

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Dissertação



**Avaliação do óleo obtido do resíduo do pescado para obtenção de
biocombustível**

Eliane Freitas de Medeiros

Pelotas, 2018

Eliane Freitas de Medeiros

**Avaliação do óleo obtido do resíduo do pescado para obtenção de
biocombustível**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de
Pelotas, como requisito parcial à obtenção
do título de Mestre em Ciência e Engenharia
de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Robson Andreazza

Pelotas, 2018

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

M488a Medeiros, Eliane Freitas de

Avaliação do óleo obtido do resíduo do pescado para
obtenção de biocombustível / Eliane Freitas de Medeiros ;
Robson Andreazza, orientador. — Pelotas, 2018.

98 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de
Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de
Pelotas, 2018.

1. Sustentabilidade. 2. Biodiesel. 3. Resíduo de
pescado. 4. Transesterificação convencional. 5.
Transesterificação por ondas ultrassônicas. I. Andreazza,
Robson, orient. II. Título.

CDD : 620.8

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figas Machado CRB: 10/1612

Eliane Freitas de Medeiros

**Avaliação do óleo obtido do resíduo do pescado para obtenção de
biocombustível**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Robson Andreazza (Orientador)

Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Bruno Muller Vieira

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Maurizio Silveira Quadro

Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Rafael Beltrame

Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria

AGRADECIMENTOS

À Deus por me permitir chegar mais longe do que imaginei, e por ser a cada minuto minha maior força.

À minha família, meus pais, Lurdes e Rogério, pelo incentivo diário, pela confiança e suporte, e por verem em minha caminhada acadêmica as possibilidades que eu por vezes, não via. Vocês são extraordinários!

Ao professor Robson Andreazza, pela orientação, conhecimento e tranquilidade transmitidos nesse período.

Ao professor Bruno Muller Vieira, por dividir comigo seu conhecimento na área.

À Cátia Fernandes Leite, pelo estímulo e por compartilhar sua experiência.

À bolsista Marcela da Silva Afonso, pela dedicação e ajuda com os experimentos.

À Sandra Larissa Marques do Couto, secretária do PPGCEM, por sua competência e disponibilidade.

Ao Laboratório de Química Ambiental, à Química Forense pela estrutura e ajuda com as análises realizadas neste trabalho.

Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.

Leonardo da Vinci

É melhor adquirir sabedoria do que o ouro! E melhor escolher entendimento do que a prata!

Provérbios 16:16

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível biodegradável que pode ser obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, como o óleo do resíduo do pescado. A disposição deste resíduo no meio ambiente, gera gases com maus odores, lixiviação de material orgânico, impermeabilização do solo e eutrofização em corpos hídricos. A utilização destes resíduos para produção de biodiesel, é uma alternativa sustentável. O objetivo deste estudo foi caracterizar o óleo extraído dos resíduos de pescado para produção de biocombustível. O óleo foi extraído do resíduo (cabeça e carcaça com vísceras) por cozimento em dois tratamentos: 60°C/120 minutos (T1) e 80°C/90 minutos (T2), observando suas características físico-químicas e o maior rendimento em óleo. O perfil de ácidos graxos dos óleos obtidos em T1 e T2, foi determinado por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama. Foram avaliados os métodos de transesterificação convencional (aquecimento e agitação) nos tempos de 30 e 60 minutos de reação, e assistido por ondas ultrassônicas nos tempos de 1, 2 e 3 minutos, sob as frequências ultrassônicas de 20kHz e 40kHz. A conversão do óleo em biocombustível ocorreu com auxílio de álcool metílico e hidróxido de sódio como catalisador, observando-se o rendimento. A composição química do óleo obtido do resíduo e do biocombustível obtido nas duas técnicas, foi investigada por espectroscopia do infravermelho. Foram determinados o índice de acidez e o índice de peróxidos dos biocombustíveis. Os resultados das extrações mostraram que o Tratamento 2 foi o de melhor rendimento em óleo e, apresentou massa específica de $0.921 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$. Os índices de acidez, iodo, peróxidos e saponificação do óleo estão de acordo com a literatura. A determinação da umidade do resíduo confirma sua composição magra. A umidade do óleo está acima do limite ideal para obter um bom rendimento em biodiesel na transesterificação. O perfil de ácidos graxos do óleo apresentou os ácidos graxos palmítico, palmitoleico e oleico como os de maior porcentagem em área. O método convencional foi o de melhor rendimento em biodiesel ($97,95 \pm 0,69\%$) com 60 minutos de reação, apresentando massa específica de $0.895 \pm 0.00 \text{ g/cm}^3$. O método ultrassônico obteve maiores rendimentos ($81,02 \pm 5,59\%$) com 2 minutos de sonicação na frequência de 20 kHz. Os índices de acidez e peróxidos determinados nos biocombustíveis estão abaixo do limite determinado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A espectroscopia do infravermelho identificou os grupos funcionais éster e carbonila, que fazem parte da composição dos óleos e confirmou a conversão do óleo residual em biodiesel. O biodiesel obtido nas duas técnicas apresentou altas concentrações de sódio, potássio e magnésio, provenientes do resíduo do pescado, da salga e do hidróxido de sódio utilizado para catalisar a reação. Entretanto, a obtenção de um biocombustível a partir de resíduos com inadequada destinação final, ampara este projeto. A geração de um produto com valor agregado nestas condições, incentiva melhorias nos aspectos econômicos, sociais e ambientais de uma região.

Palavras-chave: sustentabilidade; biodiesel; ondas ultrassônicas; aquecimento e agitação.

ABSTRACT

Biodiesel is a biodegradable biofuel that can be obtained from transesterification of vegetable oils or animal fats, such as fish oil. The disposal of this residue in the environment generates gases with bad odors, leaching of organic material, waterproofing of the soil and eutrophication in water bodies. The use of these wastes to produce biodiesel is a sustainable alternative. The objective of this study was to characterize the oil extracted from fish waste for the production of biofuel. The oil was extracted from the residue (head and carcass with viscera) by cooking in two treatments: 60 ° C / 120 minutes (T1) and 80 ° C / 90 minutes (T2), observing its physicochemical characteristics and the highest oil yield. The fatty acid profile of the oils obtained in T1 and T2, was determined by gas chromatography with flame ionization detector. The methods of conventional transesterification (heating and shaking) were evaluated at the 30 and 60 minute reaction times, and assisted by ultrasonic waves at times of 1, 2 and 3 minutes, under the ultrasonic frequencies of 20kHz and 40kHz. The conversion of the oil to biofuel occurred with the aid of methyl alcohol and sodium hydroxide as catalyst, observing the yield. The chemical composition of the oil obtained from the residue and the biofuel obtained in the two techniques was investigated by infrared spectroscopy. The acid index and the peroxide index of biofuels were determined. The results of the extractions showed that Treatment 2 was the one with the best oil yield and had a specific mass of $0.921 \pm 0.01 \text{g/cm}^3$. The acid, iodine, peroxide and saponification indices of the oil are in agreement with the literature. Determining the moisture content of the residue confirms its lean composition. The moisture of the oil is above the ideal limit to obtain a good yield in biodiesel in the transesterification. The fatty acid profile of the oil presented the palmitic, palmitoleic and oleic fatty acids as the ones with the highest percentages in area. The conventional method was the best yield in biodiesel ($97.95 \pm 0.69\%$) with 60 minutes of reaction, presenting a specific mass of $0.895 \pm 0.00 \text{g/cm}^3$. The ultrasonic method obtained higher yields ($81.02 \pm 59\%$) with 2 minutes sonication at the 20 kHz frequency. The acid and peroxide indices determined in biofuels are below the limit determined by the National Petroleum Agency (ANP). Infrared spectroscopy identified the ester and carbonyl functional groups, which are part of the composition of the oils and confirmed the conversion of the residual oil to biodiesel. The biodiesel obtained in the two techniques presented high concentrations of sodium, potassium and magnesium from the fish residue, salting and sodium hydroxide used to catalyze the reaction. However, obtaining a biofuel from waste with an inadequate final destination, supports this project. The generation of a value-added product under these conditions encourages improvements in the economic, social and environmental aspects of a region.

Keywords: fish waste; sustainability; biodiesel; transesterification; ultrasonic waves; heating and stirring;

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma simplificado das etapas da cadeia produtiva do pescado.....	4
Figura 2: Transesterificação com álcool de cadeia curta	8
Figura 3: Banho ultrassônico e processador ultrassônico	10
Figura 4: Evolução da produção de biodiesel (B100) entre 2006 e 2015.....	13

Artigo 1

Figura 1A: Porcentagem em área de ácidos graxos do óleo obtido no Tratamento 1	37
Figura 1B: Porcentagem em área de ácidos graxos do óleo obtido no Tratamento 2.....	38
Figura 2: Análise do óleo extraído do resíduo do pescado no Tratamento 2 por espectroscopia do Infravermelho.....	39

Artigo 2

Resumo Gráfico.....	67
Figura 1: Rendimento em biodiesel produzido pelo método de transesterificação convencional.....	68
Figura 2: Separação da fase biodiesel-glicerina por decantação obtido no método convencional.....	69
Figura 3A: Índice de peróxidos do biodiesel obtido nos tempos de 30 e 60 minutos.....	70
Figura 3B: Índice de acidez do biodiesel obtido nos tempos de 30 e 60 minutos.....	70
Figura 4: Biodiesel obtido sob ondas ultrassônicas a 20 kHz de frequência.....	71

Figura 5: Biodiesel obtido sob ondas ultrassônicas a 40 kHz de frequência.....	72
Figura 6: Separação da fase biodiesel-glicerina por decantação obtida pelo método assistido por ondas ultrassônicas por.....	73
Figura 7A: Índice de acidez do biodiesel obtido no tempo de 2 minutos.....	74
Figura 7B: Índice de peróxidos do biodiesel obtido no tempo de 2 minuto.....	74
Figura 8: Espectro de infravermelho do óleo e do biodiesel obtido pelos métodos convencional e assistido por ondas ultrassônicas.....	75

Lista de Tabelas

Tabela 1 Porcentagens dos ácidos graxos comumente encontrados em óleos vegetais e gorduras animais.....	7
Tabela 2 Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil 2006 - 2015.....	12

Artigo 1

Tabela 1 Rendimento em óleo e umidade do resíduo.....	39
Tabela 2 Índices, umidade e impurezas insolúveis em éter do óleo do resíduo do pescado nos Tratamentos 1 e 2.....	40
Tabela 3 Perfil de ácidos graxos presente no óleo do resíduo do pescado obtido nos Tratamentos 1 e 2.....	41
Tabela 4 Comparação da porcentagem do grau de saturação do óleo do Tratamento 2 com o grau de saturação de matérias-primas residuais utilizadas para obtenção de biodiesel.....	42

Artigo 2

Tabela 1 Rendimentos em biodiesel obtido a partir de óleos vegetais e resíduos de processamento de pescado pelos métodos de transesterificação convencional e assistido por ondas ultrassônicas.....	76
Tabela 2 Determinação de íons metálicos presentes no obtido pelos métodos de transesterificação convencional e assistido por ondas ultrassônicas em mg Kg ⁻¹	77
Tabela 3 Médias e desvio padrão de elementos metálicos presentes em espécies de peixes no rio Caiapó-GO.....	78

Lista de Abreviaturas

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ANP	Agência Nacional do Petróleo
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IEA	International Energy Agency
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IQA	Índice de qualidade das águas

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão da Literatura.....	3
2.1 Cadeia produtiva do pescado.....	3
2.1.1 Resíduos da Cadeia produtiva do pescado e impactos ambientais causados.	5
2.4.2 Alternativas para o resíduo do pescado.....	6
2.3 Composição química de óleos e gorduras.....	7
2.4 Transesterificação.....	8
2.4.1 Transesterificação convencional.....	8
2.4.2 Transesterificação sob ultrassom.....	9
2.4.3 Parâmetros da reação de transesterificação.....	10
2.5 Biodiesel.....	11
2.6 Sustentabilidade.....	12
2.7 Colônia de pescadores Z-3.....	14
3. Objetivos.....	16
3.1 Objetivos Específicos.....	16
4. Artigo 1.....	16
5. Artigo 2.....	43
6. Conclusão.....	80
Referências	81

1. INTRODUÇÃO

A energia é um insumo básico para as atividades antropogênicas. Cerca de 80% do consumo mundial de energia é fornecido por combustíveis fósseis, que não são renováveis (IEA, 2013). Contudo, este tipo de energia oriunda de fontes fósseis ou de recursos naturais, além do custo ecológico, incrementam a geração de resíduos. O investimento em combustíveis alternativos tem se destacado nos últimos anos, motivado tanto pelos elevados preços do petróleo, pela elevada demanda de energia e por problemas ambientais, como o aquecimento global (CARVALHO, 2016). Estes problemas ambientais trouxeram responsabilidades com o modo de vida e de produção contemporâneos, impulsionando o conceito sustentável. A sustentabilidade neste contexto estabelece a relação entre fonte energética, resíduos de processos e aspectos ambientais (IASTIAQUE et al., 2015; MENEGAZZO et al., 2015).

Diante disto, o biodiesel apresenta-se como alternativa sustentável, por ser de fonte renovável, além das vantagens de não contribuir para a emissão de material particulado e o aumento dos gases de efeito estufa. Além disso, o Brasil possui condições geográficas e climáticas para o cultivo e obtenção de matéria-prima para produzir este biocombustível. A utilização do biodiesel produzido no Brasil, permite reduzir a dependência das importações de diesel, o que representa uma vantagem estratégica do ponto de vista econômico (LIMA, 2013).

A obtenção do biodiesel ocorre pela transesterificação de triglicerídeos do óleo que é extraído das mais variadas fontes, dentre elas a soja (BATISTA et al., 2014) e resíduos do pescado (BERY, et al., 2012; FADHIL; AL-TIKRITY; ALBADREE, 2015; CARVALHO, 2016), por exemplo. O resíduo do pescado é gerado desde sua captura até o consumidor final, mas principalmente nas etapas de obtenção e de beneficiamento da matéria-prima (filetagem, salga). Para evitar o descarte inadequado deste resíduo, são utilizados então para produção de farinha e silagem, obtenção de quitina, e o óleo extraído, serve para produção de solventes, tintas, matéria-prima para indústria farmacêutica e biocombustível. De acordo com Iastiaque Martins et al. (2015), a utilização da gordura do peixe para fabricação de biodiesel é mais uma alternativa para a matriz energética, além de óleos vegetais.

O Brasil tem potencial pesqueiro como poucos países do mundo, pela quantidade de águas marítimas e continentais, entre elas os reservatórios de hidrelétricas, como o de Itaipú (IASTIAQUE MARTINS et al., 2015b). A Lagoa dos Patos, na região sul do Rio Grande do Sul compreende dentre outros locais, a Colônia Z-3, comunidade de pescadores que realiza a pesca artesanal. Apesar de ser praticada em pequena escala, a pesca na Colônia Z-3 pode gerar até 30% de resíduo se comparado à matéria-prima bruta, e mais 10% do total capturado é o resíduo oriundo da pesca acompanhante (DECKER, 2016).

Este material quando descartado no solo, pode produzir gases após sua decomposição ou alterar o equilíbrio de um corpo hídrico por processo de eutrofização, e o óleo pode impermeabilizar o solo e formar uma camada sob a superfície da água dificultando trocas gasosas (MOTA et. al, 2014). Dentro do importante contexto sustentável, o óleo extraído do resíduo torna-se então matéria-prima alternativa para geração de biodiesel. O biodiesel tem um grande potencial para o abastecimento em motores do ciclo diesel, pois é obtido de fontes renováveis, não são tóxicos e são biodegradáveis (DELATORRE et al., 2011). Além disso, o processo de transesterificação do óleo é econômico e relativamente rápido. A importância na utilização do resíduo está na minimização do impacto causado pelo rejeito do mesmo, bem como a não competição com a utilização de óleos virgens para obter o biocombustível e a geração de emprego na região em que é gerado.

Assim, o objetivo deste projeto foi avaliar o óleo extraído do resíduo do pescado, gerado no processamento do pescado da Colônia de pescadores Z-3, para produção de biocombustível conferindo ao resíduo de pescado característica sustentável.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cadeia produtiva do Pescado

A pesca é uma das atividades extrativas mais antigas praticadas pelo homem para sua sobrevivência, e ao longo do tempo esta atividade intensificou-se por diversos fatores, tornando-a de extrema importância econômica e social no mundo. O Brasil possui extensão litorânea e riqueza em águas continentais que propiciam a atividade pesqueira. Conforme Bueno et al.(2008), são mais de cinco milhões de hectares de água doce em reservatórios naturais e artificiais que poderão ser aproveitados na produção de organismos aquáticos.

A cadeia produtiva do pescado envolve etapas de obtenção, beneficiamento, distribuição e o consumidor final. A atividade pesqueira pode ser classificada em:

- extrativa artesanal: caracterizada pelo uso de mão-de-obra familiar, embarcações de pequeno porte ou ainda sem embarcação, cuja área de atuação está nas proximidades da costa, nos rios e lagos (MENDONÇA; VALLE; COUTINHO, 2010);
- pesca industrial (a captura de pescado, utilizando navios de grandes dimensões, geralmente bem equipados, dispendo de redes potentes) (MENDONÇA; VALLE; COUTINHO, 2010);
- pesca amadora, de acordo com a Portaria 30/2003 do IBAMA, é aquela praticada por brasileiros ou estrangeiros com a finalidade de lazer, turismo ou desporto, sem finalidade comercial (IBAMA, 2003).

