$/kg)
1	-1 (2,00)	-1 (1:9)	-1 (1)	66,6 ± 1,6	0,75 ± 0,03	4,59 ± 0,80	1,309 ± 0,044
2	+1 (5,00)	-1 (1:9)	-1 (1)	59,6 ± 1,2	1.01 ± 0.08	3.20 ± 0.80	1,683 ± 0,049
3	-1 (2,00)	+1(1:12)	-1 (1)	84,7 ± 1,4	0.79 ± 0.02	2.98 ± 0.55	1,028 ± 0.022
4	+1 (5,00)	+1 (1:12)	-1 (1)	61,3 ± 1,1	0.88 ± 0.10	3.09 ± 0.66	1,666 ± 0,077
5	-1 (2,00)	-1 (1:9)	+1 (4)	91,8 ± 1,8	0,85 ± 0,10	3,29 ± 0,69	0,951 ± 0,027
6	+1 (5,00)	-1 (1:9)	+1 (4)	68,5 ± 1,3	0,78 ± 0,02	2,88 ± 0,70	1,463 ± 0,038
7	-1 (2,00)	+1 (1:12)	+1 (4)	92,0 ± 1,9	0,63 ± 0,03	2,78 ± 0,38	0,951 ± 0,027
8	+1 (5,00)	+1 (1:12)	+1 (4)	59,9 ± 1,2	0,75 ± 0,03	3,10 ± 0,53	1,672 ± 0,049
ASTM D6751 (2002)				-	0,8 máx.	1,9-6,0	-

Valor médio ± desvio padrão (n = 2). IA: índice de acidez; KOH: catalisador hidróxido de potássio; t_R: tempo reação; v: viscosidade cinemática.

Figura 19 - Gráfico de Pareto para a produção de biodiesel de óleo extraído das cabeças de tilápia do Nilo: (a) Rendimento (% m/m); (b) Índice de acidez, IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$); (c) Viscosidade cinemática, (mm^2/s).



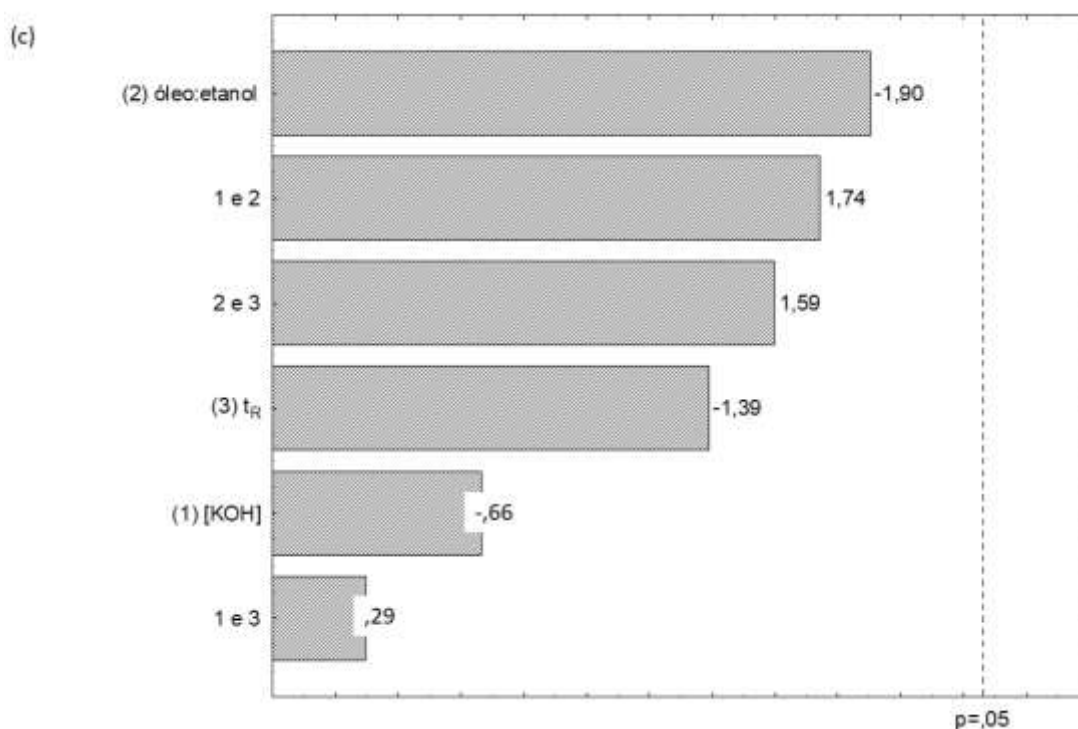


Gráfico de Pareto para a produção de biodiesel de óleo extraído das cabeças de tilápia do Nilo: (c) Viscosidade cinemática, (mm^2/s).

As variáveis principais e as interações apresentaram diferenças significativas a 95% ($p < 0,05$). Sobre a resposta rendimento de biodiesel Figura 19 (a), o parâmetro com o maior efeito negativo no rendimento foi a concentração do catalisador. Independentemente da temperatura da reação ou razão molar estudada, o uso de catalisador (KOH) a 2% (m/m) resultou em rendimentos mais elevados, variando de 66,6%, m/m (exp. nº 1) a 92,0%, m/m (exp. nº 7), conforme descrito na Tabela 10.

O efeito principal da razão molar de óleo em etanol demonstrou significância estatística quando passou do nível mais baixo para o nível mais alto. Suas interações com a concentração de catalisador e o tempo de reação mostraram efeitos negativos para o rendimento. Os excessos de catalisador e de álcool no meio de reação não garantem o aumento da conversão em éster etílico, pois podem dificultar a separação do glicerol (KARA et al., 2018). O efeito principal do tempo de reação foi significativamente positivo no rendimento de biodiesel, mas as suas interações com outros fatores mostraram influências negativas.

Em relação ao IA, mostrado na Figura 19 (b), os efeitos principais dos fatores em estudo foram significativos no nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) e os efeitos de interação não foram significativos. O IA variou de 0,63 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ (exp. nº 7) a 1,01 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ (exp. nº 2), de acordo com os padrões de qualidade da ASTM D6751 (2002). Quando a acidez for

superior a 0,8 mg_{KOH}/g torna-se necessário um processamento adicional. A acidez elevada aumenta os depósitos no sistema de abastecimento de combustível, e pode aumentar a probabilidade de corrosão, conforme relatado por Ramadhas, Jayaraj e Muraleedharan (2005). O menor IA do biodiesel foi alcançada quando o processo ocorreu em uma concentração de KOH de 2% (m/m), razão molar óleo em etanol de 1:12 e tempo de reação de 4 h.

Como demonstrado pela Figura 19 (c), os efeitos dos fatores (principais e interações) não foram significativos para a viscosidade ao nível de confiança de 95% ($p>0,05$). A reação de transesterificação resultou numa redução na viscosidade cinemática, quando comparado a sua matéria-prima, o óleo branqueado (Tabela 9). Os valores estão de acordo com as especificações estabelecidas pela ASTM (2011).

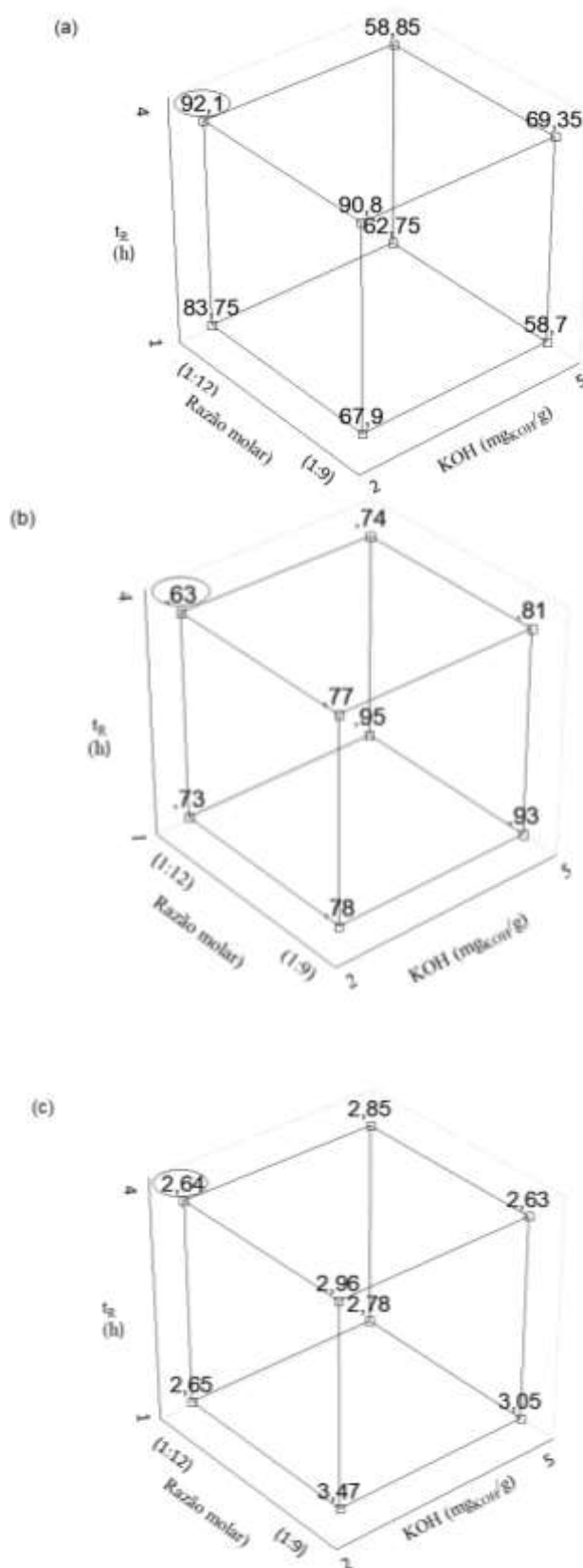
Com base na literatura (DEMIRBRAS 2009; FADHIL e ALI, 2013; MARTINS et al., 2015), baixos valores de viscosidade não fornecem resistência ao fluxo, proporcionando maior fluidez ao biocombustível. Uma elevada viscosidade cinemática pode inviabilizar um processo, considerando que exerce grande influência sobre a injeção de combustível e a preparação para a ignição automática.

Os cubos de resposta para o rendimento de biodiesel, índice de acidez e viscosidade cinemática são mostrados na Figura 20 (a-c). Em cada figura, as arestas representam os valores dos fatores e os vértices correspondem aos valores médios das respostas teóricas calculadas pela análise estatística.

A Tabela 10 e a Figura 20 demonstraram que os rendimentos de biodiesel variaram de 59 a 92% (m/m). Com base na análise estatística, o maior rendimento foi obtido com a maior razão molar 1:12 (óleo:etanol), com o maior tempo de reação (4 h) e a menor concentração de catalisador de KOH (2%, m/m), atingindo um rendimento de biodiesel acima de 92% (correspondente ao Exp. 7 na Tabela 10 e na Figura 20 (a)).

Nessas mesmas condições de operação, o IA (Figura 20 (b)) e a viscosidade cinemática (Figura 20 (c)) estavam de acordo com os padrões de qualidade da ASTM D6751 (ASTM, 2002; RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2005). Resultados semelhantes foram obtidos por Santos et al. (2015), utilizando 2% (m/m) de catalisador ácido (H₂SO₄) e razão molar de 1:9 (óleo:metanol), e encontraram um IA para o biodiesel de tilápia do Nilo de 1,4 mg_{KOH}/g, não atingindo o padrão para biodiesel ASTM (2002). O rendimento de biodiesel obtido no presente estudo foi superior ao encontrado por García-Moreno et al. (2014), que também relataram as melhores conversões em biodiesel quando a maior razão molar foi empregada (1:9) com o uso de metanol.

Figura 20 - Cubos de resposta para a produção de biodiesel de óleo das cabeças de tilápia do Nilo: (a) Rendimento (% m/m); (b) Índice de acidez, IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$); (c) Viscosidade cinemática (mm^2/s).



O percentual de umidade encontrado para todas as amostras de biodiesel variou de 0,02 a 0,05% (m/m), estando dentro do limite máximo estabelecido pela ASTM (2002). A massa específica consiste em uma propriedade física muito importante e característica de cada fluido. Todos os produtos apresentaram massa específica menor que à sua matéria-prima de origem, variando de 0,887 a 0,891 kg/m³, resultante da reação de transesterificação e remoção da molécula de glicerol (DEMIRBAS, 2009; MORETTO; FETT, 1998).

O processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina não alterou o valor do IP do biodiesel de 2,8 meq/kg (Exp. n.º. 7, Tabela 10) em comparação ao IP da matéria-prima, óleo branqueado (Tabela 9), possibilitando a produção de um biodiesel de melhor qualidade. O IS do biodiesel produzido nas mesmas condições foi de 192 ± 4 mg_{KOH}/g (Exp. n.º. 7, Tabela 10), valor semelhante ao do óleo branqueado de tilápia do Nilo (Tabela 9). Esse valor sugere a presença de éteres de ácidos graxos de baixa massa molar (ALMEIDA et al., 2015).

