

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE VETERINÁRIA**

**RESÍDUOS DE PESCADO: PRODUÇÃO DE BIODIESEL E EXTRAÇÃO DE
COLÁGENO**

Aline Horn Pittigliani

Porto Alegre

2014/2

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE VETERINÁRIA**

**RESÍDUOS DE PESCADO: PRODUÇÃO DE BIODIESEL E EXTRAÇÃO DE
COLÁGENO**

Autor: Aline Horn Pittigliani

**Monografia apresentada à Faculdade de
Veterinária como requisito parcial para
a obtenção da Graduação em Medicina
Veterinária.**

Orientador: Danilo Pedro Streit Junior.

Co-orientador: Lis Santos Marques

Porto Alegre

2014/2

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas de minha família, por terem me permitido vivenciar diversos aspectos da vida e assim me mostrar as diversas opções que posso seguir. Dedico, também, este trabalho a todos os interessados nesta área que vieram antes de mim ou virão, sejam estes veterinários ou não.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo, a Deus por ter me fornecido esta oportunidade, a qual consegui aproveitar o máximo possível com relativa calma e sossego, contrário a tantos outros na mesma situação.

Agradeço a minha família, pois todos desempenharam um papel fundamental para que eu conseguisse atingir tal conquista. Minha querida dinda Denise, meus irmãos André e Gabriel, minhas tias Cláudia, Cláucia, Evelyse, meus primos Tiago, Guilherme, Renato, Ivyna, meus tios Ivan, Marcos, Tarcísio, Vitor, aos meus avós e seus irmãos, e ao meu pai.

Um agradecimento especial a minha mãe por sempre estar do meu lado, apoiando e estimulando para que fosse uma pessoa melhor. Assim como a Tatá, que foi sempre como uma segunda mãe pra mim e meu irmão.

Agradeço aos meus amigos por me acompanharem durante todos estes anos, tornando a vida na faculdade muito mais divertida e emocionante. Obrigada Elisa, Maicon e Juliana.

Aos companheiros conhecidos no fim do curso Pedro, Juliana, Gabriela, Marcelo, Daniel, Raycon, Itamar, Everton, Raquel, Fernanda, Ananda, Sher, Gabriel, Gustavo e muitos outros.

Aos veterinários que me ensinaram muito mais do que apenas o que está escrito em livros, Nina, Irene, Adriane, Lis, Laura, Fernanda, Vanessa, Lucianinha, Lu, Alexandra, Kelly, Daiana e tantos outros.

Às minhas gatas Nami e Tigresa, e a meus cachorros, Urso e Tody, sempre me inspirando com os mais simples atos, sem elas não teria conseguido chegar até o fim. Aos meus falecidos cachorros, Mysti e Oliver, que me inspiraram a seguir neste rumo e estiveram sempre em meus pensamentos.

Muitíssimo obrigada!

RESUMO

A aquicultura existe há milhares de anos, porém, nas últimas cinco décadas o crescimento da produção de pescados foi maior que o crescimento da população, entre as razões para isso foi a mudança nos hábitos alimentares. Entretanto, o aumento da produção de pescados também gerou um aumento na produção de resíduos líquidos e sólidos. Apesar de a natureza ser capaz de degradar parte dos resíduos e evitar parcialmente o impacto ambiental provocados pelos mesmos, quando estes resíduos estão em quantidades muito grandes a assimilação natural não é suficiente. O aproveitamento médio do pescado é de 50% e o resto normalmente é descartado como resíduo. Transformar esses resíduos em produtos com valor agregado é a base para o desenvolvimento sustentável do mundo moderno, além de evitar problemas ambientais. As vísceras, escamas e os ossos podem ser utilizados para a fabricação de farinhas, silagens e óleos de peixe. A carne residual da filetagem é utilizada para a obtenção de polpa de peixe, ingrediente utilizado na fabricação de empanados e embutidos. O óleo de peixe pode ser extraído durante a produção de farinha de peixe, sendo ambos muito utilizados na fabricação de rações como complementos energético e protéico, respectivamente. A silagem de peixe é um subproduto recente no Brasil e possivelmente uma fonte proteica para rações. O biodiesel pode ser obtido a partir do óleo de pescado e outras gorduras animais e vegetais, e é considerado um excelente substituto para o óleo de diesel, possuindo diversas vantagens no seu consumo e produção. A extração de colágeno de peixes tem se mostrado uma solução para alguns problemas encontrados na indústria química e farmacêutica. Todas as pesquisas indicam que a utilização dos resíduos é uma forma de aumentar os lucros tanto de pequenos produtores quanto de grandes empresas, além de evitar danos ambientais.

PALAVRAS CHAVES: Indústria de pescado, aproveitamento de resíduos, biodiesel, colágeno

ABSTRACT!

Aquaculture has existed for thousand years, however, in the past five decades, the growth of the fish production was higher than the population growth, among the reasons for this was the change in eating habits. However, increasing the fish production also resulted in an increase in the production of liquid and solid fish waste. Although nature can be able to degrade the residues and to partially avoid the environmental impact caused by them, when these residues are in very large quantities the natural assimilation is not enough. The average fish yield is 50% and the rest is usually discarded as waste. Transform this waste into value-added products is the basis for sustainable development of the modern world, in addition to avoiding environmental problems. Viscera, bones and scales can be used for the manufacture of flours, silage and fish oils. The residual meat is used to obtain minced fish, an ingredient employed in the production of sausages and nuggets. Fish oil can be extracted during the fishmeal production, both are widely used in the production of animal food as an energy and protein supplements, respectively. Fish silage is a recent byproduct in Brazil and a possibly protein source for animal feed. Biodiesel can be obtained from fish oil and other vegetable and animal fats, and is considered an excellent substitute for diesel oil, having several advantages in their use and production. Fish collagen extraction has proven to be a solution to some problems encountered in the chemical and pharmaceutical industry. Studies indicate that the use of waste is a way to increase the profits of both smaller producers and major companies in addition to avoiding environmental damage.

KEYWORDS: *Fish industry, waste recovery, biodiesel, collagen.*

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Agência Brasileira de Normas Técnicas

ALA – ácido alfa-linolênico

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e B combustíveis

B100 – biodiesel à 100%

B2 – biodiesel à 2%

B5 – biodiesel à 5%

BSE – encefalopatia espongiforme bovina

CO – monóxido de carbono

CO₂ – dióxido de carbono

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DHA – ácido docosaexaenóico

EM – microorganismos eficientes

EPA – ácido eicosapentaenóico

FACIT – colágenos associados a fibrilas com hélices triplas interrompidas

FAO – *Food and Agriculture Organization*

h – hora(s)

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

INPA – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia

kg – quilo(s)

kg/dia – quilos por dia

kg/hab/ano – quilo(s) por habitante por ano

kg/m³ – quilo(s) por metro cúbico

km – quilômetro(s)

km² – quilômetro(s) quadrado(s)

KOH – hidróxido de potássio

LDL – lipoproteínas de baixa densidade

mg KOH/g – miligrama de hidróxido de potássio por grama

mg/kg – miligrama(s) por quilo

mm²/s – milímetro(s) por segundo

NaCl – cloreto de sódio

NaOH – hidróxido de sódio

n° – número

NO₂ – óxido de nitrogênio

°C – graus Celsius

PAH – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

pH - potencial hidrogeniônico

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

PSC – colágeno solubilizado por pepsina

RIISPOA – Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal

SIF – serviço de inspeção federal

SO₂ – óxido de enxofre

UNISUL – Universidade do Sul de Santa Catarina

US\$ - dólares

ZEE – zonas econômicas exclusivas

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros exigidos pela ANP.....	39
Tabela 2 - Tipos de colágeno encontrados no corpo	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	AQUICULTURA NO BRASIL E NO MUNDO	13
3	RESÍDUOS NAS INDÚSTRIAS DE PESCADOS	17
3.1	Óleo de peixe	21
3.1.1	Óleo de peixe para o consumo animal.....	24
3.1.2	Óleo de peixe para o consumo humano.....	25
3.2	Farinha de peixe	28
3.2.1	Utilização da farinha de peixe	29
3.2.2	Processo de fabricação de farinha de peixe	30
3.3	Silagem	31
3.3.1	Utilização da silagem.....	33
3.3.2	Métodos de fabricação de silagem.....	34
3.3.2.1	Silagem ácida.....	34
3.3.2.2	Silagem Fermentada	35
3.4	Biodiesel	36
3.4.1	Produção de biodiesel.....	39
3.4.1.1	Reação de transesterificação.....	43
3.4.2	Impacto ambiental	46
3.4.3	Economia	48
3.5	Colágeno	51
3.5.1	Tipos e usos do colágeno.....	53
3.5.2	Produção de colágeno.....	57
3.5.3	Economia	59
4	DISCUSSÃO	60
5	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

Aquicultura é a produção em cativeiro de organismos aquáticos em qualquer um de seus estágios de desenvolvimento. A aquicultura existe há milhares de anos, tendo sido encontrado diversos registros de que os chineses, a vários séculos, já conheciam inúmeras técnicas de criação, e de que os egípcios criavam tilápia (*Oreochromis sp*) há mais de quatro mil anos (BRASIL, 2014). A grande produção de peixes existe principalmente em função da alimentação humana, em vista que a população exige cada vez mais por uma dieta mais saudável e variada. Entende-se por “pescados” todos os peixes, crustáceos, moluscos, anfíbios, quelônios e mamíferos de água doce ou salgada, usados na alimentação humana, de acordo com a definição do RIISPOA (ARGENTA, 2012 *apud* BRASIL, 1984). Atualmente a produção de pescados, através da aquicultura, corresponde aproximadamente 37% do total da produção de pescados mundial (FAO, 2013), entretanto, com os estoques pesqueiros em queda, a estimativa é de que nos próximos 10 anos a aquicultura precise fornecer mais de 50% para suprir a demanda crescente do mercado (BARCELLOS, 2012).

Nas últimas cinco décadas, o crescimento da produção de alimentos à base de pescados ficou em 3,2% ao ano, muito maior que o crescimento da população de 1,6%, sendo a China o maior contribuinte para o aumento da produção (FAO, 2014a). As carpas são as espécies mais cultivadas no mundo (BARCELLOS, 2012), sendo responsáveis por aproximadamente 14% da produção mundial de peixes de água doce (FAO, 2014b), criadas normalmente em policultivos, pois de acordo com Kestemont (1995) o crescimento e o rendimento seriam mais altos quando comparados com o monocultivo em virtude das interações positivas entre as espécies.

O aumento do consumo mundial de pescados que vem ocorrendo nas últimas décadas deve-se aos seguintes fatores: mudança dos hábitos alimentares dos brasileiros (a carne de peixe possui ótima qualidade nutricional, é fonte de proteínas de alto valor biológico, além de ser rica em vitaminas e ômega-3), o aumento das indústrias de pesca (o que diminui o preço do peixe e facilita sua distribuição), uma ampla diversificação cultural graças a globalização e campanhas para estimular o consumo de peixe (ARGENTA, 2012). Em 1999 o consumo médio de peixe no Brasil era de 6,15 kg/hab/ano, em 2011 esse número passou para 11,17

kg/hab/ano, sendo que em cada região do país houve diferenças, porém o consumo geral dos brasileiros aumentou significativamente (BRASIL, 2014a).

Intensificar a aquicultura para atender as demandas implica também em aumentar a quantidade de biomassa de animais produzidos por área à custa de fornecimento constante de alimento específico. Porém, uma vez que a alimentação dos peixes é responsável por 30% a 70% do total dos custos operacionais, esta é considerada como o fator mais importante para a administração dos cultivos modernos (BARCELLOS, 2012; ARRUDA, 2004).

Os peixes são elementos importantes constituintes da dieta humana já que são uma fonte de diversos componentes com significativo valor nutricional, como proteínas de alta qualidade, vitaminas, sais minerais e lipídios, além de serem a maior fonte de ácidos graxos poliinsaturados, especialmente o ácido eicosapentaenóico – EPA (C20:5) e o docosaexaenóico – DHA (C22:6), da série dos omega-3. Ômega-3 é a denominação usada para ácidos graxos poliinsaturados que possuem a primeira ligação dupla na posição três, enquanto o ômega-6 apresenta sua dupla ligação entre os átomos seis e sete, tendo ambos os efeitos hipotensores e redutores do nível de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) (ARRUDA, 2004 *apud* STANSBY, 1969; BELDA & POURCHET-CAMPOS, 1991; MINAZZI-RODRIGUES & Pentead, 1991; BADOLATO *ET AL*, 1994). Além disso, as maiores quantidades de EPA e DHA são geralmente encontradas nas partes não aproveitadas dos peixes, como vísceras e restos de filetagem (DAUKSAS *et al.*, 2005).

Porém, não apenas para a alimentação servem os peixes. Atualmente, o *zebrafish*, também conhecido como “*paulistinha*” (*Danio rerio*) está sendo utilizado como modelo experimental em inúmeras pesquisas relacionadas desde a toxicidade de fármacos até distúrbios comportamentais humanos.

Em comum, todas as produções de pescados, seja para uso comercial ou experimental, produzem resíduos sólidos. Os resíduos da industrialização do pescado podem ser direcionados para várias modalidades de aproveitamento: alimentos para consumo humano, alimentos para consumo animal (rações), dietas parenterais hipoalergênicas (através da extração de proteínas de baixo peso molecular de acordo com pesquisas feitas por Marquez *et al.*, 2004), fertilizantes ou adubos orgânicos, bicomcombustível, produtos químicos, e ainda é possível aproveitá-los no desenvolvimento de produtos funcionais como quitosana, cálcio de ostra e óleo rico em Omega-3 (NUNES, 2011). Além disso, ainda existe o grave problema de resíduos líquidos. A poluição

hídrica, causada principalmente pelo ser humano pode ser facilmente detectada em rios e lagos em todo o mundo, assim como em mares próximos das grandes cidades, e tem se tornado tão sério que atualmente é uma das maiores ameaças ao suprimento de água potável em muitas regiões do mundo, pois a maioria dos leitos subterrâneos se encontram contaminados por substâncias químicas e/ou biológicas (ARRUDA, 2004).

Um dos principais impactos ambientais causados pela piscicultura é a liberação de efluentes ricos em nitrogênio e fósforo, que embora sejam bons fertilizantes, podem causar a eutrofização dos corpos da água que recebem esses efluentes. Algumas soluções foram sugeridas, entre elas a utilização de sistemas de policultivo, para que os nutrientes presentes na água sejam melhores aproveitados (BARCELLOS, 2012).

O consumo diário, na alimentação da população japonesa, inclui uma grande variedade de espécies de peixes, variando desde os pratos com peixe cru, como o *sashimi*, até o peixe incluído na sopa. Em ambos é realizada a remoção da pele, dos ossos e das barbatanas (embora existam pratos que utilizem as barbatanas, especialmente fritas como o *karaage*, porém na maioria das vezes são elas tratadas como resíduos). Além disso, grandes quantidades de resíduos são produzidos em peixarias e entrepostos de pescados (NAGAI & SUZUKI, 2000). E apesar disso, sabe-se que pele, ossos e barbatanas têm um alto valor nutricional, porém sua utilização é mínima (NAGAI & SUZUKI, 2000; FELTES *et al.*, 2010).

Apesar de a natureza ser capaz de degradar os resíduos orgânicos e reduzir, em parte, os impactos provocados pelos mesmos, alguns desequilíbrios ecológicos têm ocorrido e em quantidades que a capacidade de assimilação natural não é suficiente (RODRIGUES, 2013). Transformar os materiais descartáveis e poluentes em produtos com valor agregado é a base para o desenvolvimento sustentável do mundo moderno. Logo, reduzir o uso indiscriminado de matéria-prima para evitar desperdícios e promover a reciclagem dos resíduos é condição essencial para garantir processos mais econômicos e com menor impacto ambiental (LIMA, 2013).

O presente trabalho tem como objetivo revisar as possibilidades para o resíduo da cadeia de pescados, levando em consideração os aspectos ambientais, econômicos e sociais, com ênfase na produção de biodiesel e na extração de colágeno.

2. AQUICULTURA NO BRASIL E NO MUNDO

Está previsto que a população mundial ultrapasse nove bilhões de pessoas em 2050, isso significa que a agricultura mundial teria de crescer 60% em comparação com os níveis de 2005/2007. Esse processo também causaria uma mudança nos padrões de consumo, especialmente no que se refere à subnutrição. A subnutrição em países subdesenvolvidos diminuirá, mas em países desenvolvidos e em desenvolvimento irá aumentar, especialmente pelo aumento de uma vida sedentária associada à dietas com tendências a se tornarem mais ricas em gordura saturadas, açúcares e sal (FAO, 2013). Porém, para atingir tais números é necessário que a produção agropecuária acompanhe este crescimento, o que significa também uma maior produção de resíduos em geral.

A pesca mundial de peixes para consumo humano teve alto crescimento durante o final da década de 80, especialmente em países desenvolvidos, devido principalmente ao avanço tecnológico da época que aumentou a capacidade de pesca. No entanto, nessa época a pesca entrou em um impasse, pois ocorreu sobrepesca e, como resultado, foram criados limites: as “Zonas Econômica Exclusivas” (ZEE) (DELGADO, 2003). De acordo com a Convenção das Nações Unidas, todos os países costeiros têm direito a declarar uma zona econômica exclusiva de espaço marítimo após suas águas territoriais, na qual possuem a responsabilidade na gestão ambiental e preferência na utilização dos recursos, com exceção da Antártida devido ao Tratado da Antártida (proíbe a exploração econômica predatória exclusiva na Antártida e nas ilhas situadas ao sul do paralelo 60S). Normalmente as ZEE possuem uma extensão de 200 milhas após o mar territorial, porém este valor pode ser diferente dependendo da plataforma marítima (EQUIPA KNOOW, 2008). Ao longo do tempo o problema se agravou com as políticas de pesca voltadas para a divisão e proteção dos territórios aquáticos nacionais, pois a diminuição do número de pescados de vida livre levou a ocorrência de disputas pelos direitos de pesca, tornando os limites mais rígidos e exclusivos. Houve casos em que as disputas inclusive se tornaram violentas como na “Guerra do Bacalhau Islandês”, entre o Reino Unido e a Islândia, na qual ocorreram disputas pelos direitos de pesca no Atlântico Norte entre 1950 e 1970, terminando apenas em 1976, com a aceitação da ZEE da Islândia pelo Reino Unido (DELGADO, 2003).

A produção mundial de pescado atingiu aproximadamente 146 milhões de toneladas em 2010, sendo os maiores produtores a China (63,5 milhões de toneladas), a Indonésia (11,6 milhões de toneladas) e a Índia (9,3 milhões de toneladas). O Brasil contribuiu com pouco mais de 1,2 milhões de toneladas, apenas 0,86% da produção mundial de pescados (MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA, 2010; BRASIL, 2014a). Mesmo o Brasil possuindo mais de três mil espécies de peixes nativos conhecidos, menos de 20% dessas espécies participa da produção nacional (BRASIL, 2014a). Os países em desenvolvimento são os principais responsáveis pelo aumento do consumo de pescados, em crescimento desde 1960, especialmente no que se refere ao consumo de crustáceos e moluscos. Esse aumento do consumo também incitou o aumento da piscicultura nos países em desenvolvimento, como Indonésia, Tailândia, Bangladesh, Peru, entre outros (DELGADO, 2003).