A etapa de obtenção é seguida do beneficiamento onde os peixes são selecionados por tamanho, sendo então lavados e submetidos a congelamento, caso não sejam processados imediatamente; podem ser comercializados inteiros, eviscerados com cabeça ou fracionados em filés ou lâminas (FELTES et al., 2010). Esta etapa pode envolver também o segmento de transformação, ou seja, aquele que processa o pescado e introduz alterações em sua forma de apresentação e em sua estrutura química, de maneira a atender aos anseios do consumidor e propiciar melhores condições de conservação do produto (MENDONÇA; VALLE; COUTINHO,

2010), e por fim a distribuição até chegar ao consumidor que o obtém fresco ou processado. A figura 1 ilustra a cadeia produtiva do pescado.

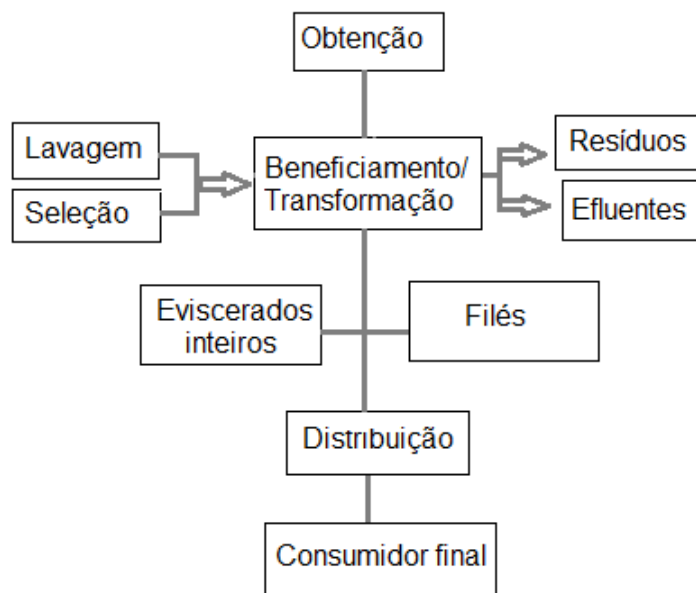


Figura 1: Fluxograma simplificado das etapas da cadeia produtiva do pescado

2.1.1 Resíduos da Cadeia produtiva do pescado e impactos ambientais causados

Como em todo processo produtivo, a cadeia do pescado também possui etapas que geram impactos ambientais. Em breve análise, as etapas onde há significativa geração de resíduos são as de processamento e transformação do pescado, que incluem procedimentos de lavagem, evisceração e filetagem, que além do efluente geram também resíduos sólidos. O rendimento médio em filé representa 35% aproximadamente, e os 65% de resíduos incluem: cabeça, carcaça, vísceras, pele e escamas (IASTIAQUE MARTINS et al., 2015).

De acordo com o IBGE, (2016) a produção total de peixes da piscicultura brasileira foi de 507,12 mil toneladas em 2016. Esta produção equivale a cerca de 330 mil toneladas de resíduos de pescado. O descarte deste resíduo é geralmente em terra, oceano, rios e lagos, sendo o manuseio dos mesmos um sério problema

em nível mundial, principalmente, nos países em desenvolvimento (BALBINOT, 2015).

Com o descarte incorreto, este material rico em compostos orgânicos, minerais, óleos e gorduras decompõem-se de modo a prejudicar vários compartimentos ambientais: poluição do ar (por exalar maus odores, fumaça, gases tóxicos ou material particulado), poluição das águas superficiais, devido ao carreamento de resíduos pela ação da água das chuvas, além de poluição do solo e águas subterrâneas (pela infiltração de líquidos) (OETTERER; SUCASAS; BORGHESI, 2012).

As vísceras de peixe quando jogadas nos rios e lagos, formam uma camada densa na superfície que impede trocas gasosas e a oxigenação, causando a mortandade de espécies, além de promover a impermeabilização dos solos quando são enterrados (MOTA, et al., 2014). Além disso, os resíduos geram custos para as empresas, pois o armazenamento em câmaras refrigeradas, o transporte e o descarte são os fatores mais onerosos, fazendo com que uma das medidas adotadas pelos empresários seja a destinação dos resíduos de pescado para aterros (MARTINS, 2011). De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, os resíduos sólidos gerados nos processos produtivos são de responsabilidade de seus geradores, os quais precisam realizar o gerenciamento adequado dos mesmos. O gerenciamento de resíduos comporta tanto a destinação final como a disposição final ambientalmente adequada (DECKER, 2016). Porém, é importante observar a diferenciação da destinação final e da disposição final dos resíduos, conforme a Política Nacional dos Resíduos Sólidos.

2.2 Alternativas para o resíduo do pescado

Para reduzir os impactos gerados em qualquer cadeia produtiva, é necessária a criação de sistemas de aproveitamento de resíduos que visem à conservação de energia, e maior aproveitamento da matéria-prima até o produto final e, também, o desenvolvimento de novos produtos que utilizem resíduos líquidos e sólidos no seu preparo (CARVALHO, 2016).

O material descartado no processamento do pescado é rico em óleo, nutrientes e minerais, cujas quantidades estão relacionadas ao rendimento de

carcaça dos peixes que varia em função do processamento, da espécie, peso do pescado, formato do corpo, etc. (BERY et al., 2012). Além disso, o habitat do pescado, a sua alimentação, pode interferir nas proporções destes constituintes. Os resíduos, servem para compostagem e obtenção de fertilizantes (SANES et al., 2015); o material compostado é fermentado com a finalidade de estabilizar o material para atividades agrícolas. Além de fertilizantes, pode ser obtida a silagem (CREXI; SOUZA-SOARES; PINTO, 2009), cujo produto, é de consistência semi-pastosa, quase líquida, produzido a partir do peixe inteiro ou de partes dele, conservado pela ação de ácidos (silagem química) ou por fermentação microbiana induzida por carboidratos (silagem biológica) (FELTES et al., 2010). É possível também a obtenção de farinha (SANTOS et al., 2017) por diversas metodologias, isoladas ou combinadas. Ao término do processo, a farinha é produzida a partir do resíduo sólido obtido do processo de extração do óleo.

Porém, o óleo de peixe dentre os demais subprodutos, tem despertado maior interesse, pois possui amplas finalidades, já que é matéria-prima utilizada em produtos alimentícios, rações para animais, e também em bens como detergentes, tintas, cosméticos e indústria farmacêutica. Sendo uma fonte rica em ácidos graxos livres e de baixo custo, este pode ser matéria-prima também para a produção de biodiesel (SANTOS et al., 2010a).

2.3 Composição química de óleos e gorduras

Óleos e gorduras são insumos utilizados pelo homem com finalidades distintas. Desde a civilização egípcia até o século XIX os óleos e gorduras eram uma das principais fontes de combustíveis líquidos para uso em sistemas de iluminação, como as lamparinas, ou de lubrificantes para engrenagens mecânicas (RAMALHO; SUAREZ, 2013). No aspecto visual, os óleos e gorduras são substâncias líquidas e sólidas, respectivamente, o que é explicado pelo grau de instauração dos ácidos graxos: óleos são triglicerídeos líquidos à temperatura ambiente, com conteúdo elevado de ácidos graxos insaturados; gorduras, são sólidos com predominância de ácidos graxos saturados (PAIVA et al., 2013). A cadeia carbônica saturada ou insaturada difere apenas no tipo de ácido graxo majoritário encontrado. A tabela abaixo apresenta as porcentagens dos ácidos graxos comumente encontrados em óleos vegetais e animais.

Tabela 1: porcentagens dos ácidos graxos comumente encontrados em óleos vegetais e animais.

	Ácido Graxo	%	Referência
Óleo de mamona	$C_{18}H_{34}O_3$	84.0 – 91.0	(ASSIS, 2014)
Óleo de tilápia do Nilo	$C_{18}H_{34}O_2$	31.5	(MENEGAZZO et al., 2015)
Óleo de soja	$C_{18}H_{32}O_2$	54.1	(SERQUEIRA et al., 2014)

As estruturas dos ácidos graxos influenciam nas propriedades dos óleos e gorduras, como ponto de fusão, por exemplo. A melhor interação entre cadeias carbônicas resultam em maior força de atração, pontos de fusão mais altos, afetando a viscosidade impedindo seu uso direto como combustível (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Estas propriedades causam obstrução de filtros e outros problemas que aumentam os custos de manutenção. Entretanto, esta desvantagem pode ser resolvida, através de processos químicos que melhoram suas características para tal finalidade como a transesterificação, que melhora a ignição e as propriedades de fluxo.

2.4 Transesterificação

A transesterificação é um processo de transformação de ácidos graxos, que tornou-se uma boa opção por ser um método simples e de fácil obtenção na indústria de biocombustíveis. O objetivo do processo é transformar a estrutura molecular original de lipídeos, tornando suas propriedades físico-químicas praticamente iguais às do diesel. Segundo Dib (2010), a reação de transesterificação, visa reduzir a viscosidade do óleo, pois as cadeias de ácidos graxos são separadas do glicerol quando misturados com um álcool. O glicerol é um líquido incolor de alta viscosidade e alto ponto de ebulição, com inúmeras aplicações (FILHO, 2010), e é separado do biodiesel por decantação. A figura 2 mostra a reação de transesterificação obtendo biodiesel e como subproduto, o glicerol.

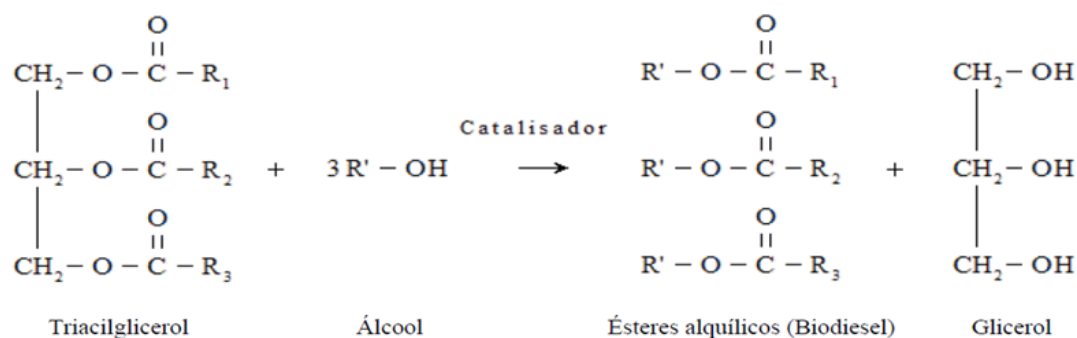


Figura 2: Transesterificação com álcool de cadeia curta (DIB, 2010)

2.4.1 Transesterificação convencional

A transesterificação consiste na reação química, entre óleos ou gorduras com um álcool de cadeia curta em excesso, para aumentar a conversão em ésteres monoalquílicos. A reação pode ser catalisada por enzimas, catalisadores ácidos ou básicos (FILHO, 2010). A presença dos catalisadores melhora a solubilidade do álcool na matéria-prima e sua aplicação depende da matéria-prima a ser utilizada (DIB, 2010). Uma vez que as reações costumam ser lentas, o incremento de temperatura e agitação mecânica auxilia na velocidade da reação melhorando a interação entre os componentes do sistema, que é inicialmente bifásico.

Outras variáveis que interferem na reação são: o tempo, considerando a reversibilidade da reação, a umidade e o índice de acidez da matéria-prima, influenciando no rendimento de biodiesel. A umidade provoca hidrólise dos ésteres monoalquílicos na reação e os ácidos carboxílicos, produtos da hidrólise, reagem com catalisador alcalino formando sabão (IASTIAQUE MARTINS et al., 2015). Então, para a etapa de transesterificação, é necessária a retirada destes constituintes do óleo através de um processo de refino de óleo.

Realizando a etapa de refino, é possível transesterificar óleos e gorduras obtidos a partir de diferentes fontes como: óleo de babaçú (PAIVA et al., 2013), óleo de *Moringa Oleífera Lam* (OLIVEIRA et al., 2012) óleo de soja degomado e óleo residual reciclado (DIB, 2010) entre outras matérias-primas como o óleo do resíduo do pescado, obtidos da tilápia do Nilo e do pintado híbrido (MENEGAZZO et al., 2015).

2.4.2 Transesterificação assistida por ultrassom

O ultrassom é uma onda mecânica de frequência superior a 20 kHz que não é audível pelo ouvido humano. Os efeitos químicos e físicos do ultrassom resultam do colapso da cavitação que gera energia pela colisão de partículas (BHANGU; GUPTA; ASHOKKUMAR, 2017). A cavitação é um fenômeno físico criado pela onda ultrassônica capaz de gerar altas pressões e temperaturas locais (SÁEZ-BASTANTE et al., 2015). Na transesterificação as bolhas cavitacionais induzidas por ultrassom, colapsam no limite óleo-álcool para criar pequenas gotas de cada líquido na fase oposta, levando a uma transferência de massa entre as fases e acelerando a reação (PAIVA et al., 2013).

Por isto, no processo ultrassônico, estas reações ocorrem de forma mais rápida que na transesterificação convencional, pois a agitação e o aquecimento, não produzem as mesmas condições que o fenômeno da cavitação. Na cavitação, altas temperatura e pressão, turbulência e forças de cisalhamento elevadas, podem gerar emulsões finas entre fluidos imiscíveis, aumentar a transferência de massa e, portanto, a taxa de reação de transesterificação (BHANGU; GUPTA; ASHOKKUMAR, 2017). Além disso, há uma redução do tempo de processo e quantidade de catalisador, podendo-se proceder em temperatura ambiente. Entretanto, a literatura descreve métodos onde a temperatura foi utilizada: a transesterificação de óleos descrita por Sáez-Bastante et al., (2014) foi conduzida por combinação de ciclos de sonicação e agitação à temperatura ambiente e a 50 °C, realizada com uma sonda ultrassônica com frequência de 20 kHz. Para aplicação do método, a amostra pode ser imersa em banho ultrassônico para transesterificação do óleo de amêndoa de macaúba (MACHADO; GIORDANI, 2014) ou óleo de babaçu (PAIVA et al., 2013) ou diretamente com o auxílio de processadores ultrassônicos como cálice ultrassônico e a ponteira ultrassônica (ROCKEMBACH et al., 2014) para sintetizar o biodiesel derivado do óleo de semente de uva. A Figura 3 mostra os dois equipamentos que utilizam ondas ultrassônicas para transesterificação do óleo.



Figura 3: a) banho ultrassônico (SANTOS, 2009); b) processador ultrassônico
<http://www.biovera.com.br>

2.4.3 Parâmetros da reação de transesterificação

A estequiometria do processo de transesterificação requer 1 mol de ácido graxo para 3 moles de álcool, entretanto algum excesso de álcool é necessário para aumentar o rendimento da produção dos ésteres alquílicos (DELATORRE et al., 2011). A metodologia descreve a utilização da razão molar 5:1 de óleo: álcool com o rendimento de 72% (IASTIAQUE MARTINS et al., 2015) e 75% em biodiesel (CARVALHO, 2016). Os álcoois mais utilizados são os de cadeia curta como metanol e o etanol. O metanol possui menor custo, é isento de água e de mais fácil separação de ésteres e glicerina.

Os catalisadores auxiliam no rendimento e velocidade da reação, podendo ser ácidos, básicos ou enzimáticos, possuindo vantagens e desvantagens, o que torna necessária a avaliação da composição química da matéria-prima para sua utilização. A catálise ácida apresenta bons rendimentos porém, necessita maior temperatura, pois a reação é lenta quando comparada a catálise básica. O uso de catalisadores básicos, leva a excelentes rendimentos, na maioria das vezes superior a 90% (DELATORRE et al., 2011), contudo para evitar a saponificação, a matéria-prima deve estar isenta de água e de ácidos graxos livres. A catálise enzimática é um método que requer o uso de certos tipos de enzimas que possuem um alto custo (DIB, 2010) e longo tempo de reação, porém são menos sensíveis a presença de água e não geram resíduos no processo.

No método de transesterificação realizada com ultrassom, a frequência é inversamente proporcional ao período de rarefação, a formação de bolhas é menor necessitando utilizar maior intensidade. Quanto maior a intensidade, maior o tamanho das bolhas de cavitação o que conduz a um aumento da energia liberada durante o colapso (SANTOS et al., 2010).

4.5 Biodiesel

É um tipo de biocombustível obtido por transesterificação, utilizado para substituição parcial do diesel. A concepção inicial do biodiesel foi facultar o uso de misturas na proporção de até 5 % de biodiesel no diesel, limitando o uso de biodiesel puro a situações especiais como a geração de energia elétrica (RAMOS et al., 2017). O uso de biodiesel em mistura ao diesel de petróleo foi regulamentado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural. Segundo o Anuário Estatístico, 2016 da ANP, a proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel passou a ser de 6% a partir de julho e de 7% a partir de novembro de 2014, conforme a Lei nº 13.033/2014.

Esta proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel, compõe uma mistura binária denominada BX, onde o X é o percentual de biodiesel na mistura. Como exemplo, temos o B5, uma mistura binária cuja porcentagem de biodiesel é igual a 5% e vem sendo utilizada no setor público de transporte nacional (PAIVA et al., 2013). Nessa porcentagem é considerado um aditivo, melhorando inclusive o poder de lubrificação que o óleo diesel deve apresentar e que lhe é conferido pelo enxofre (SANTOS et al., 2010).

4.6 Sustentabilidade

Sob a perspectiva ambiental, uma das vantagens do biodiesel, é sua obtenção a partir de material residual de diversas biomassas, como sementes, mas as alternativas para produção de óleo são diversas e dependem da espécie cultivada em cada região (OLIVEIRA et al, 2012). Esta alternativa, minimiza os resíduos gerados, obtendo deles, produto de valor agregado e tornando-o biocombustível.