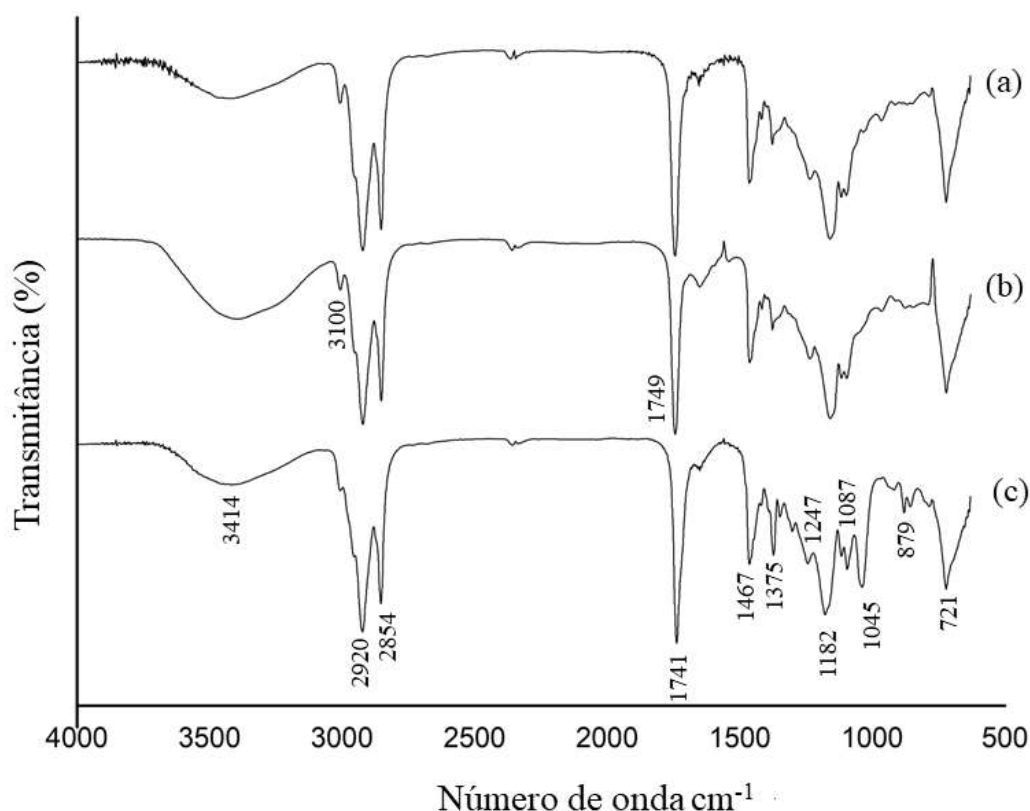
O II encontrado foi em torno de 87 g_I/100g indicando a presença de ácidos graxos com menor número de insaturações. Dessa forma, suas moléculas são menos suscetíveis à degradação e oxidação térmica. O biodiesel com alto teor de ácidos graxos insaturados é pouco solúvel, levando à formação de depósitos e obstrução do sistema de injeção de combustível no motor. Os valores do IS, assim como do II, não foram significativamente alterados ($p > 0,05$), nem pelo processo de refino do óleo bruto, nem pelo processo de produção de biodiesel pela reação de transesterificação alcalina.

Nesse contexto, as melhores condições para rendimento em biodiesel (92,0%, m/m) foram: concentração catalítica, KOH de 2,0% (m/m), razão molar óleo: etanol de 1:12, temperatura de 60°C e tempo de reação de 4 h, usando uma taxa de agitação de 200 rpm.

5.2.4 Espectroscopia de infravermelho FTIR

O uso da espectroscopia de infravermelho permite identificar os componentes obtidos no processo de conversão do biodiesel. A Figura 21 mostra os espectros de infravermelho do óleo bruto (Figura 21 a), do óleo branqueado (Figura 21 b) e do biodiesel (Figura 21 (c)), produzido na melhor condição operacional, determinada pela análise estatística (Exp. n.º.7 na Tabela 10).

Figura 21 – Espectros FTIR: (a) óleo bruto; (b) óleo branqueado; (c) biodiesel.



Na Figura 21 estão apresentados os espectros de infravermelho das amostras, e uma vibração do alongamento O-H foi observada em 3414 cm^{-1} em todas elas, com maior intensidade no óleo branqueado, o que pode indicar a presença de água ou hidroperóxidos, compostos que podem contribuir com as reações oxidativas (PEER et al., 2017).

Em todos os espectros também foram detectadas bandas intensas em 2920 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} , devido às vibrações do alongamento simétrico e assimétrico dos grupos alcanos C-H. No espectro do biodiesel esses picos também podem ser relacionados com a vibração do grupo metil (CH_3) ou metileno (CH_2) nas cadeias ésteres alquílicas de ácido graxos, indicando a presença de longas cadeias de carbono (MOTHÉ; CASTRO; MOTHÉ 2011). O registro de um pico intenso e estreito em 1741 cm^{-1} no espectro do biodiesel e em 1749 cm^{-1} nos espectros do óleo bruto e do óleo branqueado, corresponde ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$, característica do grupo éster carbonila, presente no óleo (ésteres de glicerol) e também no biodiesel (ésteres metílicos) (FERREIRA et al., 2019; KUDRE et al., 2017; POHNDORF et al., 2016).

As bandas em 1467 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} , encontradas nos espectros do óleo e do biodiesel, foram relacionadas com a deformação angular do tipo tesoura dos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente. Segundo Mothé, Castro e Mothé (2011) as deformações da ligação CH detectadas entre 1500 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} são relacionadas com a presença de longas cadeias carbônicas. Esses picos (1375 cm^{-1} e 1467 cm^{-1}) também correspondem ao alongamento assimétrico O- CH_2 para a fração de grupos mono, di e triglicerídeos e do alongamento assimétrico O- CH_3 de ésteres metílicos respectivamente (KUDRE et al., 2017).

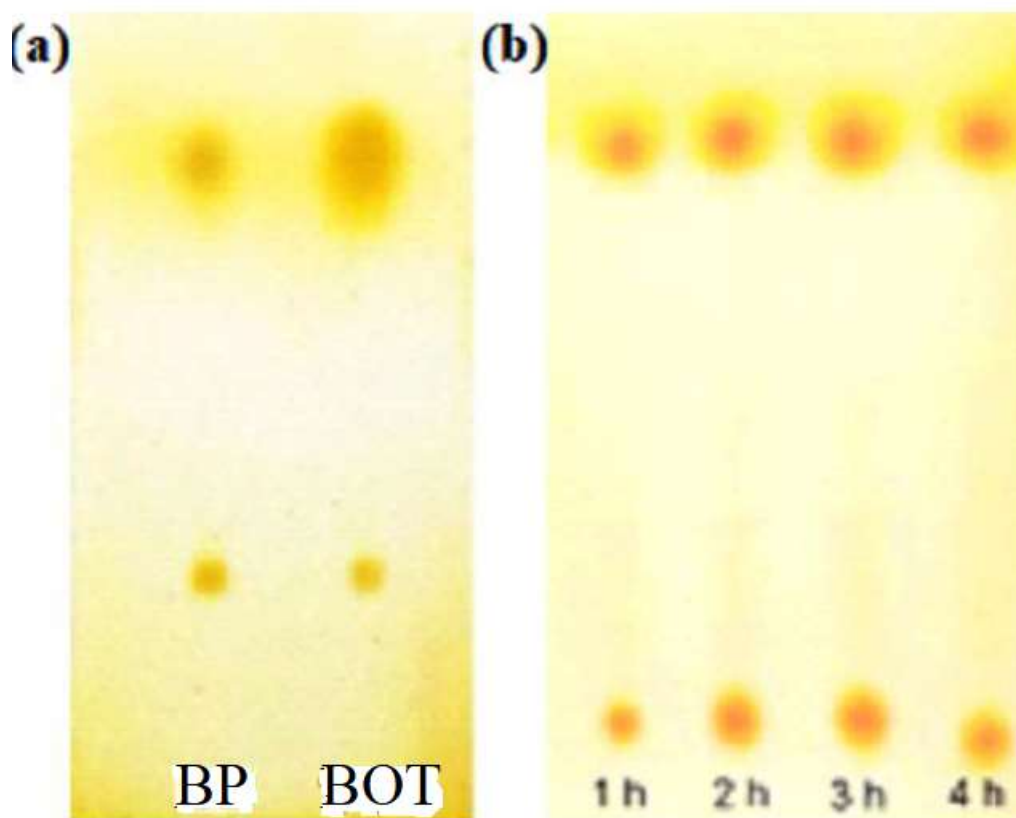
As bandas encontradas na região entre 1247 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} são devido às vibrações do alongamento C-O e C-O-C, e apresentaram discriminação do biodiesel e do óleo, principalmente pela banda em 1045 cm^{-1} no espectro do biodiesel, relacionada à vibração O-C-C. Esses resultados foram semelhantes aos encontrados por Kudre, Bhaskar e Sakhare (2017) para a produção de biodiesel a partir de resíduos do processamento de óleo de peixe (*Labeo rohita*). No espectro do biodiesel foi encontrado uma banda em 879 cm^{-1} , atribuída à vibração da deformação O-H dos ácidos carboxílicos. Em todas as amostras, também foram observadas bandas a 721 cm^{-1} , que podem ser associadas a sobreposição da vibração do grupo etileno ($-\text{CH}_2-$) (MOTHÉ; CASTRO; MOTHÉ 2011; ENGELMANN et al., 2018).

5.2.5 Análises cromatográficas

5.2.5.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)

O monitoramento da reação de transesterificação para a produção de ésteres etílicos de óleo de tilápia do Nilo na mistura de reação foi realizado por cromatografia em camada delgada. A Figura 22 apresenta as fotos dos cromatogramas revelados.

Figura 22 - Cromatografia em camada delgada (CCD): (a) biodiesel padrão (BP) e (b) biodiesel de óleo de tilápia (BOT).



A Figura 22 (a) corresponde ao cromatograma do biodiesel padrão de óleo vegetal (BP) e do biodiesel de óleo de tilápia do Nilo (BOT), produzido com óleo branqueado na melhor condição determinada pela análise estatística (Exp. n°.7 na Tabela 10). As amostras BP e BOT apresentaram bandas semelhantes, consequentemente apresentaram valores de R_f muito próximos. A Figura 22 (b) corresponde ao monitoramento da reação de transesterificação do óleo de tilápia do Nilo durante 4 h, sendo recolhidas alíquotas de hora em hora para a análise.

Conforme a Figura 22 (b), desde a primeira hora de reação, os valores de R_f foram em torno de $0,80 \pm 0,5$. O oleato de etila é um éster de ácido graxo formado pela condensação de ácido oleico e etanol sendo detectável com $R_f = 0,83$ (FONTANA et al., 2009). O valor do parâmetro R_f se refere à conversão no correspondente éster metílico, podendo ser uma indicação da realização da conversão pela reação de transesterificação (FADHIL; ALI, 2013).

5.2.5.2 Cromatografia gasosa, GC

Os perfis cromatográficos para os óleos bruto e branqueado, bem como para o biodiesel produzido nas melhores condições (Exp. nº 7 na Tabela 10) estão apresentados na Tabela 11. O ácido oleico (C18:1), ácido palmítico (C16:0) e ácido linoléico (C18:2) corresponderam a mais de 75% (m/m) do total de ácidos graxos presente na composição do óleo bruto, do óleo branqueado e do biodiesel.

Tabela 11 - Perfis de ácidos graxos para o óleo bruto, o óleo branqueado e o biodiesel de óleo da tilápia do Nilo.

Composição em ácidos graxos	Óleo bruto (%)	Óleo branqueado (%)	Biodiesel de óleo de tilápia (BOT) (%)
C 14:0	2,82	2,52	2,42
C 16:0	21,22	22,22	22,41
C 16:1	5,89	5,47	5,34
C 18:0	5,1	5,4	5,7
C 18:1	37,67	39,16	38,61
C 18:2	16,05	15,1	15,46
C 18:3	2,42	2,13	2,1
C 20:2	0,85	0,56	0,58
C 24:0	0,67	0,63	0,65
C 20:5	0,84	0,64	0,6
C 22:6	2,85	2,35	2,26
ΣTOTAL	96,38	96,18	96,50
ΣAGS	29,81	30,77	31,18
ΣAGMI	43,56	44,63	44,32
ΣAGPI	23,01	20,78	21

Valor médio ± desvio padrão (n = 2). N.i. (Não identificado); Ácidos graxos saturados (AGS); Ácidos graxos monoinsaturados (AGMI); Ácidos graxos poli-insaturados (AGPI). Letras com sobrescrito diferente na mesma linha indicam diferenças significativas com significância de 95% (p<0,05).

A cromatografia gasosa é o método de referência para determinar o teor de ésteres etílico de ácido graxos no biodiesel, sendo que este parâmetro define a sua pureza. O percentual de ésteres alquílicos de ácidos graxos foi de 96,50% (m/m), para o biodiesel de óleo de cabeças de tilápia do Nilo branqueado, conforme os resultados apresentados na Tabela 11. O valor total de ésteres etílico se encontra de acordo com o limite exigido pela norma ASTM D6584 (2017), para a produção via transesterificação metílica, alcalina e homogênea.

O biodiesel produzido nas melhores condições (Exp. nº 7, Tabela 10) apresentou um perfil de ácidos graxos de aproximadamente 31% (m/m) em ácidos graxos saturados, 45% (m/m) em ácidos graxos monoinsaturados e 21% (m/m) em ácidos graxos poli-insaturados. O percentual de éster etílicos no produto indica a eficiência da conversão da reação de transesterificação (LEUNG; GUO, 2006).

Costa et al. (2013), ao estudar o uso de óleo extraído dos resíduos da indústria de conservas de peixe como matéria-prima para a produção de biodiesel, via esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina, obteve um combustível com um percentual de éster metílico de 75% (m/m), valor inferior aos requisitos de qualidade para biodiesel puro B(100), delimitado pela norma ASTM (2017). Silva et al. (2018) produziu bioetanol de batata doce, para a produção de biodiesel via transesterificação alcalina (1%, m/m de NaOH), com uso de etanol a 45°C por 1 h, relatou que tanto o rendimento quanto a pureza do produto aumentaram com o teor do etanol usado, e o rendimento máximo obtido foi de 83% com 94% (m/m) de ésteres.

As condições experimentais correspondentes ao Exp. nº 7 da Tabela 10, possibilitaram a produção de um biodiesel superior aos relatados na literatura (COSTA et al., 2013; SILVA et al., 2018), com uma pureza adequada (96,5% em ésteres) estando de acordo com o limite mínimo exigido pelas normas europeias, EN 14214. Com base no perfil lipídico obtido na Tabela 11, é possível afirmar que o óleo de cabeças de tilápia do Nilo produzido apresentou características que o tornam uma fonte promissora para a produção de biodiesel superior até mesmo ao perfil de ácidos graxos do óleo de soja.

O uso de óleo de soja como fonte para a produção de biodiesel possibilitou alcançar uma pureza em ésteres de 99,9% (m/m), no entanto o teor de ácidos graxos saturados foi de 15% (m/m), de ácidos graxos monoinsaturados de 24% (m/m) e de poli-insaturados 60% (m/m). Assim, quando comparamos esses resultados de um óleo vegetal com o perfil de AG do biodiesel de óleo de cabeças de tilápia, o presente estudo se destaca e pode ser considerado como uma alternativa mais adequada, devido apresentar cadeias mais longas, com menor insaturação e com um apelo nutricional inferior, quando comparado ao óleo de soja, produto mundialmente consumido. De acordo com Carvalho, (2016), o biodiesel de tilápia etílico apresenta uma boa estabilidade termo-oxidativa em virtude da grande quantidade de ésteres etílicos de cadeias longas.

De acordo com a análise por cromatografia em fase gasosa (Tabela 11), o ácido graxo oleico (C18:1) correspondeu a mais de 1/3 do total de ácidos graxos presentes nas amostras de óleo bruto, óleo branqueado e biodiesel. Esses conteúdos foram suficientes para

serem detectados pela técnica de CCD, com $R_f = 0,83$ na amostra de biodiesel (Exp. nº 7 na Tabela 10).