A produção brasileira de pescado tem alcançado, nos últimos anos, patamares de desenvolvimento com grande destaque no cenário nacional, entretanto, ainda existe uma demanda ascendente por pesquisas buscando aplicar novas tecnologias em vários setores da produção aquícola. A aquicultura brasileira encontra-se em um momento de expansão atribuído, principalmente, ao surgimento de políticas públicas de incentivo à produção e ao consumo de organismos aquáticos (LIMA, 2013). A produção atual do Brasil está em aproximadamente dois milhões de toneladas de pescado, sendo que 40% do total são de espécies cultivadas. Essa quantidade de pescados gera um PIB de cerca de R\$ 5 bilhões, proporcionando mais de 3,5 milhões de empregos diretos e indiretos (BRASIL, 2014).

O aumento na produção direciona a atividade pesqueira para investir, cada vez mais, na construção de estabelecimentos capazes de beneficiar a matéria-prima e ofertar maior quantidade de produtos processados e com alto valor agregado. Isso atende às exigências de um novo mercado consumidor mais seletivo quanto à qualidade e praticidade do produto final. Essas ações acabam por desenvolver pilares considerados impactantes para o meio ambiente, em decorrência do alto consumo de recursos naturais e da geração de resíduos industriais considerados altamente poluentes (LIMA, 2013).

Mais de 80% do território nacional está localizado na região tropical drenada por duas grandes bacias hidrográficas brasileiras: a bacia Amazônica e a bacia Platina (composta pela sub-bacias dos rios Paraná, Paraguai e Uruguai), sendo que nesta última existem mais de 100 grandes

reservatórios e barragens com o intuito de gerar energia e armazenar água, compreendendo mais de cinco milhões de hectares de área alagada (ARRUDA, 2004). De fato, o Brasil possui mais de 3,5 milhões de hectares de lâmina d'água em reservatório de usinas hidrelétricas (BRASIL, 2014) e 8.000 km de litoral (BARCELLOS, 2012), passíveis de uso sustentável para produção em cativeiro, mostrando assim um país com um enorme potencial para a aquicultura de águas interiores e oceânicas (BARCELLOS, 2012; BRASIL, 2014b).

A Amazônia compreende mais de 40% do território nacional, sendo coberta em sua maioria por florestas tropicais e drenando para o Oceano Atlântico através da bacia Amazônica (ARRUDA, 2004). Porém, por ser uma área muito pouco industrializada e com um grande número de aldeias indígenas e ribeirinhas é difícil obter dados precisos sobre sua produção total de pescados, pois muito do que é produzido ou extraído acaba por ser utilizado em comércio informal ou para consumo próprio. Porém, com os dados obtidos, calcula-se que no ano 2011 a Região Norte do país tenha produzido 94,6 mil toneladas de peixe em piscicultura (BRASIL, 2014a).

A região Central compreende as planícies pantaneiras, por onde correm vários tributários do rio Paraguai. O Pantanal é uma região que se estende por partes da Bolívia, Paraguai, Argentina e pelo Brasil Central, sendo considerada como um dos últimos santuários da vida selvagem tropical, abrangendo uma área de 1,4 milhões de km², que permanece alagada a maior parte do ano (ARRUDA, 2004). O Pantanal era considerado um dos maiores berçários naturais de peixes, suportando uma pesca de 10 mil toneladas por ano na década de 90 (ARRUDA, 2004 *apud* CASTAGNOLLI, 1995). Porém, este número vem diminuindo com o passar do tempo, devido a inúmeros fatores, como mudanças climáticas, poluição ambiental, sobrepesca, entre outras (BRASIL, 2014). Em comparação, a aquicultura na região cresceu, sendo que no ano de 2011 foram produzidas 75,1 mil toneladas de peixe, enquanto em 2010 foram produzidas 69 mil toneladas (BRASIL, 2014a).

A região Sul compreende os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. O perfil geográfico da região apresentam grandes áreas planas, onduladas e outras montanhosas, conferindo a essa região diversos microclimas que variam do tropical ao temperado (POLI *et al.*, 2000). Entretanto, a maior parte da Região Sul possui um clima temperado, com estações definidas e invernos rigorosos, dificultando a produção de espécies tropicais, que apresentam

uma taxa de crescimento diminuído e alta mortalidade nessas condições. Por outro lado, a região possui uma extensa lâmina d'água, com diversas barragens para a irrigação de lavouras, para a movimentação de usinas hidrelétricas e inúmeros açudes-bebedouros para o gado, mantendo assim uma boa parte da água subutilizada, mesmo possuindo um grande potencial (BARCELLOS, 2012). Embora os primeiros registros sobre a prática da piscicultura na região sul datem de 1942, foi apenas entre 1970 e 1980 que a aquicultura se instalou definitivamente na região, porém foi feita sem a preocupação com a origem das espécies introduzidas, com a qualidade genética e, sobretudo, sem os cuidados sanitários necessários (POLI *et al.*, 2000). O jundiá (*Rhamdia quelen*) é uma espécie apropriada para produção em regiões onde o clima temperado e subtropical é predominante, inclusive em culturas intensivas, no sistema de monocultivo em gaiolas, apresenta altas taxas de sobrevivência (BARCELLOS, 2012).

A região Sul foi responsável pela produção de 153,7 mil toneladas de peixes em 2011 apenas na piscicultura (BRASIL, 2014a). No entanto, a situação varia muito entre os estados. O Estado de Santa Catarina é o maior produtor brasileiro da pesca extrativa marinha seguido pelos estados do Pará e da Bahia (FELTES ET AL, 2010 *apud* IBAMA, 2008), e é o 2º maior produtor de pescados em aquicultura, perdendo apenas para o Paraná, cada um com uma produção de 56,3 e 73,8 mil toneladas respectivamente (BRASIL, 2014a). Santa Catarina é responsável por 95% da produção de mexilhões e ostras do Brasil (BRASIL, 2014a). Enquanto isso, o Rio Grande do Sul produziu no mesmo ano apenas 17 mil toneladas, uma quantidade significativamente menor que Santa Catarina e Paraná (BRASIL, 2014a). No entanto, do ano de 2009 para 2010 a produção de peixes no Rio Grande do Sul cresceu 24,5% para atender o aumento da demanda regional por pescados, uma vez que o consumo de pescados na mesma época cresceu 8% (ARGENTA, 2010).

De acordo com Vidotti (2006), a tilápia é a espécie de peixe de água doce mais processada no Brasil, especialmente para a produção de filés frescos ou congelados, sendo seu rendimento médio de 30%. Os resíduos gerados pelo comércio de tilápias vêm de entrepostos (no atacado) e de peixarias (no varejo). No atacado, os resíduos são principalmente peixes descartados pelo Serviço de Inspeção Federal (SIF), em razão de não estarem adequados para o consumo humano, e podem ser constituídos por peixes inteiros ou cortes. Já no comércio varejista, os resíduos são constituídos de partes da “toaleta” (etapa do processamento em que ocorre a retirada das vísceras, escamas, cabeça, nadadeiras e a filetagem, quando necessário), sendo destinados à comercialização, conforme a exigência do mercado local (VIDOTTI, 2006).

3. RESÍDUOS NAS INDÚSTRIAS DE PESCADOS

Aumentar o consumo de um determinado alimento gera uma maior demanda de produção. O aumento do número de consumidores mais exigentes quanto à qualidade, rastreabilidade e praticidade dos produtos comercializados, obriga às indústrias alimentícias desenvolverem processamentos mais complexos sobre a matéria prima para dispô-la no mercado com maior atratividade. Conseqüentemente, uma grande quantidade de recursos naturais é utilizada por essas indústrias que acabam gerando resíduos com potencial poluidor ao meio ambiente caso não sejam tratados adequadamente (ARRUDA, 2004).

De forma genérica, os resíduos são partes excedentes das atividades agroindustriais, sendo classificados como componentes gasosos, líquidos ou sólidos. Quando lançados no meio ambiente sem o devido tratamento, esses resíduos poderão ocasionar sérias alterações nas características do ar, da água e do solo, tornando-se prejudiciais para toda a vida aquática e terrestre (LIMA, 2013). A definição de resíduos sólidos, segundo a NBR 10.004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004), refere-se a “todos os compostos de características sólidas ou semi-sólidas resultantes, por exemplo, de vários segmentos da indústria, do comércio e dos sistemas de produção agrícola e animal”. Ainda, de acordo com sua classificação, os resíduos podem ser divididos em duas classes: classe I e classe II. Os resíduos da classe I são considerados materiais perigosos e que apresentam características físicas, químicas ou infecto-contagiosas passíveis de transmitir riscos à saúde pública e ao meio ambiente. Os resíduos da classe II são denominados materiais não perigosos e podem ser divididos em: componentes com solubilidade em água e passíveis de biodegradação ou componentes não inertes, insolúveis no substrato em que estejam presentes (LIMA, 2013).

O impacto da aquicultura no ambiente começa desde sua implementação, pois esta deve ser muito bem planejada para ter um impacto mínimo na degradação da flora e fauna local durante o desmatamento necessário para a construção dos viveiros. Recomenda-se evitar ocupar locais inadequados do ponto de vista ambiental, cuidar com a alteração do fluxo da água em locais com poucos recursos hídricos, e planejar o lançamento de efluentes provenientes dos viveiros para não deteriorarem a qualidade dos ecossistemas aquáticos naturais (MANUAL, 1999). Os efluentes vindos da aquicultura podem conter algicidas, molucidas, antimicrobianos, parasitas,

microorganismos patogênicos, bactérias resistentes a determinados antimicrobianos, algas tóxicas como consequência da eutrofização dos tanques, altas quantidades de amônia e nitrogênio, assim como muita matéria orgânica, entre outras substâncias tóxicas (MANUAL, 1999). , A sugestão mais utilizada atualmente para a resolução do problema com os efluentes gerados na aquíicultura é a incorporação dos efluentes na agricultura, uma vez que normalmente os efluentes deste tipo de atividade possuem uma ampla gama de nutrientes que podem ser úteis para algumas espécies vegetais (MANUAL, 1999; KUBITZA; 2006, LIMA, 2013).

Entretanto, a aquíicultura não é a única a gerar resíduos, a pesca extrativa também produz muitos resíduos: A sardinha-verdadeira (*Sardinella brasiliensis*), principal recurso pesqueiro do Brasil, teve uma produção de mais de 54 mil toneladas em 2006 (FELTES ET AL, 2010) e gerou, em média, 35 e 47,8% de resíduos nas linhas de eviscerados e de espalmados, respectivamente (FELTES ET AL, 2010 *apud* LEE, 1963; MORALES-ULLOA & OETTERER, 1995; PESSATTI, 2001; SEIBEL & SOARES, 2003). Já no enlatamento de atum a produção de resíduos é cerca de 60% do total, sendo compostos principalmente por cabeça, espinhaço, vísceras, carne escura e uma pequena quantidade de carne branca (FELTES *et al.*, 2010).

Os maiores impactos provocados por resíduos sólidos orgânicos, além da possível contaminação, são decorrentes da fermentação do material, a qual pode ocasionar à formação “chorume” (líquido de elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) formado com a degradação do material orgânico e a lixiviação de substâncias tóxicas), além da proliferação de vetores e do mau cheiro (RODRIGUES, 2013).

Os resíduos de pescado, juntos aos postos de beneficiamento e comercialização, causam graves problemas de poluição ambiental, pois nem sempre é economicamente viável o transporte destes para fábricas de processamento de subprodutos (NUNES, 1999).

De acordo com Rodrigues (2013), os resíduos orgânicos gerados durante o processo de beneficiamento de crustáceos, como o camarão, são constituídos principalmente por cabeça (cerca de 35%) e carapaça (cerca de 15%) Os resíduos oriundos do beneficiamento de camarão e siri podem ser utilizados para a extração da quitina presente no exoesqueleto, sendo esta um biopolímero (RODRIGUES, 2013 *apud* Moura *et al.*, 2006). A quitina, devido a sua versatilidade, pode ser utilizada como agente floculante no tratamento de efluentes, como adsorvente na clarificação de óleos, e, principalmente, na produção de quitosana, a qual é

utilizada na medicina e nas indústrias química, farmacêutica e alimentícia (RODRIGUES, 2013). O peixe pode ser comercializado in natura ou industrializado, na forma de peixe congelado, enlatado, salgado, conservas e outros produtos (FELTES *et al.*, 2010). A industrialização do peixe envolve, basicamente, a sua obtenção, sua conservação, seu processamento/ elaboração, embalagem, transporte e a comercialização, porém durante todo o processo uma grande quantidade de resíduos são gerados (FELTES *et al.*, 2010).

Comumente, os resíduos da classe II são os que apresentam maior potencial para implantação de tecnologias de reaproveitamento nas agroindústrias. Por conseguinte, podem apresentar alta capacidade de valorização desde que inseridos em processos adequados de reutilização consciente (LIMA, 2013). Os resíduos sólidos do beneficiamento de peixe são destinados principalmente à alimentação animal, mas também podem ser aproveitados para a produção de fertilizantes ou produtos químicos, iscas e artesanato (FELTES *et al.*, 2010 apud CAVALCANTE JÚNIOR *et al.*, 2005; LEE, 1963; SEIBEL & SOARES, 2003; MANUAL, 1999). Kubitza e Campos (2006) classificam os resíduos sólidos da indústria pesqueira em dois grupos, considerando-os como adequados ou não adequados para produção de subprodutos utilizados na alimentação humana. As vísceras, escamas e o esqueleto, por exemplo, são matérias-primas da fabricação das farinhas, silagens e óleos de peixe, comumente empregados na alimentação animal. A carcaça contendo carne residual da filetagem, por sua vez, é submetida a processos para obtenção da polpa de peixe, principal ingrediente na fabricação de empanados e embutidos, muito apreciados na alimentação humana e com excelente valor agregado. A pele dos peixes de couro como de jundiás, cações e raias são utilizadas na produção de couro (ISLAM *et al.*, 2004, KUBITZA & CAMPOS, 2006; LIMA, 2013, ARRUDA, 2004; FELTES *et al.*, 2010).

Grande parte da tecnologia conhecida para uso na indústria de pescados, não se apresenta economicamente atrativa, devido ao elevado custo de investimento inicial. Além disso, muitas das alternativas mais comuns possuem demasiadas desvantagens, como a instalação de aterros sanitários e lagoas de tratamento de efluentes, responsáveis por gerar um odor altamente desagradável próximo a águas da costa ou do interior, sendo que estas áreas muitas vezes são aproveitadas como áreas de lazer. (ARRUDA, 2004).

Mesmo que o consumo humano de pescado aumentasse ao máximo, sempre haveria uma quantidade de pescados produzidos que seriam considerados como inadequados ou que estariam

acima da capacidade de processamento, levando então ao seu descarte e assim, produção de resíduos. (ARRUDA, 2004).

No caso do pescado, há uma grande quantidade de matéria orgânica aproveitável, particularmente cabeças, coluna vertebral, partes de carne aderidas a coluna, sobras da filetagem, barbatanas, entre outros, resultando num aproveitamento médio de apenas 50% do pescado (ARRUDA, 2004; FELTES *et al.*, 2010; MANUAL, 1999). Sendo deste modo extremamente justificável a necessidade de encontrar um meio que aproveite esse material de descarte. Para tal, os resíduos da industrialização de pescado foram divididos em quatro categorias para facilitar seu destino: alimentos para consumo humano, ração para animais, fertilizantes ou produtos químicos. A grande maioria se destina à produção de farinha de peixe utilizada como ingrediente na ração animal. Os resíduos da filetagem são aproveitados principalmente na forma de “*minced*”, podendo alcançar o maior preço entre produtos reciclados, por ser muito útil em países com problemas de desnutrição dando origem a vários produtos como o *surimi*, *chikuwa* e o *kamaboko* (GUTIERRE, 2011; ARRUDA, 2004). O “*minced fish*” é definido pelo *Codex Alimentarius* como produto obtido a partir de uma única espécie ou mistura de espécies de peixes com características sensoriais similares, submetido a processo de separação mecânica, resultando em frações de músculo esquelético isentas de ossos, vísceras e pele, sendo considerado como uma geração mais antiga do *surimi* (LESSI, JESUS & TENUTA-FILHO, 2001). *Surimi* pode ser definido como um concentrado de proteínas produzido através de repetidas lavagens da carne mecanicamente separada de pescado, formando uma pasta que pode ser congelada. O *kamaboko* e o *chikuwa* são produtos à base de *surimi* e consumidos principalmente na Ásia (PACHECO, 2008).

A construção de graxarias, por exemplo, representa uma excelente forma de transformação dos resíduos em subprodutos como a farinha e o óleo de peixe, muito valorizados no mercado. Entretanto, este empreendimento exige um elevado custo de implantação, o que torna inviável para a maioria das pequenas empresas e cooperativas de pescadores. A incineração pode ser considerada como uma alternativa para reduzir a quantidade de resíduos sólidos industriais, no entanto, muito se discute a respeito de sua operação, pois ela representa uma nova fonte de poluição atmosférica. Os aterros sanitários são utilizados por empresas, muitas vezes consideradas clandestinas, que dispõem grande quantidade de material poluente em locais sem qualquer tipo de segurança. Essas práticas contaminam o solo, os aquíferos, os leitos dos rios e afetam a qualidade do ar (LIMA, 2013). As águas residuais geradas na industrialização de peixe

contêm diversos sólidos suspensos, restos de peixe e elevada demanda química e bioquímica de oxigênio (FELTES *et al.*, 2010; MANUAL, 1999;). Por essa razão, toda a água gerada no processo deve ser encaminhada para uma estação de tratamento de efluentes e recolhida em um tanque de retenção para a separação da fase sólida (ISLAM *et al.*, 2004; FELTES *et al.*, 2010), ou a água também pode ser aproveitada em sistemas aquapônicos (integração de sistemas hidropônicos com criação de peixes) e para fertirrigação (HISANO, LOSEKANN, & SILVA, 2013).

3.1. Óleo de peixe

Segundo o Regulamento Industrial de Inspeção Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA), entende-se por óleo de pescado o produto líquido obtido pelo tratamento de matérias-primas pela cocção a vapor, separado por decantação ou centrifugação e filtração. Suas características devem satisfazer as condições de cor amarelo-claro ou amarelo-âmbar, tolerando-se ligeira turvação, máximo de 1% de impurezas, 10% de umidade, 3% de acidez em ácido oléico e não conter substâncias estranhas, outros óleos animais ou vegetais (LIMA, 2013).

