

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BODIESEL COM MATERIAL LIPÍDICO EXTRAÍDO DAS VÍSCERAS DA *Sardinella brasiliensis*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BODIESEL WITH LIPID MATERIAL EXTRACTED FROM THE BOWELS OF *Sardinella brasiliensis*

Anderson Fernandes Gomes¹; Anne Gabriella Dias Santos²; Luiz Di Souza³; Carlos Henrique Catunda Pinto⁴; Luiz Gonzaga de Oliveira Matias⁵; Adilson Beatriz⁶

¹Instituto Federal do Rio Grande do Norte – IFRN – Macau – RN – Brasil

gomesfisica007@hotmail.com

²Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN – Mossoró – Brasil

gabriella.uern@gmail.com

³Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN – Mossoró – Brasil

souzaluizdi@gmail.com

⁴Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN – Mossoró – RN – Brasil

carloscatunda@uern.br

⁵Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN – Mossoró – RN – Brasil

luizmatias@uern.br

⁶ Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS – Campo Grande – MS - Brasil

adilson.beatriz@ufms.br

Resumo

*Este trabalho relata a extração dos lipídios das vísceras da *Sardinella brasiliensis*, usando os solventes orgânicos através dos métodos (a frio e a quente). Os lipídios foram submetidos a uma hidroesterificação utilizando iodo sublimado como catalisador. O óleo e o biodiesel foram caracterizados por RMN H^1 , espectroscopia FTIR, tensão superficial, densidade e água e sedimentos. Os resultados de água e sedimentos e densidade foram comparados com os previstos na legislação. Os resultados evidenciaram que o método à frio forneceu melhor rendimento na extração do óleo, que ocorreu a hidroesterificação do material indicado na técnica de RMN H^1 pelos dois prótons com sinal de quarteto na região de 4,2 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos (CH_2 α -O), característicos de mono ésteres etílicos (biodiesel) e na técnica de FTIR pelo aparecimento de deformações axiais características de ésteres em 1.742 cm^{-1} . Assim concluiu-se que as vísceras da sardinha são uma excelente fonte de matéria-prima para produção de biodiesel. Outro fator importante é o reaproveitamento das vísceras que normalmente são despejadas no mar ou nas dunas.*

Palavras-chave: biodiesel; vísceras; hidroesterificação; sardinella.

Abstract

*This paper reports the extraction of lipids from the viscera of *Sardinella brasiliensis*, using organic solvents by the methods (cold and hot). Lipids were subjected to a hydro esterification using iodine*

as sublimate catalyst. The oil and biodiesel were characterized by ^1H NMR, FTIR spectroscopy, surface tension, density and water and sediment. The results of water and sediment and density were compared to those of the legislation. The results showed that the method of cold provided better yield in the oil extraction, which occurred hydro esterification the indicated material in the ^1H NMR technique by two protons with quartet signal in the region of 4.2 ppm related to methylene hydrogens (CH_2 α -O), characteristic mono ethyl esters (biodiesel) and by FTIR technique appearance of axial deformation characteristics esters of $1,742\text{ cm}^{-1}$. Thus it was concluded that the viscera of sardines are an excellent source of raw material for biodiesel production. Another important factor is the reuse of viscera which are usually dumped at sea or in the dunes.

Key-words: biodiesel; viscera; hydro esterification; sardines.

1. INTRODUÇÃO

A produção do biodiesel tem despertado o interesse dos pesquisadores por apresentar uma alternativa interessante com a utilização dos óleos vegetais, gorduras animais e vegetais, algas, entre outros na fabricação de novos combustíveis (BERY, 2012; KHAN, 2014; BHARATHIRAJA, 2014; DALAI, 2014; ARANSIOLA, 2014; CREMONEZ, 2015). Essa nova fonte de matérias-primas para produção de biocombustíveis esta associada às classes sociais menos favorecidas, como pobres das periferias e pescadores ou criadores de peixes (BIOPEIXE, 2008). Em conjunto com os óleos vegetais (FERRARI *et al.*, 2005; KALAM e MASJUKI, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2004), o óleo de peixe apresenta grande potencial (ENCINAR *et al.*, 2005; CETINKAYA e KARAOSMANOGLU, 2004), para ser utilizado como matéria prima para a produção de biodiesel, não só devido à sua composição lipídica, rica em ácidos graxos de cadeia longa (GUNSTONE *et al.*, 1994), mas também por se tratar de matéria-prima abundante no Brasil.