Tabela 2: matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil 2006 - 2015:

MATÉRIAS-PRIMAS	MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL (B100) (M³)									
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
TOTAL	69.012	408.005	1.177.638	1.614.834	2.387.639	2.672.771	2.719.897	2.921.006	3.415.467	3.938.873
Óleo de soja	65.764	353.233	967.326	1.250.590	1.980.346	2.171.113	2.105.334	2.231.464	2.625.558	3.061.027
Óleo de algodão	-	1.904	24.109	70.616	57.054	98.230	116.736	64.359	76.792	78.840
Gordura animal ¹	816	34.445	154.548	255.766	302.459	358.686	458.022	578.427	675.861	738.920
Outros materiais graxos ²	2.431	18.423	31.655	37.863	47.781	44.742	39.805	46.756	37.255	60.086

FONTE: ANP/SPD, conforme Resolução ANP nº 17/2004.1 Inclui gordura bovina, gordura de frango e gordura de porco. 2 Inclui óleo de palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, sésamo, óleo de fritura usado e outros materiais contendo ácidos graxos.

Outra vantagem ambiental importante é o de ser menos poluente, pois quando queimado no motor a diesel, libera 50% menos material particulado e 98% menos enxofre que o diesel de petróleo (IASTIAQUE MARTINS et al., 2015); a queima de combustíveis derivados do petróleo resulta no acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando o efeito estufa (ROSSET; PORTO, 2015).

A produção e utilização deste biocombustível, traz bons resultados econômicos, reduzindo as importações de óleo diesel e incentivando o desenvolvimento regional. Além disso, promove a construção de novas unidades de produção e da geração de novos empregos para o funcionamento destas unidades, portanto o aumento do consumo de biodiesel representa uma nova alternativa para o uso de gorduras e óleos (SANTOS et al., 2010). Estes aspectos conferem ao biodiesel, importância energética, econômica e ambiental por sua viabilidade, a partir de fontes residuais e formas de obtenção. O gráfico abaixo, demonstra a evolução da produção de biodiesel (B100) entre 2006 e 2015.

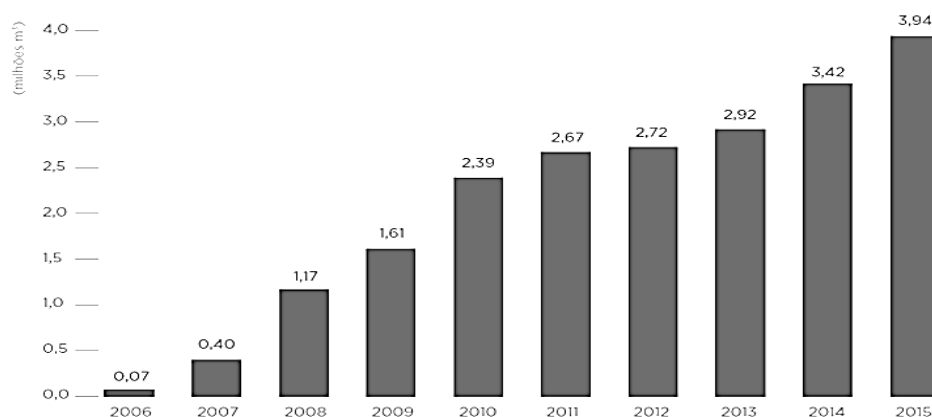


Figura 4: Evolução da produção de biodiesel (B100) entre 2006 e 2015 Fonte: ANP/SPD.

Nesta visão do desenvolvimento sustentável, é evidente que, o lado social do problema passou a ser inseparável do seu lado ambiental (DECKER et al., 2016), por este motivo, o aspecto social em algumas regiões, é o de maior importância no Programa de Biodiesel. A possibilidade de obter biodiesel a partir de óleos vegetais como o de soja, girassol, algodão, mamona e outros, promove melhorias em áreas rurais. É necessário testar, demonstrar e fomentar os sistemas de produção agrícola com base em assentamentos familiares, pois é a partir desta estratégia produtiva que deverá alicerçar-se o Programa (SANTOS, 2009).

4.7 Colônia de Pescadores Z-3

A Colônia Z-3 é uma comunidade de pescadores localizada no 2º distrito de Pelotas às margens da Lagoa dos Patos e os moradores vivem da pesca ou de atividades ligadas à ela.

Por sua localização, a Colônia de pescadores Z-3 tem importância ambiental. Cercada por matas nativas e exóticas, banhados e lagoas, no ambiente de inserção produtiva da Z-3 encontram-se diversas espécies da fauna e da flora brasileira (FIGUEIRA, 2009) e, apesar das alterações desencadeadas pela dinâmica de uso da terra, ainda existem exemplares da cobertura original, como o *Juncus effusus*, *Eichhornia crassipes* e *Ficus guaranitica* (DELAMARE; SIMON; SATO, 2015).

A pesca nesta região é realizada de forma artesanal, com baixo investimento e limitada pelos períodos de defeso, onde a pesca de algumas espécies é proibida ou controlada. Após a captura, o pescado é classificado, processado e

comercializado no local ou no Mercado Central de Pelotas. As etapas de classificação e processamento, que incluem filetagem, evisceração e salga, geram resíduos que necessitam de descarte adequado, sem incluir o volume de efluente gerado. Segundo DECKER (2016), a filetagem é o processo que mais gera resíduos (50% a 70%) se comparado ao peso da matéria prima.

A Lagoa dos Patos recebe os resíduos urbanos através do canal São Gonçalo, além dos resíduos da pesca dispostos inadequadamente que podem alterar a qualidade da água, causando impactos ambientais negativos. (ALMEIDA, 2013).

Um estudo realizado por DECKER (2016), demonstra valores de Fósforo Total, Nitrogênio Total, Sólidos Totais e Turbidez acima dos valores permitidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA para o seu uso mais restritivo, confirmando os resultados obtidos por ALMEIDA, (2013), com a realização do cálculo IQA, mostrou que pontos da Colônia Z-3 possuem um índice regular (32,35) para a qualidade da água, isto pode ter acontecido devido aos resíduos de pescado que são dispostos na lagoa.

Uma destinação final ampla e eficiente para os resíduos do pescado, como a produção de ração, quitosana, extração do óleo seriam adequadas a fim de evitar problemas sanitários, contaminação hídrica e impactos ambientais, além de geração de renda para região (ALMEIDA, 2013).

3. Objetivo

Avaliar a produção de biodiesel, a partir do óleo extraído do resíduo do pescado, gerado no processamento do pescado da Colônia de pescadores Z-3, transformando o resíduo de pescado em um produto sustentável.

3.1 Objetivos Específicos

- Otimizar o processo de extração do óleo do resíduo;
- Identificar o resíduo (cabeça e carcaça com vísceras) de melhor rendimento em óleo para obtenção de biocombustível;
- Avaliar o rendimento de óleo de peixe extraído do resíduo;
- Caracterizar o óleo extraído em: umidade, índices de acidez, índice de peróxidos, índice de saponificação, massa específica e impurezas insolúveis em éter de petróleo;
- Avaliar o perfil de ácidos graxos do óleo por cromatografia gasosa por ionização de chama;
- Caracterizar a composição do óleo e do biocombustível produzido por espectroscopia do infravermelho;
- Determinar a concentração de íons metálicos no biocombustível produzido: sódio, potássio, cálcio e magnésio;
- Identificar qual o melhor método (convencional e assistido por ondas ultrassônicas) para produzir biocombustível a partir do óleo do resíduo do pescado.

4. Artigo 1

O artigo Caracterização físico-química do óleo extraído do resíduo para produção de biocombustível, está de acordo com as normas da Revista ***Renewable Energy***, Engenharias II e fator de impacto 4.357.

Physico-chemical characterization of the oil produced from fish residue for biodiesel production

Eliane Freitas de Medeiros ^{1*}; Marcela da Silva Afonso ¹; Marco Aurélio Ziemann dos Santos ²; Fátima Menezes Bento ³; Maurício Silveira Quadro¹, Robson Andreazza^{1*}

¹ Laboratory of Environmental Chemistry, Center of Engineering - Federal University of Pelotas, 96010-020, Pelotas, RS, Brazil.

² Center for Chemical, Pharmaceutical and Food Sciences, Organic Chemistry - Federal University of Pelotas, 96010-900, Pelotas, RS, Brazil.

³ Institute of Biosciences, Department of Microbiology - Federal University of Rio Grande do Sul, 90050-170, Porto Alegre, RS, Brazil.

Abstract

The residues at the fishing industry processes have potential problems for the industry because they are treated as a waste, and it costs to dispose as a waste. So, the aim of this study was to optimize and characterize the oil extracted from different fish residues. Some parameters of the extraction of the oil were tested with two treatments: T1 (60°C/120 min of cooking) and T2 (80°C/90 min of cooking). The oil was evaluated for biofuel production and presented acidity index, humidity, peroxide index, saponification index, iodine content. The best oil yield was obtained from the T2 treatment (4.88%) compared to the carcass and viscera residue (2.36%) for the T1 treatment. The oil obtained from head residue was 1.61% for T1 Treatment and 3.06% for T2 treatment. The chromatographic analysis of the oil showed a long chain fatty acid profile and a percentage of polyunsaturated area of 23.15%, predominantly oleic, palmitic and palmitoleic for the T2 treatment. The functional groups were investigated by infrared spectroscopy and verified the presence of the ester and carbonyl functional groups, which they are part of the composition of oils.

Keywords: fish waste; physicochemical characterization of the oil; biofuel; sustainability.

1. Introduction

Fishing is a productive activity with a great socio-economic importance in the world. In the last two decades, world fisheries production has stabilized and it is expected to remain around 90 million of ton [1]. Brazil presents an advantageous geographic position for the development of this activity, and Brazil has a coastal extension of 8,500 km and about 10 million ha of freshwater (rivers and lakes), the total fish production was 483,000 tons at 2015 [2]. Small fishermen living in the fishing colonies are socially vulnerable and the fish filleting process has no treatment for waste, a substantial problem for the environment and sustainability for fishing activity [3].

Like the other production processes, the fish chain generates a large volume of the waste specifically in the processing for filleting. Residues generated in the fish filleting process (head, viscera, vertebral column, fin, scales and meat scraps) often represent 65% of the live fish weight, with only 35% being used [4]. These residues are composed of organic constituents and in the absence of appropriate final disposal, they can cause multiple environmental problems in the soil, air and water due to their physical and chemical characteristics. It is their inadequate biological stability, potentially pathogenic nature, high water content and fast enzymatic activity and oxidation [5], producing smell and high nutrient mineralization in the environment. However, marine foods are a source of micronutrients, in addition to essential fatty acids and proteins [6].

Researches were started looking for some alternatives for their use such as flour, fertilizer and oil [7-10]. These products are within the concept of sustainability, relating waste use to reducing environmental impacts, social development and the economy of the region, the state and or the Country.

To obtain the flour of the residue is extracted the oil [4], a co-product whose nutritional aspect represents a lipid source with a high content of polyunsaturated fatty acids [11]. The oil can be extracted by cooking [12], acid silage [11] or pressing [13]. The use of temperature for obtaining the oil deactivates enzymes avoiding the thermal degradation and also promotes the coagulation of the fish protein [13].

The oil extracted from the fish waste has been searched as a potential source for obtaining biofuel with good results [13-15]. So, the oil is transesterified with the addition of a short chain alcohols and catalysts. However, for an efficient conversion of the oil from the residue to biofuel, the oil must be free of moisture (less than 0.5%) and it has an acid value (free fatty acid content) with less than 3mg KOH g⁻¹ of oil. For the water and the free fatty acids, both can react rapidly with the catalyst, consuming it and giving way to soaps [16] and reducing the yield in biodiesel. Oils obtained from the processing of proteins, such as fish, have high acidity index [13] [17], result of enzymatic activity in the viscera and auto-oxidation. Physical-chemical analysis is an important tool to evaluate the characteristics of any type of organic matter destined for industrial purposes or for the production of biofuel [17]. Therefore, it is essential to know the oil, evaluating its degree of deterioration, the molarity associated with the saponification index and its degree of saturation. The chemical structure present in the raw material will reflect on the physicochemical properties of

biofuel [18]. Thus, the objective of this study was to evaluate the physico-chemical characteristics of the oil obtained from the fish residue to obtain biofuel.

2. Materials and Methods

The residues were obtained from fish processing units at Z-3 Fishermen's Colony, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brazil. The residues were sampled fresh in the processing units and transported to the Environmental Chemistry Laboratory of the Federal University of Pelotas, where the extraction and characterization of the oil were carried out. The residue was fractionated and kept under refrigeration until characterization.

The analyzes were carried out with analytical grade reagents: sodium hydroxide in microspheres, hydrochloric acid (37%), ethyl ether, petroleum ether, ethanol, glacial acetic acid, chloroform and phenolphthalein indicator.

2.1. Optimization of the oil extraction from the fish residue

For the extraction of the oil, the fish residue was thawed at room temperature and cooked separately (head and carcass with viscera) to verify the oil yield of each type of residue. The cooking time and temperature used in this study are an average of the time and temperature commonly used by other authors [19; 20]. Two different treatments of cooking time and temperature were applied: Treatment 1 (T1) with 120 min cooking and 60°C temperature; and Treatment 2 (T2) with 90 min cooking temperature at 80°C. The mixture obtained from the treatments was filtered and taken to the separator funnel to separate the aqueous solution from the oily phases,

and then the obtained oil was centrifuged at 3000 rpm for 3 min to remove settled solids. The oil yield was expressed as a percentage, according to Equation 1.

$$\% R (w / w) = (m_o / m_r) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

where:

R= oil yield in percentage

m_o = mass of crude oil in grams

m_r = mass of residue in grams

2.2 Physico-chemical characterization of the oil

The total oil (head and carcass with viscera) of the residues of each treatment (T1 and T2) obtained in the yield analysis was characterized according to the Physical and Chemical Methods of the Adolfo Lutz Institute [21]. The acid number, saponification index and peroxide index were determined by titrating the sample with 0.1 M sodium hydroxide, 0.5 M hydrochloric acid and 0.1 N sodium thiosulfate, respectively. The iodine value was determined by calculation based on the chromatographic analysis according to Equation 2. The moisture of the residue was determined after 24 h and the moisture of the oil was determined after 3 h, both in an oven. The residue resulting from the determination of the moisture of the oil received 50 mL of petroleum ether to dissolve the sample. The solution was then filtered and received another 5 washes with 10 mL of the hot solvent. After filtration was complete, the residue was oven dried at 101°C and petroleum ether insoluble impurities were determined. The analyzes were performed in triplicate.

$$\text{Iodine value (g I}_2\text{ 100 g}^{-1}\text{)} = (\% \text{ oleic acid} \times 0.990) + (\% \text{ oleic acid} \times 0.8986) + (\% \text{ linoleic acid} \times 1.810) + (\% \text{ linolenic acid} \times 2.735) + (\% \text{ gadolinic acid} \times 0.8175) + (\% \text{ erucic acid} \times 0.7497) \quad (\text{Eq.: 2})$$

The oil obtained from the treatment of the best oil yield was used to determine the specific mass of the oil by pycnometry and to determine the composition of the oil by infrared spectroscopy.

2.3 Statistical Analysis

The statistical analysis was performed to compare the mean of the oil yield obtained from the head (T1 and T2) and carcass with viscera (T1 and T2) of the fish waste, in order to verify the best residue for oil production. The average yield of oil obtained at the Treatment T1 and T2 of all residues were also compared to determine the best treatment for oil production.

Statistical analysis was also performed for acidity, peroxide, saponification, residual moisture, oil moisture and impurities insoluble in petroleum ether. The results of the triplicates were submitted to analysis of variance (ANOVA) and compared by the Tukey test, with significance level of 5%, using the software Assistat 7.7.

2.4 Gas Chromatography

The total oil obtained in treatments T1 and T2 was evaluated by gas chromatography to determine the fatty acid profile in the two treatments. The evaluation of the fatty

acid profile in these conditions has the objective to verify the influence of the cooking temperature of the residue on the chemical composition of the fish oil.

For the chromatographic analysis, a mass of 150 mg of oil from each treatment was esterified and converted into the respective methyl methyl esters (FAME) according to the method "B" of Moss, Lambert and Merwin [22]. In a 50 mL volumetric flask, 6 mL of 2% KOH solution in methanol (m / v) was added under stirring and heating at 80 ° C for 8 min at reflux. After this period, 7 mL of boron trifluoride-methanol was added with stirring for 2 min and 5 mL of 20% (w / v) sodium chloride solution. The organic phase containing the esterified fatty acids was separated using 20 mL of hexane and then evaporated on a rotary evaporator and dried to constant weight.

After that, fatty acid methyl esters were analyzed from the normalized area and their respective retention times (TR) were compared to the FAME 37-MIX standard (Supelco, USA) using a Flame Ionization Gas Chromatograph - GC / FID 2010 (Shimadzu), and column SP 2560. For analyzing the lipid profile, the operating conditions were: hydrogen as carrier gas in the flow of 1.2 mL min⁻¹, split mode 1:100, injected sample volume 1 µL; initial oven temperature 120°C with heating from 3°C min⁻¹ until 240°C. The temperature of the injector and detector was adjusted at 250°C.

2.5 Infrared Spectroscopy

The oil obtained in the treatment of the best yield was evaluated by infrared spectroscopy (FTIR). This spectroscopic technique was used to investigate the composition of the functional groups of the oil. The analysis conditions were:

scanning from 4000cm⁻¹ to 500cm⁻¹, transmittance, 32 scans, in the Shimadzu equipment brand, model IRPrestige-21.