5.2.6 Análise do potencial econômico

Os custos dos produtos químicos, incluindo matérias-primas, catalisadores, solventes e produtos, foram obtidos através de uma pesquisa de mercado realizada nos meses de junho, julho e agosto de 2019 e os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores de custo do processo.

Matéria-prima	Custo (R\$)	unidade	Fonte
Cabeças de tilápia	0,00	kg	
H ₃ PO ₄	4,40	kg	(SPlabor)
NaOH	4,12	kg	(New química)
H ₂ O	0,00	m ³	Corsan
Terra ativada	3,85	kg	almad
Carvão ativado	4,95	kg	(SPlabor)
KOH	3,85	kg	Alibaba
C ₂ H ₅ OH	2,53	kg	CME group
Biodiesel	5,77	kg	

O custo de produção inicial do biodiesel de óleo de cabeças de tilápia do Nilo, para todas as condições do planejamento experimental, variou de 0,93 a 1,7 R\$/kg (Tabela 10). De acordo com Fore et al. (2011), o custo da produção de biodiesel de óleo de canola variou de 5,17 a 6,21 R\$/kg e de óleo de soja de 2,20 a 3,30 R\$/kg. Outros autores obtiveram resultados para o óleo de palma de 6,43 a 13,25 R\$/kg (JEGANNATHAN; ENG-SENG; RAVINDRA, 2009) e para óleo de cozinha usado de 3,19 a 5,39 R\$/kg (SAKAI; KAWASHIMA; KOSHIKAWA, 2009).

A base de cálculo utilizada foi estimada em 20% do total de tilápias produzidas no Brasil, correspondendo a 23120 toneladas por ano de cabeças de tilápia. A produção de óleo de peixe branqueado foi de aproximadamente 1800 toneladas por ano. Com esse valor, é possível obter 1500 toneladas por ano de biodiesel, o que proporciona um potencial econômico de R\$ 7,15 milhões por ano para um rendimento de transesterificação de 92%.

Também foi possível observar que, mesmo com o menor rendimento, o potencial econômico foi positivo, ficando em R\$ 3,85 milhões por ano, para o rendimento de 59,6%.

De modo geral, os resultados mostraram que os resíduos do processamento de tilápia do Nilo são uma fonte alternativa de matéria-prima de baixo custo para a produção de biodiesel. Diferentemente dos dados da literatura para biocombustíveis à base de óleo residual, o presente estudo, além de direcionar adequadamente esse material altamente contaminante da água e do solo, em sua melhor condição (Exp. nº.7 na Tabela 10) de processo determinada estatisticamente, proporcionou um produto de qualidade, em conformidade com a norma ASTM (2002) (GOLIMOWSKI et al. 2017).

5.3 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REFINO DE ÓLEO DE TILÁPIA DO NILO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

5.3.1 Caracterização das matérias-primas em cada etapa de refino

A melhora na qualidade do óleo de tilápia do Nilo através do refino (óleo branqueado, Figura 23 (a)) foi visivelmente percebida ao longo do processo. O refino do óleo de cabeça de tilápia do Nilo, principalmente pela etapa de degomagem, possibilitou a remoção de impurezas, indesejáveis para a formação de um biodiesel de qualidade. O óleo bruto (Figura 23 b) e o óleo degomado (Figura 23 c) podem apresentar em sua composição além de triglicerídeos, os fosfolípidos principais responsáveis pela coloração, bem como proteínas, substâncias coloidais, sabões e íons metálicos (CARVALHO, 2016; CREXI et al., 2010).

Figura 23 – Foto dos óleos de cabeças de tilápia do Nilo: (a) óleo branqueado; (b) óleo bruto; (c) óleo degomado.



A Tabela 13 apresenta a caracterização físico-química das matérias-primas obtidas após cada etapa do processo de refino. Óleo bruto (OB), óleo degomado quimicamente

(ODQ), óleo degomado fisicamente (ODF), óleo neutralizado (ON), óleo branqueado após a degomagem física (OBF) e óleo branqueado após as etapas de degomagem química e neutralização (OBQ).

Tabela 13 – Caracterização físico-química das matérias-primas.

Parâmetros	OB	ODF	ODQ	ON	OBF	OBQ
IA	3,41	1,89	2,66	0,55	1,46	0,73
(mg _{KOH} /g)	±0,1 ^a	±0,4 ^c	±0,4 ^b	±0,1 ^f	±0,1 ^d	±0,05 ^e
IP	12,20	20,80	2,59	4,05	4,43	5,10
(mEq /kg)	±0,5 ^b	±0,8 ^a	±0,2 ^g	±0,4 ^e	±0,05 ^d	±0,3 ^c
IS	194,4	193,0	197,8	193,5	196,2	195,8
(mg _{KOH} /g)	±3,0 ^a	±2,0 ^a	±3,0 ^a	±2,0 ^a	±2,0 ^a	±2,0 ^a
II	96,8	95,0	96,6	95,5	94,8	95,0
(g _{I2} /100g)	±2,0 ^a	±2,0 ^a	±1,0 ^a	±1,0 ^a	±2,0 ^a	±1,0 ^a
ρ	0,91	0,91	0,92	0,91	0,92	0,92
(25°C, g/cm ³)	±0,2 ^a	±0,1 ^a	±0,1 ^a	±0,2 ^a	±0,1 ^a	±0,3 ^a
Umidade (% m/m)	0,15	0,20	0,08	0,01	0,05	0,05
	±0,01 ^a	±0,01 ^b	±0,01 ^a	±0,01 ^a	±0,01 ^c	±0,01 ^c
v	22,50	20,10	8,85	9,52	9,00	9,50
(40°C, mm ² s ⁻¹)	±3,0 ^a	±2,5 ^a	±2,0 ^b	±1,5 ^b	±1,0 ^b	±1,0 ^b
IR (a 25°C)	1,46	1,46	1,46	1,46	1,46	1,46
	±0,001 ^a	±0,001 ^a	±0,001 ^a	±0,001 ^a	±0,001 ^a	±0,001 ^a
Rendimento operações	85	92	98	90	98	98
refino (% m/m)	±5,0 ^b	±4,0 ^b	±1,0 ^a	±5,0 ^b	±1,2 ^a	±1,0 ^a

v: viscosidade cinemática; ρ: massa específica; IR: índice de refração. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha mostram diferença significativa (p<0,05). OB (óleo bruto), ODQ (óleo degomado químico), ODF (óleo degomado físico), ON (óleo neutralizado), OBF (óleo branqueado fisicamente), OBQ (óleo branqueado quimicamente).

A degomagem e a neutralização consistem nas principais etapas do processo de refino, responsáveis pela remoção de grande parte das impurezas presentes no óleo bruto, evitando a precipitação desses interferentes, durante o armazenamento do óleo (CARVALHO, 2016; CREXI et al., 2010). Na etapa degomagem química, o IP atingiu o menor valor ao longo do processo de refino, e aumentou significativamente (p<0,05) após a neutralização. O mesmo comportamento foi relatado em estudos de Menegazzo, Petenuci e Fonseca (2014).

O processo de refino em que foram realizadas as etapas de degomagem química, neutralização e branqueamento apresentou um rendimento médio total de 84,7% (m/m). Apesar de o processo de refino realizado com as etapas de degomagem física e posterior branqueamento possibilitarem um maior rendimento, 90% (m/m), o índice de acidez dos produtos foram elevados. O IA aumentou após a etapa de degomagem química, devido ao processo envolver a adição de ácido fosfórico. Isto pode ter ocorrido devido ao ácido não ter sido consumido completamente. A etapa de neutralização do óleo degomado quimicamente, proporcionou uma redução de 80% no IA em relação ao óleo bruto, apresentando a menor acidez. Esse comportamento também foi observado no refino químico de óleo bruto extraído de carne desossada mecanicamente de tilápia do Nilo por Menegazzo, Petenuci e Fonseca (2014). Também foi relatado por Crexi et al. (2010) o mesmo desempenho ao longo do processo de refino de óleo de vísceras de carpa (*Cyprinus carpio*).

O IS indica a massa molar média dos ácidos graxos das amostras obtidas em cada uma das etapas de refino do óleo de tilápia. O IS não apresentou diferenças significativas ($p>0,05$) entre as amostras. O valor de 194,4 mg_{KOH}/g para o OB foi equivalente ao valor relatado para o óleo de víscera de carpa comum (*Cyprinus carpio*) por Engelmann et al. (2018) de 196,0 mg_{KOH}/g e do óleo bruto de tilápia do Nilo de carne desossada mecanicamente (194,99 mg_{KOH}/g) por Menegazzo et al. (2015).

O II está associado ao grau de insaturação do óleo e os valores obtidos ao longo das etapas de refino do óleo de tilápia do Nilo, não foram alterados significativamente ($p>0,05$) pelo processo. O índice de refração assim como o II está relacionado com o grau de insaturação do óleo. Os valores encontrados para o IR de todas as matérias-primas, não variaram significativamente ($p>0,05$) pelas etapas de refino.

A massa específica, também tem relação com o grau de insaturação do óleo, bem como com a estrutura molecular dos ácidos graxos que compõe os ésteres alquílicos. Da mesma forma, os valores não apresentaram diferença significativa ($p>0,05$) entre os produtos de cada etapa do processo de refino. Dessa forma, se pode afirmar que os parâmetros: II, IR e ρ não sofrem alterações significativas pelas etapas do processo de refino composto pelas etapas de degomagem, neutralização e branqueamento do óleo de tilápia do Nilo. Como relatado na literatura os processos realizados não afetou o perfil de AG dos triglicerídeos (ENGELMANN et al., 2018; MORETTO; FETT, 1989).

O biodiesel é geralmente lavado com água morna para remoção de contaminantes hidrossolúveis. Porém o procedimento apesar de eficiente e simples gera um grande volume de efluente e a necessidade da remoção da água remanescente para valores inferiores a 200

mg/kg segundo a ANP, (2014). Após as etapas de neutralização e branqueamento (clarificação e filtração), cerca de 70% da umidade das amostras foi removida, devido às moléculas de água possuírem maior afinidade pelo glicerol do que pelo biodiesel. Resultados semelhantes foram encontrados por Menegazzo, Petenuci e Fonseca (2014).

A viscosidade cinemática não foi modificada significativamente pela etapa de degomagem física. Os valores encontrados, conforme a Tabela 9 para o OB e para o OBF foram equivalentes ao encontrado para óleo de resíduos de peixe por Angulo et al. (2018). A degomagem química foi fundamental para diminuir a viscosidade cinemática. Como pode ser observado na Tabela 9, foi a partir dessa etapa que a viscosidade das amostras foi reduzida em torno de 50%.

5.3.2 Produção de biodiesel

A Tabela 14 mostra os resultados da análise estatística para os parâmetros: rendimento, índice de acidez, viscosidade cinemática e custo de produção do biodiesel. Em geral, os rendimentos em biodiesel variaram com diferença significativa ($p < 0,05$), indicando que cada operação do processo de refino, bem como o tempo de reação, afetou o desempenho da reação de transesterificação.

O rendimento de cada uma das etapas do processo de refino pode ser observado na Tabela 13, sendo a extração de óleo bruto com rendimento de 85% (m/m) a etapa que proporciona maiores perdas quando comparado às demais etapas degomagem química, degomagem física, neutralização e o branqueamento.

Os limites para os padrões de qualidade dados para IA ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$) pela ASTM (2002), devem ser inferiores a $0,80 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$ para biocombustível, a fim de evitar a probabilidade de corrosão, que desgastam equipamentos e tubulações de metal. A acidez inicial do óleo bruto ocorre devido a ação de enzimas endógenas presentes nos resíduos dos peixes (CREXI et al., 2010). Pode-se observar na Tabela 14 que a etapa de neutralização foi responsável pela adequação desse parâmetro.

A eficiente da conversão dos triglicerídeos presentes no óleo foi maximizada ao ser realizado o processo de refino. Conforme a Tabela 14, após as etapas de degomagem química e neutralização, foi possível produzir um biodiesel de melhor qualidade, com um menor custo de produção. Os rendimentos alcançados foram superiores a 80% em 1h de reação.

Tabela 14 - Produção de biodiesel de óleo de cabeça de tilápia do Nilo em 1h e em 4 h de reação de transesterificação.

Parâmetros/	Rendimento		IA		Viscosidade		Custo	
	(%, m/m)		(mg _{KOH} /g)		(40°C, mm ² /s)		(R\$/kg)	
Tempo (h)	1	4	1	4	1	4	1	4
BOB	67,10	53,75	1,11	1,10	5,4	5,91	1,0175	1,2595
	±2,0 ^b	±2,0 ^c	±0,1 ^b	±0,1 ^b	±0,2 ^b	±0,3 ^b	±0,038 ^a	±0,066 ^b
BODF	70,0	69,87	1,09	1,09	5,51	5,70	1,0175	1,0395
	±2,0 ^b	±3,0 ^b	±0,1 ^b	±0,1 ^b	±0,1 ^b	±0,5 ^b	±0,038 ^a	±0,060 ^a
BODQ	71,20	77,0	1,58	1,63	5,8	6,00	1,0175	0,9405
	±3,0 ^b	±3,5 ^a	±0,05 ^a	±0,1 ^a	±0,2 ^b	±0,3 ^b	±0,038 ^a	±0,071 ^a
BON	80,35	75,0	0,54	0,65	5,40	6,96	0,9405	1,001
	±3,0 ^a	±3,0 ^{ab}	±0,1 ^c	±0,2 ^c	±0,5 ^b	±0,1 ^a	±0,082 ^a	±0,055 ^a
BOBF	78,60	71,0	0,99	0,75	6,69	7,20	1,276	1,4245
	±2,0 ^a	±2,0 ^b	±0,2 ^{bc}	±0,2 ^c	±0,3 ^a	±0,25 ^a	±0,049 ^b	±0,060 ^c
BOBQ	83,55	72,30	0,59	0,65	5,70	5,80	1,155	1,1715
	±4,5 ^a	±3,0 ^b	±0,2 ^c	±0,2 ^c	±0,2 ^b	±0,2 ^b	±0,099 ^b	±0,060 ^b

Letras com diferentes sobrescritos na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$); BOB (biodiesel de óleo bruto), BODQ (biodiesel de óleo degomado quimicamente), BODF (biodiesel de óleo degomado fisicamente), BON (biodiesel de óleo neutralizado), BOBF (biodiesel de óleo branqueado fisicamente), BOBQ (biodiesel de óleo branqueado quimicamente).