No entanto, grande parte dos resíduos resultantes da evisceração, é recolhida por um barco da Prefeitura Municipal de Macau e lançados ao mar (LIMA, 2010). O fato em questão provoca grande impacto ambiental na região e prejudica a atividade turística (IBAMA, 2009). O emprego do referido material visceral para produção de biodiesel será uma excelente opção de destinação destes resíduos.

A literatura descreve diferentes métodos de preparação do biodiesel aplicando catálise heterogênea ou homogênea, (SCHUCHARDT, 1998; MEHER *et al.*, 2006; SHARMA, 2008; VYAS, 2010; LAURANCE, 2010; YAN, 2010; ATADASHI, 2011). O iodo sublimado vem sendo empregado como catalisador heterogêneo em processos de esterificação e transesterificação, sendo vantajoso, pois o método possibilita simplicidade de operação, disponibilidade, baixa toxicidade, possibilidade de reaproveitamento, condições reacionais brandas e rendimentos elevados, além disso, o reagente supracitado atua como ácido de Lewis (RAMALINGA *et al.*, 2002; SOUZA *et al.*, 2011).

Diante dos aspectos ressaltados, neste trabalho foi feita à extração dos lipídios empregando-se dois métodos diferentes e hidro esterificou-se o material lipídico obtido das vísceras da *Sardinella brasiliensis* (figura 1), utilizando iodo sublimado como catalisador e caracterizou-se o biodiesel sintetizado empregando RMN H¹, espectroscopia FTIR e algumas propriedades físico-químicas previstas na legislação.

Figura 1 - Micrografia mostrando a *Sardinella brasiliensis* ou Sardinha verdadeira.



Fonte: www.guiadapesca.com.br (2015).

2. MATERIAIS E METODOS

2.1. Obtenção da Matéria-Prima (Sardinha)

As vísceras das sardinhas foram obtidas no Distrito de Diogo Lopes localizada no município de Macau-RN (latitude: 5° 06' 54" Sul e longitude: 36° 38' 04" Oeste), subzona salineira do Rio Grande do Norte, distante 180 km de Natal, capital do Estado. Os 10 kg de vísceras de sardinhas foram transportadas em recipientes térmicos com gelo a fim de conservá-las durante a viagem até o Campus Central da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN, em Mossoró-RN. No laboratório foram colocadas 5 Kg para secar em uma estufa a 60 °C e mais 5 Kg foi seca a temperatura ambiente de 25 °C e submetida ao processo de extração do material lipídico á frio.

2.2. Determinação da Umidade das Vísceras

A umidade foi determinada a uma temperatura de 105 °C durante 24 horas em uma estufa. O valor da umidade foi expresso em porcentagem, tomando como base a perda de massa de água em relação ao valor inicial. O valor adotado como a umidade das vísceras foi à média aritmética da repetição de três medidas conforme cálculo com a equação 1.

$$U (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{eq. 1}$$

Onde: U (%) é a umidade percentual das vísceras; m_1 é a massa das vísceras úmidas e m_2 é a massa das vísceras secas.

2.3. Extração à Quente via Soxhlet

As vísceras após secas foram trituradas em um liquidificador industrial e em seguida, o material foi submetido à extração em um sistema soxhlet durante 4 horas, utilizando-se hexano como solvente de extração.

2.4. Extração do Material Utilizando o Método à Frio com uso de Solventes Orgânicos

A extração dos resíduos de sardinhas foi realizada segundo metodologia de Bligh e Dyer (1959) modificada, conforme descrito na literatura (CHRISTIE, 1982).

2.5. Hidrólise Alcalina do Material Lipídico

A hidrólise foi feita com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 1 mol.L^{-1} , usando um procedimento usual, obtendo-se após extração e evaporação os ácidos graxos com 64% de rendimento.

2.6. Esterificação dos Ácidos Graxos

Os ácidos graxos foram esterificados em um sistema de refluxo com banho de óleo, por 12 horas, empregando-se rota etílica e catálise heterogênea, utilizando iodo sublimado como catalisador em percentual de 1%. Após o término das 12 horas a amostra foi diluída com éter etílico, e transferida para um funil de decantação. O catalisador foi removido com uma solução saturada de tiosulfato de sódio. Posteriormente a extração do catalisador, adicionou-se sulfato de sódio anidro para remover a água residual do sistema. A etapa final foi à evaporação dos solventes orgânicos utilizando rota-evaporador para obter o biodiesel com 88% de rendimento.