3. Results and Discussion

3.1 Residual oil yield

Table 1 shows the oil yield and the moisture of each residue. Moisture analysis showed that head residue and viscera carcass residues exceed 90% and indicate a lean body composition of the fish because the amount of water is inversely proportional to the amount of fish fat [23].

The results obtained in the oil extractions show that the type of residue interfered in the oil content. When comparing the oil yield obtained from the head residue in Treatments 1 and 2 by Tukey's test, there is no statistical difference. Regarding the carcass residue with viscera in both treatments, the means of this residue differ statistically, and are of higher yield in oil than that obtained from the head.

The higher oil yield in this residue is justified by the presence of the visceral material. This result is confirmed by the IASTIAQUE MARTINS et al. [10], in obtaining oil from the tilapia residue, where the oil production was 22.02% for viscera and 9.23% for head. The means obtained in Treatments 1 and 2 differ statistically from each other and Treatment 2 is the one with the best yield in oil.

The volume of oil obtained from the fish residue can be influenced by the heterogeneity of the residue as it is obtained from the processing of several fish species. Seasonality is an aspect that should also be considered in oil yield [24]. The residue was sampled in January, but in the winter months (lower temperature and

shorter days) the fat rate increases with the reduction of fish metabolism. The volume of oil obtained in this study was small when compared to IASTIAQUE MARTINS et al. [10]. However, tilapia is a species grown in captivity and may present larger amounts of fat. Despite this, the oil obtained in this study represents, on average, a total of 79.4 kg ton⁻¹ residue.

3.2 Physico-chemical characterization of the oil

The values of oils and fats applied to the raw material presented in Table 2 do not differ statistically between the treatments, except for the saponification index. The acidity index in both treatments presented results lower than 3mg KOH g⁻¹ of oil, requiring no refining step or esterification of the raw material for subsequent transesterification.

The raw material to obtain the oil was in a non-degraded state because the residue was sampled at the time of processing. The peroxide index evaluates the oxidation state of the oil and is applicable in the initial stages of oxidation [25]. In this study, the peroxide index presented a higher value in the oil obtained at the treatment T1, this result can be by the interval of the oil storage after the extraction. In the physico-chemical analysis of the oil obtained from the viscera of three species of freshwater fish, Segura et al. [26] showed in its study 27.27 meq O₂ Kg⁻¹ in peroxide index for curimbatá species. The value of the index is explained by the way of the samples were sampled and accumulated at room temperature. The oil of the fish residue contains polyunsaturated fatty acids with double bonds between carbons (Table 3). It

is likely that an auto-oxidation reaction occurs in the types of chemical structures of these acids, leading to the formation of peroxide [27] [17]. Another factor that influences this characteristic is the temperature, once the increase of temperature can decreases the rate of oxygen concentration, since it is less soluble at high temperature [25]. The saponification indices obtained in this study in the treatment T2 are close to the values reported by the Segura et al. [26], in the three freshwater fish species analyzed. For the oil extracted at the treatment T1, the saponification index is close to the value obtained by Menegazzo et al. [14], for the hybrid sorubim oil. The iodine value of $55.37 \text{ gI}_2 \text{ 100g}^{-1}$ and $49.37 \text{ gI}_2 \text{ 100g}^{-1}$ for the both T2 and T1 treatments, respectively, determined the percentage of unsaturations in the oil. The iodine value for fish oil is not contained in the legislation; however, when it is compared to some refined vegetable oils, the iodine content obtained in this study with oil produced from fish residue is lower than the iodine content of refined oils such as cotton seed oil, canola oil and corn oil [28]. The percentages for moisture parameters are above the transesterification limit and require drying for storage. The results obtained for petroleum ether insoluble impurities determine the presence of some compounds considered impurities, oxidized oils, inorganic residues and high melting point fats [29]. For a better removal of these impurities, a filtration step or increase of the spin cycle can be inserted in the separation of the phases of the mixture obtained in the extraction of the oil. The specific mass determined in the oil obtained from the best treatment (T2), presented a value of $0.921 \pm 0.0094 \text{ g cm}^{-3}$. This value is slightly above that allowed by the ANP for use in diesel cycle engines, however it is in accordance with ref. [17] where the authors found the value of 0.919 g cm^{-3} for corvina oil.

3.3 Gaseous Chromatography of Oil from Fish Residue

The fatty acid profile in the oil obtained from the fish residue at the Treatments T1 and T2 have been characterized (Table 3) and (Fig. 1A and 1B). The lipid profile of the oil in this study consists of long chain fatty acids (between C12 and C22), ideal for the production of biodiesel as biofuel [30]. It also have shown a percentage in area of polyunsaturated fatty acids (arachidonic acid, EPA and DHA, i.e.) for the both T1 and T2 treatments, lower than saturated and mono-saturated fatty acids (Table 3). According to Vieira et al. [31], high concentrations of polyunsaturated fatty acids affect storage by the susceptibility to oxidation. Saturated chains have greater stability to auto-oxidation than in the presence of unsaturated or polyunsaturated chains [18].

The oil of the fish residue produced with the two treatments showed average of 60% in the area of saturated and monounsaturated acids. This composition is beneficial to the biodiesel properties to be obtained from this oil. The level of saturated acids, such as palmitic, i.e., and the size of the carbon chain (18 carbons) was correlated with the dynamic viscosity of the biodiesel and the cold filter clogging point, respectively.

High levels of monounsaturated fatty acids can affect the beneficial properties of biofuels. Thus, the importance of determining the fatty acid profile of the oil to be used as raw material for the production of biofuel is explained. In a study by Golimowski et al. [32], the authors related the fatty acid profile to the biodiesel such as a clogging point of the cold filter and the cetane index, which it measures the combustion quality of the biofuel and its influence by the degree of saturation and length of the carbonaceous chain [33]. Furthermore, the size of the carbon chains

determined in the fatty acid profile, indicate the type of ideal biofuel to be produced. In the a study carried out by the Vieira et al. [31] showed that the fatty acid profile obtained from the oil of the *Butia capitata* (C8-C18) seed was shown to be interesting for using as biofuel synthesized in mixtures with fossil kerosene.

The cooking temperature of the residue is a factor that may have influenced the area percentages of some fatty acids. The size of the chains modulate the melting temperature of the acids. It is possible to verify that lauric acid (melting point 44°C) and myristic acid (melting point 58°C) decreased in area percentages with increasing temperature (T2). The same phenomenon occurred with stearic and arachidic acids with melting points of 71°C and 77°C, close to the cooking temperature of Treatment 2. Palmitoleic and arachidonic fatty acids have negative melting points and also decreased in the percentage of their area from the Treatment T1 to T2.

The size of the carbonic chains of the fatty acids and their amount of unsaturations and isomerism also influence the melting temperature. The both oleic and elaidic acid have cis and trans configurations, and they have melting points of 13°C and 44°C, respectively. Unsaturated acids of cis configuration have lower stability to the rupture of their unsaturations than the acids with trans configuration. This is due to the linearity formed by the hydrogen atoms on opposite sides of the carbon chain in the trans configuration. The isomerism of these acids can explain the variations of their percentages in area.

The results obtained in this study regarding the saturations of the fatty acids of the oil, are in agreement with other residual raw materials of animal fats (Table 4). The palmitoleic and oleic fatty acids have similar in percentage of area with values of

14.79% and 24.93%, respectively, to the fatty acids found by Ouanji et al. [34] in the oil obtained from the fish processing residues. The oleic (18: 1n9c), palmitic (C16:00) and palmitoleic (C16:01) acids are the fatty acids found in a larger percentage of area in the residue of oil from this study (Fig. 1).

3.3 Medium Infrared Spectrometry

The infrared spectrometry technique is effective in evaluating the sample for the presence of functional groups. The oil spectra of the fish residue are shown in the Fig. 2. It is possible to observe that the oil spectrum presents an absorption band in the regions of 3000 cm^{-1} corresponding to the alkanes at 2925 cm^{-1} and 2851 cm^{-1} spectrum, and they are associated with the presence of the CH_3 group with asymmetric and symmetrical stretching vibrations in the atoms of carbon-bound hydrogen. The 1740 cm^{-1} peaks with intense oil absorption of the fish residue are associated with the stretching of the $\text{C}=\text{O}$ carbonyl groups (Fig. 2). The absorption bands at 1460 cm^{-1} at 1375 cm^{-1} correspond to the vibration of the C-H deformation and the range of 1231 cm^{-1} at 1115 cm^{-1} is imparted to the vibrations of the ester group. The vibration at 718 cm^{-1} bound to the CH_2 . The results obtained in this analysis are similar to those reported by the Fadhil et al. [10] and the Kudre et al. [35].

4. Conclusion

The characterization of the oil obtained from the fish residue showed that this raw material presents similar indexes to other raw materials, as well as its chemical

composition, ideal for the conversion into biofuels. The oil's acidity index and humidity are below the limits set by the National Petroleum Agency (ANP) for direct transesterification, dispensing with pre-treatment and reducing the use of reagents and energy costs. However, the water content in the oil obtained from the residue in treatments T1 and T2 requires that a drying step be performed in order to avoid saponification of the sample, which reduces the biodiesel yield. The fatty acid profile of the oil showed the possibility in biodiesel production, besides the higher percentage in saturated and monounsaturated areas, an important factor for the oxidative stability of the biofuel. Further studies to extract the oil from the residue, need to be done in order to evaluate the time and temperature relationship in the oil yield obtained. This study confirms the importance of using waste to produce value-added materials. In addition to the regional socio-economic advantage, the separation and use of these wastes have a positive impact on the environment and on the lives of fishermen, since the waste will not be disposed of in the environment and also such waste can produce eco-friendly biofuel and characteristics.

Acknowledgments

To CAPES, CNPq and FAPERGS by the scholarships and financial support to this project.

References

- [1] M.F. Brabo, L.F.S. Pereira, J.V.M. Santana, D.A.V. Campelo, G.C. Veras, Cenário atual da produção de pescado no mundo, no Brasil e no estado do Pará: ênfase na aquicultura, *Acta Fish. Aquat. Res.* 4 (2016) 50–58. doi:10.2312/ActaFish.2016.4.2.50-58.

- 328 [2] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, Rio de
329 Janeiro, 2015.
330 https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2015_v43_br.pdf.
- 331 [3] Decker, A.T. ; Andrezza, R. ; Otto, I. M ; Prates, R. M.; Maehler, A. E.;
332 Nascimento, S.G. ; Quadro, M.S. ; Nadaleti, W. C. Cadeia Produtiva da Pesca
333 Artesanal e Gestão Ambiental: crise e oportunidade em uma comunidade no sul do
334 Brasil. REVISTA BRASILEIRA DE GESTÃO E DESENVOLVIMENTO REGIONAL,
335 2018.
- 336 [4] W.M. dos Santos, B.S. Valente, W.C. Nadaletti, M.S. Quadro, S. Pieniz, R.
337 Andrezza, C.F. Demarco, Production of Meal As a Tool for the Valuation of the Fish
338 Residues, *Ciência E Nat.* 39 (2017) 767. doi:10.5902/2179460X28032.
- 339 [5] K. Jayathilakan, K. Sultana, K. Radhakrishna, A.S. Bawa, Utilization of
340 byproducts and waste materials from meat, poultry and fish processing industries: A
341 review, *J. Food Sci. Technol.* 49 (2012) 278–293. doi:10.1007/s13197-011-0290-7.
- 342 [7] FAO, The State of World Fisheries and Aquaculture, 2006. doi:978-92-5-
343 105568-7.
- 344 [8] R.M. Vidotti, G. Goncalves, Produção e caracterização de silagem, farinha e
345 óleo de tilápia e sua utilização na alimentação animal, *Inst. Pesca - Line.* (2006).
346 ftp://ftp.sp.gov.br/ftppesca/producao_caracterizacao.pdf.
- 347 [9] F. Queiroz, C. Valle, D. Vizerra, R. Moura, J. Malveira, M. Rios,
348 Aproveitamento Dos Resíduos da Tilapicultura para Produção de Biodiesel:
349 Caracterização e Avaliação de Misturas Com Biodiesel de Mamona, XIV ENEEAmb,
350 II Fórum Lat. E I SBEA. 25 (2016) 445–451.

- 351 [10] A.B. Fadhil, E.T.B. Al-Tikrity, M.A. Albadree, Transesterification of a novel
352 feedstock, *Cyprinus carpio* fish oil: Influence of co-solvent and characterization of
353 biodiesel, *Fuel*. 162 (2015) 215–223. doi:10.1016/j.fuel.2015.09.001.
- 354 [11] V.T. Crexi, L.A. Souza-Soares, L.A.A. Pinto, Carp (*Cyprinus carpio*) oils
355 obtained by fishmeal and ensilage processes: Characteristics and lipid profiles, *Int. J.*
356 *Food Sci. Technol.* 44 (2009) 1642–1648. doi:10.1111/j.1365-2621.2009.01982.x.
- 357 [12] G. Iastiaque Martins, D. Secco, L.K. Tokura, R.A. Bariccatti, B.D. Dolci, R.F.
358 Santos, Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production, *Renew. Sustain.*
359 *Energy Rev.* (2015). doi:10.1016/j.rser.2014.10.020.
- 360 [13] J. Fu, B.T.B. Hue, S.Q. Turn, Oxidation stability of biodiesel derived from
361 waste catfish oil, *Fuel*. 202 (2017) 455–463. doi:10.1016/j.fuel.2017.04.067.
- 362 [14] M.L. Menegazzo, B. Franco Lucas, L. Boarin Alcade, M.E. Petenucci, G.
363 Graciano Fonseca, Production of biodiesel via methyl and ethyl routes from Nile
364 tilapia and hybrid *Sorubim* crude oils, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 150–154.
365 doi:10.1016/j.jece.2014.12.011.
- 366 [15] A.B. Fadhil, E.T.B. Al-Tikrity, M.A. Albadree, Biodiesel production from mixed
367 non-edible oils, castor seed oil and waste fish oil, *Fuel*. 210 (2017) 721–728.
368 doi:10.1016/j.fuel.2017.09.009.
- 369 [16] F.F.P. Santos, L.J.B.L. Matos, S. Rodrigues, F.A.N. Fernandes, Optimization
370 of the production of methyl esters from soybean waste oil applying ultrasound
371 technology, *Energy and Fuels*. 23 (2009) 4116–4120. doi:10.1021/ef900290r.

- 372 [17] E.F. De Medeiros-junior, B. José, C. Fernandes, M.M. Alves, Physical and
373 chemical properties bowels oil of green weakfish *Cynoscion virescens*, 5 (2017) 6–9.
374 doi:10.2312/ActaFish.2017.5.2.i-iv.
- 375 [18] M.J. Dabdoub, J.L. Bronzel, M.A. Rampin, Biodiesel: visão crítica do status
376 atual e perspectivas na academia e na indústria, *Quim. Nova.* 32 (2009) 776–792.
377 doi:10.1590/S0100-40422009000300021.
- 378 [19] J. de Q. Mota, Francisco de Assis da Silva;Filho, José Tarcisio Costa; Lima,
379 Auceliane André da Silva; Santos, Francisco Francielle Pinheiro dos; Malveira,
380 Desenvolvimento De Uma Unidade Piloto Destinada A Extração Do Óleo De
381 Visceras De Tilápia Para Posterior Utilização Na Cadeia Produtiva De Biodiesel, 3. 4
382 (2014) 1252–1269.
- 383 [20] G. Iastiaque Martins, D. Secco, L.K. Tokura, R.A. Bariccatti, B.D. Dolci, R.F.
384 Santos, Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production, *Renew. Sustain.*
385 *Energy Rev.* 42 (2015) 234–239. doi:10.1016/j.rser.2014.10.020.
- 386 [21] A. Lutz, Óleos E Gorduras, Métodos Físicos-Químicos Para Análise Aliment.
387 (2008) 589–625. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- 388 [22] C.W. Moss, M. a Lambert, W.H. Merwin, Comparison of rapid methods for
389 analysis of bacterial fatty acids., *Appl. Microbiol.* 28 (1974) 80–85. [19] C.W. Moss,
390 M. a Lambert, W.H. Merwin, Comparison of rapid methods for analysis of bacterial
391 fatty acids., *Appl. Microbiol.* 28 (1974) 80–85.
- 392 [23] M.G. Minozzo, *Processamento e Conservação do Pescado*, Curitiba, 2011.
393 http://proedu.ifce.edu.br/bitstream/handle/123456789/411/Processamento_e_Conser
394 [vacao_do_Pescado.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://proedu.ifce.edu.br/bitstream/handle/123456789/411/Processamento_e_Conser).

- 395 [24] C.E. Fernandes, M.A.D.S. Vasconcelos, M. De Almeida Ribeiro, L.A. Sarubbo,
396 S.A.C. Andrade, A.B.D.M. Filho, Nutritional and lipid profiles in marine fish species
397 from Brazil, *Food Chem.* 160 (2014) 67–71. doi:10.1016/j.foodchem.2014.03.055.
- 398 [25] E.A.A. Sanibal, J. Mancini Filho, Alterações Físicas , Químicas e Nutricionais
399 de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura, in: *Food Ingr South Am*, 2002: pp. 64–
400 71. <http://hygeia.fsp.usp.br/~eatorres/gradu/frituras.pdf>.
- 401 [26] E.M.M. Segura, J.G.; Bragagnolo, Neuza; Simon, S.J.G.B.; Balieiro, J.C.C.;
402 Vargas, S.C.; Viegas, Characterization of fish oils extracted by freezing from
403 freshwater fish viscera, in: *World Aquac. Soc. Me*, Praga, 2012: p. 2.
404 <https://www.was.org/meetings/ShowAbstract.aspx?Id=26565>.
- 405 [27] C.Y. Lin, R.J. Li, Characterization of fish oil extracted by freezing from
406 freshwater fish viscera, in: *Fuel Process. Technol.*, Elsevier B.V., 2009: pp. 130–136.
407 doi:10.1016/j.fuproc.2008.08.002.
- 408 [28] G.D.O. Ministro, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento BINAGRI
409 - SISLEGIS, (2018) 1–10.
- 410 [29] A.J. Tofanini, Controle de Qualidade de óleos Comestíveis, Universidade
411 Federal de Santa Catarina, 2004.
- 412 [30] Biodiesel Standard; ASTM PS 121, USA, 1999.
- 413 [31] B.M. Vieira, C. Elicker, C.F.P. Nunes, A. V. Bairros, E.M. Becker, D.M. de
414 Oliveira, E. Piva, L.A.M. Fontoura, C.M.P. Pereira, The synthesis and
415 characterization of *Butia capitata* seed oil as a FAME feedstock, *Fuel*. 184 (2016)
416 533–535. doi:10.1016/j.fuel.2016.07.052.