A matéria-prima utilizada para a produção de óleo de peixe pode ser classificada em três tipos: peixes capturados exclusivamente para a produção de farinha e de óleo, peixes adquiridos de outras pescarias (espécies de baixo valor comercial) e cortes residuais e vísceras da indústria de processamento (SEGURA, 2012). No processo de obtenção da farinha de peixe extrai-se também o óleo, portanto, na mesma linha de processamento obtêm-se os dois produtos, o óleo e a farinha de peixe. O óleo de peixe é muito utilizado na alimentação animal e pode ser considerado, também, como matéria-prima para o preparo de cosméticos, detergentes, tintas, vernizes e biodiesel (LIMA, 2013).

O óleo é obtido durante o cozimento e prensagem da matéria prima, principalmente em peixes produzidos em sistemas intensivos de criação, pois, nestes, a deposição de gordura é maior em razão da alimentação e peso de abate, sendo superior à dos peixes de captura (MARTINS, 2012). As características qualitativas e quantitativas tanto do óleo como da farinha dependem das

características da matéria-prima utilizada no processamento, pois qualquer tipo de processamento conserva as referidas características (VIDOTTI & GONÇALVES, 2006). Em geral, o óleo de peixe é composto de uma variedade de ácidos graxos (saturados, insaturados, mono e poli) e alto teor de vitaminas, em especial a vitamina A (ARRUDA, 2004 *apud* ARO *et al.*, 2000; LANDS, 2005; PACHECO & BARRERA-ARELLANO, 1994; PESSATTI, 2001; SHAHIDI & SHUKLA, 1996; WARD, 1995, FELTES *et al.*, 2010).

O processo mais utilizado para obter-se o óleo de peixe é através do cozimento e prensagem. Todo o *liquor* removido da massa de pescado é misturado e depois centrifugado a uma temperatura de 80°C para a obtenção de um óleo primário, também denominado “óleo bruto”. Posteriormente, esse óleo é armazenado e pode ser comercializado sob forma de aditivo para a formulação de ração animal ou receber um processamento específico e refino para a obtenção de um óleo clarificado, inodoro, insípido e com estabilidade oxidativa máxima para a utilização na alimentação humana (LIMA, 2013). Entretanto, o óleo obtido através de processos que envolvem aquecimento e prensagem do resíduo para a produção de farinha de peixe possui baixa qualidade e normalmente não pode ser utilizado para consumo humano. Por isso é preferível a centrifugação para sua extração, pois proporciona um óleo de pescado em melhores condições físico-químicas (ARRUDA, 2004).

O processo de refino do óleo para a obtenção de um produto de melhor qualidade é essencial, porém, o Brasil, com toda a sua potencialidade pesqueira, carece de processos tecnológicos adequados de refino do óleo de pescado para o uso na alimentação humana. Os suplementos alimentares à base de óleo de peixe contendo alto teor de ácidos graxos ômega-3, por exemplo, apresentam grande demanda de mercado, porém são processados no exterior e importados apenas para serem encapsulados pelas indústrias brasileiras, o que gera um grande custo ao Brasil (MARTINS, 2012).

Um dos processos mais importantes para o uso dos óleos de origem animal é a correção de sua acidez através de um processo de neutralização. A neutralização consiste na adição de uma solução alcalina, geralmente de hidróxido de sódio, ao óleo bruto causando uma série de reações químicas e processos físicos que resultam em uma maior estabilidade do óleo (MARTINS, 2012). Óleos e gorduras são substâncias vulneráveis ao processo de oxidação. O processo oxidativo, também chamado de estresse oxidativo, é um desequilíbrio entre a geração de compostos

oxidantes (radicais livres) e a atuação dos sistemas de defesa antioxidante, causando danos às funções celulares básicas e ao código genético (EVANS *et al.*, 2005). A resistência do óleo ou da gordura aos processos oxidativos determina a sua estabilidade oxidativa, por isso a importância do processo de neutralização (SANTOS, 2008). Considera-se estabilidade oxidativa como a resistência da amostra à oxidação, sendo o resultado expresso pelo período de indução (o tempo dado em horas entre o início da medição e o aumento brusco na formação dos produtos de oxidação). Este é um parâmetro utilizado para avaliar a qualidade de óleos e gorduras e não depende apenas da composição química, mas também reflete as condições de manuseio, processamento e estocagem do produto (LIMA, 2013). As alterações mais frequentes em óleos e gorduras ocorrem principalmente por processos bioquímicos e químicos. Os processos bioquímicos dependem da umidade, da atividade enzimática e da presença de microrganismos, e os químicos, também chamados de auto-oxidação e foto-oxidação, ocorrem com interação do oxigênio (SMOUSE, 1995).

Há um alto teor de ácidos graxos poliinsaturados da família do ômega-3 presentes nos óleos de pescado, conferindo a esses óleos uma notável importância na saúde ao possibilitar seu uso com propósitos farmacêuticos. Contudo, deve-se levar em consideração a velocidade que tais óleos oxidam e a necessidade de estender a estabilidade dos mesmos (ARRUDA, 2004; SEGURA, 2012; LIMA, 2013). O óleo de pescado bruto é normalmente empregado para consumo animal e destinado à produção de tintas, vernizes e acabamentos de couro, não existindo dados seguros sobre a produção total de óleo de pescado produzido no Brasil (ARRUDA, 2004). Porém, em 2009 a produção mundial de óleo de peixe foi de 530 mil toneladas, sendo o Peru o maior fornecedor tanto de farinha como de óleo de peixe (SEGURA, 2012 *apud* FAO, 2010).

Um método alternativo de produção de óleo de peixe que ainda está sendo pesquisado é o congelamento da matéria prima a -20°C seguido por um aquecimento com temperatura controlada ao redor dos 60°C . Este seria um método mais prático, podendo ser utilizado com volumes menores que os requeridos a nível industrial, além de não necessitar nenhum tipo de solvente nem equipamentos especializados (SEGURA, 2012).

3.1.1. Óleo de peixe para o consumo animal

Há cerca de 60 anos, descobriu-se a existência de ácidos graxos essenciais para certas espécies animais, como cães, suínos, aves, bezerros e cabras, sendo então possível desenvolver experimentalmente sintomas de deficiência. No geral, foram observadas descamação da pele, necrose de causa, reprodução e lactação prejudicadas, crescimento retardado e, em alguns casos, morte de acordo com o relatado por Maciel (2014). Os ácidos araquidônico, linoléico e linolênico corrigiram a deficiência parcialmente (MACIEL, 2014). Com isso foi provada a necessidade de rações com não apenas a quantidade certa de ácidos graxos, mas também uma fonte de gordura de qualidade. A partir daí começaram a ser realizadas pesquisas sobre quais seriam as melhores fontes de ácidos graxos para as rações dos animais de produção, tendo o óleo de peixe se destacado devido a sua composição com altas quantidades de ácidos graxos omega-3 e omega-6 (CASTANHÃO, 2012).

Os óleos frequentemente são utilizados em rações, pois possuem valor energético mais alto que os carboidratos e as proteínas, aumentando a eficiência alimentar das rações de aves e suínos principalmente (MACIEL, 2014). O óleo de peixe é muito utilizado na produção de ração animal, sendo um grande concorrente do óleo de soja, porém o óleo de peixe possui Omega-6 e tem o preço mais acessível. O óleo de peixe possui um potencial ainda inexplorado, porém o pouco que é utilizado até o momento proporcionou um grande crescimento a diversas indústrias. No nordeste, por exemplo, algumas indústrias chegaram inclusive a ter um crescimento de 500% em apenas 3 anos após aumentarem o investimento na produção de óleo de peixe (CASTANHÃO, 2012). O óleo de peixe também é muito utilizado na fabricação de rações para peixes, especialmente as espécies carnívoras, que necessitam de uma ração com maiores níveis de energia para terem um rendimento parecido com o de espécies de peixes que se alimentam de plâncton. Considerando que no Brasil a produção aquícola vem aumentando, especialmente a continental, a demanda por farinha e óleo de peixe para a elaboração de rações para as criações tendem também a aumentar (SEGURA, 2012).

O óleo de peixe produzido é utilizado em grande escala também na produção de rações para *pets*, especialmente por conter uma grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados. Embora seu uso seja embasado principalmente no efeito nas doenças de pele, algumas pesquisas já demonstram outros efeitos benéficos, especialmente no que diz respeito a saúde das articulações e

do sistema cardiovascular (SIQUEIRA *et al.*, 2014). E como atualmente os proprietários querem o melhor alimento possível para seu animal de estimação, as indústrias de ração tem investido muito em pesquisas para o melhoramento das rações, inclusive com o máximo proveito do óleo de peixe (SEGURA, 2012). Porém, o fornecimento de níveis elevados de óleo de pescado na dieta de animais monogástricos pode provocar a formação de “*off-flavor*” e prejudicar a aceitabilidade do produto final, normalmente rações com mais de 5% de óleo de peixe já começam a apresentar problemas na palatabilidade (FAO, 2013; MACIEL, 2014).

3.1.2. Óleo de peixe para o consumo humano

Os ácidos graxos poliinsaturados n-3 e n-6, também chamados de Omega-3 e Omega-6 respectivamente, são precursores dos eicosanóides, moléculas sinalizadoras do sistema imune ou da resposta inflamatória tanto em humanos quanto em animais (SEGURA, 2012). Em termos gerais, os ácidos graxos n-6 resultam em eicosanóides de ação mais potente quando comparados com os ácidos graxos n-3, o que poderia levar a diversas desordens de saúde se houvesse um produção exagerada de eicosanóides derivados de ácidos graxos n-6. Para evitar isso, profissionais da área da saúde recomendam ter uma dieta com quantidades equilibradas de ácidos graxos n-3 e n-6 (SEGURA, 2012; ZHENG *et al.*, 2013; ARGENTA, 2012; GEBAUER *et al.*, 2006; DELGADO *et al.*, 2003). Porém, a alimentação humana atual é pobre em ácidos graxos n-3, ao contrário dos ácidos graxos n-6, que são mais abundantes nos alimentos de origem animal e alguns de origem vegetal (SEGURA, 2012).

Há um alto teor de ácidos graxos poliinsaturados da família n-3 presentes nos óleos de pescado, conferindo a esses óleos uma notável importância ao possibilitar seu uso com propósitos farmacêuticos. Contudo, deve-se levar em consideração a velocidade que tais óleos oxidam e a necessidade de estender a estabilidade dos mesmos (SEGURA, 2012; ARRUDA, 2004). Os óleos de peixe costumam conter 30% de ácidos graxos essenciais n-3, estando presentes, principalmente, nas formas de EPA (18%) e DHA (12%) (ARRUDA, 2004 *apud* PACCHIONI, 1999). Porém esta quantidade é afetada em grande escala pela alimentação e habitat dos peixes, sendo que peixes marinhos tendem a ter maiores quantidade de ácidos graxos poliinsaturados n-3 do que peixes de água doce devido tanto a sua alimentação quanto a temperatura das águas em que habitam (SEGURA, 2012). O mais interessante na produção de óleo de peixe é que as

maiores concentrações de EPA e DHA estão nas vísceras não aproveitadas em grande parte das espécies (DAUKSAS *et al.*, 2005).

Os numerosos efeitos benéficos para a saúde humana descritos para óleos de pescado, ricos e ômega-3 e ômega-6, têm motivado inúmeros cientistas a melhorarem as características organolépticas e os procedimentos de extração deste produto sem alterar suas características químicas (ARRUDA, 2004). Os ácidos graxos essenciais são utilizados em diversos países para a prevenção e tratamento de diversos distúrbios na saúde humana. Eles podem ser empregados em suplementos nutricionais, nutrição infantil, alimentos medicinais e funcionais, nutrição parenteral, e como ativos e veículos farmacêuticos (ARRUDA, 2004; SEGURA, 2012). Há muito tempo, os óleos de peixe têm sido utilizados para a elaboração de alimentos, principalmente a margarina (ARRUDA, 2004). Devido ao interesse bioquímico, metabólico, nutricional, e farmacêutico, as pesquisas científicas tem se intensificado neste assunto justamente pela ampla possibilidade dos benefícios atribuídos a eles (ARRUDA, 2004).

Estudos epidemiológicos mostraram que as pessoas que possuem dietas com grande consumo de peixes, especialmente os marinhos, possuem um menor risco de desenvolver doenças cardiovasculares, pois consomem grandes quantidades de DHA e EPA, uma vez que os pescados são a maior fonte destes (GEBAUER *et al.*, 2006). A maioria dos países já recomenda o consumo de peixe e, atualmente alguns de seus derivados, como o óleo de peixe, de forma constante, numa tentativa de manter os níveis necessários de DHA e EPA no organismo e assim diminuir a incidência de doenças cardiovasculares (GEBAUER *et al.*, 2006). Ademais, inúmeras pesquisas realizadas mostraram que o consumo de ácidos graxos poliinsaturados da família dos Omega-3 diminui significativamente o risco de tumores de mama, sendo o risco inversamente proporcional ao seu consumo (ZHENG *et al.*, 2014). O consumo de ácidos graxos n-3 também tem sido associado ao tratamento de doenças relacionadas à inflamação, possuindo excelentes resultados na melhora do estado dos pacientes com quadros de artrite reumatóide, lúpus sistêmico eritematoso, esclerose múltipla e, inclusive, asma e diabetes (SEGURA, 2012 *apud* BERBERT *et al.*, 2004; FORTIN *et al.*, 1995; ROBINSON *et al.*, 1985; SHINTO *et al.*, 2009; WEINSTOCK-GUTTMAN *et al.*, 2005; HUTTER & LAING, 1996; TAKEMURA *et al.*, 2002; LANDS, 2005)

A formulação de novas dietas com a quantidade necessária de ácidos graxos n-3 tem sido discutidas e modificadas incansavelmente nos últimos 13 anos, com recomendações feitas

especialmente a respeito da quantidade consumida de EPA, DHA e ALA. A essencialidade do ALA por si só ainda é dúbia, pois não está presente em grandes quantidades no organismo e o EPA e o DHA são derivados desta e conseguem suprir sozinhos todas as necessidades de ácidos graxos Omega-3, especialmente o DHA, que é encontrado em grandes quantidades no organismo e é muito importante para o desenvolvimento e funcionamento do sistema nervoso central e visual, sendo associado ao desenvolvimento da inteligência (SEGURA, 2012; GEBAUER *et al.*, 2006). Porém, estudos já comprovaram que a deficiência de Omega-3 na dieta é um grande fator para o aparecimento de doenças cardiovasculares e tumorais (ZHENG *et al.*, 2014).

De acordo com pesquisas o DHA é crítico para a manutenção da estrutura e funcionamento normal do cérebro e da retina, além de ser considerado como um neuroprotetor, pois evita a apoptose prematura dos neurônios (RAPAPORT *et al.*, 2011; VALENZUELA & SANHUEZA, 2009). Ele também diminui a incidência de depressão pós-parto na etapa perinatal (INNIS, 2008). Além disso, pesquisas recentes sugerem que o consumo equilibrado de EPA, DHA e ALA podem ser benéficos sobre a demência e a Doença de Alzheimer (DAS, 2008).

Entretanto, não é só em lipídios que os peixes e seus derivados são ricos, mas também são excelentes fontes de proteínas de alta digestibilidade, vitaminas B, potássio, fósforo, selênio e outros nutrientes (GEBAUER *et al.*, 2006). E muitos desses nutrientes continuam presentes durante a extração do óleo de peixe, especialmente as vitaminas lipossolúveis (ARRUDA, 2004).

O óleo recuperado na centrifugação e utilizado para consumo humano deve ser processado para a remoção de substâncias indesejáveis, responsáveis pelo “*off flavor*” e pela baixa estabilidade à oxidação apresentada pelo produto. Para isto, o óleo deve ser refinado, podendo ser submetido à degomagem, saponificação e lavagens ácidas e posteriormente ser realizada uma nova centrifugação (FELTES *et al.*, 2010). Outra opção para a melhoria da estabilidade oxidativa do óleo de peixe é sua hidrogenação total ou, preferencialmente, sua interesterificação com ácidos graxos saturados (FELTES *et al.*, 2010).

3.2. Farinha de peixe

Segundo o Regulamento Industrial de Inspeção Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA), define-se farinha de pescado o subproduto obtido pela cocção de pescado ou de seus resíduos mediante o emprego de vapor, convenientemente prensado, dessecado e triturado, podendo ser classificado em dois tipos: farinha de primeira qualidade, ou tipo comum, que deve conter, no mínimo, 60% de proteína e no máximo 10%, 8%, 5% e 2% de umidade, gordura, cloretos expressos em NaCl e areia, respectivamente; e farinha de segunda qualidade, que deve apresentar no mínimo 40% de proteína, e no máximo 10%, 10%, 10% e 3% de umidade, gordura, cloretos expressos em NaCl e areia, respectivamente.

A farinha de peixe é considerada um produto com baixo risco de deterioração bacteriana devido à sua baixa atividade de água e ao tratamento térmico realizado, o que permite sua estocagem sem a necessidade de refrigeração. Entretanto, o armazenamento precário e a falta de higiene na planta de processamento podem comprometer a sua segurança microbiológica (LIMA, 2013). Além disso, para a produção de uma farinha de peixe com boa qualidade, a matéria prima também deve ser de boa qualidade, uma vez que afeta diretamente o resultado final do processo de produção (TEXEIRA *et al.*, 2006). A farinha é considerada como uma das fontes protéicas de origem animal de maior qualidade nutricional para a fabricação de ração para animais domésticos, sendo extremamente importante para a produção de rações de animais aquáticos, na qual normalmente acaba por constituir a base alimentar (ARRUDA, 2004; TEXEIRA *et al.*, 2006).

Apesar da tecnologia de fabricação da farinha de pescado estar presente em diversas plantas de grandes entrepostos pesqueiros, o aproveitamento desses resíduos em pequenos empreendimentos aquícolas ainda é considerado irrelevante. Além disso, em alguns casos, o produto final dessas graxarias é considerado de baixa qualidade e depositado em tanques de armazenamento sem o tratamento adequado que possa garantir a melhoria da qualidade do produto (KUBITZA, 2006).

Informações levantadas com fabricantes de equipamentos e processadores indicam que o volume mínimo de produção que justificaria o investimento na produção de farinha de peixe seria ao redor de 4000-5000 kg/dia, retirando então esta opção dos pequenos produtores (KUBITZA,

2006). Apesar de alguns frigoríficos de pescado terem suas próprias fábricas de farinha de peixe, o mais comum é a existência de produtores de farinha especializados que recolhem os resíduos do processamento de diversos frigoríficos, sendo que atualmente esse coleta é feita sem custo aos frigoríficos. Porém, os frigoríficos que não possuem alternativas de descarte de resíduos ficam extremamente dependentes da retirada diária feita pelos fabricantes de farinha. Outro problema é que a maioria das fábricas de farinha está localizada na parte litorânea do Brasil, enquanto os frigoríficos acabam por estar distantes das fábricas e nem sempre podem contar com elas (KUBITZA, 2006).