A degomagem química, a neutralização e o branqueamento são responsáveis pela remoção parcial de lipídios polares, AGL, pigmentos, traços de metais, produtos de oxidação e substâncias voláteis (CREXI et al., 2010). Porém para a obtenção de um produto dentro dos padrões de qualidade ASTM (2002) e com um menor custo, as etapas de degomagem química seguida de neutralização sem a realização do branqueamento, foram as mais adequadas.

Segundo Sharma e Duraisamy (2019), alguns óleos de peixe são altamente viscosos e precisam ser pré-tratados antes de serem utilizados como combustível, para atingir a fluidez necessária. Os resultados mostram que após a reação de transesterificação, a viscosidade diminuiu consideravelmente em comparação com as respectivas matérias-primas, e que os produtos apresentaram valores menores no tempo de reação de 1 h. Nesse tempo (1h), utilizando ON ou OBQ como matéria-prima, foi possível obter o valor padrão para biodiesel, quanto à viscosidade cinemática a 40°C, estando de acordo com a faixa de 1,9 a 6 mm²/s (ASTM, 2002).

A produção de biodiesel via reação de transesterificação com o uso do óleo de cabeça de tilápia do Nilo como matéria-prima, foi eficiente e obteve o melhor resultado quando realizada a 60°C, com uma razão molar de óleo em etanol de 1:12, 2% (m/m) de catalisador (KOH), com 1 h de reação. Nessas condições também foi alcançando o menor custo de produção, baixa acidez e viscosidade cinemática.

Os custos de produção de biodiesel não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) para BOB, BODF, BODQ e BON por 1 h. No entanto, apenas o BON atendeu aos padrões ASTM para biodiesel. Além disso, esses produtos apresentaram menores custos de produção em relação ao BOBF e BOBQ. O custo para os tempos de reação de 4h não mostrou variação significativa entre BODF, BODQ e BON e os maiores custos foram para BOBF, BON, BOB e BOBF. Em 4 h, a única amostra dentro dos padrões ASTM para biodiesel foi o BODQ.

A etapa de branqueamento (clarificação e filtração) acrescenta um custo para a produção de biodiesel. Portanto, diminuir essa operação do processo de refino é uma alternativa para o maior potencial econômico. Nesse contexto, a melhor matéria-prima para a produção de biodiesel foi o óleo neutralizado (ON). Nestas condições, foi possível obter um produto com IA e viscosidade de acordo com o padrão ASTM, um rendimento superior a 80% (m/m) e um menor custo de produção. Além disso, o custo de produção inicial do biodiesel neutralizado foi menor do que a produção com outras matérias-primas, como nos estudos realizados com óleo de víscera de tilápia do Nilo (MOTA; COSTA FILHO; BARRETO, 2019), óleos usados (KAMIL et al., 2020) e também óleos vegetais (FORE et al., 2011).

Todos os valores de massa específica atenderam às especificações padrão para biodiesel, pela ASTM D6751 (2002), com uma variação de 820 a 860 kg/m³, e pela EN 14214 com uma variação de 860 a 900 kg/m³. Os valores não diferiram significativamente, independentemente da matéria-prima e do tempo de reação. Outros parâmetros de identidade do óleo, como II e IS, não apresentaram relação com as reações de transesterificação, aumentando ou diminuindo o rendimento, mas influenciam parâmetros como a viscosidade cinemática, de grande importância na seleção da melhor matéria-prima para produção de biodiesel (MENEGAZZO et al., 2015).

O II do biodiesel de óleo de tilápia do Nilo não foi alterado ($p > 0,05$) pelo processo de transesterificação, com um valor médio de $94,0 \pm 2,0$ g₁₂/100g estando em conformidade com a EN 14214 (limite máximo 120 g₁₂/100g). O IS caracteriza o tamanho da cadeia de ácidos graxos, sendo que os valores foram reduzidos ($p > 0,05$) após transesterificação, provavelmente devido a liberação da molécula de glicerol na reação de

transesterificação e formação do alquil éster de ácidos graxos (biodiesel). O valor médio encontrado foi de $189,0 \pm 5,0$ mg_{KOH}/g. O IP não está especificado nos padrões de combustível para biodiesel. No entanto, a reação de transesterificação aumenta significativamente seu IP atingindo um máximo de 18 mEq/kg e 20 mEq/kg para BOBF no tempo de reação de 1 e 4 h, respectivamente.

A determinação do ponto de fulgor é uma classificação importante de produtos como os combustíveis. O presente trabalho encontrou um ponto de fulgor para a amostra BON de $170 \pm 5^\circ\text{C}$, o valor foi superior ao estabelecido pela ASTM (2002), sendo o limite mínimo de 130°C , para garantir ausência de álcool no biodiesel e maior segurança. Martins et al. (2015), determinaram um valor de 145°C como a temperatura que iniciou a formação de vapores, o ponto de fulgor do biodiesel de resíduos de tilápia do Nilo. Esta característica garante maior segurança com redução de riscos durante o transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel.

5.3.3 Análises cromatográficas

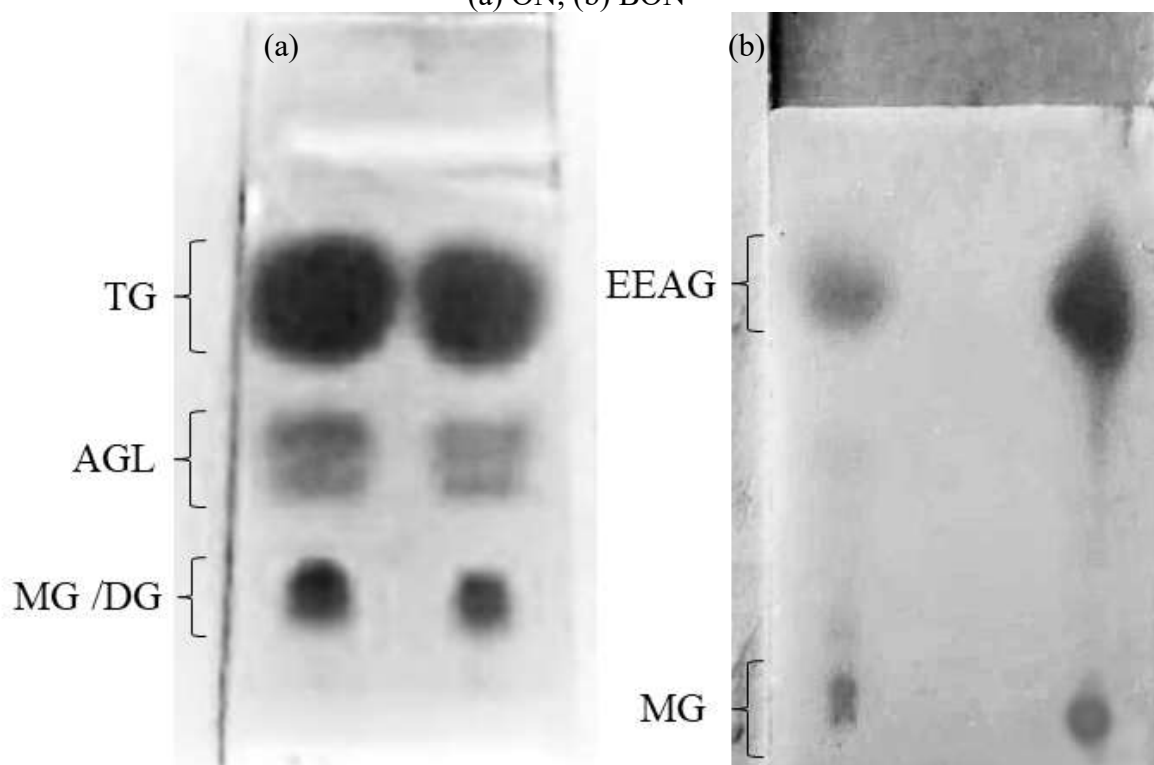
5.3.3.1 Cromatografia em camada delgada (CCD)

Os produtos obtidos pela reação de transesterificação foram analisados pela técnica de CCD, sendo determinado o parâmetro físico R_f das amostras pela razão entre o caminho da amostra e o caminho do solvente. Na Figura 24 (a) é possível observar que o óleo de tilápia do Nilo foi separado em três componentes: triglicerídeos (TG), ácidos graxos livres (AGL) e monoglicerídeos (MG) ou diglicerídeos (DG) com R_f de 0,62, 0,45 e 0,06 respectivamente.

Após a reação de transesterificação do óleo de tilápia do Nilo neutralizado BON, o cromatograma revelado não identificou a presença dos triglicerídeos bem como dos ácidos graxo livres e um novo componente (éster etílico de ácido graxo, EEAG) foi separado e revelado com um R_f de 0,90 conforme ilustrado na Figura 24 (b). Os resultados foram semelhantes aos encontrados na literatura para biodiesel de óleo de peixe (ANAND et al., 2015; FADHIL; AL-TIKRITY; ALBADREE, 2015; KUDRE; BHASKAR; SAKHARE, 2017).

Figura 24 – Fotografia da análise de cromatografia em camada delgada (CCD)

(a) ON, (b) BON



Legenda: TG: triglicerídeos; AGL: ácidos graxos livres; MG: monoglicerídeos; DG: diglicerídeos; EEAG: éster etílico de ácido graxo.

Os pontos correspondentes aos componentes MG/DG e AGL desapareceram do cromatograma do biodiesel produzido. Esses resultados indicam que o óleo composto por DG, TG e AGL foi convertido com sucesso em biodiesel (FADHIL; AL-TIKRITY; ALBADREE, 2015; FADHIL; ALI, 2013).

5.3.3.2 Cromatografia em fase gasosa (GC)

O perfil cromatográfico do óleo bruto e do biodiesel neutralizado podem ser observados na Tabela 15.

O perfil lipídico do óleo extraído neste estudo possui ácidos graxos de cadeia longa (entre C12 e C22), o que é ideal para produzir biocombustível, como o biodiesel, pela ASTM D6751 (2002). O óleo bruto e o biodiesel neutralizado de tilápia do Nilo possuem em média 70% (m/m) de ácidos graxos AGS e AGMI em sua composição, valor superior ao encontrado por Medeiros et al. (2019).

Tabela 15 – Perfil de ácidos graxos do óleo bruto (OB) e biodiesel de óleo neutralizado (BON).

Composição de ácidos graxos	OB	BON
C 14:0	n.i.	2,61
C 15:0	n.i.	1,34
C 16:0	2,82	23,18
C 17:0	n.i.	1,71
C 16:1	21,22	5,34
C 18:0	5,89	5,57
C 18:1	5,10	36,25
C 18:2	37,67	16,42
C 18:3	16,05	2,4
C 20:2	2,42	0,64
C 21:0	n.i.	0,85
C 24:0	0,85	0,65
C 20:5	0,84	0,73
C 22:6	2,85	2,26
ΣAGS	29,81	35,91
ΣAGMI	43,5	41,59
ΣAGPI	23,01	22,45
TOTAL	96,13	99,95

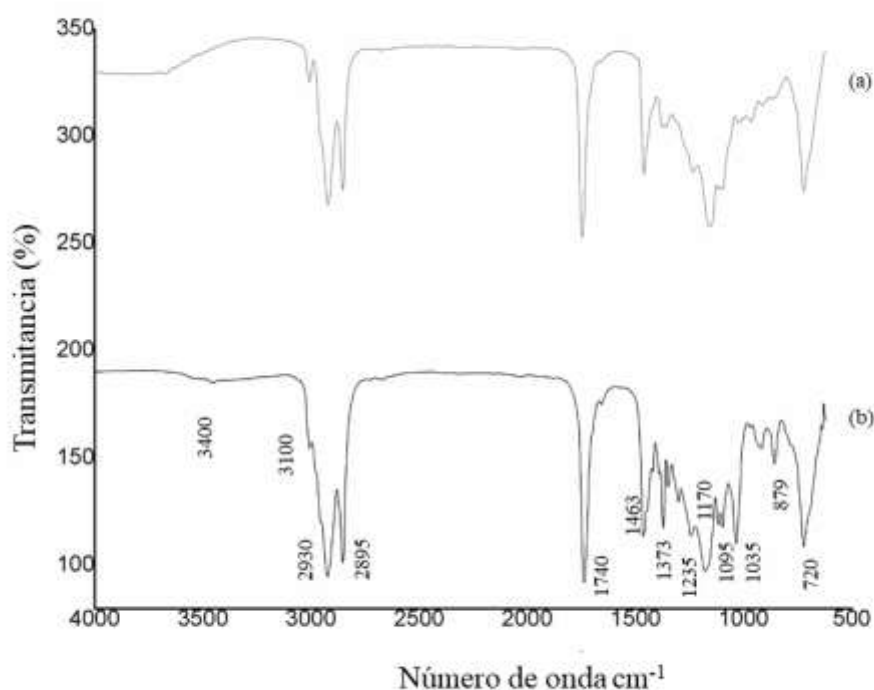
*Não identificado; ΣAGL (somatório de ácido graxo saturado), ΣAGMI (somatório de ácido graxo monoinsaturado); ΣAGPI (somatório de ácido graxo poli-insaturado); OB (óleo bruto); BON (biodiesel de óleo neutralizado)

Com base em Golimowski et al. (2017), a composição ideal para biodiesel de alta qualidade é alcançada quando o óleo possui alto teor de GMI, moderado teor de AGL e baixo teor de AGMI. O grau de insaturação dos ácidos graxos desempenha um papel significativo no biodiesel, principalmente quanto ao parâmetro viscosidade cinemática. O processo diminuiu a viscosidade comparado à sua matéria-prima, indicando que os ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) formados pela reação de transesterificação afetaram positivamente essa propriedade, determinante na qualidade do produto. Assim, o óleo de tilápia do Nilo é uma fonte promissora para a produção de biodiesel de qualidade.

5.3.4 Espectroscopia de infravermelho FTIR

A Figura 25 mostra os espectros de infravermelho das amostras de óleo bruto e biodiesel neutralizado, apresentando bandas semelhantes e características de óleos e gorduras (MOTHÉ; CASTRO; MOTHÉ, 2011). A vibração do alongamento O-H foi observada a 3400 cm^{-1} , na amostra de óleo bruto (Figura 25 a), o que pode indicar a presença de água ou peróxidos e hidroperóxidos (ENGELMANN et al., 2018; KUDRE; BHASKAR; SAKHARE, 2017). A banda desapareceu no espectro do biodiesel (Figura 25 b), apontando que o processo de refino foi eficiente na remoção desses interferentes.

Figura 25 - Espectros de FTIR de: (a) óleo bruto, OB; (b) biodiesel de óleo neutralizado, BON.