- 417 [32] W. Golimowski, W.A. Berger, P. Pasyniuk, W. Rzeźnik, M. Czechlowski, A.
418 Koniuszy, Biofuel parameter dependence on waste fats' fatty acids profile, *Fuel*. 197
419 (2017) 482–487. doi:10.1016/j.fuel.2017.02.067.
- 420 [33] R. Yahyaee, B. Ghobadian, G. Najafi, Waste fish oil biodiesel as a source of
421 renewable fuel in Iran, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 17 (2013) 312–319.
422 doi:10.1016/j.rser.2012.09.025.
- 423 [34] F. Ouanji, K. Kara, E.M. Lotfi, M. El Mahi, M. Kacimi, M. Ziyad, Biodiesel
424 production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-
425 processing industries, *Egypt. J. Pet.* (2017). doi:10.1016/j.ejpe.2017.07.010.
- 426 [35] T.G. Kudre, N. Bhaskar, P.Z. Sakhare, Optimization and characterization of
427 biodiesel production from rohu (*Labeo rohita*) processing waste, *Renew. Energy*. 113
428 (2017) 1408–1418. doi:10.1016/j.renene.2017.06.101.

429 **Highlights**

430

431 - The colony of the Fisherman under study have substantial environmental and
432 socioeconomics problems.

433 - The waste of the fish processes have high environmental problems because of the
434 nitrogen, fatty and other pollutants wide spread into the environment.

435 - The waste of the fish treatment for foods have high affinity for producing other
436 products such as fish oil for biodiesel.

437 - The oil produced in this study promoted a high potential for sustainable of the
438 artisanal fish activities by biodiesel production.

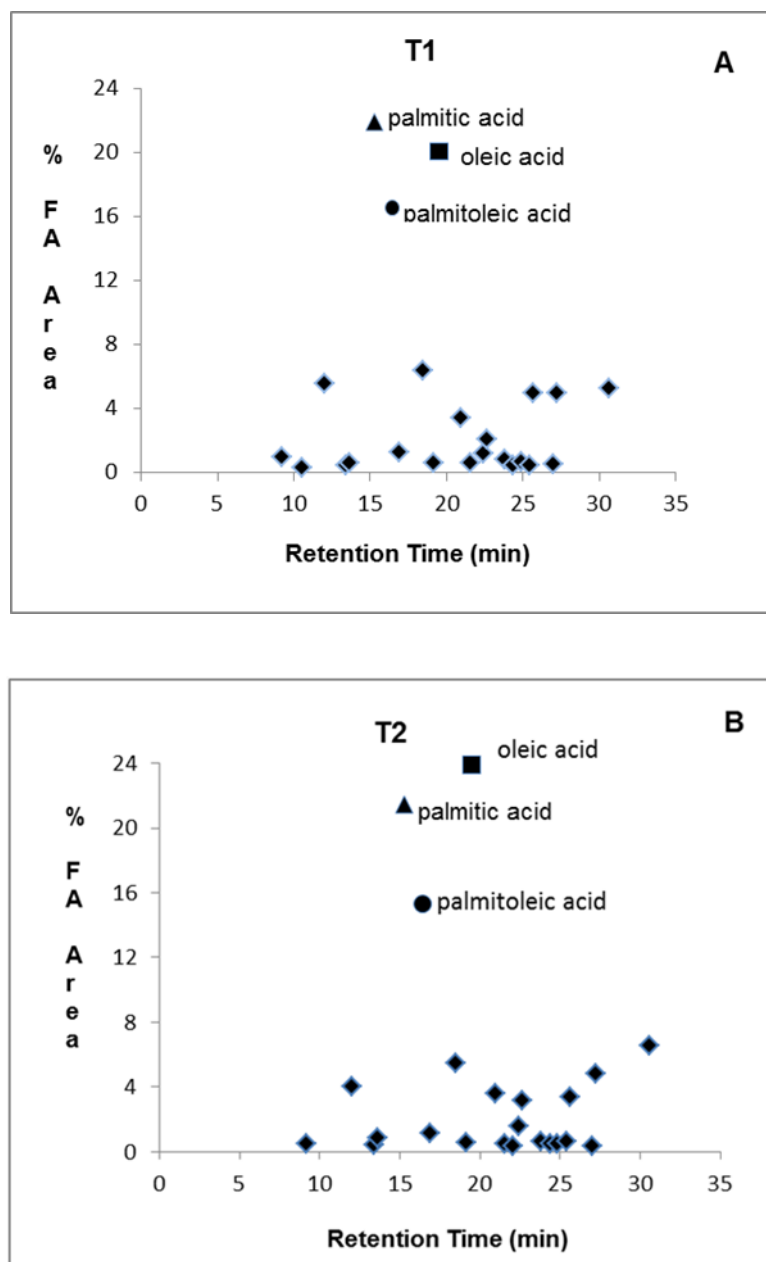


Fig.1. Percentage of fatty acid area of oil produced from different residues: T1 treatment (60°C/120 min cooking) (A) and T2 treatment (80°C/90 min cooking) (B). Squares are the oleic acid (■), triangles are the palmitic acid (▲) and circles are the palmitoleic acid (●).

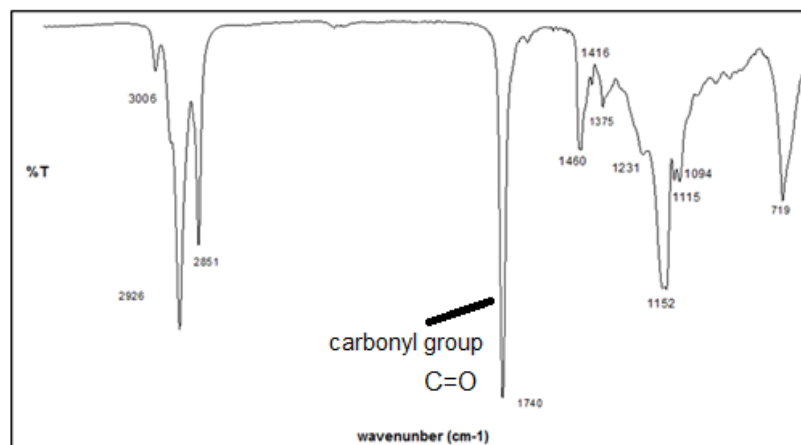


Fig. 2. Analysis of the oil extracted from the fish residue by Treatment 2 by the medium infrared technique

Table 1

Yield of oil production and residue moisture

Treatments	Head	Carcass/viscera
	----- % -----	
T1 _a	1.61±0.31 _a [*]	2.36±0.25 _b
T2 _b	3.06±0.82 _a	4.88±0.56 _a
Moisture	92.48±0.24 _b	93.34±0.14 _a

*Values are the means and standard deviation of the extractions. Same letters means that there is no statistically difference. The Tukey test was applied at the 5% probability error.

Table 2

Indexes estimated of the oil produced from the fish residues at the T1 (60°C/120 min of cooking) and T2 (80°C/90 min of cooking) treatments such as: acid index (AI), peroxide index (PI), saponification index (SI), iodine value (IV) and percentage of the moisture and impurities in the ether.

	AI	PI	SI	IV	Moisture	IE**
	mg KOH g ⁻¹	meq O ₂ K g ⁻¹	mg KOH g ⁻¹	g I ₂ 100 g ⁻¹	%.....	
T1	0.58±0.02 a*	23.15±3.39 a	207.56±8.65 b	49.37	0.65±0.05 a	5.17±0.89 b
T2	0.58±0.03 a	17.18±2.50 a	244.06±4.96 a	55.37	0.81±0.03 a	9.67±1.63 a

*Values are the means and standard deviation of the extractions followed by the same letter do not differ statistically from each other. The Tukey test was applied at the 5% probability of error. **IE means Impurities in the ether.

Table 3

439 Fatty acid profile of oil extracted from fish residues in oil produced from the different
 440 fish residues: treatment T1 (60°C/120 min of cooking), and treatment T2 (80°C/90
 441 min of cooking).

Fatty acids	Carbonic chain	T1 (%)	T2 (%)
lauric	12:00	0,97	0,46
	13:00	0,32	—
myristic	14:00	5,53	4,02
myristoleic	14:01	0,44	0,41
	15:00	0,63	0,82
palmitic	16:00	21,90	21,45
palmitolenic	16:01	16,53	15,31
	17:00	1,27	1,16
stearic	18:00	6,39	5,45
elaidic	18:1n9t	0,57	0,54
oleic	18:1n9c	20,06	23,90
linoleic	18:2n6c	3,41	3,61
arachidic	20:00	0,61	0,50
γ linolenic	18:3n6		0,33
gadoleic	20:01	1,21	1,55
α linoleic	18:3n3	2,07	3,13
	20:02	0,81	0,64
behenic	22:00	0,42	0,48
	20:3n6	0,69	0,48
	20:3n3	0,43	0,66
arachidonic	20:4n6	5,00	3,36
lignoceric	24:00:00	0,49	0,31
eicosapentaenoic (EPA)	20:5n3	4,97	4,83
docosahexanoic (DHA)	22:6n3	5,29	6,57
	Σ Saturated	38,53	34,66
	Σ MUFA	38,80	41,72
	Σ PUFA	22,67	23,62
	Σ Unsaturated	61,47	65,34

*EPA – eicosapentaenoic acid; **DHA – docosahexaenoic acid

Table 4

Comparison of the percentage of the saturation level of the oil of Treatment 2 with the degree of saturation of residual raw materials used to obtain biodiesel.

	WFO(T2)	ROCP*	WAF**	WFO***
Σ Saturated (%)	34,66	22,58	39,82	25,81
Σ MUFA (%)****	41,72	42,24	43,18	63,21
Σ PUFA (%)*****	23,62	24,33	17,49	9,56
Σ Unsaturated (%)	65,3	66,57	60,67	72,77

*Reference [34]; **Reference [32]; ***Reference [15]. ROCP - residual oil from chickens and pigs; WAF - animal fat residues; WFO - residual fish oil; **** Σmonounsaturated fatty acids; *****Σpolyunsaturated fatty acids.

5. Artigo 2

O artigo Produção do biodiesel a partir do óleo do resíduo do pescado pelos métodos convencional e assistido por ondas ultrassônicas, está de acordo com as normas da **Revista Fuel**, Engenharias II e fator de impacto 4.601.

**Production of biodiesel from fish oil by the conventional method and assisted
by ultrasonic waves**

Eliane Freitas de Medeiros ^{1*}; Bruno Muller Vieira ¹; Cláudio Martin Pereira de
Pereira¹, Willian César Nadaleti¹, Maurízio Silveira Quadro¹, Robson Andreazza^{2*}

¹, Laboratory of Environmental Chemistry, Center of Engineering - Federal
University of Pelotas, 96010-020, Pelotas, RS, Brazil.

Abstract

The current supply of energy has received increased attention from the government and the population. Biofuels have great ecological advantages, especially when they are obtained from waste with potential problems for environmental pollution. In the present research, biodiesel was produced from the oil of the fish residue obtained in the colony of Z-3 fishermen, in Brazil, and the experiments were developed with two different methods of producing biofuels. The fish residue was thermally treated to extract the fatty material, and the biodiesel was produced by the method of heating and stirring and assisted by ultrasonic waves. Yields of $92.37 \pm 1.74\%$ and $97.95 \pm 0.69\%$ were verified at reaction times of 30 and 60 minutes, respectively in the conventional method. The ultrasonic method provided higher yields in biodiesel at the sonication time of 2 minutes at the frequency of 20 kHz. The acidity indexes obtained are below the limit determined by the Brazilian National Petroleum Agency (ANP). Infrared spectroscopy confirms the conversion of the waste oil to biodiesel. Photometry and Atomic Absorption Spectrometry determined high concentrations of sodium, potassium and magnesium metals in biodiesel. Furthermore, the production

of biodiesel from a potential waste that can contaminate the environment, such as fish waste, promoting a social and economic increase in a society like Fishermen's Colony Z-3.

Keywords: biodiesel; transesterification; ultrasonic waves; heating and stirring; infrared spectroscopy.

1. Introduction

Basic anthropogenic activities and the development of production processes require, among other inputs, energy, whose main source is obtained from petroleum. According to Carvalho, [1], petroleum consolidated the modern industrial model (mass production), with the most dynamic sectors boosting the growth of industries and their production lines. With the increase in the use of this non-renewable resource in the last decades, biodiesel has become an alternative biofuel due to the serious exhaustion of the same, the increase in the price over the years [2] and increase of environmental concerns [3] one of the important problems is that the largest source of greenhouse gases are motor vehicles [4]. In Brazil the search for an alternative, renewable, technically and economically viable fuel has grown considerably in recent years [5]. In 2015, biodiesel production capacity in Brazil was around 7.4 million m³ and the Rio Grande do Sul was the largest producer, with a volume of 1.1 million m³, equivalent to 28.3% of the national total [6].

Biodiesel is a biofuel composed of a mixture of alkyl esters of long chain fatty acids obtained by the transesterification reaction of vegetable oils or animal fats [7-9]. This reaction is based on the conversion of fatty acids to esters in order to reduce the viscosity of the oil [7], a parameter that prevents its use directly as biofuel. The conversion occurs with the aid of short chain alcohols (ethanol or methanol) and is

catalyzed by chemical species that can be enzymes [3], acids and bases Bronsted Lowry [10] and heterogeneous catalysts [11]. It is a biofuel advantageous when compared to petroleum fuels. Because it is renewable, its use allows reductions in emissions of CO₂, SO₂, particulate matter in the atmosphere [10] to contribute to the mitigation of emissions of greenhouse gases [12]. Another important feature of biodiesel is regionalization, which emphasizes the use of available local raw materials [13], including residual material and does not compete with food production. In Brazil, soybean oil continued to be the main raw material for biodiesel production, equivalent to 77.7% of the total [1].

To produce biodiesel, oils and fats can be obtained from tailings from industrial processes. The use of organic waste as a raw material for the production of biofuels is a new approach to solve waste management issues [14]. Among the processes that generate organic waste, we can mention fish farming, where fish processing units generate a significant amount of by-products, which can be an important source of energy, food or industrial raw materials [15]. The fish farming activity in Brazil produced around 483,000 tons of fish, in 2015 representing an increase of 1.5% in relation to the previous year [16]. Consequently, the volume of residue generated by this activity includes: head, fins, skin, scales [17], especially the viscera, rich in fats and are generally discarded in the environment: dropped into the springs, buried or left on the ground [18], [19] generating environmental problems. The conventional method for the industrial production of oil involves the steps of baking, pressing and / or filtering and centrifuging the material [14]. The oil obtained from the fish residue, mainly from the visceral residue, has its final quality influenced by the acidity. A process of degradation of the oil by hydrolysis or oxidation, is related to the acidity that almost alters the concentration of the hydrogen ions [20].

According to the study of [21], crude oil obtained from tilapia viscera had a higher acid value ($2.67 \text{ mg KOH g}^{-1}$) than oil obtained from the head ($0.1 \text{ mg KOH g}^{-1}$). The high acidity of the oil ($> 2 \text{ mg KOH g}^{-1}$) hinders the transesterification reaction [21], as it impairs the conversion of fatty acids to alkyl esters, reducing yield due to the formation of soap [8]. The raw material in these conditions requires the refining process, which includes degumming, neutralizing, washing, dehumidifying and drying steps [22], refined when the acidity above the allowed tilapia oil was verified for transesterification. In addition to acidity, oil extracted from fish waste may not meet the quality criteria required for nutritional purposes [23]. Therefore, the application of this oil as a sustainable energy source is an effective way to reduce the cost of waste disposal and energy supplement [24].

The use of fish waste to obtain products with added value in this study was based on the systemic concept of sustainability. The environmental problems caused by the tailings of fishing activity can be minimized when it becomes a raw material for the acquisition of products such as flour [17], fertilizer and oil [25]. Previous studies on captive fish waste oils [21-26] such as Nile tilapia and catfish, for example, obtained biodiesel with characteristics appropriate for use in a diesel engine, according to the specifications established by the ANP [26] [27]. Biodiesel is a biofuel from environmentally correct biomass, a substitute for mineral diesel oil [28]. The future of more environmentally friendly energy systems is related to the production of energy from the residual biomass [29]. These products favor the socio-economic development of a region, stimulating new productive activities, assisting artisanal fishermen in periods of restriction (the closed period), increasing the assistance granted by the government in this period.

Moreover, the objective of this study was to obtain biodiesel from oil extracted from the fish residue. The biofuel was produced by conventional transesterification and assisted by ultrasonic waves under homogeneous alkaline catalysis, in order to observe the yields in the two techniques and to characterize it in the acid and peroxide index and the presence of metals.