2.7. Caracterização por de Espectrometria de RMN de Hidrogênio

A caracterização por espectrometria de RMN H^1 do biodiesel foi realizadas na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS. Para a análise por RMN H^1 , as amostras de biodiesel foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e seus espectros de RMN foram registrados em um espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz.

2.8. Caracterizações por FTIR e Análise da Degradação Oxidativa Sofrida pelo Biodiesel Durante o Armazenamento

O biodiesel sintetizado foi armazenado em um tubo de ensaio, recoberto por papel alumínio (minimizar a fotólise), sob temperatura média de 25 °C durante um período de 25 dias. As amostras foram analisadas antes e depois do período de armazenamento, em um aparelho FTIR/4000 da Jasco Brasil, utilizando uma célula selada para líquidos, com janelas de KBr, empregando uma faixa espectral de 4.000-500 cm⁻¹ e 32 varreduras.

2.9. Rendimento da Reação

2.9.1 Por estequiometria

O rendimento reacional por estequiometria foi obtido utilizando a equação 2:

$$R_{\%} = (m_2 \times 100) / m_1 \quad \text{eq. 2}$$

Onde: m_2 é a massa obtida após o processo de hidroesterificação, m_1 é a massa inicial (ácidos graxos) e $R_{\%}$ o rendimento percentual da reação.

2.9.2. Atraves da Integração do RMN H¹

Determinou-se o rendimento da reação pela metodologia utilizada por REDA (2008), conforme a equação 3:

$$R_{\%} = (\text{Val}_{i4,2 \text{ ppm}} / \text{Val}_{i2,2 \text{ ppm}}) \times 100 \quad \text{eq. 3}$$

Onde: $R_{\%}$ é o rendimento da reação de esterificação em porcentagem de etil-ésteres de ácido graxo produzido; $\text{Val}_{i4,2 \text{ ppm}}$ é o valor da integral no sinal 4,2 ppm; $\text{Val}_{i2,2 \text{ ppm}}$ é o valor da integral no sinal de 2,2 ppm.

2.10. Caracterização Físico-Química do Biodiesel (B100)

As propriedades físico-químicas foram feitas em triplicatas e seus valores médios (média aritmética das medidas) comparados com as normas pré-estabelecidas pela Relatório técnico da ANP n°1/2008.

2.10.1 Água e Sedimentos

A determinação de água e sedimentos foi realizada conforme a norma estabelecida da ASTM D2709 (1996), no caso em específico foi utilizado 10 mL da amostra que é centrifugada a uma frequência 1.800 rpm, em um tubo graduado de 10 mL durante 10 min. Após a centrifugação da amostra o volume de água e sedimento, que precipitou na ponta do tubo é lido e reportado como percentual volumétrico de água e sedimentos contidos na amostra. Foi utilizada uma centrífuga da marca Centribio 80-2B.

2.11. Caracterizações por FTIR e Análise da Degradação Oxidativa Sofrida pelo Biodiesel Durante o Armazenamento

O biodiesel sintetizado foi armazenado em um tubo de ensaio, recoberto por papel alumínio (minimizar a fotólise), sob temperatura média de 25 °C durante um período de 25 dias. As amostras foram analisadas antes e depois do período de armazenamento, em um aparelho FTIR/4000 da Jasco Brasil, utilizando uma célula selada para líquidos, com janelas de KBr, empregando uma faixa espectral de 4.000-500 cm⁻¹ e 32 varreduras.

2.12. Rendimento da Reação

2.12.1 Por estequiometria

O rendimento reacional por estequiometria foi obtido utilizando a equação 2:

$$R_{\%} = (m_2 \times 100) / m_1 \quad \text{eq. 2}$$

Onde: m_2 é a massa obtida após o processo de hidroesterificação, m_1 é a massa inicial (ácidos graxos) e $R_{\%}$ o rendimento percentual da reação.

2.12.2. Atraves da Integração do RMN H¹

Determinou-se o rendimento da reação pela metodologia utilizada por REDA (2008), conforme a equação 3:

$$R_{\%} = (\text{Val}_{i4,2 \text{ ppm}} / \text{Val}_{i2,2 \text{ ppm}}) \times 100 \quad \text{eq. 3}$$

Onde: $R_{\%}$ é o rendimento da reação de esterificação em porcentagem de etil-ésteres de ácido graxo produzido; $\text{Val}_{i4,2 \text{ ppm}}$ é o valor da integral no sinal 4,2 ppm; $\text{Val}_{i2,2 \text{ ppm}}$ é o valor da integral no sinal de 2,2 ppm.