/

A banda em 3100 cm^{-1} foi mais intensa na amostra de óleo bruto (Figura 25 a) do que no biodiesel (Figura 25 b). Pohndorf et al. (2016) detectaram no espectro do óleo de microalga uma banda em 3008 cm^{-1} , sendo associada ao alongamento C-H das bandas duplas (*cis*) =CH, dos ácidos graxos insaturados. Segundo Mothé, Castro e Mothé (2011) os espectros FTIR de biocombustíveis obtidos de óleo de fritura e óleo de pescado apresentam longas cadeias de carbono que podem ser detectadas pela vibração C-H, entre 3100 e 2500

cm^{-1} . No presente trabalho foram registradas bandas nessa faixa em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , sendo que os picos foram relacionados às vibrações simétricas e assimétricas do alongamento da ligação CH_2 , bem como dos estiramentos das ligações CH_3 , CH_2 e CH , confirmando a presença de longas cadeias de carbono (FERREIRA et al., 2019; POHNDORF et al., 2016).

Uma banda forte e estreita foi registrada em 1740 cm^{-1} , correspondente ao estiramento axial do grupo éster carbonila ($\text{C}=\text{O}$) característico dos ésteres de triglicerídeos, bem como de ésters alquílicos de ácidos graxos (FERREIRA et al. 2019). Pohndorf et al. (2016) também associaram a banda em 1744 cm^{-1} com a presença do grupamento éster carbonila presente nos triglicerídeos de óleo de arroz. Em 1463 cm^{-1} e 1373 cm^{-1} foram detectadas bandas referentes à flexão (tesoura) dos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente. As bandas em 1235 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} e 1095 cm^{-1} podem estar associadas ao estiramento vibracional dos grupos ésteres ($\text{C}-\text{O}$). Uma banda de maior intensidade foi detectada em 1035 cm^{-1} , no espectro do biodiesel neutralizado (Figura 25 b), sendo relacionada à vibração $\text{O}-\text{C}-\text{C}$. No mesmo espectro uma banda em 879 cm^{-1} , foi atribuída à vibração da deformação $\text{O}-\text{H}$ dos ácidos carboxílicos (ENGELMANN et al., 2018; KARTHIKEYAN, 2016; LEUNG; GUO, 2006).

De acordo com a literatura (ENGELMANN et al., 2018; FERREIRA et al., 2019; KARTHIKEYAN; PRATHIMA; ELANGO, 2013), foram detectadas nas duas amostras (a) e (b) bandas em 720 cm^{-1} , sendo elas associadas às deformações angulares dos grupos alcenos $\text{HC}=\text{CH}$ (*cis*) (carbonos olefínicos).

5.3.5 Análises térmicas

As propriedades térmicas das amostras de óleo bruto (OB), óleo neutralizado (ON), óleo branqueado quimicamente (OBQ) e dos produtos, biodiesel de óleo bruto (BOB), biodiesel de óleo neutralizado (BON) e biodiesel de óleo branqueado quimicamente (BOBQ), foram comparadas por calorímetro exploratório diferencial (DSC), bem como por termogravimetria (TGA/DTG).

5.3.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

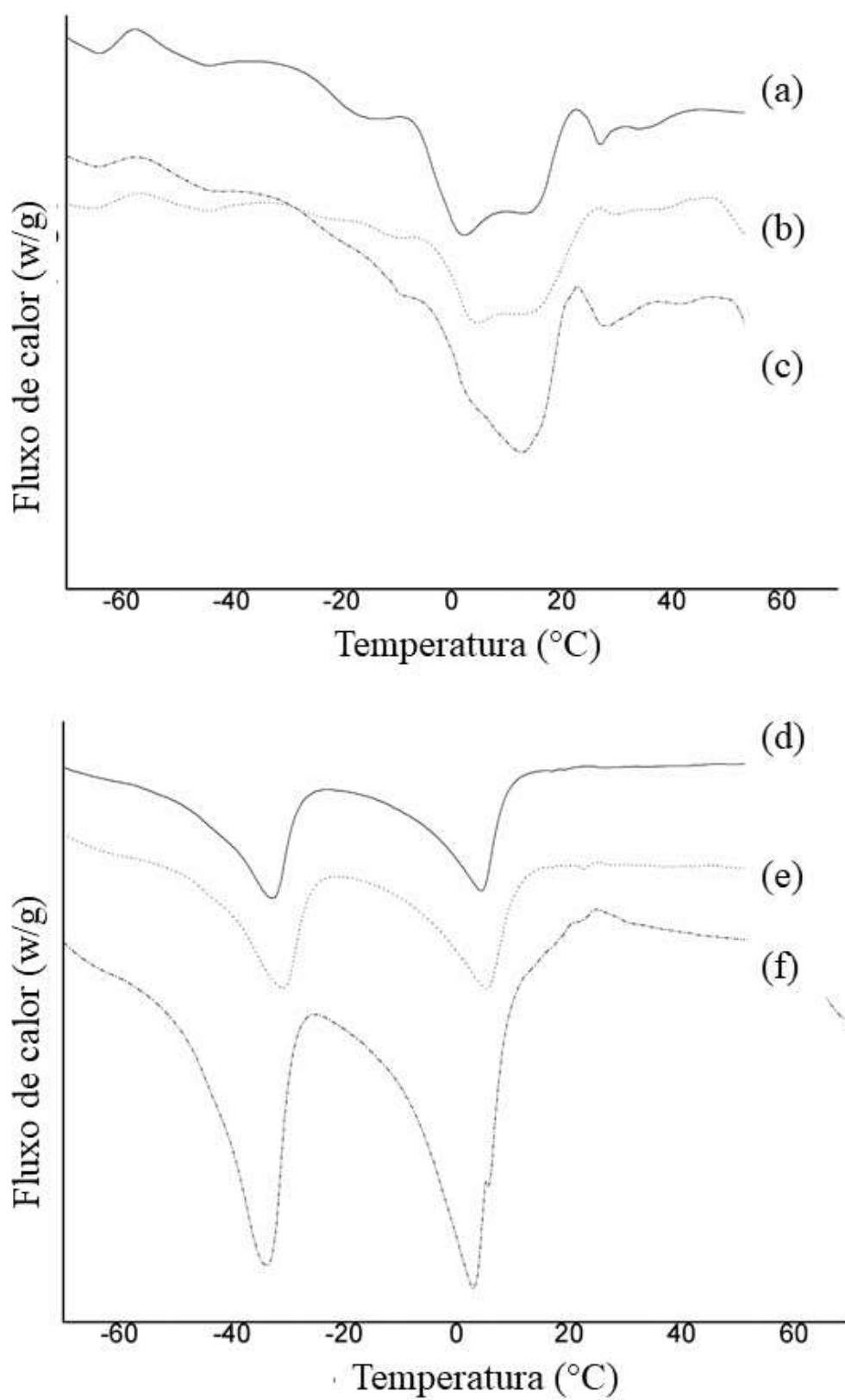
O calorímetro exploratório diferencial (DSC) foi empregado para avaliar as propriedades de fluxo à frio do biodiesel produzido com óleo de tilápia do Nilo. A Figura 26 apresenta os termogramas das amostras de óleo bruto (OB), óleo neutralizado (ON), óleo

branqueado quimicamente (OBQ) e dos produtos, biodiesel de óleo bruto (BOB), biodiesel de óleo neutralizado (BON) e biodiesel de óleo branqueado quimicamente (BOBQ). A melhor condição de produção de biodiesel determinada pela análise estatística, pode ser observada na Figura 26. A Figura 26 (b) corresponde à matéria-prima (óleo neutralizado) e o produto biodiesel neutralizado corresponde a Figura 26 (e).

As curvas mostram as bandas associadas as transições físicas e/ou químicas ocorridas devido ao processo de decomposição térmica dos ácidos graxos presentes nas amostras. As curvas obtidas para o OB, ON e para o OBQ conforme Figura 26 (a-c) foram consistentes com os dados disponíveis na literatura para óleo de carpa refinado. Os primeiros picos em torno de -60°C e -20°C foram atribuídos ao ponto de fusão dos ácidos graxos poli-insaturados, como os ácidos graxos linolênico (C18:3), ácido eicosapentanoico, EPA (C20:5) e ácido docosahexaenoico, DHA (C22:6), presentes em óleos de peixe como carpa e a tilápia. Os demais picos entre 0°C e 10°C foram atribuídos ao ponto de fusão dos ácidos graxos linoleico (C18:2) e do ácido oleico (18:1) (ALMEIDA et al., 2015; ENGELMANN et al., 2018).

O biodiesel geralmente não apresenta boas propriedades de fluxo a frio devido aos elevados pontos de fusão dos ésteres de ácidos graxos (metílicos e etílicos). Almeida et al. (2015) analisaram o biodiesel produzido com óleo de pescado, óleo de palma, óleo residual de fritura e suas misturas, em 16 experimentos obtidos por esterificação ácida. Os pontos de fusão das amostras variam em função do perfil de ácidos graxos de cada éster alquílico, sendo dependente do comprimento da cadeia carbônica e das interações entre as moléculas. O biodiesel 100% (m/m) de óleo de peixe obteve um pico associado ao ponto de fusão em $-67,5^{\circ}\text{C}$ com um perfil graxo de 15% AGS, 42,2% de AGMI e 26,1%AGPI, em quanto que com o biodiesel com 50:50 (m/m) de óleo de pescado e óleo de fritura, o pico associado ao ponto de fusão foi de $-64,4^{\circ}\text{C}$ com 14,5% AGS, 47,4% AGMI e 25,3% AGPI e no experimento com 50:50 (m/m) de óleo de pescado e óleo de palma o pico foi em $-65,8^{\circ}\text{C}$ com 30,1% AGS, 39,5% de AGMI e 18,1% AGPI.

Figura 26 - Curvas de aquecimento por análise DSC: (a) óleo bruto, (b), óleo neutralizado, (c) óleo branqueado, (d) biodiesel bruto, (e) biodiesel neutralizado e (f) biodiesel branqueado.



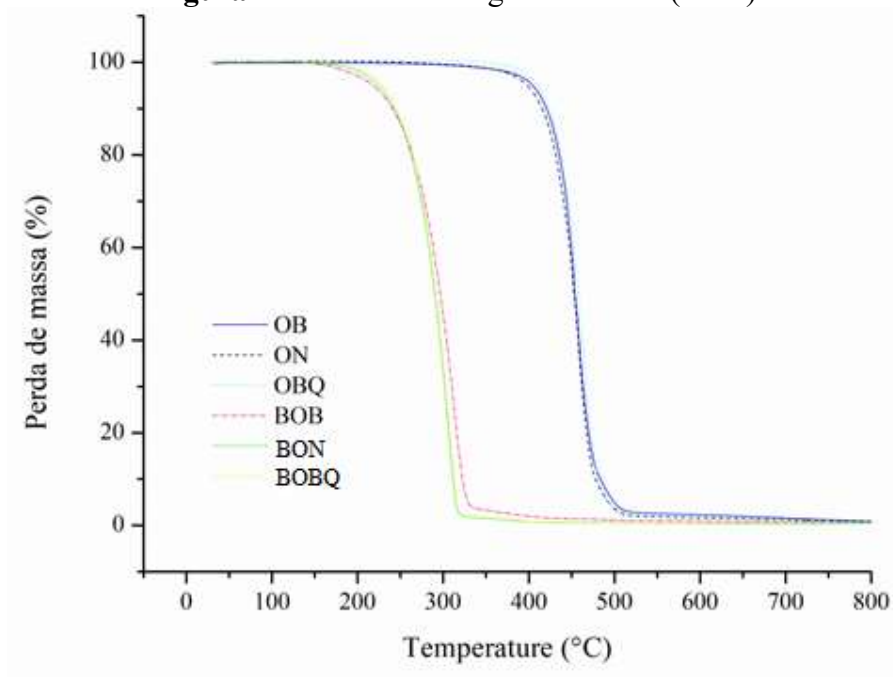
No presente trabalho, o biodiesel de óleo neutralizado com um perfil de ácidos graxos de aproximadamente 36% ácidos graxos saturados, 41% monoinsaturados e 22% poli-insaturados, assim como nas curvas DSC de BOB e BOBQ (Figura 26 d-f), foram encontrados 2 picos intensos. O primeiro em torno de $-35 \pm 5^\circ\text{C}$ e o segundo em torno de $0 \pm 5^\circ\text{C}$ para o BOB, BON e BOBQ. O pico na temperatura mais elevada foi atribuído ao ponto de fusão dos ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados, como por exemplo o ácido graxo palmítico (16:0). O pico na temperatura mais baixa pode ser associado à precipitação de éster alquílico de ácidos graxos insaturadas, como o ácido graxo oleico (18:1). Quando comparado ao ponto de fusão dos ácidos graxos insaturados e dos ácidos graxos saturados, os saturados apresentam ponto de fusão mais elevados e, portanto, fundem em maiores temperaturas (ALMEIDA et al., 2015; CHEN et al., 2017).

Chen et al. (2017) estudaram o comportamento do processo de cristalização do biodiesel derivado de óleo de palma e de óleo de soja, com o uso de metanol e de etanol. Quando as vias alcoólicas foram comparadas, foi observado que as temperaturas de cristalização eram em temperaturas menores pela via etílica. A porção metila quando substituída pela porção etila, reduz à associação intermolecular entre as moléculas e a densidade de empacotamento entre elas e, conseqüentemente, o ponto de fusão ocorre em temperaturas mais elevadas.

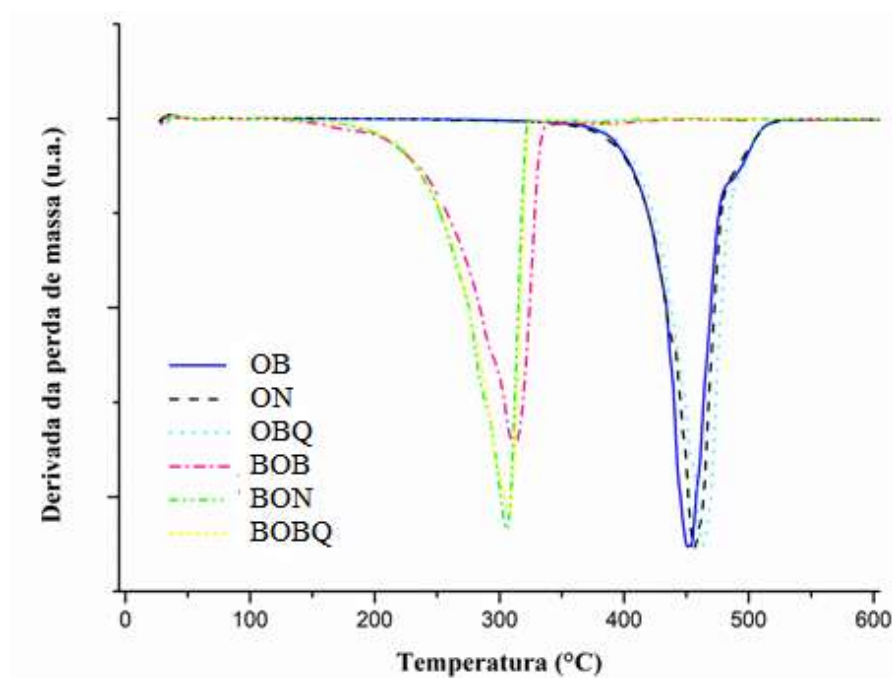
5.3.5.2 Termogravimetria, TGA e DTG

As curvas termogravimétricas do óleo bruto de tilápia (OB), óleo neutralizado (ON) e óleo branqueado (OBQ) e dos produtos obtidos com eles, biodiesel de óleo bruto (BOB), biodiesel de óleo neutralizado (BON) e biodiesel de óleo branqueado após as etapas de degomagem química e neutralização (BOBQ), são apresentadas na Figura 27.