2. Methodology

2.1 Materials

2.1.1 Samples and reagents

The residue was obtained from fish processing units the Z-3 Fishermen's Colony, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brazil. The residual material was fractionated and heat treated for oil extraction, which was kept under refrigeration until use. It was obtained biodiesel from soybean oil certified 1484 Oleoplan (January 2017) from LAB-BIO, Federal University of Rio Grande do Sul.

Analytical grade reagents were used for the analyzes: sodium hydroxide in microbeads, methyl alcohol, 37% pure hydrochloric acid, ethyl ether, ethyl alcohol, glacial acetic acid, chloroform and phenolphthalein indicator.

2.2 Methods

2.2.1 Biodiesel Production

2.2.1.1. Oil Degumming

In a pre-stage the crude oil was degummed for the removal or inactivation of phospholipids present in the oil. For this, 5% by mass of distilled water was added to the oil, brought to stirring at 300 rpm for 20 minutes at 60°C, then centrifuged, removed the moisture and the acid value checked.

2.2.1.2 Preparation of methoxide

The mass and the molar fraction of the catalytic and alcohol reactants, respectively, were based on the literature [24] [30] considering the best yield in biodiesel obtained. The methoxide was prepared by mixing the sodium hydroxide catalyst (0.5% w/w) in methyl alcohol (1: 6). The reagents were placed in a beaker covered with watch glass in order to avoid losses of alcohol by volatilization. The solution was gently stirred and heated, and after dissolution of the catalyst was added to the oil for reaction.

2.2.1.3 Production of biodiesel by the conventional method

For the production of the fatty acid methyl esters, the degummed oil was subjected to the conventional transesterification using 50°C of heating. Under the temperature and ambient pressure, the process was carried out in triplicate at the reaction times of 30 minutes and 60 minutes and stirring at 600 rpm on a KASVI shaker.

2.2.1.4 Production of biodiesel assisted by ultrasonic waves

The conversion of fatty acids to methyl esters assisted by the ultrasonic technique was performed using the Unique device, model DES500, 500 Watts, titanium tip

mm in diameter. The parameters adapted from the study of [31], ultrasonic frequency 20 kHz and 40 kHz, were optimized at times of 1, 2 and 3 minutes. In triplicate, the methoxide was mixed with the oil samples. The ultrasonic tip was positioned at the oil: alcohol interface, sonicating the mixture with brief intervals every 1 minute of reaction.

2.2.1.5 Phase separation

After the end of the reaction in each process, the obtained mixture was taken to the separating funnel to separate the biofuel from the heavier phase which is the glycerin. The lighter phase (biodiesel) received 3 washes with distilled water at 40°C being the first one with a drop of 37% concentrated hydrochloric acid. After that, the biodiesel was dried and biodiesel produced was determined by Equation (1):

$$R (\% \text{ w/w}) = (m_b/m_o) \times 100\% \quad (1)$$

Where:

R = biodiesel yield in percentage

m_b = mass of biodiesel obtained by the method used (g)

m_o = mass of oil (g)

After drying the samples, the biofuel obtained in the best condition of each transesterification technique (agitation and heating and under ultrasonic waves) was characterized according to the following methodology.

2.2.2 Physico-chemical characterization of oil and biodiesel

The acid index and the peroxide index of the biofuel obtained and of the certified biodiesel were determined according to the Physical-Chemical Methods of the Adolfo Lutz Institute, 2008 [20]. The specific mass of the biofuel obtained in the best yield transesterification method was determined.

2.2.2.1 Infrared spectroscopy

The oil obtained from the fish residue and the biodiesel obtained were analyzed by infrared spectroscopy (FTIR). The analysis conditions were: scan of 4000cm^{-1} and 500 cm^{-1} , transmittance, 32 scans, in the equipment brand Shimadzu, model IRPrestige-21.

2.2.2.2 Determination of metallic elements (calcium, magnesium, sodium and potassium) in the biodiesel.

The biofuel samples were prepared based on the emulsion formation of the sample according to [32], where 0.5g of the sample was mixed with 1.5 mL of formic acid, 15 drops of Triton X-100 that facilitates the dispersion between the oil/water phases, increasing the precision of the results, and 3 drops of Anti-foam to ensure the stability of the emulsion. White and standards were similarly prepared with mineral oil and the volume was supplemented with deionized water. Samples and standards were vigorously shaken prior to each reading. Calcium and magnesium elements were quantified in the Perkin Elmer AA 200 atomic absorption spectrometer. The sodium and potassium elements were quantified in the photometer B-462. The limits of detection and quantification are presented in Table 5.

2.2.2.3 Gas chromatography

The biodiesel obtained in the best transesterification method was subjected to gas chromatographic analysis by flame ionization to determine the fatty acid profile of the biofuel.

For the chromatographic analysis, a mass of 150 mg of oil from each treatment was esterified and converted into the respective methyl methyl esters (FAME) according to the method "B" of Moss, Lambert and Merwin [22]. In a 50 mL volumetric flask, 6 mL of 2% KOH solution in methanol (m / v) was added under stirring and heating at 80 ° C for 8 min at reflux. After this period, 7 mL of boron trifluoride-methanol was added with stirring for 2 min and 5 mL of 20% (w / v) sodium chloride solution. The organic phase containing the esterified fatty acids was separated using 20 mL of hexane and then evaporated on a rotary evaporator and dried to constant weight.

After that, fatty acid methyl esters were analyzed from the normalized area and their respective retention times (TR) were compared to the FAME 37-MIX standard (Supelco, USA) using a Flame Ionization Gas Chromatograph - GC / FID 2010 (Shimadzu), and column SP 2560. For analyzing the lipid profile, the operating conditions were: hydrogen as carrier gas in the flow of 1.2 mL min⁻¹, split mode 1:100, injected sample volume 1 µL; initial oven temperature 120°C with heating from 3°C min⁻¹ until 240°C. The temperature of the injector and detector was adjusted at 250°C.

3. Results and Discussion

3.1 Conventional method for transesterification process

The oil of the residue after degumming presented acidity index $0.53 \text{ mg KOH g}^{-1}$ oil. As described above, the acid value of the oil to be transesterified influences biodiesel yield. In other study, the authors prove that the yield of the reaction decreased as the acidity index of the oil increased [24]. Reduction of the acid number from $3.5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ to $0.65 \text{ mg KOH g}^{-1}$ oil increased the reaction yield from 61.5% to 77%.

In this study, it was observed at the initial moment of the reaction the changes in the color of the mixture with the addition of the methoxide and the maintenance of this phenomenon until the end of the reaction. After the production of biodiesel, the phases of the mixture were separated by decantation.

The Fig. 1 shows the yields in biodiesel obtained for the degummed oil with the variation of the reaction time. The literature reports biodiesel syntheses for fish waste oils in 20 minutes [26], but most conventional processes use 60 minutes of reaction [23][24]. In this study, the results showed that the increase in the interaction time under heating between the oil and the methoxide increased the conversion of triglycerides to biodiesel, proving the importance of the time to reaction factor. Likewise, the temperature was influential in the process. According to ref. [23] and [24], the maximum yield in methyl biodiesel is with 55°C because the methanol became evaporated and the conversion is lower. The mathematical averages were obtained in the two reaction times differ statistically from each other by the Tukey test at the 5% probability level. The highest yield in biodiesel is similar to that found by Menegazzo et al. [30], for methyl biodiesel obtained from Nile tilapia oil (96.98%) under the same proportions of reagents:

The obtained glycerin had a dark coloration (Fig. 2) and the difference in the process times can be confirmed visually by the volume and viscosity characteristics of the glycerin.

In 60 minutes of reaction, this product had lower volume and lower viscosity than the glycerin obtained in 30 minutes. The viscosity is related to the degree of saturation of the fatty acid chains that compose the oils, and the degree of saturation is associated to the deterioration of the same ones.

As previously stated, the purpose of the transesterification process is to reduce the viscosity of the oils. The values presented in the peroxide indices (Fig. 3A) of the biofuel obtained in the two times, confirm the efficiency of the process when observed to the reduction of this index. The time factor was again important in the process because the peroxide index was 56% smaller with the increase of the reaction time. The values of acidity (Fig. 3B) and the specific mass ($0.895 \pm 0.00 \text{ g cm}^{-3}$) of the biodiesel obtained by the conventional method are below the limit determined such as $0.5 \text{ mg KOH g}^{-1}$, determined by ANP [33].

3.2 Transesterification assisted by ultrasonic waves

The averages and standard deviation of the percentages of biodiesel yields produced under the ultrasonic frequency of 20 kHz and 40 kHz, respectively, at reaction times of 1, 2 and 3 minutes are shown in Fig. 4 and Fig. 5. For the times and frequencies, the means do not statistically differ in the probability level of 5%, for the times of 1, 2 and 3 minutes and between the frequencies of 20 kHz and 40 kHz:

The reaction time increases the temperature to ensure that the mixture of the oil and alcohol phases is efficient. The highest yields for the two frequencies evaluated in this study were verified for 2 minutes of sonication. The reaction time of 1-1.5 minutes proved to be ideal in the study of [31] at the conclusion of the conversion reaction in biodiesel of frying residual oil by direct sonication. The authors used the same amount of basic catalyst used in this study, however, with a methanol: oil molar fraction of 9: 1. However, increasing the frequency from 20 kHz to 40 kHz caused the biodiesel yield to decrease in the same times studied. The result is explained by the increase in the ultrasonic frequency, which causes a reduction in the cavitation. The cavitation phenomenon is originated by the sonic wave and infers in increasing the temperature of the reaction medium with the rupture of micro-bubbles, promoting the desired chemical reactions [31]. In the transesterification process, these reactions include mixing two initially immiscible liquids and increasing the reaction temperature.

Unlike the visual characteristics of the products obtained in the conventional transesterification, the biodiesel-glycerin separation proved to be more difficult in the ultrasonic technique.

Glycerin presented a clear color (Fig. 6) and particulate matter of difficult biodiesel separation, which affected the biofuel yield calculation. The acidity index (Fig. 7A) and peroxide indices (Fig. 7B) of biodiesel determined for the two frequencies used, shown in this technique the reduction of the two indices. The acidity indexes are well below the limit specified by the ANP, and the biodiesel obtained at the frequency of 20 kHz presented a lower peroxide index:

The certified soybean biodiesel was submitted to analysis of acidity index and peroxide index, presenting 0.05 ± 0.01 mg KOH g⁻¹ and 0.82 ± 0.01 meq O₂ Kg⁻¹,

respectively. The acidity index found for certified biodiesel represents the average acidity obtained between the time of 30 minutes and 60 minutes of the **conventional** transesterification process. When compared to the biodiesel certified in these indices, the biodiesel of the fish oil obtained in this study presented good results, that is, below that allowed by the National Petroleum Agency (ANP).

3.3 Factors influencing biodiesel yield in conventional and ultrasonic wave assisted methods

According to ref. [24], obtained 79.6% and 78% biodiesel yields for the ultrasonic and conventional methods, respectively, and showed that temperature has more effects in the conventional than in the ultrasonic method. The authors report that the bubbles produced in the cavitation at temperatures above 55 °C cause the lowest conversion by evaporation of methanol. In this study, the conventional method presented better performance, a fact that is explained by the effects of temperature that could be controlled in all processes.

The studies of [36] and [24] obtained higher yields in biodiesel in the ultrasonic method than in the conventional method for vegetable oils and animal fats, respectively (Table 1).

The position of the ultrasonic tip at the oil: alcohol interface is a factor to be considered in the lower yield obtained in this biodiesel research compared to the conventional method in this research. In the study [34], it was observed that the effect of the tip position caused the biodiesel conversion to be 8.5% when immersed in the oil phase, 58.5% when located at the interface of the two phases and the

maximum of the conversion was observed in 89.5% when immersed in the alcohol phase. The authors explain that methanol favors cavitation conditions due to micro turbulence generated by ultrasound at this stage. The intensity of microturbulence and the physical properties of the reaction medium in the transesterification were studied by [35] and showed that the dispersion of methanol in oil is uniform, reducing the interfacial area for the reaction and, therefore, the biodiesel yield. Table 1 shows the yields in biodiesel obtained from several residual raw materials by conventional and ultrasonic wave assisted transesterification methods.

3.4 Infrared spectroscopy

Infrared spectra of the oil and biodiesel obtained showed characteristic absorption peaks. The infrared method is effective in evaluating the conversion of triglycerides to methyl esters in both processes (conventional and assisted by ultrasonic waves):

In Fig. 8, it is possible to observe the absence of absorption bands between the wavelengths $3,500\text{cm}^{-1}$ and $3,100\text{cm}^{-1}$ related to the axial deformation of the OH group suggesting that there is no water or residual alcohol in the biodiesel. In addition, the absence of absorption in this range indicates that there was effective separation of the transesterification products. According to [39] spectra for glycerol and biodiesel from animal fat showed absorption peaks in this wavelength range revealing contamination of the biofuel by glycerol. The oil spectrum shows an absorption band in the region of $3,000\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the alkanes. The spectra obtained at $2,925\text{cm}^{-1}$, $2,922\text{cm}^{-1}$ and $2,850\text{cm}^{-1}$, $2,851\text{cm}^{-1}$ are associated with the presence of CH_3 group with asymmetric and symmetrical stretching vibrations at carbon-bound hydrogen atoms. The 1740 cm^{-1} peaks with intense

absorption in the oil of the fish residue and $1,743\text{ cm}^{-1}$ and $1,742\text{ cm}^{-1}$ in the biofuels in lower intensity intense absorption associated with the stretching of the carbonyl groups $\text{C} = \text{O}$, and according to [23], indicates the presence of esters in oil and biodiesel. According to the authors, this shows the conversion of triglycerides from fish oil to fatty acid methyl esters. The peak $1,652\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the $\text{C} = \text{C}$ elongation vibration and the spectra from $1,460\text{ cm}^{-1}$ to $1,370\text{ cm}^{-1}$ correspond to the vibration of C-H deformation. The $1,179\text{ cm}^{-1}$ spectrum corresponds to the C-O stretching vibration. The absorption bands obtained in this study are similar to those reported in the study [40]. These bands can be observed in the oil of the fish residue, and to a lesser extent in the biofuels obtained (from $3,006\text{ cm}^{-1} - 1,742\text{ cm}^{-1}$) or by displacing them in $1,179\text{ cm}^{-1}$ in the oil and $1,158\text{ cm}^{-1}$ and $1,165\text{ cm}^{-1}$ in their respective biofuels.

3.4 Determination of metals in biodiesel

The metals (Na, K, Ca and Mg) quantified in the biodiesel obtained by the conventional method and by the ultrasonic method are shown in Table 2. The sodium (Na) and potassium (K) metal ions when detected are largely derived from the catalyst used for the reaction as well as the raw material used to produce biodiesel. Calcium (Ca) and magnesium (Mg) ions may be obtained from the water used to wash the biofuel after it has been obtained.

Metals are considered contaminants in biodiesel, which can cause corrosion in storage, formation of soap, causing clogging in filters and motors. According to the ANP, there are maximum limits for the concentration of these elements: the sum of Na and K (5 mg Kg^{-1}) and the sum of Ca and Mg (5 mg Kg^{-1}). The analysis for these

biofuels determined high concentrations of Na, K and Mg cations. In the study by Teles, (2008) [41], the author evaluated the levels of these elements in five species of fish of the Caiapó river (GO). In the total population of these fish the levels of these elements are presented in Table 3, confirming their presence at high levels in freshwater fish. Previously, Ilesanmi et al.,(1996) [42] observed high concentrations of sodium and potassium in organ samples of *Clarius gariepinus* (Cuvier and Vallenciennes), *Cyprinus carpio* (L.) and *Oreochromis niloticus*. Another factor to consider is the salting, where sodium chloride (NaCl) is added to the ice that will preserve the fish after its capture until its processing. In addition, the higher concentrations in the biodiesel obtained in the ultrasonic method indicate that washing for removal of the catalyst residue and other reagents was insufficient:

4. Conclusion

In this study, the transesterification of oil from the fish residue, guaranteed the production of a biofuel with acid value and peroxide index below the limits determined by the legislation. The yields in biodiesel obtained in the conventional method were higher than in the ultrasonic method and, according to ANP (96.5%).

The highest yield was achieved with 60 minutes of reaction, 0.5% sodium hydroxide and 1: 6 molar fraction of oil and alcohol.

- Time was an important parameter in both methods, ensuring interaction and temperature increase in order to promote the homogeneity of the mixing phases.
- Infrared spectroscopy analysis showed the effective conversion of the oil to biofuel.

• The determination of metals exposes the need to verify their presence in the raw material, and apply methods to reduce these in the biofuel obtained. The oil of the residue did not present high acidity indexes, allowing direct transesterification without the need for pre-esterification step, reducing process costs and reagent volumes.

• As a suggestion of future work, in order to improve yields in biodiesel in the ultrasonic method, samples with the tip in the methanol phase should be sonicated to transesterify, in addition to the reduction of the time and temperature control of the reaction.

• The biodiesel obtained must be physicochemically characterized, in order to evaluate its use in engines, its oxidative stability for storage.

The oil of fish residue in this study, despite its heterogeneity, was presented as an alternative for biodiesel production. Among other process residues, the waste generated in the fish filleting process is potentially harmful to the environment when discarded indiscriminately. Its use to obtain value products, consolidates the sustainable concept, as it creates economic opportunities for the region, encouraging social development as well as improvements in environmental quality and human health.

Acknowledgments

Thanks to the CAPES, CNPq and FAPERGS for the scholarships and the financial support.