2.13. Caracterização Físico-Química do Biodiesel (B100)

As propriedades físico-químicas foram feitas em triplicatas e seus valores médios (média aritmética das medidas) comparados com as normas pré-estabelecidas pela Relatório técnico da ANP n°1/2008.

2.13.1 Água e Sedimentos

A determinação de água e sedimentos foi realizada conforme a norma estabelecida da ASTM D2709 (1996), no caso em específico foi utilizado 10 mL da amostra que é centrifugada a uma frequência 1.800 rpm, em um tubo graduado de 10 mL durante 10 min. Após a centrifugação da amostra o volume de água e sedimento, que precipitou na ponta do tubo é lido e reportado como percentual volumétrico de água e sedimentos contidos na amostra. Foi utilizada uma centrífuga da marca Centribio 80-2B.

2.13.2 Densidade e Tensão Superficial

A tensão superficial e a massa específica do biodiesel foram medidas em triplicata, utilizando um tensiômetro TD1 Lauda, previamente calibrado seguindo as instruções do manual de operações do equipamento. O valor das propriedades físico-químicas supracitadas foi à média aritmética das três medidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do Percentual (%) de Vísceras e dos Métodos de Extração

Os resultados mostram que aproximadamente 10% do peso da sardinha são vísceras úmidas. A análise de umidade (tabela 1) permitiu verificar que as vísceras da sardinha possuem acentuada umidade. Esta alta umidade favorece a utilização do método de extração por solvente à frio (BLIGH e DYER, 1959), pois por esta técnica, a extração do material lipídico independe da umidade e acidez da amostra.

Tabela 1- Massa visceral, umidade e rendimento dos métodos de extração empregados na obtenção do material lipídico das vísceras da sardinha de Diogo Lopes-RN.

Massa Visceral da Sardinha (%)	Umidade das Vísceras (%)	Rendimento da Extração à Quente (%)	Rendimento da Extração à Frio (%)
10,50	66,20	13,25	18,75

Fonte: Autoria própria (2010).

Confirmando esta premissa o método de extração à frio apresentou melhor rendimento que o método à quente (soxhlet) como mostra a tabela 1, colunas 3 e 4. Um aspecto adicional e relevante que compromete a extração à quente é a forte aderência do material lipídico as paredes do balão. O método à frio forneceu um produto lipídico com características semelhantes, no entanto sua adesão às paredes do recipiente é visualmente menor como mostram as figuras 2 e 3. O método de extração à frio apresentou melhor rendimento que o método à quente (soxhlet), o seguinte comportamento deve-se ao clorofórmio ser um solvente orgânico para qualquer classe de lipídio.

Figura 2 - Material lipídico das sardinhas extraído pelo método à quente.

Figura 3 - Material lipídico das sardinhas extraído pelo método à frio.



Fonte: Autorial própria (2010).



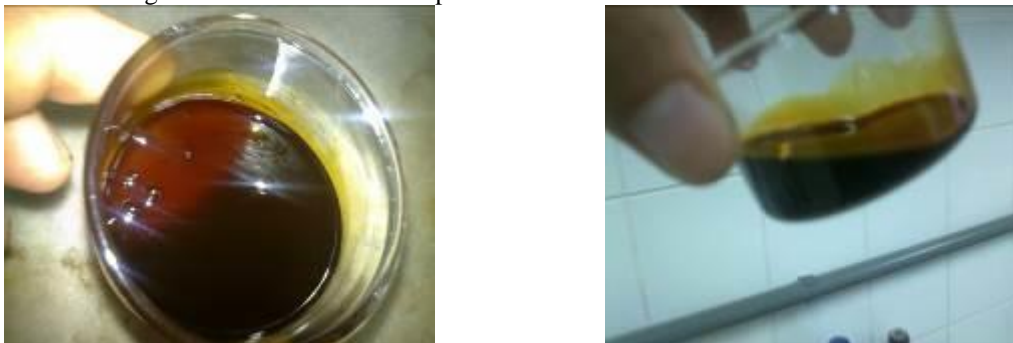
Fonte: Autorial própria (2010).