3.2.1. Utilização da farinha de peixe

O maior uso da farinha de peixe é para a produção de rações, tanto para animais de estimação quanto para animais de produção, uma vez que ela possui um alto conteúdo de proteínas com bom coeficiente de digestibilidade aparente e possui um preço baixo quando analisado o “*custo x benefício*” da farinha. O coeficiente de digestibilidade aparente da proteína é um índice que indica o valor nutricional das farinhas, por serem utilizadas como fonte protéica de origem animal em dietas balanceadas (KUBITZA, 2006; VIDOTTI, 2006). Para a tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*), por exemplo, o coeficiente de digestibilidade aparente acima de 70% demonstra bom aproveitamento desse nutriente, sendo que na farinha de tilápia destaca-se a boa relação entre os aminoácidos essenciais e os níveis elevados de glicina, o que favorece a palatabilidade do produto final (VIDOTTI, 2006).

Atualmente a indústria de alimentação *Pet* está crescendo rapidamente, com os proprietários demandando alimentos de maior qualidade para seus animais de estimação. Essa demanda cria buscas por fontes alternativas de proteínas que possam ser incluídas nas dietas e que conciliem os aminoácidos necessários para uma dieta balanceada, uma boa palatabilidade, que melhorem o sistema imune do animal e, mais recentemente, que não agridam ao meio ambiente (DUST *et al.*, 2005). A farinha de peixe é uma opção já utilizada e com bons resultados, especialmente nas rações de felinos (VIDOTTI, 2006), devido a sua alta palatabilidade e alta qualidade protéica (DUST *et al.*, 2005).

Níveis de farinha de peixe próximos a 2,0% em rações para codorna, 4,0 a 7,5% em rações para leitões e até 5,0% em rações para gatos são utilizados industrialmente por empresas

processadoras de rações de forma bastante frequente, há vários anos (VIDOTTI, 2006). A elaboração de rações para a aquicultura depende de grande aporte de farinha de peixe. Face à progressiva escassez desse insumo no mercado mundial, a silagem de pescado apresenta-se como uma fonte alternativa proteica em razão de principalmente ao seu teor lipídico (ARRUDA, 2004).

3.2.2. Processo de fabricação de farinha de peixe

Como qualquer processo de fabricação, o produto final depende muito da matéria-prima e do modo de produção, e que se não for feito corretamente e padronizado pode gerar, além de um grande custo para a indústria, problemas com a qualidade final. No caso da farinha de peixe são necessários, em média, cerca de 4 a 6 kg de resíduos de pescado para a produção de 1 kg de farinha, dependendo do grau de umidade da matéria-prima (KUBITZA, 2006). As etapas para a produção de farinha de peixe normalmente são seis: cocção, prensagem, centrifugação, secagem, moagem e embalagem.

A cocção é primeira etapa do processamento, sendo considerada altamente crítica e a sua operação mal realizada prejudica a etapa posterior. Durante o processo, as proteínas dos resíduos de pescado são coaguladas, parte da água é removida por evaporação e o óleo é liberado da massa cozida. Geralmente, os equipamentos de cocção possuem longos tubos cilíndricos contendo dispositivos para injeção de vapor sob pressão e sistemas de “rosca sem fim” para o transporte desse material (LIMA, 2013; VIDOTTI, 2006).

Na etapa da prensagem, pequenas perfurações presentes na prensa removem o óleo e a água do material aquecido. Esse *liquor*, assim denominado, pode seguir para uma centrífuga onde ocorre a separação do óleo que, posteriormente, é refinado e armazenado em silos específicos para posterior utilização, seja para consumo humano ou produção de biodiesel (LIMA, 2013).

Após a centrifugação, a água suspensa, conhecida como *stickwater*, possui uma significativa composição protéica, que pode ser reaproveitada, e o seu produto final concentrado pode se juntar ao material seco proveniente da prensagem e seguir para as etapas de secagem e moagem (LIMA, 2013; VIDOTTI, 2006)

A secagem é outra etapa importante, pois dela dependem as características finais da farinha de pescado. Uma secagem muito alta, por exemplo, causa perdas de nutrientes por ressecamento,

e o contrário possibilita o desenvolvimento de bactérias, bolores e leveduras, ocasionando a rápida deterioração do produto (LIMA, 2013).

A moagem e a embalagem são consideradas operações finais do processo, sendo que a primeira é realizada para quebrar todas as partículas maiores e transformá-las em um único material de característica farinácea e homogênea, enquanto que a segunda representa a forma para a estocagem e transporte do produto final, comumente ensacado em sacos de papelão, juta ou plásticos. Antioxidantes podem ser adicionados com o intuito de proteger a composição lipídica de possível oxidação, principalmente, para as farinhas provenientes de peixes de classificação “gordos”, como os salmonídeos, por exemplo (LIMA, 20013).

3.3. Silagem

A silagem de pescado é definida como o produto líquido produzido a partir do pescado inteiro ou partes dele, ao qual tenham sido adicionados ácidos, enzimas ou bactérias produtoras de ácido láctico e a liquefação da massa tenha ocorrido pela ação de enzimas já presentes no pescado (ARRUDA, 2004 *apud* TATTERSON, 1974). A silagem consiste basicamente em acidificar o pH da massa já triturada, deixando livre a ação das enzimas próprias dos tecidos, que terminam liquefazendo o produto. O ensilado convencional é acidificado a um pH entre 3,9 e 4,2 e, em três dias, a uma temperatura ambiente de 27°C a 30°C, liquefaz-se o suficiente para ser utilizado como silagem (VIDOTTI, 2006)

A ensilagem de produtos de pescado é uma técnica antiga para a preservação da matéria orgânica. Sua metodologia foi adaptada por Edin na década de 30 a partir de um método patentado por Virtanen na década de 20, que utilizava os ácidos clorídrico e sulfídrico (ARRUDA, 2004). Em teoria, a silagem poderia ser usada após uma semana ou até um mês de estocada, apresentando composição semelhante à da matéria-prima, alta digestibilidade e com a presença integral dos aminoácidos constituintes do pescado (ARRUDA, 2004). Porém, dependendo da qualidade da silagem e de seu armazenamento, ela pode sofrer modificações ao longo do tempo e alterar sua composição, como nos casos de oxidação lipídica.

O processo de oxidação lipídica é considerado um dos fatores mais importantes na deterioração da qualidade da silagem armazenada, pois leva a uma alteração de sabor, cor, textura e valor nutricional, além da produção de componentes tóxicos. Por isso, quanto maior o tempo de armazenamento mais afetada é a silagem (ARRUDA, 2004). Como a oxidação lipídica pode comprometer o valor nutricional da ração, recomenda-se a retirada da fração lipídica durante a elaboração da silagem para que se obtenha um produto com maior estabilidade, principalmente porque durabilidade da silagem é bastante heterogênea uma vez que sua composição final é bastante variável devido aos diferentes teores de lipídios, que variam com a época de captura (ARRUDA, 2004).

A silagem possui vantagens em relação à farinha de peixe em alguns aspectos, especialmente no que diz respeito a área de investimentos. Algumas vantagens da produção de silagem à farinha de peixe é que a silagem é um processo independente de escala, a tecnologia empregada é simples, o capital necessário é pequeno (mesmo para produção em grande escala), os problemas com efluentes e odor são diminuídos, o processo é rápido em climas tropicais e o produto pode ser utilizado no local, levando então a um produto com maior facilidade de ser produzido com as condições oferecidas no Brasil quando comparado com a produção de farinha de peixe. Porém, há algumas desvantagens, entre elas é que o produto resultante é volumoso quando está na forma pastosa e possui o custo adicional da secagem, caso seja necessário utilizar a forma desidratada (KUBITZA, 2006). A tecnologia para a obtenção da silagem de peixe é simples e não implica a utilização de maquinários específicos, pois necessita apenas de triturador, agitador e recipientes (silo), não exigindo mão-de-obra especializada (VIDOTTI, 2006).

A silagem também apresenta algumas vantagens nutricionais frente à farinha de peixe, haja vista que permite a melhoria do valor nutritivo da matéria-prima no que diz respeito ao aumento da digestibilidade protéica e à presença de lisina e metionina, dentre outros aminoácidos essenciais (FELTES ET AL, 2010; ARRUDA, 2004). Porém, as silagens em geral são deficientes em triptofano, um aminoácido instável em condições ácidas quando na forma livre (FELTES ET AL, 2010).

A silagem pode ser obtida pela ação de ácidos (silagem química) ou pela fermentação microbiana induzida por carboidratos (silagem microbiológica). A liquefação é conduzida pela

atividade de enzimas proteolíticas, naturais nos peixes, ou adicionadas com o objetivo de acelerar o processo (silagem enzimática) (KOMPIANG, 1981).

3.3.1. Utilização da silagem

Em escala comercial a silagem vem sendo produzida na Polônia e Dinamarca desde 1960 para a produção de alimentos para aves e suínos. Na Indonésia a silagem tem sido produzida em escala experimental e utilizada em rações que substituíram a farinha de peixe e a de soja na alimentação de suínos, peixes e aves (VIDOTTI, 2006). As silagens de resíduos de peixes podem ser utilizadas na alimentação animal, particularmente na de suínos, aves, animais aquáticos e ruminantes. Para animais aquáticos, a silagem deve ser preferencialmente utilizada em dietas extrusadas ou peletizadas (VIDOTTI, 2006). Autores Geron (2003) e Yamamoto (2006) obtiveram resultados nutricionalmente satisfatórios para bovinos, alimentando esses animais com relação volumoso/concentrado de 60:40, fornecendo-se ração contendo 61,0% de silagem de milho; 18,7% de milho moído; 11,3% de farelo de soja; 8% de silagem fermentada de resíduo de tilápia e 1% de minerais. Em cordeiros em confinamento também se obtiveram resultados satisfatórios adotando-se uma dieta com relação 40:60, fornecendo-se ração contendo 40% de silagem de milho; 32,6% de milho moído; 18,9% de farelo de soja; 8% de silagem fermentada de resíduo de tilápia e 0,5% de suplemento mineral. Apesar de a silagem poder ser utilizada na forma bruta, a sua secagem seria mais útil para a produção de concentrado protéico de pescado, pois a silagem bruta apresenta apenas 16% de proteína, enquanto a farinha apresenta cerca de 70% em uma mesma quantidade (ARRUDA, 2004).

A silagem também pode ser transformada em fertilizantes e utilizada em culturas agrícolas, porém, o uso rotineiro em grandes quantidades exige a disponibilidade de equipamentos especiais e de mão-de-obra. A transformação de silagem em fertilizante para comércio em lojas de jardinagem é uma opção bastante interessante e com projeções de boas margens de lucro. No entanto, escoar grandes quantidades do material de forma rotineira através desse mercado demanda um grande esforço de venda e distribuição, principalmente se o processamento fica distante dos grandes centros de consumo (KUBITZA, 2006).

3.3.2. Métodos de fabricação de silagem

Duas formas básicas podem ser utilizadas na obtenção de silagem de peixes: a primeira através da adição de ácidos minerais ou orgânicos, tais como os ácidos fórmico, sulfúrico, clorídrico, propiônico, acético, fosfórico, etc, e a segunda empregando microrganismos produtores de ácido láctico juntamente com uma fonte de carboidratos.

3.3.2.1. Silagem ácida

Foi desenvolvida em 1920 por Virtanen utilizando os ácidos clorídrico e sulfúrico para a conservação das forragens, porém os experimentos com silagem de peixe só começaram em 1936, na Suécia, utilizando também açúcares e ácido fórmico (ARRUDA, 2004 *apud* TATTERSON *et al.*, 1974). O uso de ácido fórmico para a preservação de material residual destinado a rações teve início apenas após a Segunda Guerra Mundial (ARRUDA, 2004). Em um trabalho feito com sardinha do Mediterrâneo (*Sardina pilchardus*) indicou-se que a solução mais aceitável e de menor custo para a utilização de ácidos na preservação do material residual era a uma mistura de ácido sulfúrico e ácido fórmico na proporção de 6:1 (ARRUDA, 2004 *apud* TATTERSON & WINDSOR, 1974).

Para o preparo da silagem ácida a matéria prima deve estar em pequenos pedaços ou moída, facilitando a ação dos ácidos e enzimas, e então adicionar o ácido e permitir a ação deste até que ocorra à liquefação da matéria sólida, sendo importante revolver a matéria para que todas as partes entrem em contato com o ácido evitando a putrefação. Após a mistura inicial o processo de silagem se inicia naturalmente, mas o revolvimento ocasional evita o aparecimento de desuniformidades na mistura (ARRUDA, 2004; VIDOTTI, 2006).

Foram feitos experimentos com dietas baseadas em silagem biológica de peixes para pirarucu (*Arapaima gigas*), um peixe carnívoro de grande importância na região amazônica. O estudo concluiu que os peixes alimentados desta forma apresentaram um maior nível de ingestão de alimentos, sendo que a tecnologia empregada demonstrou ser adequada para a obtenção de produto próprio de modo artesanal, sem a necessidade de equipamentos sofisticados e sem mão-de-obra especializada (ARRUDA, 2004).

Em termos nutricionais, a dieta recebida por peixes cultivados influencia o perfil de ácidos graxos presentes na carne do peixe, como o demonstrados por Haard (1992) que suplementou a dieta do “catfish” (*Ictalurus punctatus*) com 2, 4 e 6% e óleo de *Brevoortia tyrannus*, proporcionando 5,7; 8,4 e 10,1% de ácidos graxos ômega-3 nos músculos dos peixes. Inclusive a suplementação de tilápias-do-nilo (*Oreochromis niloticus*) com óleo de sardinha (*Sardinella, sp*) resultou em uma maior proporção de ácidos eicosapentaenóico e docosaexaenóico do que os alimentados com uma dieta normal (ARRUDA, 2004).

Pesquisas feitas pelo INPA (Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia) divulgadas pelo informativo da FAO testaram pela primeira vez no Brasil o ensilado biológico de pescado para a alimentação de alevinos de tambaqui (*Colossoma macropomum*) e larvas de camarão (*Macrobrachium rosenbergii*), demonstrando que o ensilado pode ser uma alternativa e substituto da farinha de peixe e farinha de carne e ossos nas rações destinadas ao tambaqui (ARRUDA, 2004 *apud* LESSI *et al.*, 1989; XIMENES CARNEIRO, 1991; XIMENES CARNEIRO *et al.*, 1996).

Quando proteínas são expostas a lipídios peroxidados podem complexar-se com proteínas através de ligações físicas e covalentes, sendo que esta última pode destruir aminoácidos como o triptofano, oxidar a metionina e ligar a lisina a outros compostos tornando estes aminoácidos indisponíveis (ARRUDA, 2004).

A extração de óleo de pescado da silagem é mais efetiva pelo método de centrifugação, gerando maior rendimento e estabilidade, além de ser um método mais rápido e mais simples, quando comparado com outros métodos, como o de Soxhlet ou Blight & Dyer (ARRUDA, 2004).

3.3.2.2. Silagem Fermentada

As silagens fermentadas são produzidas pelo processo de fermentação anaeróbica, através da adição de microrganismos e uma fonte de carboidrato para que o processo se inicie. A produção de ácido láctico é importante por causar diminuição do pH (em torno de 4,0), inibindo, assim, o crescimento de bactérias dos gêneros *Staphylococcus*, *Escherichia Serratia*, *Enterobacter*, *Citrosactu*, *Achromobacter* e *Pseudomonas* (VIDOTTI, 2006). A qualidade do produto final de um ensilado fermentado está relacionada naturalmente com a capacidade dos

Lactobacillus sp de promover a estabilidade do produto, bem como com a quantidade e o tempo de estocagem do pescado (VIDOTTI, 2006; ARRUDA, 2004).

Como fonte de microrganismos pode-se utilizar, com o devido cuidado, resíduos de laticínios, como iogurte vencido ou soro de queijo. Os grandes laticínios comercializam o iogurte no mercado varejista, realizando a troca do produto com prazo vencido; esse iogurte pode ser utilizado na produção, desde que mantidas as unidades formadoras de colônias dos microrganismos para que haja a produção do ácido láctico e, conseqüentemente, a redução do pH (VIDOTTI, 2006). O soro de queijo também pode ser utilizado como fonte de microrganismos, desde que mantido sob refrigeração e, preferencialmente, usado no mesmo dia em que é gerado, para que mantenha sua capacidade de produção do ácido láctico. Outra fonte de microrganismo são os microrganismos eficientes (EM), um produto experimental, produzido pela Fundação Mokiti Okada, composto por microrganismos não modificados geneticamente e utilizado em processos de fermentação de alimentos (VIDOTTI, 2006).

3.4. Biodiesel

Diesel é um combustível fóssil derivado da destilação do petróleo bruto e formado principalmente por hidrocarbonetos (composto químico formado por átomos de hidrogênio e carbono) e pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio e enxofre. A principal característica do diesel é permitir sua queima à alta taxa de compressão no interior de câmaras de combustão para a conversão da energia térmica em cinética (KRAUSE, 2008).

Grande parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente do petróleo, do carvão e do gás natural. Contudo, estas fontes de energia não são infinitas e apresentam uma previsão de esgotamento no futuro, tornando a procura por fontes alternativas de energia um objetivo cada vez mais premente (FERRARI *at al.*, 2005). Além deste problema, deve-se levar em consideração que fontes de energia mais utilizadas atualmente não são inócuas para o meio ambiente. No caso dos combustíveis fósseis o processo de combustão gera, tipicamente, dióxido de carbono e água. No entanto, a combustão nos motores na prática não é perfeita em

consequência de problemas de regulação, desgaste, entre outros, de modo que os motores liberam, também, pequenas quantidades de monóxido de carbono, hidrocarbonetos (que são cancerígenos), óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e fuligem (KRAUSE, 2008; PLÁ, 2002). O biocombustível torna-se então uma alternativa aos combustíveis derivados de petróleo, se apresentando não como um substituto do petróleo, mas como um produto alternativo para a diminuição de seu uso (KRAUSE, 2008). Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural, sendo que os dois principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil são o etanol, extraído de cana-de-açúcar, e o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras.

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomustíveis (ANP) (2008), o biodiesel é um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que pode substituir, parcial ou totalmente, o óleo diesel de origem fóssil. O seu uso no Brasil foi legalmente respaldado pela Lei nº 11.097/2005, porém pesquisas sobre seu uso e produção datam de anos anteriores (KRAUSE, 2008). O interesse da pesquisa no desenvolvimento dos óleos vegetais como combustível intensificou-se durante situações de emergência, como as duas grandes guerras mundiais ou a crise da energia nos anos 70. E mais recentemente, questões ambientais e a preocupação com a segurança no fornecimento energético renovaram o interesse nos combustíveis alternativos (PLÁ, 2002).