As curvas termogravimétricas TGA (Figura 27) mostram a perda de massa em diferentes temperaturas, bem como a primeira derivada da perda de massa em relação à temperatura (Figura 28). As curvas de TGA e DTG demonstram que a degradação oxidativa ocorreu em uma única etapa contínua na faixa de temperatura $170\text{--}550^\circ\text{C}$ para as amostras de biodiesel. Nessa faixa de temperatura, as perdas de massa ocorrem em níveis de 99,00% para BOB, 99,55% para BON e 99,54% BOBQ. A faixa de degradação das amostras de óleo foi de $350\text{--}550^\circ\text{C}$. Nesta faixa os níveis de perda de massa foram de 98,43%, 98,78% e 98,94% para OB, ON e OBQ respectivamente.

Figura 27 - Curvas termogravimétricas (TGA)

Legenda: OB: óleo bruto de tilápia; ON: óleo neutralizado; OBQ: óleo branqueado; BOB: biodiesel de óleo bruto; BOM: biodiesel de óleo neutralizado; BOBQ: biodiesel de óleo branqueado após as etapas de degomagem química e neutralização.

Figura 28 – Termogravimetria derivada (DTG).

Legenda: OB: óleo bruto de tilápia; ON: óleo neutralizado; OBQ: óleo branqueado; BOB: biodiesel de óleo bruto; BOM: biodiesel de óleo neutralizado; BOBQ: biodiesel de óleo branqueado após as etapas de degomagem química e neutralização.

A estabilidade oxidativa é um parâmetro indicador de qualidade para os ésteres. Foi possível observar a grande semelhança entre as curvas referentes as amostras de biodiesel, bem como entre as curvas das amostras de óleo. Houve uma grande diferença entre as curvas das amostras de óleo e do biodiesel, devido às diferentes temperaturas dos processos de degradação (ATABANI et al., 2019).

De maneira geral, as propriedades do óleo de cabeça de tilápia do Nilo diferem ao longo das etapas do processo de refino. As análises mostraram que os triglicerídeos do óleo de tilápia do Nilo foram completamente convertidos em biodiesel nas melhores condições de processo. Proporcionando uma matéria-prima promissora de baixo custo para a produção de um biodiesel de qualidade.

5.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE TILÁPIA DO NILO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

5.4.1 Análise estatística e caracterização físico-química da produção de biodiesel

O presente trabalho, avaliou o processo de produção de biodiesel de óleo branqueado de cabeças de tilápia do Nilo via catálise heterogênea, em 2 e 4 h. A Tabela 16, apresenta os parâmetros físico-químicos e os rendimentos das reações de produção de biodiesel, determinados pela comparação entre médias, teste de Tukey, a 95% de confiança, para os processos com o uso de catalisador ácido, H_3NSO_3 (ácido sulfâmico) e catalisador básico, CaO (óxido de cálcio).

Conforme pode ser observado na Tabela 16, os quatro processos de produção via catálise heterogênea diferiram significativamente, quanto ao rendimento em biodiesel. O maior tempo de reação (4 h) possibilitou a maior produção de biodiesel, tanto com o uso de CaO quanto com o uso de H_3NSO_3 . O experimento com o uso de catalisador ácido em 4 h de reação correspondeu à condição operacional que possibilitou o maior rendimento em biodiesel. Porém também proporcionou um produto com maior IA não estando de acordo com o padrão ASTM D6751 (2002) ($\leq 0,8 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$). Neste contexto, o uso de catalisadores ácidos para a transesterificação heterogênea de óleo branqueado, necessita de uma etapa para a adequação da acidez, a neutralização.

Tabela 16 –Rendimento em biodiesel via catálise heterogênea e parâmetros físico-químicos.

Exp. n°	Rendimento (%, m/m)	IA (mg _{KOH} /g)	IS (mg _{KOH} /g)	IP (meq/kg)	II (cg _{I₂} /g)	IR	v (mm ² /s)
H ₃ NSO ₃	83,7	1,68	197,17	7,0	99,0	1,4685	1,5
2 h	± 2,3 ^b	± 0,05 ^b	± 3,0 ^a	± 2,0 ^a	± 5,0 ^a	±0,0001 ^a	± 0,7 ^a
H ₃ NSO ₃	87,9	2,26	197,01	8,0	98,69	1,4680	1,7
4 h	± 3,3 ^a	± 0,05 ^a	± 3,0 ^a	± 1,0 ^a	± 2,8 ^a	±0,0001 ^a	± 0,2 ^a
CaO	42,5	0,55	192,21	9,0	98,69	1,4570	3,43
2 h	± 4,5 ^d	± 0,05 ^c	± 3,0 ^b	± 1,0 ^a	± 2,8 ^a	±0,0001 ^b	± 0,6 ^b
CaO	62,3	0,59	188,78	8,0	98,69	1,4505	2,49
4 h	± 5,4 ^c	± 0,05 ^c	± 4,0 ^b	± 2,0 ^a	± 2,8 ^a	±0,0001 ^c	± 0,5 ^c

Valor médio ± desvio padrão (n=2). Letras com sobrescritos diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05). H₃NSO₃: ácido sulfâmico; CaO: óxido de cálcio; IA: índice de acidez; IS: índice de saponificação; IP: índice de peróxidos; II: índice de iodo; IR: índice de refração; v: viscosidade cinemática.

A atividade catalítica de catalisadores à base de óxido de cálcio é muito sensível ao seu preparo. Os menores rendimentos com o uso de catalisador heterogêneo alcalino, pode ser atribuído aos sítios ativos do CaO que reagem facilmente na presença de gás carbônico atmosférico e vapor d'água, produzindo hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e carbonato de cálcio (Ca(CO)₃) (KESIC et al., 2016). Os produtos formados apresentam baixa atividade catalítica, não sendo considerados bons catalisadores para a reação de transesterificação (KOUZU et al., 2008). Apesar do menor rendimento, quando a reação foi realizada utilizando CaO como catalisador em 2 ou 4 h de transesterificação, o parâmetro de qualidade IA ficou de acordo com o recomendado para padrão biodiesel (B100), sendo assim possível produzir um biodiesel de qualidade superior.

O IS não diferiu significativamente entre os dois experimentos que utilizaram como catalisador o ácido sulfâmico, nem entre os experimentos que foram realizados com o óxido de cálcio. No entanto os experimentos com o uso de H₃NSO₃ como catalisador apresentaram valores para o IS maiores, quando comparado à sua matéria-prima de origem (óleo branqueado).

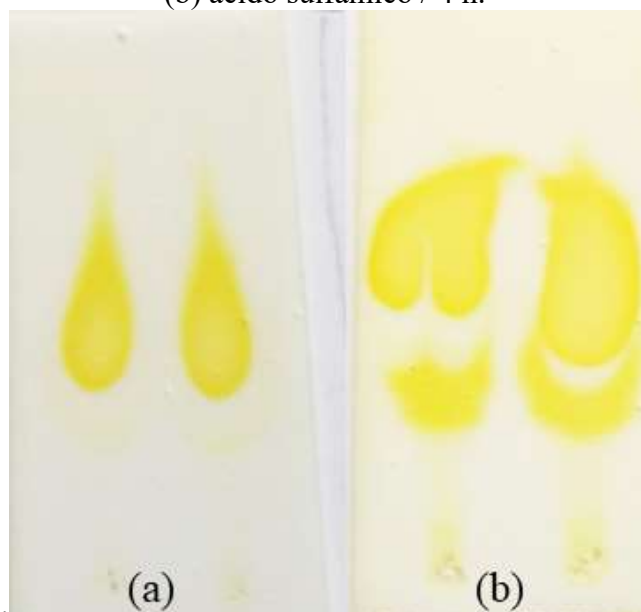
O IP e o II dos produtos não diferiram significativamente. Nas condições operacionais dos tratamentos n° 3 e n° 4, o IP foi reduzido, indicando a formação de produtos com maior grau de saturação pela reação de transesterificação heterogênea básica. O índice de refração dos tratamentos n° 1 e n° 2 não diferiram significativamente, se mantendo próximo ao valor encontrado para a sua matéria-prima (óleo branqueado, IR = 1,4688±0,0001).

A produção de biodiesel pela reação de transesterificação heterogênea resultou na redução da viscosidade cinemática, quando comparado ao óleo branqueado ($17,0 \pm 1,0$ cP). A viscosidade do biodiesel produzido ficou de acordo com as especificações estabelecidas pela ASTM (2011). Este parâmetro é indispensável, pois expressa a resistência oferecida ao escoamento do fluido, sendo a propriedade mais importante do biodiesel, pois afeta a operação do equipamento de injeção de combustível, principalmente a baixas temperaturas quando o aumento da viscosidade diminui a fluidez do combustível (DEM RBAS, 2008; MARTINS et al., 2015).

5.4.2 Cromatografia em camada delgada (CCD)

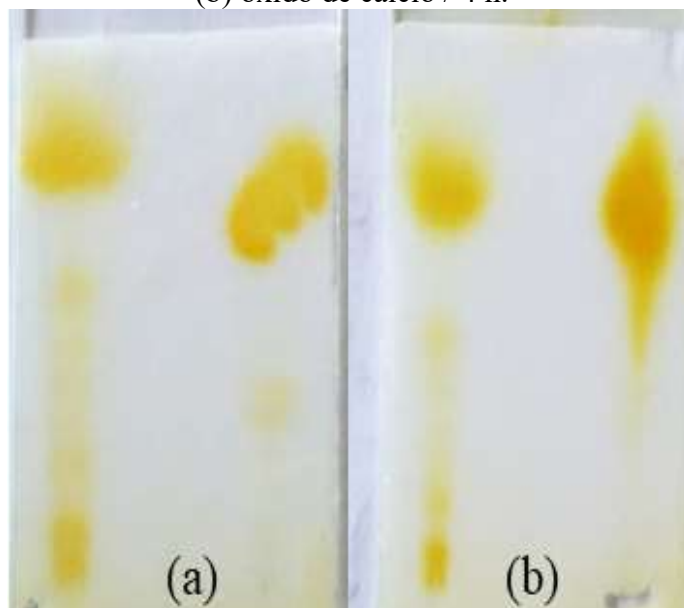
A cromatografia em camada delgada foi utilizada para acompanhar a conversão dos triglicerídeos presentes no óleo de tilápia do Nilo em ésteres etílicos de ácidos graxos. Após 2 e 4 h de reação, o parâmetro R_f foi determinado e os cromatogramas revelados podendo ser observados na Figura 29 e na Figura 30. Na Figura 29 estão apresentadas as placas referentes ao processo de produção de biodiesel heterogêneo com o uso de catalisador ácido (H_3NSO_3), sendo a Figura 29 (a) correspondente ao tempo de 2 h de transesterificação e a Figura 29 (b) em 4 h de reação, sendo que ambos os processos foram realizados nas mesmas condições experimentais.

Figura 29 – Análise de cromatografia em camada delgada (CCD): (a) ácido sulfâmico / 2 h; (b) ácido sulfâmico / 4 h.



Na Figura 30 são apresentadas as placas referentes ao processo de produção de biodiesel heterogêneo com o uso de catalisador básico (CaO), sendo a Figura 30 (a) correspondente ao tempo de 2 h de transesterificação e a Figura 30 (b) com 4 h de reação, sendo que ambos os processos foram realizados nas mesmas condições experimentais.

Figura 30 – Análise de cromatografia em camada delgada (CCD): (a) óxido de cálcio / 2 h; (b) óxido de cálcio / 4 h.



Foram medidos e identificados os valores para o parâmetro Rf das placas cromatográficas ilustradas nas Figuras 29 e 30, os dados podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores de Rf identificados.

Rf	Catalisador ácido (Ácido Sulfâmico)		Catalisador básico (Óxido de cálcio)	
	2 h	4 h	2 h	4 h
Ácido graxo livre	0,2	0,23	0,2	0,25
Monoglicerídeo	-	-	0,37	-
Diglicerídeos	0,55	-	0,50	-
Triglicerídeos	0,75	0,70	0,75	0,70
Éster de ácido graxo	0,80	0,80	-	0,80

De acordo com a Fontana et al. (2009), o uso de CCD pode ser utilizada como uma técnica rápida, simples e eficiente para identificar a presença de triglicerídeos,

diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos livres no óleo de soja, bem como detectar esses contaminantes no biodiesel de éster metílico. Conforme relatos, no presente trabalho foram identificados nos cromatogramas do biodiesel de tilápia do Nilo valores de Rf correspondentes aos AGL, MG, DG, TG e EEAG (Figuras 29-30).

Neste contexto, os experimentos realizados em 2 h e em 4 h de transesterificação com o uso de catalisador básico ou ácido, não converteram totalmente os triglicerídeos em biodiesel. Os valores de Rf referentes aos monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos permaneceram após a reação de transesterificação, juntamente com o aparecimento do éster etílico de ácido graxo (biodiesel). A CCD indica a realização da conversão total ou parcial dos triglicerídeos em biodiesel pela reação de transesterificação (FADHIL; ALI, 2013).

6. CONCLUSÃO

O óleo de cabeças de tilápia do Nilo apresentou propriedades físico-químicas adequadas para a produção de biodiesel, utilizando etanol e KOH como álcool e catalisador, respectivamente. Os resultados também demonstraram que os seis diferentes óleos obtidos de cabeças de tilápia do Nilo, em cada etapa do processo de refino (degomagem física, degomagem química, neutralização e branqueamento), apresentaram propriedades físico-químicas distintas.