Diante da quantidade de material lipídico obtido a partir das vísceras de sardinha (tabela 1), utilizando o método à frio pode-se inferir que o valor é um dado bastante relevante, tendo em vista que a soja, matéria-prima mais empregada para produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2011), fornece um teor médio em óleo de 20% (EMBRAPA, 2005). Além disso, vale salientar que no caso em questão, o material eviscerado geralmente é descartado no meio-ambiente, sendo portanto uma provável fonte de matéria-prima de baixo custo e a torta da biomassa apresenta grande aplicabilidade como fertilizante.

3.2. Hidrólise do Material Lipídico / Esterificação

Para melhorar o rendimento da reação e otimizar a conversão do biodiesel usou-se uma razão molar óleo/álcool alta (1:12). O rendimento da reação (calculado pela equação 1) foi de 71,0 %. Devemos destacar que este rendimento é muito influenciado por impurezas presentes no meio, sendo usado apenas como indicativo inicial de que a reação ocorreu, sendo o rendimento real calculado com a técnica de RMN como discutido a seguir no ítem 3.3. Outro aspecto observado no produto final é a diferença de viscosidade existente entre o material lipídico e o biodiesel menos viscoso, como observado nas figuras 2, 3 e 4, pois a viscosidade do óleo transesterificado é muito menor que a dos óleos originais, sendo em alguns casos semelhante ao diesel de petróleo (KNOTHE, 2005). O referido aspecto consiste em um indicio preliminar que houve conversão dos ácidos em graxos.

Figura 4 - Biodiesel obtido a partir das vísceras da *Sardinella brasiliensis*

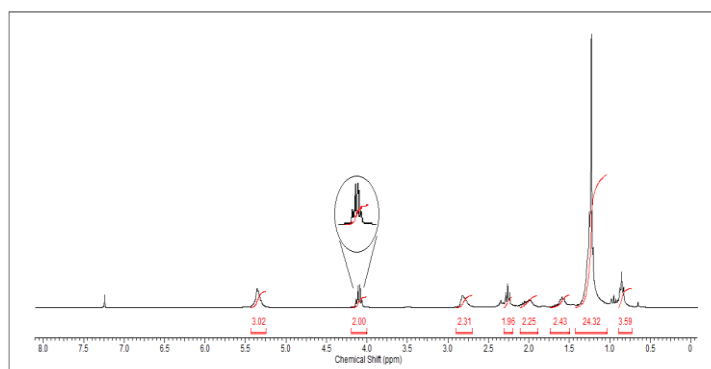


Fonte: Autorial própria (2010).

3.3. Caracterização por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Próton

As análises de RMN H^1 do produto sintetizado através da esterificação indica dois prótons com sinal de quarteto na região de 4,2 ppm, referente aos prótons metilênicos ($CH_2 \alpha-O$), característicos de ésteres alifáticos (figura 5). O sinal supracitado evidencia a formação dos ésteres etílicos (biodiesel). No entanto, segundo (ALBUQUERQUE, 2006), informações da mistura de mono ésteres etílicos obtidos, assim como a quantificação dos mesmos, não podem ser adquiridas pelo método supracitado.

Figura 5 - Espectro de RMN H^1 do biodiesel das vísceras da *Sardinella brasiliensis* obtido via etílica.



Fonte: Autoria própria (2010).

O rendimento da reação de esterificação calculado foi de 88,0%, utilizando a relação das integrais nos sinais em 4,2 ppm e 2,2 ppm, caracterizado como pertencentes ao carbono esterificado ao radical acil na molécula de etil-éster (REDA, 2008).

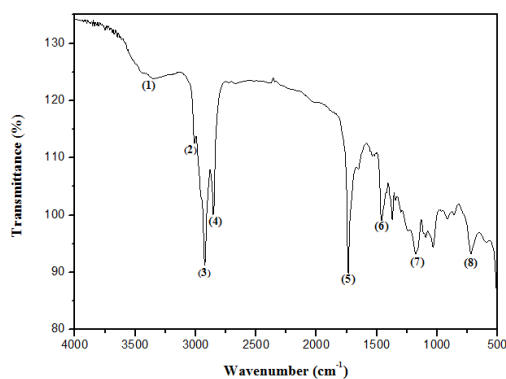
O valor de conversão dos ácidos graxos do peixe em monos ésteres etílicos, após o processo de esterificação, evidencia um significativo resultado quanto à ação catalítica do iodo sublimado, que age como ácido de Lewis, sendo superior em rendimento (em menor tempo). Dados sobre o rendimento do biodiesel proveniente da transesterificação dos triacilglicerídeos da *Ricinus communis*, também estão descritos na literatura (SOUZA *et al.*, 2011) sendo este valor entre 62 - 67% (empregando a técnica RMN H^1).