References

- [1] Carvalho JF De. Combustíveis fósseis e insustentabilidade. *Cienc Cult* 2008;60:30–3.
- [2] Sáez-Bastante J, Pinzi S, Jiménez-Romero FJ, Luque De Castro MD, Priego-Capote F, Dorado MP. Synthesis of biodiesel from castor oil: Silent versus sonicated methylation and energy studies. *Energy Convers Manag* 2015. doi:10.1016/j.enconman.2015.03.019.
- [3] Bhangu SK, Gupta S, Ashokkumar M. Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis. *Ultrason Sonochem* 2017;34:305–9. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.06.005.
- [4] Uyumaz A. Combustion, performance and emission characteristics of a DI diesel engine fueled with mustard oil biodiesel fuel blends at different engine loads. *Fuel* 2018;212:256–67. doi:10.1016/j.fuel.2017.09.005.
- [5] De Oliveira FC, Coelho ST. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;75:168–79. doi:10.1016/j.rser.2016.10.060.
- [6] ANP. Anuário Estatístico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2016. 2016. doi:http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf.
- [7] García-Moreno PJ, Khanum M, Guadix A, Guadix EM. Optimization of biodiesel production from waste fish oil. *Renew Energy* 2014;68:618–24. doi:10.1016/j.renene.2014.03.014.

- 413 [8] De Almeida VF, García-Moreno PJ, Guadix A, Guadix EM. Biodiesel
414 production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization
415 of fuel properties. *Fuel Process Technol* 2015;133:152–60.
416 doi:10.1016/j.fuproc.2015.01.041.
- 417 [9] Aboelazayem O, Gadalla M, Saha B. Biodiesel production from waste cooking
418 oil via supercritical methanol: Optimisation and reactor simulation. *Renew Energy*
419 2017. doi:10.1016/j.renene.2017.06.076.
- 420 [10] Serra TM, De Mendona DR, Da Silva JP V, Meneghetti MR, Plentz Meneghetti
421 SM. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin (IV)
422 complexes. *Fuel* 2011;90:2203–6. doi:10.1016/j.fuel.2011.02.027.
- 423 [11] Kaur M, Malhotra R, Ali A. Tungsten supported Ti/SiO₂ nanoflowers as
424 reusable heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Renew Energy*
425 2018;116:109–19. doi:10.1016/j.renene.2017.09.065.
- 426 [12] Hajjari M, Tabatabaei M, Aghbashlo M, Ghanavati H. A review on the
427 prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on
428 waste-oil biodiesel utilization. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;72:445–64.
429 doi:10.1016/j.rser.2017.01.034.
- 430 [13] Da Conceição LR V, Da Costa CEF, Da Rocha Filho GN, Zamian JR. Obtaining
431 and characterization of biodiesel from jupati (*Raphia taedigera* Mart.) oil. *Fuel*
432 2011;90:2945–9. doi:10.1016/j.fuel.2011.04.019.
- 433 [14] Stephen JL, Periyasamy B. Innovative developments in biofuels production
434 from organic waste materials: A review. *Fuel* 2018;214:623–33.
435 doi:10.1016/j.fuel.2017.11.042.

- 436 [15] Lopes da Silva T, Santos AR, Gomes R, Reis A. Valorizing fish canning
437 industry by-products to produce ω -3 compounds and biodiesel. *Environ Technol*
438 *Innov* 2018;9:74–81. doi:10.1016/j.eti.2017.11.002.
- 439 [16] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Rio de
440 Janeiro: 2015.
- 441 [17] Feltes MMC, Correia JFG, Beirão LH, Block JM, Ninow JL, Spiller VR.
442 Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe
443 Alternatives for adding value for the fish processing wastes. *Rev Bras Eng Agrícola E*
444 *Ambient* 2010;14:669–77. doi:10.1590/S1415-43662010000600014.
- 445 [18] Santos CE dos, Silva J da, Zinani F, Wander P, Gomes LP. Oil from the acid
446 silage of Nile tilapia waste: Physicochemical characteristics for its application as
447 biofuel. *Renew Energy* 2015;80:331–7. doi:10.1016/j.renene.2015.02.028.
- 448 [19] Mota, Francisco de Assis da Silva;Filho, José Tarcisio Costa; Lima, Auceliane
449 André da Silva; Santos, Francisco Francielle Pinheiro dos; Malveira J de Q.
450 Desenvolvimento de uma unidade piloto destinada a extração do óleo de vísceras de
451 tilápia para posterior utilização na cadeia produtiva de biodiesel. *3* 2014;4:1252–69.
- 452 [20] Lutz A. Óleos E Gorduras. Métodos Físicos-Químicos Para Análise Aliment
453 2008:589–625. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- 454 [21] Iastiaque Martins G, Secco D, Tokura LK, Bariccatti RA, Dolci BD, Santos RF.
455 Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev*
456 2015;42:234–9. doi:10.1016/j.rser.2014.10.020.
- 457 [22] Sabino, Lidiana Rossi Fortes; Valle, Camila Peixoto do; Bizerra, Deiby Anne
458 Uchoa Barroso; Malveira, Jackson de Queiroz; Rios MA de SR. Produção de

459 biodiesel a partir de óleo de peixe: AVALIAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E
 460 ESTABILIDADE OXIDATIVA. XIV ENEEAMB 8° Forum Lat. Am. Eng. e
 461 sustentabilidade, Brasília: 2016, p. 45–51.

462 [23] Kudre TG, Bhaskar N, Sakhare PZ. Optimization and characterization of
 463 biodiesel production from rohu (*Labeo rohita*) processing waste. *Renew Energy*
 464 2017;113:1408–18. doi:10.1016/j.renene.2017.06.101.

465 [24] Maghami M, Sadrameli SM, Ghobadian B. Production of biodiesel from fi
 466 shmeal plant waste oil using ultrasonic and conventional methods. *Appl Therm Eng*
 467 2014;1–5. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.09.062.

468 [25] Ouanji F, Kara K, Lotfi EM, Mahi M El, Kacimi M, Ziyad M. Biodiesel
 469 production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-
 470 processing industries. *Egypt J Pet* 2017. doi:10.1016/j.ejpe.2017.07.010.

471 [26] Martins GI, Secco D, Rosa HA, Bariccatti RA, Dolci BD, Melegari De Souza
 472 SN, et al. Physical and chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil.
 473 *Renew Sustain Energy Rev* 2015;42:154–7. doi:10.1016/j.rser.2014.10.024.

474 [27] Fu J, Hue BTB, Turn SQ. Oxidation stability of biodiesel derived from waste
 475 catfish oil. *Fuel* 2017;202:455–63. doi:10.1016/j.fuel.2017.04.067.

476 [28] Oliveira, D.S., Fonseca, X.D.S., Farias, P.N., Bezerra, V.S., Pinto, C.H.C.,
 477 Souza, L.D., Santos, A.G.D., Matias LGO. Obtenção de Biodiesel através da
 478 Transesterificação do Óleo de Moringa Oleífera Lam. *Holos* 2012;1:49–59.

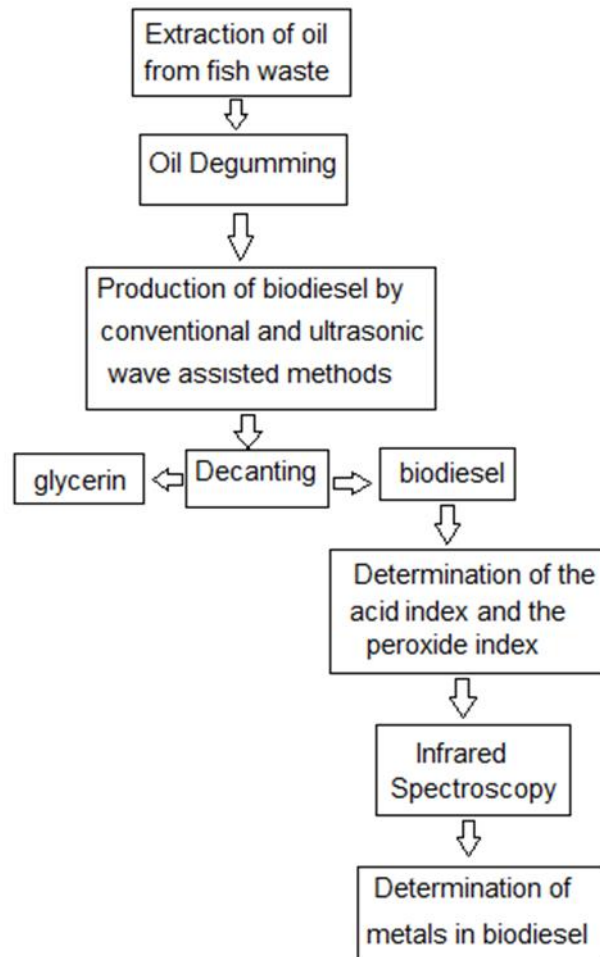
479 [29] Černiauskiėnė Ž, Raila AJ, Zvicevičius E, Kadžiulienė Ž, Tilvikienė V. Analysis
 480 of *Artemisia dubia* Wall. growth, preparation for biofuel and thermal conversion
 481 properties. *Renew Energy* 2018;118:468–76. doi:10.1016/j.renene.2017.11.024.

- 482 [30] Menegazzo ML, Franco Lucas B, Boarin Alcade L, Petenucci ME, Graciano
483 Fonseca G. Production of biodiesel via methyl and ethyl routes from Nile tilapia and
484 hybrid Sorubim crude oils. J Environ Chem Eng 2015;3:150–4.
485 doi:10.1016/j.jece.2014.12.011.
- 486 [31] Gude VG, Grant GE. Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication.
487 Appl Energy 2013;109:135–44. doi:10.1016/j.apenergy.2013.04.002.
- 488 [32] Meibel T. Lisboa, Caroline D. Clasen, Daiane C. de Sousa Vellar EQO,
489 Tatiana D. Saint’Pierre, Anderson S. Ribeiro MAV. An Easy and Fast Procedure for
490 the Determination of Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, K and Si in Biodiesel by ICP OES
491 Using Emulsification as Sample Preparation Strategy. J Braz Chem Soc
492 2014;25:143–51.
- 493 [33] ANP. Resolução ANP No7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 2008:9.
- 494 [34] Hingu SM, Gogate PR, Rathod VK. Synthesis of biodiesel from waste cooking
495 oil using sonochemical reactors. Ultrason Sonochem 2010;17:827–32.
496 doi:10.1016/j.ultsonch.2010.02.010.
- 497 [35] Kalva A, Sivasankar T, Moholkar VS. Physical mechanism of ultrasound-
498 assisted synthesis of biodiesel. Ind Eng Chem Res 2009;48:534–44.
499 doi:10.1021/ie800269g.
- 500 [36] Rockembach CT, Dias D, Vieira BM, Ritter M, Santos M a. Z, de Oliveira DM,
501 et al. Synthesis of Biodiesel from Grape Seed Oil Using Ultrasound Irradiation. Rev
502 Virtual Química 2014;6. doi:10.5935/1984-6835.20140054.

- 503 [37] Santos FFP, Matos LJBL, Rodrigues S, Fernandes FAN. Optimization of the
504 production of methyl esters from soybean waste oil applying ultrasound technology.
505 Energy and Fuels 2009;23:4116–20. doi:10.1021/ef900290r.
- 506 [38] Onukwuli DO, Emembolu LN, Ude CN, Aliozo SO, Menkiti MC. Optimization of
507 biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. Egypt J Pet
508 2017;26:103–10. doi:10.1016/j.ejpe.2016.02.001.
- 509 [39] Mothé, Cheila;Correia, Denize Z.; Castro, Bruno C.S.; Caitano, Moisés;
510 Aranda DAG. BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DE REJEITO DE GORDURA
511 ANIMAL. II Congr. Bras. Plantas Ol. Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha, MG:
512 2005, p. 743–7.
- 513 [40] Fadhil AB, Al-Tikrity ETB, Albadree MA. Transesterification of a novel
514 feedstock, Cyprinus carpio fish oil: Influence of co-solvent and characterization of
515 biodiesel. Fuel 2015;162:215–23. doi:10.1016/j.fuel.2015.09.001.
- 516 [41] Teles LT. ELEMENTOS TRAÇO EM PEIXES DE INTERESSE COMERCIAL
517 DO RIO CAIAPÓ (GOIÁS - BRASIL) EM ÁREA SOB IMPACTO AMBIENTAL.
518 UNIVERSIDADE CATÓLICA DE GOIÁS, 2008.
- 519 [42] Ilesanmi E, Jones N, Emmanuel M, Tenabe VO. Determination of some
520 metals in Clarias gariepinus (Cuvier and Vallenciennes) , Cyprinus carpio (L .) and
521 *Oreochromis niloticus* (L .) fishes in a polyculture fresh water pond and their
522 environments 1996;147.Abstract

GRAPHICAL ABSTRACT

The flowchart below describes the biofuel production steps.



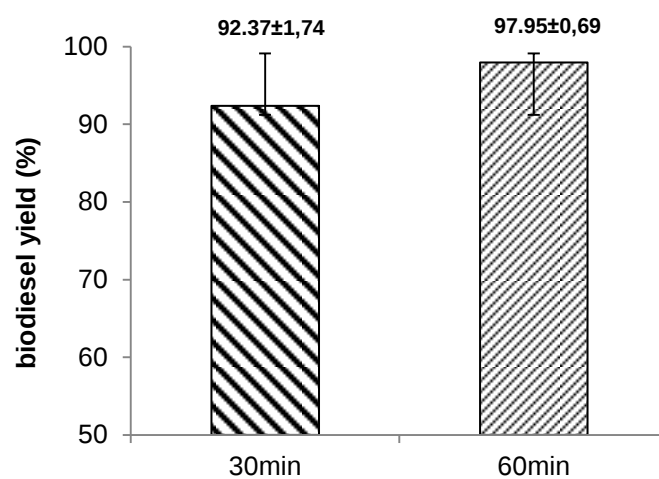


Fig. 1. Yield in biodiesel produced by the conventional transesterification method, 0.5% w/w in catalyst at times of 30 minutes and 60 minutes of reaction.

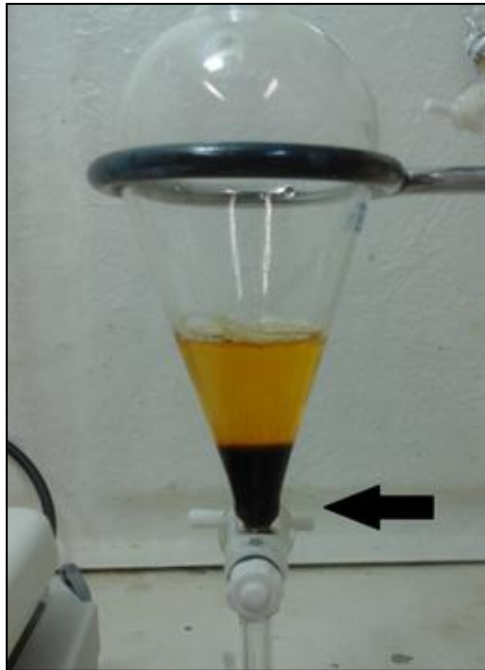


Fig 2. Separation of biodiesel and glycerol by decantation obtained in the conventional method.

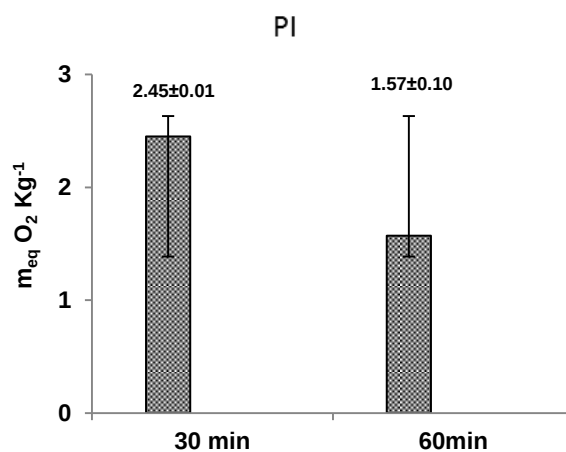


Fig. 3A. Peroxides index of biodiesel obtained in times of 30 and 60 minutes.

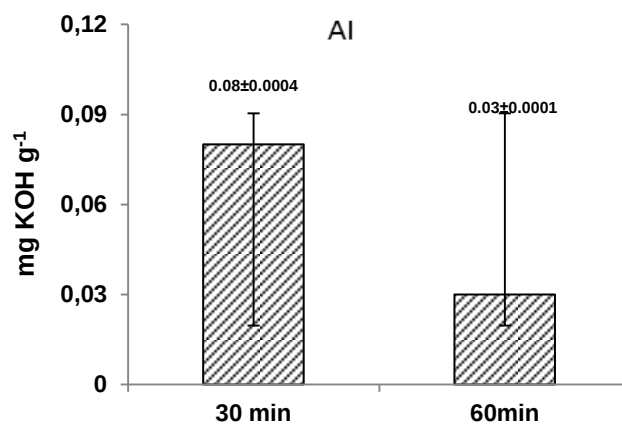


Fig. 3B. Acidity index of the biodiesel obtained in times of 30 and 60 minutes.