As melhores condições para a produção máxima de biodiesel (92,0%, m/m) com o uso de óleo branqueado (OBQ), que passou pelas etapas de degomagem química, neutralização e branqueamento, foram: a concentração de catalisador de 2,0% (m/m), razão molar óleo: etanol de 1:12, temperatura de 60 °C e tempo de reação de 4 h, usando uma taxa de agitação de 200 rpm. Os maiores rendimentos de biodiesel, quando estudado o desempenho do processo de refino na produção de biodiesel, de acordo com a análise estatística, foram: com o uso do óleo neutralizado (80,35%, m/m) e do óleo branqueado quimicamente (83,55%, m/m).

O potencial econômico foi positivo e, para 23.120 toneladas por ano de cabeças de tilápia processadas, atingindo 7,15 milhões por ano para o rendimento de transesterificação de 92%. A utilização do óleo de cabeças de tilápia do Nilo, extraído por processo termomecânico e refinado, apresentou qualidade superior aos dados da literatura e dentro dos padrões de mercado, além de um interessante potencial econômico para a produção de combustível sustentável. Porém os menores custos de produção do biodiesel foram obtidos com o uso de óleo refinado pelas etapas de degomagem física, degomagem química/neutralização, que apresentaram um custo médio de 0,995 R\$ kg¹.

As propriedades físico-químicas do biodiesel apresentaram valores de acordo com a legislação vigente. O uso de óleo neutralizado e de óleo branqueado quimicamente além de apresentarem o baixo custo de produção e elevado rendimento, proporcionaram um produto adequado com valor de acidez, viscosidade cinemática e ponto de fulgor de acordo com a norma ASTM para biodiesel.

Análises de TLC e GC mostraram que os triglicerídeos do óleo de tilápia do Nilo foram completamente convertidos em biodiesel nas melhores condições. De acordo com a análise de cromatografia gasosa, o biodiesel de óleo de cabeças de tilápia do Nilo apresentou um perfil de ácidos graxos de aproximadamente 31% (m/m) em ácidos graxos saturados, 45% (m/m) em monossaturados e 21% (m/m) em ácidos graxos poli-insaturados. Os ácidos graxos saturados e monossaturados corresponderam a mais de 70% (m/m) do total de ácidos graxos

presentes nas amostras de óleo bruto, neutralizado, branqueado quimicamente e respectivos produtos.

As curvas TGA e DTG mostram que a degradação oxidativa ocorreu em uma única etapa contínua na faixa de temperatura 170-550°C para as diferentes amostras de biodiesel. O processo de produção do biodiesel diminuiu as temperaturas de degradação e aumentou os valores de peróxidos (IP), que favorecem os processos de oxidação. Independentemente das etapas realizadas no processo de refino, a faixa de degradação das amostras de óleo foi 350-550°C.

Portanto, através das etapas de extração termomecânica, degomagem química e neutralização, foi possível obter uma potencial matéria-prima para a produção de biodiesel, sendo o processo produtivo realizado por reação de transesterificação química, utilizando um catalisador alcalino nas condições definidas em trabalho. Assim, as etapas de refino químico do óleo bruto mostraram que os resíduos do processamento da tilápia do Nilo são uma fonte de matéria-prima promissora para a produção de biodiesel.

O processo de produção de biodiesel pela reação de transesterificação do óleo branqueado quimicamente de cabeças de tilápia do Nilo com o uso dos catalisadores heterogêneos (ácido sulfâmico e óxido de cálcio), não converteu totalmente os triglicerídeos em biodiesel, sendo necessários estudos adicionais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através de um planejamento fatorial fracionário determinar uma região de trabalho para a produção de biodiesel com diferentes catalisadores heterogêneos. Com as variáveis de processo: temperatura, tempo reacional, concentração do catalisador, proporção molar de óleo:etanol e o tipo de catalisador. A seleção dos catalisadores e da região de trabalho deve ser baseada nos custos de produção, possibilidade de reuso do catalisador, rendimento em biodiesel e suas propriedades padrão ASTM;

Realizar um Planejamento Composto Central Rotacional com o catalisador que apresentar as melhores respostas no planejamento fatorial fracionário. Utilizar como matéria-prima óleo de tilápia extraído das cabeças e óleo extraído do resíduo total (cabeça, vísceras, pele, escamas, etc);

Comparar os processos de produção de biodiesel via transesterificação homogênea e heterogênea;

Desenvolver e caracterizar um catalisador biológico com o uso de quitina e/ou quitosana para a produção de biodiesel.

8. REFERÊNCIAS

AGARWAL, M.; CHAUHAN, G.; CHAURASIA, S. P.; SINGH, K. Study of catalytic behaviour of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 89-94, 2012.

ALMEIDA, V. F.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADI, A.; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 152-160, 2015.

ANAND, M.; GOBALAKRISHNAN, M.; MARUTHUPANDY, M.; SURESH, S. Biodiesel production from mixed crude oil of non-edible marine fishes. **Energy and Environment Focus**, v. 4, p. 47-53, 2015.

ANGULO, B.; FRAILE, J. M.; GIL, L.; HERRERÍAS, C. I. Bio-lubricants production from fish oil residue by transesterification with trimethylolpropane. **Journal of Cleaner Production**, v. 202, p. 81-87, 2018.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. RESOLUÇÃO ANP Nº 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. RESOLUÇÃO ANP Nº 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. RESOLUÇÃO ANP Nº 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. RESOLUÇÃO ANP Nº 30, de 23.6.2016 - DOU 24.6.2016 - RET. DOU DE 13.1.2017.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. RESOLUÇÃO ANP Nº 791, de 12.6.2019 - DOU 14.6.2019.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 15 jan. 2020.

ANVISA. Óleos e gorduras usados em frituras. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/ALIMENTOS/informes/11_051004.htm>. Acesso em: 18 de março de 2019.

AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). **Official Methods of Analysis**, 16th ed., Arlington, VA 1995.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY). **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists' Society**, Society, 3rd ed. 1980.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY). **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists' Society**, 3rd ed. Chicago, 1998.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY). **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists' Society**, Champaign, 5rd ed., 2002.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**, Urbana, IL, USA, 7rd ed., 2017.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 5. Ed. Ver, Viçosa. Editora UFV, 2011. 601 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for diesel oil. Method ASTM D975-02. In. **ASTM annual book of ASTM standards**, West Conshohocken: PA, 2002.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. Method ASTM D974. In. **ASTM annual book of ASTM standards**, West Conshohocken, PA, 2014

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). Method ASTM D445 – 11a. In. **ASTM annual book of ASTM standards**, West Conshohocken American Society for Testing and Materials, 2011.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer. Method ASTM D5002 – 99. In. **ASTM annual book of ASTM standards**, West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2010.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels. Method ASTM D6751-02. In. **ASTM annual book of ASTM standards**, West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2002.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B(100) Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography. Method ASTM D6584-17. In., **ASTM annual book of ASTM standards**, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. Method ASTM D95 – 18. In. **ASTM annual book of ASTM standards**, West Conshohocken (PA), ASTM American Society for Testing and Materials, 2018.

ATABANI, A. E.; SHOBANA, S.; MOHAMMED, M. N.; UĞUZ, G.; KUMAR, G.; ARVINDNARAYAN, S.; ASLAM, M.; AL-MUHTASEBH, A. H. Integrated valorization of waste cooking oil and spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, FT-IR, TGA, DSC and NMR characterizations. **Fuel**, v. 244, p. 419-430, 2019.

BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; MILADINOVIĆ, M. R.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 746-760, 2017.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D.L. Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal, in: Conferência APINCO. p. 1-14. 2004.

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

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experiments: Design, Innovation, and Discovery**. 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 2005.

BRASIL. Decreto nº 9.013, de 29 de março de 2017. Regulamenta a lei nº 1.283, de 18 de dezembro de 1950, e a lei nº 7.889, de 23 de novembro de 1989. Aprova o Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitário de Produtos de Origem Animal. **Diário Oficial República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 mar. 2017.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 jan. 2005.

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 25 set. 2014.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 mar. 2016.

BRASIL. Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 set. 2005.

BRASIL. Resolução nº 16, de 19 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 19 out. 2018.

BUSSOLAM, N. R. S. Atlas de Dissecção de Vertebrados: Aulas Práticas. Instituto de Física de São Carlos. Licenciatura em Ciências Exatas. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001. 9 p.

CANESIN, E. A.; OLIVEIRA, C. C.; MATSUSHITA, M.; DIAS, L. F.; PEDRÃO, M. R.; SOUZA, N. E. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Journal of Biotechnology**, v. 17, p. 39-45, 2014.

CARVALHO, G. C. **Potencial do óleo extraído de resíduos da filetagem de tilápia (*Oreochromis niloticus*) para produção de biodiesel**. 2016, 74 f. Dissertação (Mestre em Ciências Veterinárias), Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2016.

- CHEN, W.; WANG, Y.; DING, M.; SHI, S.; YANG, Z. Crystallization behaviors and rheological properties of biodiesel derived from methanol and ethanol. **Fuel**, v. 207, p. 503-509, 2017.
- CHIONG, M. C.; CHONG, C. T.; NG, J.-H. ; TRAN, M.-V.; LAM, S. S.; VALERA-MEDINA, A.; JAAFAR, M. N. M. Combustion and emission performances of coconut, palm and soybean methyl esters under reacting spray flame conditions, **Journal of the Energy Institute**, v. 92, p. 1034-1044, 2019.
- COSTA, J. F.; ALMEIDA, M. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p. 17-23, 2013.
- CREXI, V. T.; MONTE, M. L.; SOUZA-SOARES, L. A.; PINTO, L. A. A. Production and refinement of oil from carp (*Cyprinus carpio*) viscera. **Food Chemistry**, v.119, p. 945-950, 2010.
- CREXI, V.; MONTE, M. L.; LEGEMANN M. M.; PINTO, L. A. A. Polyunsaturated fatty acid concentrates of carp oil: chemical hydrolysis and urea complexation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, p. 329-334, 2012.
- CVENGROS, J.; CVENGROSOVA, Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p. 173-181, 2004.
- CONCEIÇÃO, R. C. **Estudo da avaliação térmica e oxidativa do óleo, Biodiesel e de misturas biodiesel/diesel de espécies Amazônicas**. 2017, 97 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, 2017.
- DEMIRBAS A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 14–34, 2009.
- DIAS, F. P. **Aproveitamento de vísceras de tilápia para produção de biodiesel**. 2009, 110 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- DHAWANE, S. H.; KUMAR, T.; HALDER, G. Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 167, p. 176-202. 2018.
- D'OCA, M. G.; SOARES, R. M.; MOURA, R. R.; GRANJÃO, V. F. Sulfamic acid: An efficient acid catalyst for esterification of FFA. **Fuel**, v. 97, p. 884-886, 2012.
- DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Processes**. International Edition. McGraw-Hill Book Co-Singapore, 1988.
- ENGELMANN, J. I.; RAMOS, L. P.; CREXI, V. T.; MORAIS, M. M. Degumming and neutralization of rice bran oil. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, e12362, 2016.
- ENGELMANN, J. I.; SILVA, P. P.; IGANSI, A. V.; POHNDORF, R. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; CREXI, V. T.; PINTO, L. A. A. Structured lipids by swine lard interesterification with

oil and esters from common carp viscera. **Journal Food Process Engineering**, v. 40, e12679, 2018.

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

FADHIL, A. B.; AL-TIKRITY, E. T. B.; ALBADREE, M. A. Transesterification of a novel feedstock, *Cyprinus carpio* fish oil: Influence of co-solvent and characterization of biodiesel. **Fuel**, v. 162, p. 215-223, 2015.

FADHIL, A. B.; AL-TIKRITY, E. T. B.; ALBADREE, M. A. Biodiesel production from mixed non-edible oils, castor seed oil and waste fish oil. **Fuel**, v. 210, p. 721-728, 2017.

FAROOQ, M. RAMLI, A.; NAEEM, A. Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. **Renewable Energy**, v. 76, p. 362-368, 2015.

FELDER, R.M.; ROUSSEAU, R.W.; BULLARD, L.G. **Elementary Principles of Chemical Processes**. 4 Ed. United States: Wiley, 2015. 704 p.

FERREIRA, E. N.; ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; ARRUDA, D. T. D.; JÚNIOR, J. H. S.; PORTO, D. L.; RICARDO, N. M. P. S. Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG FTIR and characterization of the biodiesel–Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material. **Fuel**, v. 245, p. 398-405, 2019.

FONTANA, J. D.; ZAGONEL, G.; VECHIATTO, W. W.; COSTA, B. J.; LAURINDO, J. C.; FONTANA, R.; PELISSON, L.; JORGE, B. H.; LANÇAS, F. M. Simple TLC-screening of acylglycerol levels in biodiesel as an alternative to GC determination. **Journal Chromatographic Science**, v. 47, p. 844–846, 2009.

FORE, S. R.; LAZARUS, W.; PORTER, P.; JORDAN, N. Economics of small-scale on-farm use of canola and soybean for biodiesel and straight vegetable oil biofuels. **Biomass Bioenergy**, .35, p. 193–202, 2011.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, v. 19, p. 1-22, 1980.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: Regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, v. 26, p. 353-368, 2013.

GARCÍA-MORENO, P. J.; KHANUM, N.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. Optimization of biodiesel production from waste fish oil. **Renewable Energy**, v. 68, p. 618–624, 2014.

GHAREHGHANI, A.; MIRSALIM, M.; HOSSEINI, R. Effects of waste fish oil biodiesel on diesel engine combustion characteristics and emission. **Renewable Energy**, v. 101, p. 930-936, 2017.

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

GOLIMOWSKI, W., BERGERB, W.A., PASYNIUKC, P., RZEZ NIKA W., CZECHLOWSKID, M., KONIUSZY, A. Biofuel parameter dependence on waste fats' fatty acids profile. **Fuel**, v. 197, p. 482-487, 2017.

GORJI, A.; GHANEI, R. A review on catalytic biodiesel production. **Journal of Biodiversity and Environmental Sciences**, v. 5, p. 48-59, 2014.

GUILLÈN, M. D.; CABO, N. Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 2028-2036, 2000.

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

HAWASH, S.; KAMAL, N.; ZAHER, F.; KENAWI, O.; EL DIWANI, G. Biodiesel fuel from Jatropha oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. **Fuel**, v. 88, p. 579-581, 2009.

HONG, I. K.; PARK, J. W.; LEE, S. B. Optimization of fish-oil-based biodiesel -synthesis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 764-768, 2013.

JEGANNATHAN, K. R.; ENG-SENG, C.; RAVINDRA, P. Economic assessment of biodiesel production: comparison of alkali and biocatalyst processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 745-751, 2011.

JOSHI, S.; GOGATE, P. R.; MOREIRA JR., P. F.; GIUDICI, R. Intensification of Biodiesel production from soybean oil and waste cooking oil in the presence of heterogeneous catalyst using high speed homogenizer. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 645-653, 2017.