3.4. Caracterização do Biodiesel e Acompanhamento da Modificação Estrutural do Mesmo Durante seu Armazenamento

Os resultados de FTIR (figura 6) evidenciam deformação axial em 1.742 cm^{-1} referente ao estiramento C=O (5) [carbonila de éster]. A absorção em 1.178 cm^{-1} indicada no sinal (7), consiste no estiramento C-O característico de ésteres. A banda alargada (1) na região $3.000-3.600\text{ cm}^{-1}$ ratifica presença de água na amostra, tal fato é explicável pelo comportamento higroscópico do biodiesel. Os estiramentos $s(sp^2-s)$ C-H de alquenos (2) é verificado em 3.012 cm^{-1} , a referida absorção corrobora a existência de insaturações na estrutura. Os sinais (3) e (4) incide nas

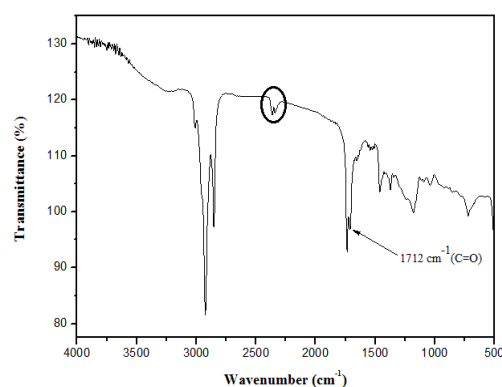
deformações axiais $\sigma(\text{sp}^3\text{-s})$ H-CH, enquanto em 1.458 cm^{-1} (6) implica em uma deformação angular de $\sigma(\text{sp}^3\text{-s})\text{C-H}$, evidenciando ligações simples no monos-éster etílicos. Na região digital (finger printer) do espectro ocorre absorção em 723 cm^{-1} (8), referente à deformação assimétrica de grupos metilênicos. O comportamento supracitado é característico de cadeias longas de hidrocarbonetos contendo interligados $(-\text{CH}_2-)_n$ (SILVERSTEIN *et al*.,1991).

Figura 6 - Espectro de FTIR do (B100) do material lipídico da *Sardinella brasiliensis*.



Fonte: Autoria própria (2010).

Figura 7 - Espectro de FTIR do (B100) após o armazenamento de 25 dias.



Fonte: Autoria própria (2010).

Após o período de armazenamento foi observado algumas modificações estruturais no biodiesel (figura 7), sendo que a alteração mais significativa é o aparecimento do estiramentos (C=O) em 1.712 cm^{-1} , que corresponde a carbonila de ácido carboxílico (SILVERSTEIN *et al*.,1991). Este comportamento pode estar relacionado com a formação de produtos provenientes da degradação oxidativa (ácidos graxos livres de cadeia carbônica menor) sofrida pelo biocombustível (NETO, C. R. P *et al.*,1999). A hidrólise é outro fator que pode ter gerado o aparecimento desta banda, pois é observado presença de água no biodiesel antes do armazenamento

3.5. Propriedades Físico-Químicas

A caracterização físico-química do biodiesel é indispensável para análise da qualidade do combustível e sua posterior comercialização. Além disso, o biocombustível deve possuir qualidade indicada pelos valores de determinadas propriedades que sejam condizentes com as estipuladas pela legislação. Das três propriedades sopesadas (tabela 2); água e sedimentos, massa específica e tensão superficial, a primeira foi à única que ficou muita acima das especificações da ANP n°7/2008.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do biodiesel (B100) das vísceras da *Sardinella brasiliensis*.

	Desidade (g/dm ³)	Água e Sedimentos (%)	Tensão Superficial (mN/m)
Biodiesel	856	4	32
Especificações da ANP	850 - 900	≤ 0,05	Não Possui

Fonte: Autoria própria (2010).

É importante ressaltar que não foi evidenciada a presença de água nas amostras pelo método D2709, apenas sedimentos, somente pelo FTIR (devido à alta sensibilidade do equipamento) foi possível ratificar umidade no biodiesel. As outras propriedades sopesadas foram realizadas após a centrifugação do material sólido, o que remove estes sedimentos e conseqüentemente minimiza sua interferência.