Conforme Candeia (2008), as opções de fontes de matéria-prima para produção dos combustíveis renováveis são bem diversificadas, entretanto, as fontes para a produção de biodiesel mais estudadas até agora são: óleos vegetais, óleos de origem animal, óleos usados e gorduras residuais. Cada um destes tipos de óleo origina um tipo de biodiesel com características próprias. O ideal seria fazer uma combinação de diferentes óleos de forma a obter um biodiesel com as melhores características possíveis (REI, 2007; KRAUSE, 2008). No entanto, devido a fatores econômicos e aos parâmetros específicos de cada óleo, o número de diferentes óleos realmente utilizados na produção de biodiesel é significativamente pequeno. Isso ocorre porque o preço da matéria-prima na produção de biodiesel é responsável por cerca de 80% do custo total, por isso a escolha do óleo está fortemente interligada ao preço do mesmo (REI, 2007).

O Brasil possui um amplo potencial para produção de biodiesel, com diversas matérias-primas, em virtude de sua grande extensão territorial, aos abundantes recursos hídricos, grandes áreas desocupadas, a grande pecuária, ao seu clima e as diversas opções de matérias-primas (LIMA, 2005; KRAUSE, 2008). No Brasil, há dezenas de alternativas para o aproveitamento de diferentes materiais da agricultura para a produção de biodiesel, como demonstram experiências realizadas em diversos trabalhos, tais como: mamona, soja, girassol, algodão, canola, babaçu, milho, sebo bovino, óleo de peixe entre outros (ARRUDA, 2004 *apud* CONCEIÇÃO *et al.*, 2007; CANDEIA, 2008; GEORGOGIANNIA *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2007; ALBUQUERQUE, 2006; SANTOS, 2008; DANTAS, 2007; TAVARES, 2009; MOURA, 2008). É devido a estes aspectos que o Brasil conseguiu avançar na tecnologia de fontes renováveis de energia, sendo considerado o pioneiro no uso de biocombustíveis (MOTA *et al.*, 2014). É interessante mencionar que as leis que regem o biodiesel no Brasil são menos restritivas do que as utilizadas na Europa e nos Estados Unidos, mesmo estas tendo sido criadas primeiro, permitindo assim o uso de um maior número de substâncias diferentes como matéria-prima (GOMES, 2009).

Há inúmeras vantagens no uso do biodiesel, sendo a principal delas o fato de o biodiesel ser um combustível renovável e menos poluente, pois libera uma menor quantidade de substâncias tóxicas e poluentes devido a presença de oxigênio em sua composição. O oxigênio na composição do biodiesel faz com que a queima deste seja feita de forma mais limpa, e liberando compostos biodegradáveis em sua maioria. Além disso, o biodiesel possui a vantagem de poder ser utilizado em motores normais, ou com mínimas modificações (MARTINS, 2012; KRAUSE, 2008). O fato de utilizar como matéria-prima substâncias normalmente separadas para descarte no ambiente faz com que ele também tenha um impacto ambiental positivo ao evitar que tais materiais sejam despejados no ambiente (GOMES, 2009; BAJPAI & TYAGI, 2006).

Uma das possíveis matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel é o óleo de peixe. Inúmeros trabalhos analisaram as características do óleo de diferentes espécies de peixe para a produção de biodiesel (KRAUSE, 2008; BAJPAI & TYAGI, 2006; BERY *et al.*, 2012; CASTRO, 2004; MARTINS, 2012; VILELA, 2010), e comparando os resultados obtidos com os parâmetros exigidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biorcombustíveis (ANP) (Tabela 1). Em quase todas as pesquisas realizada um dos principais problemas

encontrados no óleo de peixe foi a alta acidez, que aumenta com o tempo de armazenamento, e a viscosidade (GOMES, 2009; MARTINS, 2012; VILELA, 2010).

Tabela 1. Parâmetros exigidos pela ANP

Parâmetro	Unidade	Limite
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850-900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3-6
Teor de água (máx.)	mg/kg	200
Contaminação total (máx.)	mg/kg	24
Ponto de fulgor (mín.)	°C	100
Teor de éster (mín.)	% de massa	96,5
Resíduo de carbono (máx.)	% de massa	0,05
Cinzas sulfatadas (máx.)	% de massa	0,02
Enxofre total	mg/kg	10
Sódio e Potássio (máx.)	mg/kg	5
Cálcio e Magnésio (máx.)	mg/kg	5
Fósforo (máx.)	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C (máx.)	-	1
Índice de acidez (máx.)	mg KOH/g	0,5
Glicerol total (máx.)	% de massa	0,25
Metanol/etanol	% de massa	0,2
Estabilidade à oxidação a 110°C (mín.)	h	6

3.4.1. Produção de biodiesel

Os primeiros registros do uso de biodiesel em motores de combustão interna datam de 1900, quando Rudolf Diesel testou o óleo de amendoim em um de seus motores experimentais em uma exposição em Paris. Entretanto, na época o petróleo era barato e abundante, logo, não houveram avanços tecnológicos nessa área na época. Foi somente durante as décadas de 30 e 40 que os óleos vegetais começaram a ser utilizados devido a uma situação de emergência, porém os

maiores avanços tecnológicos na área só ocorreram em meados de 1970, com a crise do petróleo e a conscientização mundial sobre a preservação do meio ambiente (KRAUSE, 2008).

Embora óleos animais e vegetais, como biodiesel, sejam considerados promissores, eles possuem como principal desvantagem a tendência de se solidificarem em temperaturas baixas, por serem compostos principalmente por ácidos graxos saturados (KRAUSE, 2008). Os óleos vegetais e gorduras animais contêm, além dos triacilglicerois, ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água e outras impurezas. E são estes compostos que conferem propriedades únicas à matéria-prima, impedindo o seu uso diretamente como combustível. Porém, este problema pode ser superado com algumas modificações químicas simples, como o processo de transesterificação do óleo bruto, também chamada de alcoólise (KRAUSE, 2008). Os óleos de origem animal possuem outras características consideradas negativas para a produção de biodiesel, como o ponto de névoa e o ponto de entupimento do filtro a frio, que são mais altos devido a grande quantidade de ácidos graxos saturados. Apesar desse ponto negativo, os óleos de origem animal possuem um alto valor calorífico e um alto número de cetanos, quando comparados com os de origem vegetal, além de ser mais estáveis à oxidação (KRAUSE, 2008).

Outra grande vantagem do uso de óleos de origem animal é o alto rendimento, além da grande oferta de matéria-prima, especialmente o óleo de peixe, que é produzido com os resíduos sólidos da indústria de pescados. O peixe é composto, em média, por 10% de vísceras, e delas é extraído 50% de óleo de peixe, que, dependendo da eficácia do processo, rende em média 90% de biodiesel (SOUZA, 2009; MOTA *et al.*, 2014). No estado do Ceará, por exemplo, foram produzidas 8,5 mil toneladas de vísceras de tilápia em 2013, isso é suficiente para produzir 4,6 mil toneladas de óleo de vísceras de tilápia, se considerarmos a média de rendimento como 90% para a produção de biodiesel, isso resultaria em uma produção de mais de 4 mil toneladas de biodiesel (MOTA *et al.*, 2014).

Segundo Santos (2008), o processo de produção de biodiesel constitui-se de cinco etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação (um dos métodos mais empregados, pois utiliza baixas temperaturas e alcoóis comuns, como etanol e o metanol, o que diminui os custos e viabiliza o processo), separação de fases, recuperação e desumidificação do álcool e purificação do biodiesel. De acordo com Geris (2007), transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, na qual um éster é transformado em

outro através da troca do resíduo alcoxila. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado “alcoólise”.

Para se assegurar da uniformidade do biodiesel produzido, no Brasil é obrigatório ter a autorização da ANP para a produção de biodiesel, independente de ser uma empresa, cooperativa ou consórcio (KRAUSE, 2008). A ANP definiu parâmetros para garantir a qualidade do biodiesel baseada nos parâmetros utilizados na Europa e Estados Unidos, mas adaptados ao Brasil. Tais parâmetros são:

- Aspecto: é o a aparência visual do biodiesel formado, devendo ser límpido e sem precipitações.
- Massa específica: também chamada de densidade, é definido pelo tipo de matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel. O excesso de álcool na reação diminui a densidade.
- Viscosidade cinemática: é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, sendo importante para o sistema de bombeamento. O processo de esterificação é importante para a diminuição desta.
- Ponto de fulgor: é considerada como a menor temperatura em que o produto gera vapores inflamáveis na presença de fogo em condições controláveis. Ou seja, mede o poder de autoignição do combustível, o que é de grande importância para a estocagem, manuseio e transporte do combustível. Normalmente, ponto de fulgor do biodiesel é superior ao diesel, o que o torna mais seguro. Resíduos do álcool utilizado na reação podem diminuir seu valor.
- Água e sedimentos: verifica a presença de água e sedimentos no biodiesel. Normalmente seu valor é maior no biodiesel.
- Contaminação total: verifica a quantidade de contaminantes, que são responsáveis por criar abrasões e deixar resíduos em motores.
- Teor de ésteres: indica o grau de pureza do biodiesel produzido e a eficiência do processo de produção, sendo considerado como um dos parâmetros mais importantes. Um baixo teor de ésteres indica um baixo rendimento da reação.

- Resíduo de carbono: indica a tendência do combustível de formar depósitos de carbono nos motores.
- Cinzas sulfatadas: verifica a presença de cinzas com sulfatos, pois sua presença causa a saturação de filtros e desgastes no motor.
- Enxofre total: verifica o teor de enxofre, pois este gera emissões tóxicas e afeta o sistema de controle de emissões do veículo.
- Metais: verifica a quantidade de sódio e potássio ou cálcio e magnésio, pois estes metais na forma de íon causam a formação de sabões insolúveis, levando a criação de resíduos no motor.
- Fósforo: a presença de fósforo pode prejudicar o sistema de controle de emissão veicular.
- Corrosividade ao cobre: verifica a capacidade corrosiva do combustível nos motores.
- Índice de cetano: mede a qualidade da ignição do combustível. Um baixo valor indica uma qualidade ruim da ignição, podendo formar depósitos e desgaste nos pistões, além de apresentar maior consumo de combustível.
- Ponto de entupimento do filtro a frio: é a temperatura na qual a formação de ceras e cristais no combustível pode interromper o fluxo, provocando o entupimento do filtro. O valor aceito depende da região e da época, pois essa propriedade indica a possibilidade de solidificação em certas temperaturas. Em biocombustíveis produzidos com óleo de peixe, este é o parâmetro mais difícil de manter dentro dos limites.
- Índice de acidez: verifica a acidez do combustível, pois uma alta acidez pode aumentar ou acelerar a corrosão do motor.
- Glicerina: mede a quantidade total, a quantidade livre e a quantidade de glicerina ligada presentes no combustível.
- Metanol/Etanol: verifica a presença de álcool residual, que interfere diretamente na qualidade do biocombustível.
- Índice de iodo: verifica a quantidade de iodo, pois este parâmetro está relacionado com a viscosidade e o número de cetano.

- Estabilidade à oxidação: é importante para determinar o tempo de degradação do biodiesel e das misturas.

A produção de biodiesel a partir de gorduras animais gera como subproduto a glicerina, uma importante matéria-prima para outras cadeias produtivas, como tintas, adesivos, produtos farmacêuticos e têxteis, entre outros. Inclusive, no início da produção de biodiesel a glicerina resultante era vendida a um alto preço, mas atualmente em consequência ao excesso de oferta seu preço caiu (KRAUSE, 2008; GOMES, 2009; APOLINÁRIO *et al.*, 2012).

3.4.1.1. Reação de transesterificação

Tanto os óleos vegetais quanto as gorduras animais contém várias impurezas, como triacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, água, etc. E estes compostos são os responsáveis por dar características únicas à matéria-prima, evitando que esse material possa ser utilizado diretamente como combustível. Para contornar este problema são realizadas algumas modificações químicas na matéria-prima, sendo a mais comum a reação transesterificação (KRAUSE, 2008).

A transesterificação é, em termos gerais, a produção de um éster a partir de outro éster. A reação química entre um éster e um álcool (normalmente empregado como solvente), resultando em um novo éster e um álcool, é chamada de alcoólise. A alcólise é considerada um tipo de transesterificação, sendo o processo mais utilizado atualmente. Na prática é utilizada uma quantidade maior de álcool do que o recomendado para que a reação produza mais ésteres, uma vez que a transformação ocorre devido à reação estequiométrica entre o álcool e o glicerol (KRAUSE, 2008). Usualmente utiliza-se um catalisador para acelerar a reação química (GERIS, 2007; GOMES, 2009; KRAUSE, 2008; SOUZA, 2009). O álcool não é a única opção, pode-se utilizar também o ácido carboxílico ou outro éster, sendo as reações chamadas então de acidólise e interesterificação, respectivamente (KRAUSE, 2008). A transesterificação é considerada por inúmeras empresas como o melhor método para a produção de biodiesel, pois é simples, rápido e barato. Além disso, o glicerol resultante da reação pode ser utilizado na indústria farmacêutica e cosmética, acrescentando ganhos monetários (GOMES, 2009).

A produção de biodiesel a partir de óleo de peixe, assim como de outros óleos de origem animal, gera ésteres alquílicos e glicerol, e como este último é mais denso que os ésteres e se deposita no fundo, sua separação não é considerada complicada (KRAUSE, 2008).

A reação de transesterificação de óleos animais pode ser dividida em três reações reversíveis e sequenciais, em que a primeira reação transforma os triglicerídeos em diacilglicerídeos e uma molécula de éster, e a segunda reação transforma o diacilglicerídeos em monoglicerídeos e mais uma molécula de éster. A última reação transforma o monoglicerídeo em glicerol e o biodiesel (KRAUSE, 2008, VILELA, 2010). Para acelerar e maximizar o processo são utilizados catalisadores, escolhidos de acordo com o tipo de matéria-prima. Os catalisadores utilizados podem ser ácidos, básicos, enzimáticos ou heterogêneos.

Na transesterificação com catálise ácida normalmente são utilizados os ácidos sulfônico ou sulfúrico, que levam a um rendimento de aproximadamente 100%. A desvantagem é que esta é uma reação lenta e são necessárias temperaturas elevadas, além de grandes quantidades de álcool. Este é um tipo de catalisador recomendado para óleos com altos teores de ácidos graxos livres e água, pois ocorre a transesterificação dos ácidos livres (KRAUSE, 2008).

A utilização de catalisadores básicos é a mais atrativa sob o ponto de vista industrial, especialmente utilizando o metanol, pois garante uma reação mais rápida e econômica do que os outros métodos. Entretanto, este método é indicado para óleos de baixa acidez (menos de 2% de ácidos graxos livres), se for muito ácido é recomendado fazer um pré-tratamento com álcool e ácido sulfúrico, como é o caso do óleo de peixe. Os dois principais representantes dos catalisadores básicos são o KOH e o NaOH (KRAUSE, 2008).

O uso de catalisadores heterogêneos ainda não é muito conhecido, possuindo pesquisas em andamento (COSTA *et al.*, 2012; SUAREZ, 2014; NASCIMENTO, 2014; SANTOS & CESTARI, 2014). Entretanto, sabe-se que ele promove tanto a alcoólise de triacilgliceróis quanto a esterificação de ácidos graxos livres, reduzindo assim o número de etapas necessárias de purificação. Um exemplo de catalisador heterogêneo conhecido é a zircônia sulfatada sintetizada por um método que não utiliza solvente (KRAUSE, 2008).

Já os catalisadores enzimáticos permitem a recuperação do glicerol, a esterificação dos ácidos graxos livres e a transesterificação de triacilgliceróis, tudo em condições brandas de temperatura, possuindo um rendimento mínimo de 90%. Com esse tipo de catalisador não

ocorrem reações colaterais com formação de subprodutos, o que diminui bastante os gastos com a purificação. A desvantagem desse método é o alto custo das enzimas, embora haja trabalhos que comprovem a possibilidade de reutilização das enzimas para melhor aproveitamento (KRAUSE, 2008).

De acordo com Krause (2008) somente alcoóis simples podem ser utilizados na reação de transesterificação, como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, sendo o metanol e o etanol os mais utilizados (BAJPAI & TYAGI, 2006). O metanol possui um custo menor que o etanol, é isento de água e sua composição facilita a separação entre os ésteres e a glicerina, com seu consumo durante o processo de transesterificação sendo 45% menor que o de etanol. Em adição, o tempo necessário para o processo também é menor. Porém, o uso de etanol tem a vantagem de ser menos tóxico e de ser renovável, além de possuir um menor risco de combustão acidental que o metanol (KRAUSE, 2008).

Como a alcoólise é uma reação de equilíbrio, a presença de um catalisador e uma quantidade exorbitante de álcool faz com que o processo seja consideravelmente mais rápido. Entretanto, tanto a velocidade quanto a qualidade da reação são afetados por diversos fatores, como a quantidade de ácidos graxos livres, a umidade, o tipo e quantidade de álcool utilizado, a temperatura, a intensidade de agitação, o tipo de catalisador, entre outros (KRAUSE, 2008).

Uma alternativa à alcoólise é o processo de hidroesterificação, uma hidrólise seguida pela esterificação, que de acordo com Gomes (2009) é capaz de converter qualquer matéria-prima graxa em biodiesel, independente de sua acidez ou umidade, pois todos os triacilglicerídeos são transformados em ácidos graxos pelo processo de hidrólise. O glicerol resultante do processo também é considerado mais puro do que o produzido pela transesterificação convencional, bem como o biodiesel, diminuindo a necessidade das etapas de purificação (GOMES, 2009). O processo de hidroesterificação possui um custo menor do que a transesterificação convencional dependendo da matéria-prima, aumentando a viabilidade da produção de biodiesel. A hidrólise é uma reação que ocorre entre os triacilglicerídeos e a água, produzindo ácidos graxos e glicerol, que devido a suas propriedades não são passíveis de separação nesta fase. Posteriormente é realizada a esterificação, resultando no biodiesel e em água, que pode ser aproveitada para o processo de hidrólise (GOMES, 2009).

O óleo de peixe possui várias características dependentes da(s) espécie(s) utilizada(s), mas a grande maioria dos óleos possui um alto índice de acidez, que aumenta com o tempo de armazenamento, o que contraindica a utilização de catalisadores básicos por causa do baixo rendimento obtido (VILELA, 2010). Assim sendo, o mais indicado é a utilização imediata do óleo após sua produção, porém, na prática é uma ação inviável, pois em inúmeros lugares os resíduos sólidos não são processados no mesmo local em que é realizada a transformação em biodiesel. Conseqüentemente, o óleo acaba por ser armazenado até dispor de um destino definido. Uma das possibilidades para resolver o problema é a realização de um pré-tratamento por esterificação utilizando ácido sulfúrico antes de realizar a transesterificação (VILELA, 2010). A esterificação permite converter ácidos graxos livres em ésteres metílicos, reduzindo assim o índice de acidez da matéria-prima, além de diminuir os níveis de saponificação da reação. Dependendo da quantidade de ácidos graxos pode ser necessário realizar duas ou três etapas para produzir biodiesel de boa qualidade.