KAMIL, M.; RAMADAN, K. M.; OLABI, A. G.; AL-ALI, E.I.; MA, X.; AWAD, O. I. Economic, technical, and environmental viability of biodiesel blends derived from coffee waste. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1880-1894, 2020.

KAPOR, N. Z. A.; MANIAM, G. P.; ABRAHIM, M. H.; YUSOFF, M. M. Palm fatty acid distillate as a potential source for biodiesel production a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1-9, 2017.

KARA, K.; OUANJI, F.; LOTFI, EL M.; EL MAHI, M.; KACIMI, M.; ZIYAD, M. Biodiesel production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-processing industries. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, p. 249-255, 2018.

KARTHIKEYAN, S.; PRATHIMA, A.; ELANGO, A. An environmental effect of *vitis vinifera* (Grape seed oil) biofuel blends in marine engine. **Indian Journal of Geo-Marine Science**, v. 44, p. 886-891, 2013.

KARTHIKEYAN, S. An environmental effect of *vitis vinifera* biofuel blends in a marine engine. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, p. 3262–3267, 2016.

KESIĆ, Z.; LUKIĆ, I.; ZDUJIĆ, M.; MOJOVIĆ, L.; SKALA, D. Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: a review. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 22, p. 391-408, 2016.

KELARIJANI, A. K.; ZANJANI, N. G.; PIRZAMAN, A. K. Ultrasonic assisted transesterification of rapeseed oil to biodiesel using nano magnetic catalysts. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, p. 2613-2621, 2020.

KHURSHID, S. N. A. Biodiesel production by using heterogeneous catalyst. Dissertation (Master Chemical Engineering and Technology) - Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden, 2014.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, p. 2798-2806, 2008.

KUDRE, T. G.; BHASKAR, N.; SAKHARE, P. Z. Optimization and characterization of biodiesel production from rohu (*Labeo rohita*) processing waste. **Renewable Energy**, v. 113, p. 1408-1418, 2017.

KUMAR, G.; SINGH, V.; KUMAR, D. Ultrasonic-assisted continuous methanolysis of *Jatropha curcas* oil in the appearance of biodiesel used as an intermediate solvent. **Ultrasonics - Sonochemistry**, 39, 384-391, 2017.

LEHNINGER, A. - **Bioquímica**. 2ª ed. São Paulo, Edgard Blucher Ltda. 1986. 262 p

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 883-890, 2006.

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

MAHLIA, T. M. I.; SYAZMI, Z. A. H. S.; MOFIJUR, M.; PG ABAS, A. E.; BILAD, M. R.; ONG, H. C.; SILITONGA, A. S. Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 118, e109526, 2020.

MALANI, R. S.; SINGH, S.; GOYAL, A.; MOHOLKAR, V. S. Ultrasound-assisted biodiesel production using KI-impregnated zinc oxide (ZnO) as heterogeneous catalyst: a mechanistic approach. Conference Proceedings of the Second International Conference on Recent Advances in Bioenergy Research. v. 5, p. 67-81, 2018.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZO, F. A. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300-1311, 2017.

MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; LEE, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1225-1236, 2017.

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

MEDEIROS, E.F., AFONSO, M.S., SANTOS, M.A.Z., BENTO, F.M., QUADRO, M.S., ANDREAZZA, R. Physicochemical characterization of oil extraction from fishing waste for biofuel production. **Renewable Energy**, v. 143, p. 471-477, 2019.

MENEGAZZO, M. L.; LUCAS, B. F.; ALCADE, L. B.; PETENUCCI, M. E.; FONSECA, G. G. Production of biodiesel via methyl and ethyl routes from Nile tilapia and hybrid Sorubim crude oils. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 150-154, 2015.

MENEGAZZO, M. L.; PETENUCI, M. E.; FONSECA, G. G. Production and characterization of crude and refined oils obtained from the co-products of Nile tilapia and hybrid sorubim processing. **Food Chemistry**, v. 157, p. 100-104, 2014.

METCALFE, L.D.; SCHMITZ, A.A.; PELKA, J.R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 38, p. 514-515, 1966.

MITTELBAACH, M.; GANGL, S. Long storage stability of biodiesel made From rapeseed and used frying oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, p. 573-577, 2001.

MO, W. Y.; MAN Y. B.; WONG, M. H. Use of food waste, fish waste and food processing waste for China's aquaculture industry: Needs and challenge. **Science of the Total Environment**, v. 613, p. 635-643, 2018.

MOBARAK, H. M.; MOHAMAD, E. N.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M. A.; AL MAHMUD, K. A. H.; HABIBULLAH, M.; ASHRAFUL, A. M. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 33, p. 34-43, 2014.

MONTE, M. L. **Estudo cinético do branqueamento do óleo de carpa (*Cyprinus Carpio L.*)**. 81 f. Dissertação (Mestre em Química Tecnológica e Ambiental), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 2010.

MORAES, P. S.; IGANSI, A. V.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Biodiesel produced from crude, degummed, neutralized and bleached oils of Nile tilapia waste: Production efficiency, physical-chemical quality and economic viability. **Renewable Energy**, v. 161, p. 110-119, 2020.

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

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. 2 Ed. Florianópolis, UFSC, 1989. 179 p.

MOTA, F. A. S.; COSTA FILHO, J. T.; BARRETO, G. A. Characterization of the Nile tilapia (*Sarotherodon niloticus*) viscera waste (DREGS). **Latin American Applied Research**, v. 47, p. 125-129, 2017.

MOTA, F. A. S.; COSTA FILHO, J. T.; BARRETO, G. A. The Nile tilapia viscera oil extraction for biodiesel production in Brazil: An economic analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 108, p. 1-10, 2019.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**, Editora, São Paulo, 2002, 300 p.

MOTHÉ, C. G.; CASTRO, B. C. S.; MOTHÉ, M.G. Characterization by TG/DTG/DSC and FTIR of frying and fish oil residues to obtain biodiesel. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 811–817, 2011.

NUNES, S. B. **Estabelecimento de um plano de análise de perigo e pontos críticos de controle (APPCC) para Peixe-Sapo (*Lophius piscatorius*) eviscerado e congelado**. 2002, 61 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2002.

OLIVEIRA, M. D. S.; LUIZ, D. D. B.; DOS SANTOS, V. R. V.; CHICRALA, P.; MARTO, V. D. O.; ALVES, R.; MARTINS, G. D. S. Influência do estado de conservação da matéria-prima no processamento de pescado: peixe fresco x resfriado. **Embrapa Pesca e Aquicultura - Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2016. 22 p. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1058415>>. Acesso em: 2 de fevereiro de 2020.

OUANJI, F.; KHACHANI M.; BOUALAG M.; KACIMI M.; ZIYAD, M. Short Communication Large-scale biodiesel production from Moroccan used frying oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 21022-21029, 2016.

PEREDA, O. J. A.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. H.; CORTECERO, M. D. S. **Tecnologia de Alimentos – Origem Animal**. v. 2. Porto Alegre, Artmed, 2005. 279 p.

PARDAUIL, J. J. R.; SOUZA, L. K. C.; MOLFETTA, F. A.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; DA COSTA, C. E. F. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5873-5877, 2011.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza, Tecbio, 2003. 66 p.

PATRICIO, J. S. HOTZ, D.; DE NONI JÚNIOR, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 27, p. 45-53, 2014.

PEER, M. S.; KASIMANI, R.; RAJAMOCHAN, S.; RAMAKRISHNAN, P. Experimental evaluation on oxidation stability of biodiesel/diesel blends with alcohol addition by rancimat

instrument and FTIR spectroscopy. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 31, p. 455-463, 2017.

PEREIRA, G. G.; GARCIA, R. K. A.; FERREIRA, L. L.; BARRERA-ARELLANO, D. Soybean and Soybean/Beef-Tallow Biodiesel: A Comparative Study on Oxidative Degradation During Long-Term Storage. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 94, p. 587–593, 2017.

PINTO, B. V. V.; BEZERRA, A. E.; AMORIM, E.; VALADÃO, R. C.; DE OLIVEIRA, G. M. O Resíduo de pescado e o uso sustentável na elaboração de coprodutos. **Revista Mundi Meio Ambiente e Agrárias**, v.2, p. 15-26, 2017.

POHNDORF, R. S. **Cinética e termodinâmica da adsorção de pigmentos e produtos de oxidação no branqueamento de óleos de microalga, arroz e de pescado**. 2015. 83 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande do Sul, 2015.

POHNDORF, R. S.; CAMARA, A. S.; LARROSA, A. P. Q.; PINHEIRO, C. P.; STRIEDER, M. M.; PINTO, L. A. A. Production of lipids from microalgae *Spirulina* sp.: Influence of drying, cell disruption and extraction methods. **Biomass & Bioenergy**, v. 93, p. 25-32, 2016.

PANDEY, A.; LARROCHE, C.; DUSSAP, C. G.; GNANSOUNOU, E.; KHANAL, S. K.; RICKE, S. **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels**, 2th ed. Elsevier, Oxford, 2019. 886 p.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, p. 335–340, 2005.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 317-369, 2017.

RAQEEB, M. A.; BHARGAVI, R. Biodiesel production from waste cooking oil. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 7, p. 670-681, 2015.

RORIZ, G.D., DELPHINO, M.K.D.V.C., GARDNER, I.A., GONÇALVES, V.S.P. Characterization of tilapia farming in net cages at a tropical reservoir in Brazil. **Aquaculture Reports**, v. 6, p.43-48, 2017.

SAINI, M. K.; SHARMA, P. PRASAD, J.; KOTHARI, S. L.; GOUR, V. S. Quality assessment of oil and biodiesel derived from *Balanites aegyptiaca* collected from different regions of Rajasthan. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, e101374, 2019.

SAKAI, T.; KAWASHIMA, A.; KOSHIKAWA, T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3268–3276, 2009.

SANTOS, C. E.; SILVA, J.; WANDER, F. Z. P.; GOMES, L. P. Oil from the acid silage of Nile tilapia waste: Physical-chemical characteristics for its application as biofuel. **Renewable Energy**, v. 80, p. 331-337, 2015.

SHIRAHIGUE, L. D.; SILVA, M. O.; CAMARGO, A. C.; SUCASAS, L. F. A.; BORGHESI, R.; CABRAL, I. S. R.; SAVAY-DA-SILVA, L. K.; GALVÃO, J. A.; OETTERER, M. The feasibility of increasing lipid extraction in tilapia (*Oreochromis niloticus*) waste by proteolysis. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v. 25, p. 265-271, 2014.

SILVA, G. F.; MACIEL, L. M.; DALMASS, M. V.; GONÇALVES, M. T. **Tilápia do Nilo: Criação e cultivo em viveiros no estado do Paraná**. Curitiba: GIA, 2015. 290 p.

SILVA, J. O. V.; ALMEIDA, M. F.; FERRAZ, M. C. A.; DIAS, J. M. Integrated production of biodiesel and bioethanol from sweet potato. **Renewable Energy**, v. 124, p. 114-120, 2018.

SOUZA, E. G. **Geração de biodiesel e biogás a partir dos resíduos do processamento de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)**. 2014, 43 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

VALLE, C. P.; RODRIGUES, J. S.; FECHINE, L. M. U. D.; CUNHA, A. P.; MALVEIRA, J. Q.; LUNA, F. M. T.; RICARDO N. M. P. S. Chemical modification of Tilapia oil for biolubricant applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 191, p. 158-166, 2018.

VIDOTTI, R. M. Tecnologias para o aproveitamento integral de peixes. Macapá: curso Técnica de Manejo em Piscicultura Intensiva, ed. 1, p. 01-22, 2011. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/223300998/Apresentacao-Rose-Vidotti-TecnologiasPara-o-Aproveitamento-Integral-de-Peixes#scribd>>. Acesso em: 22 de janeiro de 2020.

VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, G. S. Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de Tilápia e sua utilização na alimentação animal. Article of the Institute of Fisheries of the State of São Paulo. p. 1-19, 2006. Disponível em: <https://www.pesca.sp.gov.br/producao_caracterizacao.pdf>. Acesso em: 23 de janeiro de 2020.

YANG, G.; ZIWEI, W.; JUN-WOOK, H.; JEONG-YEOL, L. Body composition and compensatory growth in Nile tilapia *Oreochromis niloticus* under different feeding intervals. **Chinese Journal of Oceanology and Limnology**, v. 33, p. 945-956, 2015.

APÊNDICE

APÊNDICE: PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA REFERENTE AO PERÍODO DE DOUTORADO

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

MORAES, P. S.; IGANSI, A. V.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Biodiesel produced from crude, degummed, neutralized and bleached oils of Nile tilapia waste: Production efficiency, physical-chemical quality and economic viability. **Renewable Energy**, v. 161, p. 110-119, 2020.

MORAES, P. S.; ENGELMANN, J. I.; IGANSI, A. V.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Nile tilapia industrialization waste: evaluation of the yield, quality and cost of the biodiesel production process. **Journal of Cleaner Production**

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

MARQUES, M. F.; MORAES, P. S.; PINTO, L. A. A. Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura: avaliação das condições de produção via reação de transesterificação. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2017, São Carlos. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, 2016. p. 2207.

MORAES, P. S.; MÜLLER, T.; MARQUES, M. F.; BEZERRA, B. N.; PINTO, L. A. A. Transesterification from used frying oil for biodiesel production by homogeneous and heterogeneous catalysis. In: XI versión del Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, 2017, Valparaíso, Chile, **Anais do XVI Congresso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, Valparaíso, 2017**.

SILVA, L.; VIANNA, F.; MORAES, P. S.; PINTO, L. A. A. Produção de biodiesel oriundo do óleo de rejeitos de tilápia do Nilo. In: XVII Mostra da Produção Universitária, 2018, Rio Grande, **Anais do XVII Mostra da Produção Universitária, Rio Grande, 2018**.

VIANNA, F.; SILVA, L.; MORAES, P. S.; PINTO, L. A. A. Avaliação da reação de transesterificação homogênea para produção de biodiesel de óleo de rejeitos de tilápia do Nilo. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica, 2018, Pelotas, **Anais do XXVII Congresso de Iniciação Científica, Pelotas, 2018**.

VIANNA, F.; SILVA, L.; MORAES, P. S.; CADAVAL JR, T. R.; PINTO, L. A. A. Avaliação do processo de produção de biodiesel utilizando resíduos da industrialização de tilápia do Nilo via catálise heterogênea. In: XVIII Mostra da Produção Universitária, 2019, Rio Grande, **Anais do XVIII Mostra da Produção Universitária, Rio Grande, 2019**.