Este elevado percentual de sedimentos é um indicativo de que o processo de remoção dos insaponificáveis, não foi suficiente para eliminar as impurezas contidas na matéria-prima a valores que fiquem dentro dos limites da legislação. Outro fator que pode ter contribuído para formação de materiais insolúveis foi o período de armazenagem antes da realização das amostras, pois o biodiesel proveniente das vísceras apresenta baixa estabilidade oxidativa, o que contribui para que sua degradação ocorra mais rapidamente, gerando material insolúvel. Os lipídios da sardinha, como os de outros peixes, são notáveis pela presença de ácidos graxos poliinsaturados, entre os quais se destacam o eicosapentaenoico (EPA) e o docosaheptaenoico (DHA) (LAGO; ANTONIASSI, 2000). Além disso, as bandas de absorções no espectro de FTIR (figura 7) comprova que está havendo oxidação do material durante a estocagem.

A densidade do biodiesel sopesado encontra-se dentro dos valores estipulados pela legislação. Uma importante observação é que a massa específica do biocombustível analisado possui um valor muito inferior aos biodieseis de outras oleaginosas (sebo, algodão, girassol e dênde) que apresentam valores superiores a 870 g/dm³ (SANTOS, 2010). A explicação deste fato, esta na estrutura dos ácidos graxos majoritários do óleo de sardinha que são bastante insaturados e tornam a cadeia mais rígida dificultando o empacotamento das moléculas.

A tensão superficial, apesar de não ter especificações na legislação é relevante na combustão do biocombustível. Um baixo valor de tensão superficial colabora para que o biocombustível tenha combustão incompleta. Entretanto um valor elevado de tensão superficial gera dificuldades na vaporização do combustível e queima incompleta, resultando em resíduos sólidos que podem causar entupimentos nos sistemas do motor.

4. CONCLUSÕES

As vísceras das sardinhas corresponderam a 10,5% em relação ao peso inicial das sardinhas proporcionando um óleo com 18,75% de rendimento, que foi considerado bom para produção de biodiesel.

O rendimento total da preparação do biodiesel a partir das vísceras da sardinha foi de 10,32%, esse resultado torna os resíduos obtidos como uma fonte alternativa para preparação de biocombustíveis.

Os resultados apresentados ratificam que o método a frio apresentou melhor rendimento na extração do material lipídico das vísceras e ainda tem a vantagem de não se necessitar eliminar a umidade das vísceras para sua utilização. O quarteto na região de 4,2 ppm caracteriza a presença de prótons metilênicos de ésteres alifáticos comprovando a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos. O rendimento obtido foi de 88,0% pelo método empregando RMN H^1 , sendo este, um excelente resultado tendo em vista a ausência de otimização da síntese. A massa específica do biodiesel encontra-se dentro dos padrões estipulados pela legislação. O valor de 4,0% de água e sedimentos encontrados no biodiesel mostra a necessidade de um processo de lavagem do produto. A baixa estabilidade oxidativa observada no biodiesel torna necessário o emprego de antioxidantes.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008, disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acessado em 12 de maio de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS [BIOCMBUSTÍVEL]. Rio de Janeiro [2009] disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>. Acessado em 21 de agosto de 2011.

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola (*Brassica napus*)**. (Dissertação de Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006.

ARANSIOLA, E.E.; OJUMU, T.V.; OYEKOLA, O.O.; MADZIMBAMUTO, T.F.; IKHU-OMOREGBE, D.I.O.; **A review of current technology for biodiesel production: state of the art**, Biomass and Bioenergy, (61), 276-297, 2014.

ASTM D- 2709, STANDART TEST METHODS FOR WATER AND SEDIMENT IN MIDDLE DESTILLATE FUELS BY CENTRIFUGE, 1996.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A.; **Biodiesel separation and purification: A review**, Renewable Energy, (36), 437-443, 2011.

BHARATHIRAJA, B.; CHAKRAVARTHY, M.; KUMAR, R.R.; YUVARAJ, M.; JAYAMUTHUNAGAI, J; **Biodiesel production using chemical and biological methods – a review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables**, ; Renewable and Sustainable Energy Reviews, (38), 368-382, 2014.