O problema da alta viscosidade do óleo de peixe é resolvido parcialmente pelo processo de transesterificação (VILELA, 2010). Dependendo do método de obtenção do óleo de peixe, a quantidade de água presente pode ser significativamente alta, o que prejudica a ação dos catalisadores, nestes casos o processo mais adequado seria a hidroesterificação, que utiliza água no processo de hidrólise e assim possui um aproveitamento de até 99% e produz um biodiesel mais puro (GOMES, 2009).

3.4.2. Impacto ambiental

Os derivados de petróleo estão entre os principais compostos responsáveis pela contaminação dos ecossistemas aquáticos devido a erros humanos e acidentes ambientais. Os vazamentos de óleo e o descarte inadequado de óleo de cozinha são apenas alguns exemplos, mas ambos causam grandes danos aos seres aquáticos. O óleo diesel possui uma fração insolúvel em água e uma fração solúvel, a parte insolúvel recobre a superfície dos peixes, podendo levar a toxicidade aguda e altos níveis de mortalidade. Enquanto a parte solúvel do óleo diesel possui muitos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), que podem causar lesões graves no fígado e brânquias dos peixes, assim como causar estresse oxidativo (NOGUEIRA *et al.*, 2011). Estudos apontam que se não for rapidamente descoberta uma solução para o derramamento de óleo nos

oceanos, em algumas décadas poderá ocorrer a extinção inúmeras espécies de animais que têm os oceanos como parte de seu habitat (NOGUEIRA *et al.*, 2011, KHAN *et al.*, 2007). Com a pressão exercida por ambientalistas e entidades responsáveis pelo meio ambiente foram criadas diversas linhas de pesquisas, entre elas a “criação” de um combustível que possuísse um impacto ambiental negativo menor.

Há inúmeras vantagens no uso de biocombustíveis, tanto o etanol quanto o biodiesel. O biodiesel é considerado um combustível limpo, uma vez que é renovável e menos poluente quando comparado aos de origem fóssil. Quando queimado no motor a diesel, ele libera 50% a menos de material particulado e 98% menos de enxofre do que o diesel de petróleo, além de ser biodegradável e atóxico (KRAUSE, 2008; GOMES, 2009, DUTRA, 2014). Devido às propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo, o biodiesel pode ser utilizado diretamente em motores convencionais, necessitando de mínimas modificações para operar corretamente (MARTINS, 2012). Ademais, sua produção faz uso de um material cujo descarte pode causar um impacto ambiental negativo, como os óleos provindos das frituras domésticas, microalgas, restos animais, restos da produção vegetal, entre outros. A queima de biocombustíveis possui uma emissão de NO₂ e CO maior que o diesel como ponto negativo em relação à emissão de gases, porém é uma desvantagem insignificante quando comparada às vantagens obtidas (KRAUSE, 2008).

O biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado com diesel fóssil, usando a classificação criada pela ANP de acordo com o percentual de biodiesel colocado na mistura, sendo as mais comuns o B5 e o B100, ou seja, biodiesel à 5% e 100% respectivamente (DUTRA, 2014; KRAUSE, 2008). Atualmente é obrigatória a presença de B5 nos combustíveis do país, já que a lei 11.097/05 estabelece o percentual obrigatório de 5% de adição de biodiesel ao diesel desde 2013 (OLIVEIRA, 2014a). Estudos mostraram que o biodiesel libera menos gases de efeito estufa e possui uma menor toxicidade nos organismos aquáticos do que o diesel (KHAN *et al.*, 2007). Apesar de se saber pouco sobre os efeitos tóxicos do biodiesel nos organismos aquáticos (NOGUEIRA *et al.*, 2011), Zhang *et al.* (1998) realizaram um estudo sobre a biodegradação de diversas concentrações de biodiesel em meio aquático e revelaram que todas as concentrações de biodiesel são biodegradáveis, porém que o B20 parece causar mais estresse oxidativo em peixes do que B100 e B2 (BAJPAI & TYAGI, 2006).

Mesmo que o biodiesel traga grandes melhorias em relação ao diesel no aspecto ambiental, ele possui um sério problema: o destino do glicerol gerado durante o processo. Com o aumento da produção de biodiesel há também o aumento da produção de glicerol. Infelizmente não há um destino certo para este glicerol, o que faz com que vários produtores o descartem no meio ambiente. Em busca de uma solução para o problema, pesquisas têm sugerido alternativas de uso do glicerol gerado pela produção de biodiesel, como, por exemplo, sua utilização para fortalecer plásticos e plastificar polímeros produzidos com amido. Em razão, especialmente por já ter sido mostrado melhores propriedades mecânicas do que o glicerol utilizado comercialmente (APOLINÁRIO *et al.*, 2012). Atualmente existe um processo criado por pesquisadoras da UNISUL, o qual produz biodiesel sem a produção de glicerol concomitante, porém é um processo patenteado e recente, portanto, pouco foi divulgado a respeito até o momento (DUTRA, 2014).

3.4.3. Economia

Em 2013 o consumo de óleo diesel foi de aproximadamente 58,4 bilhões de litros, enquanto o biodiesel foi de 2,9 bilhões de litros, um crescimento de aproximadamente 5% em relação ao ano anterior (OLIVEIRA, 2014b). Entretanto, o preço do biodiesel diminuiu em relação ao ano anterior, devido a grande safra de soja ocorrida no ano de 2013, resultando em uma maior oferta de matéria-prima para a produção de biodiesel (CAETANO, 2013). O preço da matéria-prima na produção de biodiesel é responsável por cerca de 80% do custo final da produção, logo, a escolha do óleo está fortemente interligada ao preço do mesmo (REI, 2007).

A produção do biodiesel pode ser conduzida de forma artesanal para pequenos volumes, misturando o óleo com o álcool e o catalisador à temperatura ambiente e à pressão normal. A separação do biodiesel e da glicerina aquosa é simples, realizando-se por decantação, visto que o biodiesel apresenta menor densidade e que ambas as fases não se misturam. Em nível industrial, o biodiesel pode ser produzido por processos contínuos ou semi-contínuos dependendo dos equipamentos disponíveis e do influxo de matéria-prima. O biodiesel deve ser submetido posteriormente a um processo de lavagem (neutralização) e secado antes de sua utilização (GOMES, 2009; PLÁ, 2002).

A produção de biodiesel conduzida em escala local gera diversas fontes de trabalho e arrecadação de impostos, contribuindo para melhorar a distribuição regional da renda (PLÁ, 2002). Com a produção e a utilização de biodiesel de forma racional e de acordo com as leis atuais é possível diminuir a importação de diesel e com isso economizar mais de US\$ 410 milhões por ano, especialmente após o estabelecimento da lei 11.097/05 que obriga a presença de, no mínimo, 5% de biodiesel nas misturas de diesel (GOMES, 2009, OLIVEIRA, 2014a).

O mercado energético mundial é capaz de dar sustentação a um grande programa de geração de emprego e renda a partir da produção de biodiesel. Estudos mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar, são gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de 4,9 mil reais por emprego (GOMES, 2009; KRAUSE; 2008). E levando-se em consideração que a cada emprego gerado no campo, mais três empregos são gerados na cidade, isso criaria mais 180 mil empregos a cada 1% de acréscimo de biodiesel ao diesel (KRAUSE, 2008).

Além da geração de empregos, o biodiesel é um produto importante para a independência energética nacional, pois atualmente o Brasil importa cerca de 10% do diesel utilizado, aproximadamente 9,9 bilhões de litros (OLIVEIRA, 2014a). Em virtude da grande necessidade de combustíveis de qualidade em localidades próximas aos grandes centros urbanos foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel em 2003 pelo governo federal. O PNPB “objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica como economicamente, da produção e uso do Biodiesel com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda” (KRAUSE, 2008). O enfoque no desenvolvimento regional tem sido bastante perceptível nos últimos anos, com a instalação de diversas unidades na região nordeste do país (MOTA *et al.*, 2014; SOUZA, 2009).

Estudos apontam que em três anos o Brasil se tornará auto-suficiente na produção de diesel (OLIVEIRA, 2014a). Isso deve-se ao fato de existir uma grande produção de biodiesel, o que leva ao aumento do rendimento dos combustíveis produzidos no Brasil com a obrigatoriedade da mistura de 5%. Há indícios de que o Brasil poderá se tornar exportador de diesel na próxima década se a mistura mínima de 7% de biodiesel com o diesel permanecer (RIBEIRO, 2014). Esse aumento de biodiesel no combustível também aumentará a necessidade por matérias-primas para a sua produção, e considerando que a soja é a mais utilizada para a produção de biodiesel, isso

poderá gerar um impacto severo na pecuária com a falta de grãos para a produção de ração. Por isso a grande necessidade de dispor de outros materiais para a produção de biodiesel, como o óleo de peixe que vem sendo utilizado no Nordeste desde 2011 (MOTA *et al.*, 2014).

Além da economia obtida diretamente com a produção de biodiesel, o subproduto da reação de transesterificação pode ser aproveitado em outros locais. O subproduto da transesterificação é o glicerol, que quando purificado e armazenado corretamente pode trazer outra fonte de renda aumentando o lucro adquirido com a produção de biodiesel. O glicerol na sua forma pura apresenta-se como um líquido viscoso, incolor e inodoro, com sabor doce, solúvel em água e álcool. Devido às suas características físicas e químicas e ao fato de ser inócuo, o glicerol puro apresenta diferentes aplicações na indústria de cosméticos, farmacêutica, detergentes e etc. Porém, há poucos estudos direcionados para a utilização de glicerol bruto, pois ele, quando gerado durante o processo de produção de biodiesel, possui diversas impurezas e, conseqüentemente, antes de ser utilizado deve passar por um processo de purificação, que é de alto custo (APOLINÁRIO *et al.*, 2012). Na indústria farmacêutica e cosmética o glicerol é um dos ingredientes mais utilizados na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, emolientes e umectantes. Ele também é utilizado na produção de tabaco, na indústria têxtil e na produção de lubrificantes de máquinas. Os principais usos do glicerol são a síntese de resinas e ésteres (18%), aplicações farmacêuticas (7%), uso em cosméticos (40%) e uso na indústria alimentícia (24%). Embora haja trabalhos que considerem a glicerina proveniente do processo de transesterificação como de menor qualidade do que a glicerina comercial, estudos mostraram o contrário, por exemplo, sua utilização para fortalecer plásticos e plastificar polímeros produzidos a partir de amido, mostrando propriedades mecânicas melhores do que o glicerol comercial (APOLINÁRIO *et al.*, 2012).

A glicerina também pode ser utilizada para a produção de energia elétrica para a produção de biocombustível, ou como substituto do etilenoglicol em produtos anticongelantes. Com o glicerol devidamente tratado, é possível utilizá-lo no tratamento de dores gastrointestinais e constipações, pois ele facilita a absorção intestinal de água (APOLINÁRIO *et al.*, 2012). Pesquisas recentes estudam a viabilidade em escala industrial de transformar o glicerol em etanol e propeno para a produção de polímeros biodegradáveis (MILLI, 2011).

3.5. Colágeno

O colágeno é uma família de proteínas fibrosas encontradas em organismos multicelulares, representando cerca de 25% das proteínas totais e sendo a proteína dominante da matriz extracelular (Bae *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2012; DUAN *et al.*, 2008; FERNANDES *et al.*, 2008; GELSE *et al.*, 2003; NAGAI & SUZUKI, 2000; AHMAD & BENJAKUL, 2010). Os colágenos são os principais formadores das fibras insolúveis, pois possuem grande resistência elástica e são responsáveis pela modulação de forças externas e internas exercidas dentro do organismo (SOUSA, 2008; AHMAD & BENJAKUL, 2010). Ademais, eles compõem a maioria dos elementos presentes no tecido conjuntivo e no tecido intersticial de todos os órgãos, contribuindo para a estabilidade dos tecidos e órgãos e mantendo sua integridade (DUAN *et al.*, 2008). Foi estabelecido que, embora os vários tipos de colágenos identificados possuam características em comum, sua complexidade e estrutura variável os dividem em mais de 20 tipos diferentes, devido a diferenças nas cadeias polipeptídicas (SOUSA, 2008; LIU *et al.*, 2012; BAE *et al.*, 2008).

No corpo dos mamíferos o colágeno não exerce apenas funções biomecânicas, como a manutenção da integridade estrutural de tecidos e órgãos, mas também possui receptores, como as integrinas, as glicoproteínas IV e os receptores proteoglicanos especializados, que definem a adesão, a diferenciação, o crescimento, as reações celulares e outras funções de sobrevivência celular (GELSE *et al.*, 2003). O colágeno também ajuda a armazenar mediadores celulares, como os fatores de crescimento, sendo importante para o desenvolvimento dos órgãos, recuperação de lesões e para o crescimento do tecido cicatricial (GELSE *et al.*, 2003; SOUSA, 2008). Além dessas funções, frações dos colágenos tipo IV, XV e XVIII demonstraram ter influência na angiogênese e no crescimento de tumores (GELSE *et al.*, 2003).

Deficiências na síntese de colágeno ou sua produção incorreta pelo organismo podem levar a diversas patologias humanas e animais, tais como a condrodisplasia, osteogênese imperfeita, artrite reumatóide, osteoporose, osteoartrite, epidermólise bolhosa, Síndrome de Ehlers-Danlos, Síndrome de Sticker, Síndrome de Alport, entre outras (GELSE *et al.*, 2003; NANCI, 2011).

Usualmente a produção de colágeno industrial utiliza pele e ossos de mamíferos, principalmente bovinos e suínos, como materiais puros para sua extração. Porém, devido aos surtos de encefalopatia espongiforme bovina (BSE) e febre aftosa no mundo, tem-se buscado

fontes alternativas de colágeno, como por exemplo o colágeno provindo de animais aquáticos (SOUSA, 2008; LIU *et al.*, 2012; BAE *et al.*, 2008). Em diversos lugares do mundo, a população exacerbada de certas espécies de peixes tornou-se um problema, prejudicando o fauna e flora local, sendo normalmente peixes de baixo valor comercial. Um exemplo é o *catfish* (*Ictalurus punctatus*) nos Estados Unidos, um peixe nativo dos rios Mississipi e Ohio muito utilizado nas criações e que se adaptou muito bem a fauna e flora de outros rios, quando introduzido acidentalmente, e hoje em dia ameaça a existência de diversas espécies nativas nesse locais (DIAZ, 2010). Deste modo, numa tentativa de controlá-los o governa gasta milhões em métodos de controle em razão da gravidade do problema. Uma das opções de combate à estas espécies é a utilização delas pela indústria como uma fonte para a extração de colágeno (BAE *et al.*, 2008;).

O uso de colágeno oriundo peixes ao invés de mamíferos possui numerosos benefícios, como a facilidade de obtenção deste. Durante o processamento do pescado, os resíduos sólidos constituem 40% a 70% da matéria original (ARRUDA, 2004; FELTES ET AL, 2010; LIU *et al.*, 2012; BAE *et al.*,2008), dependendo do processamento usado e a espécie de peixe. Além disso, o colágeno extraído do pescado pode ser utilizado por islâmicos e hindus, os quais não podem usar colágeno provindo de mamíferos devido ao seus preceitos religiosos.

Segundo Souza (2008), os diferentes colágenos de peixes podem ser divididos, de acordo com sua estrutura e função, como: colágenos formadores de fibrilas, colágenos associados a fibrilas, colágenos formadores de rede e colágenos de ancoragem. Porém, Gelse *et al.* (2003) publicou uma divisão um pouco mais complexa, separando-os em: colágenos formadores de fibrilas, colágenos associados a fibrilas, colágenos formadores de rede, colágenos de ancoragem, colágenos transmembranosos, colágenos de membranas basais, colágenos microfibrilar, e alguns outros grupos com funções específicas.

Para o colágeno a desnaturação térmica significa o desdobramento da tripla hélice, causando a perda de sua conformação única. Por isso a temperatura de desnaturação é uma medida importante para a estabilidade térmica de qualquer tipo de colágeno ou proteínas em geral (LIU *et al.*, 2012). O colágeno desnaturado é comumente chamado de gelatina, a forma mais utilizada nas indústrias (LIU *et al.*, 2012 *apud* BAE *et al.*, 2008).

3.5.1. Tipos e usos do colágeno

O colágeno fibroso é sintetizado como pró-colágeno pelos ribossomos, assim como outras proteínas secretórias. Esse pró-colágeno sofre inúmeras modificações, como a hidroxilação das lisinas e prolinas (necessitam de vitamina C para sofrerem o processo), a organização das hélices e a formação de grânulos secretórios no complexo de Golgi. Todas essas transformações ocorrem ainda no interior das células (NANCI, 2011). Posteriormente, quando o prócolágeno está fora da célula, enzimas específicas removem parte das extremidades e outras áreas desnecessárias, deixando apenas a estrutura conhecida como tropocolágeno, com unicamente o colágeno tipo III não sofrendo este processo. O último passo antes de a molécula se transformar em colágeno é o processo de oxidação do *lysyl*, então é finalmente formado a fibrila de colágeno (GELSE *et al.*, 2003).

Existem muitos tipos diferentes de colágenos, cada um com alguma função mais específica e uma estrutura molecular diferente (NANCI, 2011; GELSE *et al.*, 2003; SOUZA, 2008; LIU *et al.*, 2012). Dentre os tipos mais conhecidos de colágeno, encontram-se: o colágeno tipo I, que possui as moléculas organizadas em duas cadeias alfa 1 e uma cadeia alfa 2, e os tipos II e III, constituídos por três cadeias idênticas (SOUZA, 2008 *apud* LEHNINGER, 2000). Porém estes não são os únicos tipos de colágeno conhecidos, Gelse *et al.* (2003) relatou o conhecimento de 26 tipo de colágenos diferentes com seu subtipos, sendo os mais abundantes os colágenos formadores de fibrilas, e Nanci (2011) ainda relatou o achado de outro tipo (Tabela 2), indicando que ainda há vários outros a serem descobertos.