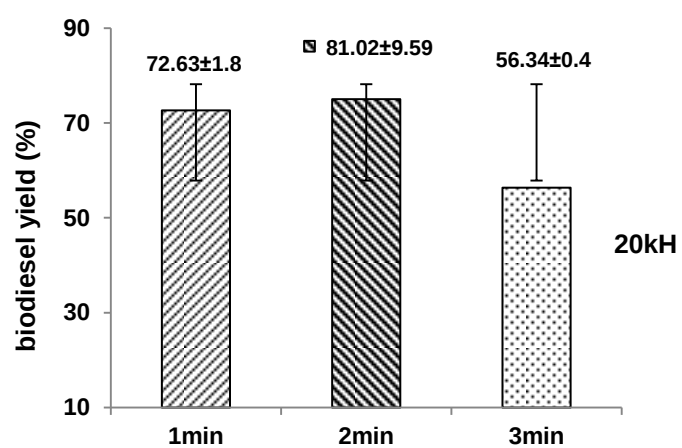


Fig. 4. Biodiesel yield obtained under ultrasonic waves at 20 kHz frequency

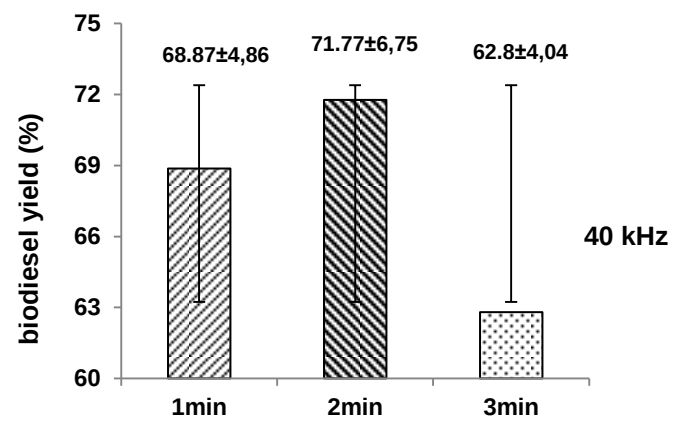


Fig. 5. Biodiesel yield obtained under ultrasonic waves at 40kHz frequency

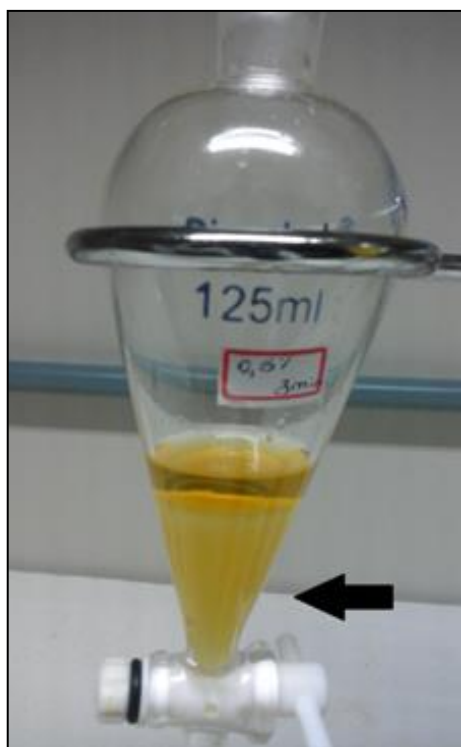


Fig. 6. Separation of biodiesel and glycerol by decantation obtained in the method of transesterification assisted by ultrasonic waves.

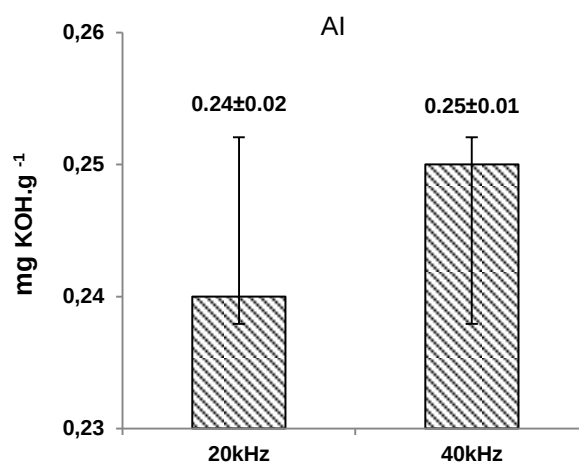


Fig.7A. Acidity index of biodiesel obtained in time 2 minutes.

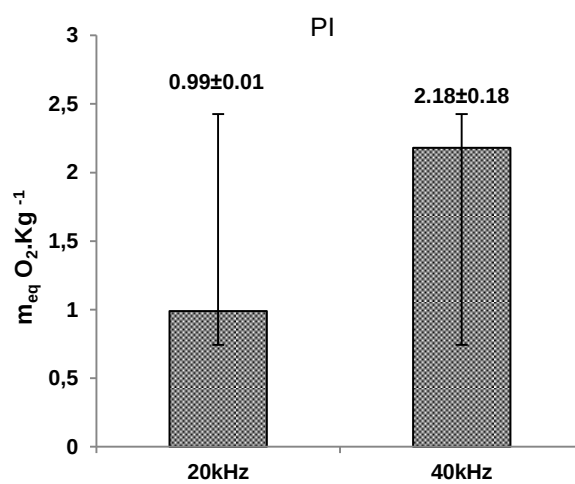


Fig.7B. Peroxide index of the biodiesel obtained in time 2 minutes.

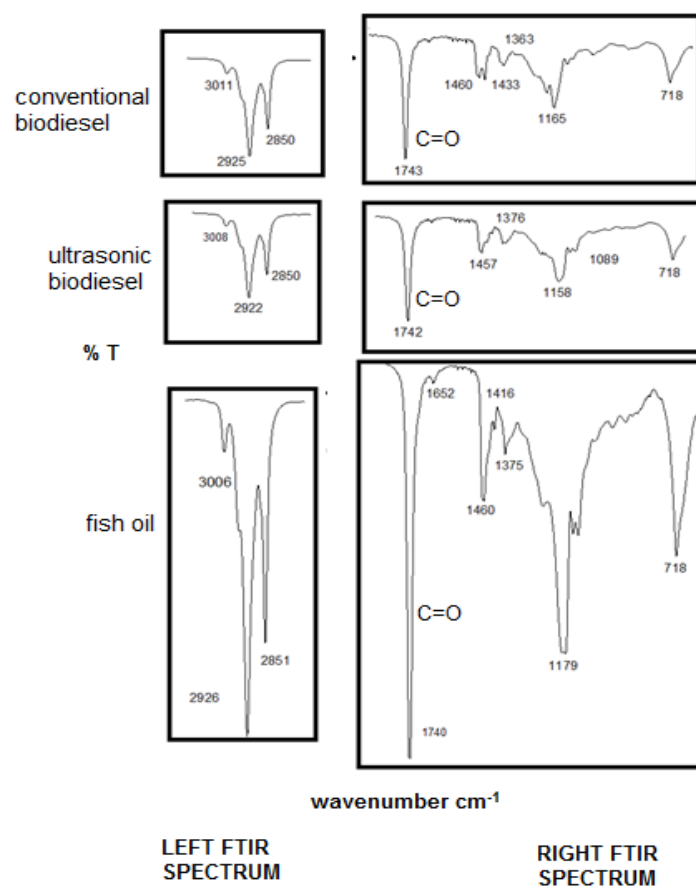


Fig. 8. Infrared spectrum obtained from fish residue oil and biofuels obtained by ultrasonic and conventional methods.

Table 1

Yields on biodiesel obtained from vegetable oils and fish processing residues by conventional and ultrasonic wave assisted transesterification methods.

Feedstock	T (°C)	MF		reaction		yield	method	Ref.:
		(oil:methanol)	% w/w catalyst	(min)				
Grape seed oil	25	1:9	0.68% KOH	15, 20, 30		90-97%	US	[36]
Soybean waste oil	25	1:9	3.5% H ₂ SO ₄	60		99.9%	US	[37]
Fishmeal plant	55	1:6	1% KOH	30		79.6%	US	[24]
Waste cooking oil	-	1:9	0.5% NaOH	1, 2		90%	US	[31]
Cotton seed oil	55	1:6	0.6% KOH	60		96%	heating	[38]
Fishmeal plant	55	1:6	1% KOH	30		78%	heating	[24]
Oil from fish	55	1:0.5	0.75% KOH	60		95.9%	heating	[23]
Grape seed oil	25	1:9	0.68% KOH	15, 20, 30		66-70%	heating	[36]

* US: ultrasound; **MF: molar fraction

Table 2

Determination of metal ions present in biodiesel obtained by the conventional and ultrasonic method in mg Kg^{-1}

	Na*	K*	Ca*	Mg*
Biodiesel A	744	150.62	< LD	12
Biodiesel B	42.69	62.96	< LD	4
LD	0.20	0.10	0.14	0.0006

* Na: sodium; K: potassium; Ca: calcium; Mg: magnesium; LD: detection limit;

Biodiesel A-obtained by the ultrasonic method; Biodiesel B-obtained by the conventional method.

Table 3

Averages and standard deviation of metallic elements present in Caiapó river fish species – GO

Elements	<i>mg Kg⁻¹</i>
Sodium (Na)	3118.88±1410,13
Potassium (K)	16926.95±3231,92
Calcium (Ca)	4155.02±3854,31
Magnesium (Mg)	1248.75±170,97
Source: TELES, (2008).	

6. Conclusão

O cenário atual da produção de biocombustíveis no Brasil mostra-se cada vez mais promissor. O aumento dos incentivos governamentais à sua utilização nas últimas décadas, a origem da matéria-prima para sua obtenção, as perspectivas ambientais e o desenvolvimento regional promovido por este produto, favorece novos estudos para melhorar o rendimento, a produção e a utilização em motores do ciclo diesel. Neste contexto, desenvolver mais pesquisas em torno do biodiesel com resíduos locais, proporciona benefícios ambientais e econômicos para a região.

O presente estudo, comprovou a possível obtenção de biocombustível através do óleo extraído dos resíduos da filetagem do pescado. O óleo apresentou características físico-químicas de acordo com as relatadas na literatura que permitem a realização do processo de transesterificação, com baixo índice de acidez. Além disso, o tamanho das cadeias carbônicas determinada no perfil de ácidos graxos confirma que o biocombustível a ser obtido com a transesterificação é o biodiesel. O perfil mostrou também o grau de saturação do óleo, característica que está relacionada com a estabilidade do mesmo e do biodiesel a ser produzido. A obtenção do biocombustível foi confirmada pelas duas técnicas de transesterificação, com melhores resultados pelo método convencional. O índice de acidez e a massa específica para este processo encontram-se dentro do estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo porém, com níveis elevados de metais alcalinos presentes nas duas amostras de biodiesel.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. C. DE. **Avaliação dos Índices de Qualidade da Água na Lagoa dos Patos, Pelotas – RS**. 2013. 58 p. Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC).

Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Pelotas, 2013.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2016. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em:

http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf

Acesso em: 13/02/2017

ASHOKKUMAR, M.; BHANGU, S. K.; GUPTA, S.; Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids from pomegranate wastes using vegetable oils.

Ultrasonics Sonochemistry v. 34, 305–309, 2017.

ASSIS, V. H. S. **Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das sementes de mamona e amendoim**, 2014. 51 p. (Dissertação) Mestrado em Ciências Agrárias – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, 2014.

ALMEIDA, J. C. DE. **Avaliação do Índice de Qualidade da Água na Lagoa dos Patos**. [s.l.] Universidade Federal de Pelotas, 2013.

ASSIS, V. H. S. DE. **Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das sementes de mamona e amendoim**. [s.l.] Universidade estadual da paraíba, 2014.

BALBINOT, E. **ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA FILETAGEM DE PESCADO**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

BATISTA, P. S. et al. **Produção de Biodiesel a partir de óleo de soja empregando catalisadores heterogêneos contendo potássio**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...** Florianópolis: 2014

BERY, CARLA CRISLAN DE SOUZA; NUNES, MARIA LUCIA; SILVA, GABRIEL FRANCISCO DA; SANTOS, JOÃO ANTONIO BELMINO DOS; BERY, C. DE S. Estudo da viabilidade do óleo de vísceras de peixes marinhos ((*Seriola Dumerlii* (ARABAIANA), *Thunnus ssp* (ATUM), *Scomberomorus cavala* (CAVALA) e *Carcharrhinus spp* (CAÇÃO)) COMERCIALIZADOS EM ARACAJU-SE PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL. **Revista Geintec**, v. 2/n. 3, p. p.297-306, 2012.

BHANGU, S. K.; GUPTA, S.; ASHOKKUMAR, M. Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 305–309, 2017.

BUENO, G. W. et al. Estado trófico e bioacumulação do fósforo total no cultivo de peixes em tanques tanques-rede na área aquícola do reservatório de Itaipu. **Acta Scientiarum - Biological Sciences**, v. 30, n. 3, p. 237–243, 2008.

CARVALHO, G. C. D. E. **POTENCIAL DO ÓLEO EXTRAÍDO DE RESÍDUOS DA FILETAGEM DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*) PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2016.

CREXI, V. T.; SOUZA-SOARES, L. A.; PINTO, L. A. A. Carp (*Cyprinus carpio*) oils obtained by fishmeal and ensilage processes: Characteristics and lipid profiles. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1642–1648,

2009.

DE LIMA, A. P. **TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL, ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DO PROCESSO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PRODUTO.** [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

DECKER, A.T. ; RODRIGUES, E.A. ; ALMEIDA, J.C. ; QUADRO, M.S. ; LEANDRO, D. ; ANDREAZZA, R. ;; BARCELOS, A. A. Avaliação dos possíveis impactos ambientais dos resíduos de pescado na localidade de Pelotas/RS. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v. 2, n. 1, p. 1–10, 2016.

DECKER, A. T. **Gestão Socioambiental de Comunidade de Pescadores Artesanais Colônia de Pescadores Z-3, Pelotas/RS.** [s.l.] Universidade Federal de Pelotas, 2016.

DELAMARE, T. O.; SIMON, A. L. H.; SATO, S. E. Dinâmica de uso da terra e alterações na linha de costa lagunar: estudo em uma Colônia de Pescadores de Pelotas, RS, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 15, n. 2, p. 237–248, 2015.

DELATORRE, A. B. et al. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Perspectivas Online**, 2011.

DIB, F. H. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL RECICLADO E REALIZAÇÃO DE TESTES COMPARATIVOS COM OUTROS TIPOS DE BIODIESEL E PROPORÇÕES DE MISTURA EM UM MOTO-GERADOR.** [s.l.] Universidade Estadual paulista Júlio de Mesquita filho, 2010.

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, n. September, p. 215–223, 2015.

FELTES, M. M. C. et al. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe Alternatives for adding value for the fish processing wastes. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 6, p. 669–677, 2010.

FIGUEIRA, M. C. **COLÔNIA DE PESCADORES Z3, PELOTAS – RS: DA CRISE NA PESCA À EXPANSÃO DO TURISMO COM BASE NO PATRIMÔNIO CULTURAL**. [s.l.] Universidade Federal de Pelotas, 2009.

FILHO, J. B. DA S. Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo. **Dissertação -UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**, p. 73, 2010.

IASTIAQUE MARTINS, G. et al. **Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production** **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2015a.

IASTIAQUE MARTINS, G. et al. Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 234–239, fev. 2015b.

MACHADO, S A; GIORDANI, D. S. **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de amêndoa de macaúba utilizando ondas ultrassônicas**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...** Florianópolis: 2014

MARTINS, W. S. **Inquérito exploratório referente à geração, armazenamento, transporte e descarte de resíduos em indústrias de pesca no Brasil**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2011.

MENDONÇA, F. M. DE; VALLE, R. DE A. B. DO; COUTINHO, R. A cadeia produtiva da pesca artesanal em arraial do cabo: Análise e propostas de melhoria. **Enegep**, v. XXX, 2010.

MENEGAZZO, M. L. et al. Production of biodiesel via methyl and ethyl routes from Nile tilapia and hybrid Sorubim crude oils. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 150–154, 2015.

MOTA, FRANCISCO DE ASSIS DA SILVA; FILHO, JOSÉ TARCÍSIO COSTA; LIMA, AUCELIANE ANDRÉ DA SILVA; SANTOS, FRANCISCO FRANCIELLE PINHEIRO DOS; MALVEIRA, J. DE Q. DESENVOLVIMENTO DE UMA UNIDADE PILOTO DESTINADA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE VÍSCERAS DE TILÁPIA PARA POSTERIOR UTILIZAÇÃO NA CADEIA PRODUTIVA DE BIODIESEL. **3**, v. 4, p. 1252–1269, 2014.

OLIVEIRA, D.S., FONSECA, X.D.S., FARIAS, P.N., BEZERRA, V.S., PINTO, C.H.C., SOUZA, L.D., SANTOS, A.G.D., MATIAS, L. G. O. Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de Moringa Oleífera Lam. **Holos**, v. 1, p. 49–59, 2012.

PAIVA, E. J. M. et al. Non-edible babassu oil as a new source for energy production- a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 833–838, 2013.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369,

2017.

ROCKEMBACH, C. T. et al. Synthesis of Biodiesel from Grape Seed Oil Using Ultrasound Irradiation. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, 2014.

ROSSET, I. G.; PORTO, A. L. M. Catálise Enzimática : Transesterificação do Óleo de Soja e Esterificação do Ácido Oleico via Lipases¹. n. 2, p. 64–78, 2015.

SÁEZ-BASTANTE, J. et al. Biodiesel synthesis from saturated and unsaturated oils assisted by the combination of ultrasound, agitation and heating. **Fuel**, v. 131, n. May, p. 6–16, 2014.

SÁEZ-BASTANTE, J. et al. Synthesis of biodiesel from castor oil: Silent versus sonicated methylation and energy studies. **Energy Conversion and Management**, 2015.

SANES, F. S. M. et al. Compostagem e fermentação de resíduos de pescado para produção de fertilizantes orgânicos. **Seminário: Ciências Agrárias**, v. 36, n. 3, p. 1241–1251, 2015.

SANTOS, F. F. P. et al. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**, 2010a.

SANTOS, F. F. P. et al. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 275–279, 2010b.

SANTOS, W. M. DOS et al. Production of Meal As a Tool for the Valuation of the Fish Residues. **Ciência e Natura**, v. 39, n. 3, p. 767, 2017.

SERQUEIRA, D. S. et al. Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. **Fuel**,

v. 118, p. 16–20, 2014.