- BIOPEIXE. Projeto de produção de biodiesel a partir do beneficiamento da gordura de vísceras de peixe em mini-usinas. ASTEF-NUTEC, 2008.
- BLIGH, E. G. e DYER, W.J. **A rapid method of total lipid extraction and purification.** Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, (37), 911-917, 1959.
- CETINKAYA M; KARAOSMANOGLU F. **Optimisation of base-catalysed transesterification reaction of used cooking oil.** Energy Fuels;(18), 1888–1895, 2004.
- CHRISTIE, W. W. **Lipid analysis.** 2 ed. Oxford: Pergamon Press, 1982. 207p.
- CREMONEZ, P.A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W.C.; DE ROSSI, E.; FEIDEN, A.; CAMARGO, M.P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F.F.; **Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives;** Renewable and Sustainable Energy Reviews, (42), 415-428, 2015.
- DALAIA, K.; ISSARIYAKUL, T.; **Biodiesel from oils,** Renewable and Sustainable Energy Reviews, (31), 446-471, 2014.
- EMBRAPA. Empresa brasileira de Pesquisas Agropecuarias, julho, 2005.
- ENCINAR, J. M, GONZALEZ J. F.; RODRIGUEZ-REINARES. A. **Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel.** Ind Eng. Chem. Res; (44), 5491–5499, 2005.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova, (28), 19-23, 2005.
- GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **Marine oils: fish and whale oils.** In: Gunstone, F.D. The lipid handbook. Lon-don: Chapman & Hall, 1994.
- IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 2009.
- KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H. **Biodiesel from palm oil – an analysis of its properties and potential.** Biomass and Bioenergy, v.23, p.471-479, 2002.
- KHAN, T.M.Y.; ATABANI, A.E.; BADUDDIN, I.A.; BADARUDIN, A.; **Recent Scenario .and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production,** Renewable and Sustainable Energy Reviews, (37), 840-851, 2014.
- KNOTHE, G. **Oxidative stability of biodiesel.** In: KNOTHE, G.; GERPEN, H. V.; KRAHL, J. (Ed.) The biodiesel handbook. Illinois: AOCS PRESS, 2005. cap. 6.4.
- LAGO, R. C. A; ANTONIASSI, R. **Composição em ácidos graxos do óleo de cobertura de sardinha em conserva armazenados em temperatura ambiente.** Curitiba/PR, Brasil, 2000.
- LAURANCE, W. L.; ALBERNAZ, A. K. M.; FEARNESIDE, P. M.; VASCONCELOS, H; LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H.; **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification;** Applied Energy, (87), 1083–1095, 2010..
- LIMA, T. A. S; FAVERO, L. A; GOULART, D. F. **Caracterização e Estrutura da Cadeia Produtiva da Sardinha no Distrito de Diogo Lopes, Macau/RN.** X Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão – JEPEX 2010. UFRPE, Recife/PE, 2010.
- MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; Naik, S.N.; **Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review.,** Renewable and Sustainable Energy Reviews , 10 (3), 248-268, 2006.
- NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Química Nova., (23), 531-537, 2000.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. **Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.24, n.2, p.178-182, 2004.

RAMALINGA, K; VIJAYALAKSHMI, P. **A Mild and Efficient Method for Esterification and Transesterification Catalyzed by Iodine,** Tetrahedron Letters. Vol. (43), 879-882 , 2002.

REDA, S. Y; COSTA, B; SOSSELA, R. **Determinação da Glicerina Livre em Amostras de Biodiesel Etilico por RMN de Hidrogênio,** UFPR, Curitiba/PR, 2008.

SANTOS, A.G.D. **Avaliação da estabilidade Térmica e Oxidativa dos Biodieseis de Algodão, Girassol, Dênde e Sebo Bovino.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; J., **Transesterification of Vegetable Oils: a Review,** Braz. Chem. Soc., (9), 199- 210, 1998.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N.; **Advancements in development and characterization, of biodiesel: A review,** Fuel (87), 2355–2373, 2008.

SILVERSTEIN RM, BASSLER GC, MORRILL T. Spectrometric identification of organic compounds. New York: Wiley; 1991.

SOUZA, L. D. ; ARAÚJO, A. M. M.; GOMES, A. F.; EVANGELISTA, J. P. C.; MATIAS, L. G. O.; BEATRIZ, A. **-Production and characterization of physical-chemical biodieseis by heterogeneous catalysis utilizing iodine sublimed.** Química no Brazil, (05), 139-148, 2011.

VYAS, A.P.; VERMA, J.L.; SUBRAHMANYAM, N.; **A review on FAME production processes,** Fuel, (89), 1 – 9, 2010.

YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M. ; SALLEY, S.O.; SIMON, K.Y.; **Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis,** Top. Catal. (53),721–736, 2010.

www.guiadapesca.com.br. acesso no dia 07/05/2015.

Recebido: 22/05/2014

Aprovado: 10/06/2015