Tabela 2. Tipos de colágeno encontrados no corpo

Colágeno	Presentes em	Tipo
I	Ossos, derme, tendões, ligamentos, córnea	Formadores de fibrilas
II	Cartilagem, corpo vítreo, núcleo pulposo	Formadores de fibrilas
III	Pele, parede dos vasos, fibras reticulares de diversos tecidos (pulmões, fígado, baço, etc)	Formadores de fibrilas
IV	Membranas basais	Membrana Basal

V	Pulmões, córnea, ossos, membranas fetais, juntos a fibras de colágeno tipo I	Formadores de fibrilas
VI	Derme, cartilagem, placenta pulmões, parede dos vasos, disco vertebral	Microfibrilar
VII	Pele, junção derme-epiderme, mucosa oral, cervix	Ancoragem
VIII	Células endoteliais, membrana de Descemet	Formadores de rede
IX	Cartilagem, humor vítreo, córnea	Associados a fibrilas (FACIT)
X	Cartilagem hipertrófica	Formadores de rede
XI	Cartilagem, corpo vítreo	Formadores de fibrilas
XII	Ligamento, tendões, pericôndrio	Associados a fibrilas (FACIT)
XIII	Epiderme, folículo pilosos, endomísio, intestino, condrócitos, pulmões, fígado	Transmembranosos
XIV	Derme, tendão, paredes dos vasos, placenta, pulmões, fígado	Associados a fibrilas (FACIT)
XV	Fibroblastos, células musculares lisas, rins, pâncreas, papilas dérmicas	Multiplexinas (formadores de endostatina)
XVI	Fibroblastos, âmnio, queratinócitos	Multiplexinas (formadores de endostatina)
XVII	Junção derme-epiderme	Transmembranosos
XVIII	Pulmões, fígado, cérebro (placas amilóides)	Multiplexinas (formadores de endostatina)
XIX	Rabdomiosarcoma humano	Associados a fibrilas (FACIT)
XX	Córnea, pele embrionária, cartilagem do externo, tendões	Associados a fibrilas (FACIT)
XXI	Paredes dos vasos sanguíneos	Associados a fibrilas

		(FACIT)
XXII	Junções da derme	Associados a fibrilas (FACIT)
XXIII	Epiderme, cérebro, rim, córnea, pulmão, próstata	Transmembranosos
XXIV	Córnea, ossos	Formadores de fibrilas
XXV	Cérebro (placa senil)	Transmembranosos
XXVI	Testículos, ovários	Associados a fibrilas (FACIT)
XXVII	Cartilagem, ossos	Formadores de fibrilas

A unidade básica do colágeno é chamada de tropocolágeno, que consiste em três cadeias alfa entrelaçadas na conformação de uma hélice tripla e unidas por pontes de hidrogênio (GELSE *et al.*, 2003; SOUSA, 2008). A hélice tripla pode ser formada por três cadeias alfa iguais, ou homotrímeros, como é o caso dos colágenos tipo II, III, VII, VIII e X, ou ser formada por hélices diferentes, heterotrímeros, como os colágenos tipo I, IV, V, VI, IX, e XI (GELSE *et al.*, 2003).

Os tipos de colágeno I e V contribuem para a sustentação estrutural dos ossos, enquanto os tipo II e XI contribuem principalmente com a matriz fibrilar da cartilagem articular, todos esses são exemplos de colágenos do tipo formador de fibrila (NANCI, 2011). O colágeno tipo I é o mais abundante e conhecido entre todos, sendo responsável por mais de 90% da massa orgânica dos ossos e por ser o colágeno em maior quantidade nos tendões, na pele, nos ligamentos, na córnea, e tecidos intersticiais, com exceção da cartilagem hialina, cérebro e corpo vítreo (GELSE *et al.*, 2003; NANCI, 2011). Normalmente o colágeno tipo I está presente em tecidos contendo colágeno tipo III (na pele e fibras reticulares) ou tipo IV (ossos, tendões e córnea). Isso ocorre porque o colágeno tipo I possibilita rigidez à tração e nos ossos participa das funções biomecânicas em relação à resistência, força e tensão de torção (GELSE *et al.*, 2003).

O colágeno tipo II é encontrado predominantemente na cartilagem hialina, mas também pode ser encontrado no corpo vítreo, na córnea, na notocorda, no núcleo pulposos dos discos intervertebrais e nas transições epitélio-mesenquimais dos tecidos embrionários. O colágeno tipo

II normalmente está acompanhado pelos tipos IX e XI das cartilagens, que supostamente servem para delimitar o tamanho do diâmetro da fibrila. A divisão alternativa do pré-mRNA do colágeno tipo II resulta em duas formas diferentes da cadeia alfa, formando o colágeno tipo IIa e IIb, sendo que o segundo é a forma dominante na cartilagem madura (GELSE *et al.*, 2003).

O colágeno tipo III está amplamente distribuído junto ao colágeno tipo I, com exceção dos ossos. Ele é considerado como um componente importante das fibras reticulares nos tecidos intersticiais dos pulmões, do fígado, da derme, do baço e dos vasos (GELSE *et al.*, 2003).

O tipo IV de colágeno é muito parecido com o tipo I, porém possui uma hélice tripla mais flexível, e quando em grande grupo forma um tipo de malha ou lençol, ao invés de fibrilas, sendo restrito à formação de membranas basais. Este tipo de colágeno também é considerado como o componente estrutural mais importante das membranas basais integrando lâminas, nidogem e outros componentes, além de ser um produto das células epiteliais (GELSE *et al.*, 2003; NANCI, 2011).

O colágeno tipo VI possui muitas ligações de dissulfeto, contribuindo para a formação de redes de filamentos de colágenos rugosos entremeados com outros tipos de colágeno (GELSE *et al.*, 2003).

O colágeno tipo XI junto com o V formam uma subfamília dentro dos colágenos formadores de fibrilas, pois normalmente estão presentes juntos em vários tecidos, sendo comum encontrar o colágeno tipo V formando fibrilas junto aos tipos III e I na matriz óssea, no estroma córneo, na matriz intersticial dos músculos, fígado, pulmão e placenta. Já o colágeno tipo XI se distribui junto com o colágeno tipo II nas grandes cartilagens articulares (GELSE *et al.*, 2003; NANCI, 2011).

Os colágenos tipo IX, XII, e XIV são classificados como colágenos associados à fibrilas, e estão adjuntos principalmente à moléculas únicas com longas fibrilas de colágeno e suspeita-se que tenham a função de regular o diâmetro das fibrilas de colágeno (GELSE, 2003). De fato, todos os colágenos associados a fibrilas com hélices triplas interrompidas (FACIT) são compostos por cadeias de diferentes comprimentos e vários domínios não colágenos, possuindo várias interrupções na tripla hélice. O colágeno IX normalmente é encontrado junto com o tipo II no corpo vítreo e nas cartilagens, geralmente na superfície do colágeno tipo II paralelamente (NANCI, 2011; GELSE *et al.*, 2003).

Os colágenos VIII e X formam redes hexagonais, sendo considerados como colágenos de cadeia curta. O tipo X é um componente restrito a cartilagem hipertrófica das costelas e vértebras nas fases fetal e juvenil (GELSE *et al.*, 2003; NANCI, 2011).

Os tipos XIII e o XVII podem produzir membranas celulares. Já o colágeno tipo XVI é encontrado nas cartilagens hialinas e na pele, sendo associado com o subgrupo de colágenos “fibras tipo II” (GELSE *et al.*, 2003).

O colágeno é amplamente utilizado na indústria química e farmacêutica, tendo algumas de suas principais aplicações na cosmetologia, na nutrição, em produtos farmacêuticos, nos produtos fotográficos e como biomaterial. Ele é utilizado também em cirurgias do trato urinário como substituto parcial ou total de tecidos e órgãos lesados devido à baixa resposta imunológica, baixa antigenicidade e baixa citotoxicidade (SOUZA, 2008). Um experimento realizado por Santos *et al.* (2004), produziu filmes flexíveis para recobrir frutas e vegetais com o intuito de aumentar a vida de prateleira, a partir da combinação de colágeno de origem bovina e glicerol.

Outro grande uso do colágeno é para a produção de gelatina, um produto obtido pela hidrólise parcial deste e usada principalmente para a produção de cápsulas ou revestimento de comprimidos (SOUZA, 2008). A gelatina produzida a partir de mamíferos ou peixes também é utilizada devido a sua capacidade de emulsificar, formar filmes e espumas e reter a água. As gelatinas produzidas através de resíduos de peixes possuem a vantagem de poderem ser utilizadas em alimentos *kosher* (alimentos consumidos pelos judeus de acordo com as regras escritas no Torá) e *halal* (alimentos que os muçulmanos podem comer segundo a lei Islâmica da *Xaríá*) (Niu *et al.*, 2013). Há relatos de extração de gelatina a partir de diversas espécies de peixes em todo o mundo, sendo extremamente importante para a economia dos países asiáticos, especialmente para o Japão e a Coreia do Sul (Niu *et al.*, 2013; SOUZA, 2008; GELSE *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2012; AHMAD & BENJAKUL, 2010).

3.5.2. Produção de colágeno

Nos peixes a matéria-prima mais utilizada para extração do colágeno é a pele de peixes de águas profundas ou o tecido conjuntivo de animais jovens (SOUZA, 2008 *apud* KUBOTA, 1997), porém estas não são as únicas fontes disponíveis. Colágeno originário da pele ou da bexiga natatória (considerados como resíduos na indústria de pescados), podem ser bons

substitutos ao colágeno de origem mamífera devido a sua segurança e solubilidade em soluções neutras e diluição em ácidos (AHMAD & BENJAKUL, 2010; SOUZA, 2008).

A 4-hidroxipolina, um aminoácido raramente encontrado em outras proteínas, representa aproximadamente 12 % da massa total do colágeno, e a determinação deste aminoácido é freqüentemente usada para quantificar a massa colagenosa presente em tecidos biológicos (SOUSA, 2008). Porém, colágenos provindos de peixes possuem menor quantidade de hidroxipolina, que possui uma relação direta com a estabilidade térmica do colágeno (Bae *et al.*, 2008; FERNANDES *et al.*, 2008).

A extração de colágeno pode ser realizada de diversas formas. Um dos métodos mais utilizados é a solubilização em meio ácido, normalmente com ácido acético, e a precipitação salina (SOUSA, 2008). Os filmes extraídos por este método se mostram estáveis, sendo compostos por colágeno e água e apresentando uma estrutura esponjiforme e reticulada. Testes mostraram que a temperatura necessária para ocorrer a desnaturação destes filmes variam de 65,9°C a 74,9°C (LIU *et al.*, 2012; AHMAD & BENJAKUL, 2010).

Outro método muito pesquisado é a solubilização de colágeno em meio ácido com pepsina, também chamado de colágeno solubilizado por pepsina (PSC) (AHMAD & BENJAKUL, 2010). Esse método é utilizado porque nos métodos mais comuns consegue-se um baixo rendimento, mas ao utilizar pepsinas consegue-se um alto rendimento, uma vez que ocorre a clivagem dos peptídeos na região de telopeptídeos (são peptídeos ligados de forma covalente a uma proteína, se projetando para fora da proteína e, portanto, sujeitos a ações enzimáticas), resultando em um colágeno parcialmente clivado (AHMAD & BENJAKUL, 2010 *apud* JONGJAREONRAK *et al.*, 2005; NALINANON *et al.*, 2007a). Além disso, devido a alta quantidade de vísceras desaproveitadas, especialmente o estômago, a pepsina do próprio peixe pode ser recuperada e utilizada para aumentar a eficiência da extração de colágeno da pele (AHMAD & BENJAKUL, 2010).

Liu *et al.* (2013) mencionou o uso de pré-tratamento ácido ou alcalino, ou uma combinação de ambos, seguido de hidrólise térmica para a extração de gelatina de peixe. O método mais utilizado mundialmente é a união do pré-tratamento ácido com o alcalino uma vez que o resultado é uma gelatina de melhor qualidade quando comparada à resultante dos pré-tratamentos ácido e alcalino isolados (NIU *et al.*, 2013). O experimento realizado por Niu *et al.* (2013)

mostrou que o pré-tratamento ácido ajuda a remover algumas das proteínas solúveis em ácido, lipídios e outros componentes indesejados, além de romper ligações entre as moléculas de colágeno e causar um aumento de volume da pele, tudo levando a uma extração mais eficiente da gelatina.

A quantidade de colágeno extraído de pescados varia conforme a espécie e com a matéria-prima. Nagai & Suzuki (2000) relataram o rendimento do colágeno tipo I liofilizado em partes diferentes do pescado, tendo um rendimento médio de 50% obtido da pele, 44% dos ossos e 36,4% das nadadeiras.

3.5.3. Economia

O colágeno é essencial para uma grande variedade de produtos e por isso, no Brasil, ele é largamente produzido e a preços relativamente baixos. Fator que possibilita o emprego do colágeno na indústria e também viabiliza suas aplicações nas mais diversas áreas, como o uso da gelatina na produção de biofilmes, sendo que as gelatinas mais produzidas são as de origem suína e bovina. Porém, gelatinas extraídas de peles de peixe tem despertado grande interesse do ponto de vista econômico, já que pode ser produzida também a partir de resíduos industriais (SOUZA, 2008).

O colágeno extraído da bexiga natatória dos peixes tem sido utilizado por centenas de anos para clarificar bebidas alcoólicas, o *Isinglass* (cola de peixe), o qual é destinado à indústria como um pó fino, uma pasta, ou como um líquido altamente viscoso. O *Isinglass* é adicionado diretamente na bebida para agregar leveduras e outras partículas insolúveis, que posteriormente sedimentam ou então são removidas por filtração (SOUZA, 2008). Já nos Estados Unidos e Alemanha, a bexiga natatória é matéria-prima para a produção de colas de alta qualidade (SOUZA, 2008). Esse processo faz com que se obtenha uma membrana de colágeno do tipo A com textura semelhante ao papel de seda, embora pouco maleável e pouco umedecida, mas de fácil manuseio. Durante a solubilização as moléculas de colágeno formam soluções viscosas, que são estáveis em meio ácido e à temperatura ambiente, mas quando se adiciona sal, a proteína precipita na forma de fibras cuja morfologia é similar a das fibras formadas *in vivo* (SOUZA, 2008 *apud* FIGUEIRÓ, 2002).

4. DISCUSSÃO

Embora o aumento da produção de pescados nos últimos anos seja um acontecimento positivo em relação ao comércio e distribuição de alimentos, ele também gera um grave problema ambiental, tanto com a sobrepesca quanto com o aumento da poluição ocasionada. Campanhas mundiais estão sendo realizadas para a diminuição da pesca enquanto diversos lugares incentivam a criação de novos empreendimentos de aquicultura de forma lógica e organizada. Esse métodos visam diminuir a sobrepesca e a pesca ilegal e assim evitar a extinção de diversas espécies em seu habitat natural, um dos programas criado pelo governo brasileiro, o “Plano Nacional de Combate a pesca Ilegal”, já está em ação desde 2013 e se concentra nos casos de pesca de arrasto. O *Profish*, um programa de abrangência mundial criado pelo Banco Mundial com acessória de diversos países e instituições particulares para promover a pesca e a aquicultura de forma sustentável, atua em diversos países, como Islândia, França, Nova Zelândia, Noruega, Estados Unidos, Japão, entre outros (GLOBAL, 2014). Já a empresa internacional *Google* apresentou um aplicativo no Congresso Mundial de Parques de 2014, em Sidney, que possibilita identificar e seguir milhares de embarcações em tempo real, permitindo assim observar se há embarcações irregulares (GOOGLE, 2014). Todos esses programas criados visam melhorar o monitoramento da pesca e promover a aquicultura.

Entretanto, o problema com a produção de resíduos ainda existe tanto na pesca quanto na aquicultura, não havendo apenas uma solução para este problema, mas uma variedade delas, sendo a mais utilizada a transformação dos resíduos em subprodutos. Com a utilização de matérias classificadas como resíduos para a transformação em subprodutos há uma diminuição significativa na poluição ambiental como um todo, inclusive um grupo de pesquisadores conseguiu reduzir cerca de 70% da poluição ambiental em uma colônia de pescadores no Rio Grande do Sul apenas com o aproveitamento dos resíduos gerados pela pesca (RODRIGUES, 2013). Ao utilizar substâncias possivelmente nocivas que seriam despejadas no meio ambiente, consegue-se apenas diminuir a contaminação ambiental, sendo, atualmente, praticamente impossível evitar completamente essa contaminação. Esta diminuição ocorre em inúmeros aspectos: diminuição da contaminação biológica, da produção de odores, da poluição visual, da produção de substâncias tóxicas, da mortalidade da fauna e flora, entre outros. Porém, existem justificativas para a redução da utilização dos resíduos de alimentos, entre elas: vários resíduos

possuem vidas curtas, sendo considerados como desperdício de investimento, e alguns, inclusive, possuem seus aspectos científicos e tecnológicos preteridos por motivos políticos, religiosos ou econômicos. Entretanto, tais justificativas não são suficientes para impedir que alguns métodos de industrialização de resíduos de pescado sejam amplamente utilizados, como a farinha de peixe.

A utilização dos resíduos de pescados para a produção de novas matérias primas mostra-se também como uma excelente opção para aumentar o lucro obtido tanto pelos pequenos produtores quanto pelas grandes indústrias de forma simples e eficaz. A variedade de alternativas para o destino dos resíduos permite a todos os tipos de produtores, frigoríficos e pescadores se beneficiar de pelo menos uma delas. Além disso, a produção de alguns subprodutos a partir dos resíduos resguarda o Brasil de importar tal produto de outros países em grandes quantidades, evitando gastos desnecessários, como é o caso do óleo de peixe, que serve como matéria-prima para o biodiesel e também para consumo humano e animal.

A farinha de peixe foi o primeiro subproduto produzido a partir de resíduos de pescado e por isso é o mais amplamente difundido no mundo (ARRUDA, 2004). No início de sua produção desconhecia-se grande parte de suas propriedades, por tanto seu preço era muito baixo, e isso perpetuou até que pesquisas revelaram seu alto conteúdo proteico, estimulando as indústrias de ração a utilizarem-na nas suas formulações. Em virtude destes dois fatores, baixo preço e alto valor proteico, a farinha de peixe é até hoje considerada como a melhor fonte protéica para a formulação de rações para qualquer espécie animal. No entanto, o preço da farinha de peixes não é mais tão acessível quanto antes, devido à sua produção limitada e à alta demanda. Por outro lado, a farinha de peixe não é um produto perfeito, pois seu custo de produção é alto. O maquinário necessário é altamente específico e de grande tamanho, necessitando também um grande volume de resíduos de pescados para produzir uma quantidade significativa de farinha. Isso inviabiliza a produção de farinha de peixe por estabelecimentos pequenos e pescadores artesanais e de subsistência, uma vez que não conseguem manter uma produção grande o suficiente para gerar lucros e pagar os gastos de aquisição de tal equipamento.

Como alternativa à produção de farinha de peixe, existe a silagem de peixe. Um produto muito mais simples e prático de ser produzido, porém ainda pouco utilizado devido a sua baixa popularidade no Brasil. Pesquisas recentes tem mostrado que o uso da silagem de peixe como uma fonte protéica de alta digestibilidade para rações, especialmente para peixes carnívoros, é uma ótima opção. Também já existe o conhecimento de seu uso como fertilizante em pequenas

plantações. Por sua produção não exigir mão-de-obra especializada nem maquinaria específica, pequenos produtores e mesmo pescadores de subsistência podem produzir silagem pra uso próprio ou para vender, como forma de desenvolver sua produção e aumentar seus lucros. Porém, ainda são necessárias mais pesquisas para sua utilização em rações para *pets*, uma vez que demonstra ser uma fonte de proteínas de alta digestibilidade e com estudos adequados pode provar ser um bom substituto para a farinha de peixe. O grande problema da utilização da silagem para a fabricação de rações é seu grande volume, o que dificulta sua utilização. Para resolver esse problema a silagem pode ser secada, porém este é um processo demorado e que necessita de equipamento específico de alto custo, o que impede que pequenas produções possam utilizá-la e ainda não existem empresas especializadas na produção de silagem. A silagem ácida é a mais popular no Brasil, porém em outros países a silagem fermentada tem ganhado cada vez mais destaque devido a sua melhor qualidade, embora isso dependa do tipo de microorganismo utilizado.

O óleo de peixe é um elemento importante na alimentação humana, pois contém altas quantidades de ácidos graxos n-3, extremamente importantes para a manutenção de uma vida saudável e plena. A ausência de ácidos graxos n-3 causa severos problemas de saúde, inclusive aumenta a predisposição ao câncer de mama. O problema da produção de óleo de peixe para consumo humano no Brasil é a falta de tecnologia adequada para a produção do óleo de alta qualidade necessária, o que resulta na necessidade de o Brasil importar o óleo de outros países. Atualmente não existem programas para incentivar a produção de óleo de peixe de alta qualidade, mesmo sendo um produto cada vez mais procurado pela população brasileira. Além da alimentação humana, o óleo de peixe também é utilizado como fonte energética para a formulação de rações, especialmente para peixes de produção e animais de estimação, porém este óleo possui uma qualidade nutricional mais baixa que o utilizado no consumo humano. O óleo de peixe é obtido concomitantemente à farinha de peixe, no entanto, está em estudos sua obtenção por outros métodos que tenham menor custo. O óleo de peixe é composto basicamente por lipídios, o que lhe confere um problema sério em relação a sua rápida oxidação, diminuindo sua qualidade durante o armazenamento. Novas técnicas de armazenamento necessitam ser pesquisadas com o fim de preservar as qualidades químicas e nutricionais do óleo por mais tempo e assim diminuir as perdas durante o transporte e armazenamento.

Nas últimas duas décadas foi descoberto um novo uso para o óleo de peixe: fonte para a produção de biocombustível. Com o aumento da utilização do diesel como combustível pela população, muitos temem o fim das reservas de petróleo e o aumento da poluição ambiental. Em virtude disso diversos países estão investindo em pesquisas para a produção de biodiesel sem causar grandes impactos na produção de grãos. O uso de óleo de peixe para a produção de biodiesel tem mostrado ser eficaz, possuindo um bom rendimento e produzindo um biodiesel de qualidade padronizada para o uso convencional. Embora o óleo de peixe seja mais ácido do que o desejado, existem métodos para diminuir essa acidez e manter o processo normal de transesterificação (a reação mais utilizada para a produção de biodiesel), como o pré-tratamento com ácido sulfúrico. Alguns óleos de peixe ainda possuem o problema de excesso de água em sua composição e para resolver isso o processo de hidroesterificação tem se mostrado eficaz, embora ainda esteja sendo estudado. A produção e implementação de uma porcentagem mínima de biodiesel no combustível comum tem ajudado a diminuir as despesas do país com a importação de diesel, assim como gerar milhares de empregos. Porém, ainda existe um problema sério com a produção de biodiesel além da competição por grãos: o destino do glicerol produzido durante a reação de transesterificação. Uma parte desse glicerol é utilizada para plastificar polímeros e ser utilizada na indústria cosmética e farmacêutica, porém nem todo o glicerol possui um destino certo, e grande parte acaba por ser despejado na natureza. Vários estudos sugerem possíveis usos para o glicerol, no entanto algumas dessas soluções vão contra empresas de grande poder aquisitivo por gerarem produtos concorrentes mais baratos, prejudicando assim a continuação das pesquisas.

Outra possibilidade para os resíduo de pescados é a produção de colágeno. O colágeno é na realidade uma família de proteínas fibrosas presente em todos os organismos multicelulares, sendo responsável pela sustentação, resistência elástica, produção de moduladores químicos, entre outras funções. A família do colágeno possui 27 tipos de fibras diferentes conhecidas até o momento, cada uma é encontrada em determinadas regiões do corpo humano e animal, pois cada uma possui uma função diferente apropriada a sua situação, sendo a mais comum a fibra colágena tipo I. O colágeno de peixe é extraído há muitos anos para a produção de bebidas alcoólicas, porém mais recentemente ele vem substituindo o colágeno extraído de bovinos e suínos por diversas razões, entre elas crenças religiosas e a segurança contra patologias animais como a BSE. O colágeno produzido atualmente é utilizado como gelatina para a produção de biofilmes e

outros produtos da indústria farmacêutica, médica, cosmética e alimentícia. Entretanto, ainda há muito espaço para a pesquisa de outras formas de utilizar tipos específicos de colágeno.

As diversas opções de destino para os resíduos da indústria de pescado faz com que muitos produtores e pescadores com baixo nível de escolaridade não consigam acompanhar as inúmeras descobertas feitas em cada opção de destino. Para evitar tal problema isso a comunidade conta, ou pelo menos deveria de acordo com programas propostos por entidades governamentais e empresas privadas, com médicos veterinários, químicos, engenheiros, agrônomos e outros profissionais. Estes profissionais devem se manter atualizados para assim fornecer as informações necessárias relativas ao assunto e beneficiar a comunidade ou empresa pela qual são responsáveis. No entanto, há um problema relevante em relação ao suporte profissional disponível para empresas e comunidades no que diz respeito ao destino dos resíduos de pescados: poucas instituições de ensino levam o tema para as salas de aula, criando assim profissionais que desconhecem os possíveis usos dos resíduos gerados pela produção animal. Durante a realização deste trabalho foi possível observar que poucos alunos da graduação possuem algum conhecimento do assunto, enquanto profissionais realizando cursos de pós-graduação estão mais próximos deste tema e preocupados em realizar pesquisas direcionadas a resolução do problema com resíduos.

5. CONCLUSÃO

A conversão do material residual, com subsequente aproveitamento deste, traz vantagens econômicas para a indústria, além de resolver em parte o grande problema da eliminação de resíduos, um material poluente e de difícil descarte na maioria dos casos. Além disso, a maioria das pesquisas mencionadas afirmam que o aproveitamento dos resíduos de pescado é uma excelente maneira de aumentar os lucros, tanto de pequenos produtores e comunidades quanto de grandes empresas. Uma vez que existe um método, no mínimo, que se encaixa nas necessidades e na disponibilidade de material e maquinaria de cada grupo. O exemplo mais explícito é a diferença entre a farinha de peixe e a silagem. A farinha de peixe é mais apropriada para empresas ou associações com grande fluxo de pescados, pois é necessário um alto investimento inicial para sua implementação, inclusive há empresas especializadas unicamente em receber os resíduos de pescados vindo de fábricas e transformá-los em farinha, tamanho o custo de manter o equipamento necessário para a função. Essa limitação demonstra a necessidade de ser criado um equipamento de menor custo e tamanho para poder ser utilizado por pequenos produtores sem a necessidade de recorrer a empresas especializadas na produção de farinha de peixe, uma vez que nem todas as criações possuem facilidade em acessar tais indústrias.

Já a produção de silagem de peixe demonstrou ser mais adequada para produções de pequeno porte, como pescadores artesanais e pequenos produtores, pois sua produção não necessita mão-de-obra especializada nem equipamentos sofisticados, além de ser de baixo custo. Além disso, a utilização da silagem em plantações ou em pouca quantidade nas rações é a única opção disponível para seu uso no momento, impedindo assim a produção de silagem em grande escala. Esse seria o maior problema da silagem de peixe: seus possíveis usos. Apesar de existirem estudos relacionados com seu uso na produção de rações para peixes, as quantidades utilizadas não são suficientes para empregar toda a oferta de silagem produzida. Assim, mais pesquisas são necessárias buscando formas de aproveitamento da silagem em maior quantidade ou mesmo como base para a alimentação dos animais de produção.

Embora o Brasil produza óleo de peixe, ele carece da tecnologia necessária para a produção de um óleo de boa qualidade para o consumo humano, contrário a muitos países desenvolvidos com alta capacidade produtora de óleo de peixe. Porém, mesmo não produzindo um óleo com qualidade suficiente para o consumo humano, esse óleo ainda pode ser utilizado para a produção

de biodiesel sem grandes problemas. A utilização de biodiesel é indiscutivelmente uma evolução aos combustíveis derivados de petróleo, pois acarreta menor poluição ambiental, pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, tanto vegetais quanto animais, sendo óleo de peixe uma das mais recentes e promissoras. A utilização de óleo de peixe como matéria-prima para a produção de biodiesel possui a vantagem de, se utilizada frequentemente, diminuir o uso dos grãos de soja como fonte para biodiesel, e assim, evitar que haja problemas na produção de outros produtos derivados de soja. Porém, o processo necessita ser realizado considerando as características físico-químicas do óleo de peixe e objetivando um produto final de boa qualidade, para tanto o próprio óleo deve ser produzido e armazenado corretamente, o que ainda não é amplamente realizado.

Médicos veterinários estão diretamente ligados com a fiscalização de todos os produtos de origem animal, sendo assim esses profissionais são requeridos na indústria de pescados, a fim de fornecer informações e alternativas para o destino dos resíduos gerados pela aquicultura. Objetivando diminuir a poluição ambiental, agregar lucros ou economizar gastos, como a produção própria de biodiesel para uso em suas embarcações.

Os cursos de graduação, especialmente o de medicina veterinária, devem colocar mais ênfase na questão da gestão dos resíduos gerados pela produção animal, pois este é atualmente uma questão pouco abordada durante graduação, apesar de ser mais freqüente nos cursos de pós-graduação. Com a implementação do assunto durante o início da formação profissional é possível criar profissionais habilitados a lidarem com as questões ambientais preeminentes abordadas neste trabalho. Além disso, como médicos veterinários estão, aos poucos, aprofundando-se na área da produção de pescados, tornando este um momento apropriado para instigar jovens alunos da área de veterinária a explorarem a área do beneficiamento de resíduos produzidos pela indústria de pescados.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP: nº 14, 11.5.2012 - DOU 18.5.2012. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br>>. Acesso em: 30 out. 2014.
- AHMAD, M.; BENJAKUL, S. Extraction and characterisation of pepsin-solubilised collagen from the skin of unicorn leatherjacket (*Aluterus monoceros*). **Food Chemistry**, London, v. 120, n. 3, p. 817–824, 2010.
- ALENCAR, A. P. M.; *et al.* Impactos ambientais causados pelo beneficiamento do pescado da industria pesqueira em Bragança-PA. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental; 5., 2013, Salvador. **Resumos**. Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2013. p. 5.
- APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P. Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. **Bolsista de Valor**, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012. Disponível em: <<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/2406>>. Acesso em: 28 out. 2014.
- ARGENTA, F. F. **Tecnologia de pescado: características e processamento da matéria-prima**. 2012, 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Produção, Tecnologia e Higiene de Alimentos de Origem Animal) – Faculdade de Veterinária, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- ARO, T.; *et al.* Effects of Season and Processing on Oil Content and Fatty Acids of Baltic Herring (*Clupea harengus membras*). **Journal of Agriculture Food Chemistry**, Washington, v. 48, n. 48, p. 6085-6093, 2000.
- ARRUDA, L. F. **Aproveitamento do resíduo de beneficiamento da Tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*) para a obtenção de silagem e óleo como subprodutos**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- ARRUDA, L. F.; BORGHESI, R.; OETTERER, M. Use of fish waste as silage: a review. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 50, n. 5, p. 879-886, Sep. 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004. vip., 71p.
- BAE, I.; *et al.* Biochemical properties of acid-soluble collagens extracted from the skins of underutilised fishes. **Food Chemistry**, London, v. 108, n. 1, p. 49–54, 2008.
- BAJPAI, D.; TYAGI, V. K. Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits. **Journal of Oleo Science**, Tokyo, v. 55, n. 10, p. 487-502. 2006.

BARCELLOS, L. J. G.; FAGUNDES, M. **Policultivo de jundiás, tilápias e carpas: uma alternativa de produção para a piscicultura Rio-Grandense**. 2. ed. Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo. 2012. 318 p.

BERY, C. C. S.; *et al.* 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 produção de biodiesel. **Revista Geintec**, São Cristóvão, v. 2, n. 3, p. 297-306, 2012.

BRASIL, Ministério da Pesca e Aquicultura. **1º Anuário Brasileiro de Pesca e Aquicultura**. Florianópolis: Associação Cultural e Educacional Brasil. 2014. 136 p. Disponível em: <>. Acesso em: 29 out. 2014. a.

BRASIL. Ministério da Pesca e da Aquicultura. **Produção**. Brasília, DF, 18 jun. 2014. Disponível em: <www.mpa.gov.br>. Acesso em: 10 out. 2014. b.

CAETANO, M. Preço do biodiesel é o menor desde o início da mistura obrigatória. **Valor Econômico**, São Paulo, 04 de nov. 2013. Disponível em: <http://www.valor.com.br/agro/3327022/preco-do-biodiesel-e-o-menor-desde-o-inicio-da-mistura-obrigatoria >. Acesso em: 12 de nov. 2014.

CASTANHÃO. Óleo de peixe para ração animal. **O Povo online**, 26 out. 2012. Disponível em: <http://www.opovo.com.br/app/opovo/economia/2012/10/26/noticiasjornaleconomia,2942816/oleo-de-peixe-para-racao-animal.shtml >. Acesso em: 14 nov. 2014.

CASTRO, F. H.; *et al.* Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

COSTA NETO, P. R.; *et al.* Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 4, n. 23, p. 531-537, 2000.

COSTA, R.; *et al.* PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE METAIS ALCALINOS. In: Congresso Brasileiro de Química, 52., 2012, Recife. **Trabalhos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Química, 2012. n. 1677.

DAS, U. N. Folic acid and polyunsaturated fatty acids improve cognitive function and prevent depression, dementia, and Alzheimer's disease--but how and why?. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, Edinburgh, v. 78, n. 1, p. 9-11, Jan. 2008.

DAUKSAS, E.; *et al.* Composition of fatty acids and lipid classes in bulk products generated during enzymic hydrolysis of cod (*Gadus morhua*) by-products. **Process Biochemistry**, Amsterdam, v. 40, n. 8, p. 2659–2670, 2005.

DELGADO, C. L.; *et al.* **Fish to 2020: supply and demand in changing global markets**. Washington, DC: International Food Policy Research Institute, 2003. 226 p. Disponível em: <http://www.ifpri.org/sites/default/files/publications/oc44.pdf>. Acesso em: 8 nov. 2014.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v. 44, n. 13, p. 2093–2109, Aug. 2003.

DIAZ, C. Flathead Catfish Wrecks Delaware River Waterbasin. **Aquatic Invasive Species**, Sep. 2010. Disponível em: <http://sites.duke.edu/writing20_12_f2010/2010/09/02/flathead-catfish-wrecks-delaware-river-waterbasin/>. Acesso em: 07 dez. 2014.

DUAN, R; *et al.* Properties of collagen from skin, scale and bone of carp (*Cyprinus carpio*). **Food Chemistry**, London, v.112, n. 3, p. 702–706, Feb. 2009.

DUST, J. M.; *et al.* Chemical composition, protein quality, palatability, and digestibility of alternative protein sources for dogs. **Journal of Animal Science**, Champaign, v. 83, n. 10, p. 2414-2422, Dec. 2005.

DUTRA, A. R. A.; *et al.* **Gestão Sustentável Ambiental**. Florianópolis, v. 3, n. 1, p. 26-38, abr./set. 2014.

EQUIPA KNOOW. Zona econômica exclusiva (ZEE). **Ciências da Terra e da Vida: geografia**, 01 out. 2008. Disponível em: <<http://www.knoow.net/ciencterravida/geografia/zonaeconomicaexclusiva.htm>>. Acesso em: 07 dez. 2014.

EVANS, D. H.; PIERMARINI, P. M.; CHOE, K. P. The Multifunctional Fish Gill: Dominant Site of Gas Exchange, Osmoregulation, Acid-Base Regulation, and Excretion of Nitrogenous Waste. **Physiology Review**, Washington, v. 85, n. 1, Jan. 2005.

FELTES, M. M. C.; *et al.* Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.14, n.6, p. 669–677, 2010.

FERNANDES, R. M. T.; *et al.* Collagen films from swim bladders: Preparation method and properties. **Colloids and Surfaces B. Biointerfaces**, Amsterdam, v. 62, n. 1, p. 17-21, 2008.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Statistical yearbook 2013: world food and agriculture**. Rome, 2013. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e00.htm>> Acesso em: 23 de set. 2014.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **The state of world fisheries and aquaculture**. Rome, 2014. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e00.htm>> Acesso em: 22 de set. 2014. a.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Cultured Aquatic Species Information Programme: *Cyprinus carpio* (Linnaeus, 1758)**. Rome, 2014. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/Cyprinus_carpio/en> Acesso em: 7 dez. 2014.b.

GEBAUER, S. K.; *et al.* n-3 Fatty acid dietary recommendations and food sources to achieve essentiality and cardiovascular benefits. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 83, n. 6, p. 1526-1535, June 2006.

GELSE, K.; POSCHL, E.; AIGNER, T. Collagens: structure, function, and biosynthesis. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Amsterdam, v. 55, n. 12, p. 1531-1546, 2003.

GLOBAL Program on Fisheries (PROFISH). **The World Bank**, Apr. 2014. Disponível em: <<http://www.worldbank.org/en/topic/environment/brief/global-program-on-fisheries-profish>>. Acesso em: 9 dez. 2014.

GOMES, M. M. R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe**. 2009, f. 93. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GOOGLE se une à luta contra a pesca ilegal. **Terra**, nov. 2014. Disponível em: <<http://noticias.terra.com.br/ciencia/sustentabilidade/google-se-une-a-luta-contr-a-pesca-ilegal,2e3cf183d7fa9410VgnCLD200000b2bf46d0RCRD.html>>. Acesso em: 9 dez. 2014.

GUTIERRE, S. M. M. **Ferramentas fisiológicas para a avaliação do potencial invasor de peixes dulcícolas**. 2011, f. 72. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Conservação) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

HILSDORF, A. W. S.; RESENDE, E. K.; MARQUES, D. K. S. **Genética e Conservação de Estoques Pesqueiros de Águas Continentais no Brasil**: situação atual e perspectivas. Embrapa Pantanal, Corumbá, maio 2006.

HISANO, H.; LOSEKANN, M. E.; SILVA, M. S. G. M. **Aquicultura**: manejo e aproveitamento de efluentes. Jaguariúna: Embrapa, nov. 2013. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/972692/1/Doc95.pdf>>. Acesso em: 7 dez. 2014.

INNIS, S. M. Dietary omega 3 fatty acids and the developing brain. **Brain Research**, Amsterdam, v. 1237, p. 35-43, Oct. 2008.

ISLAM, S.; KHAN, S.; TANAKA, M. Waste loading in shrimp and fish processing effluents: potential source of hazards to the coastal and nearshore environments. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 49, n. 1-2, p. 103-110, July 2004.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008, 147 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KUBITZA, F.; CAMPOS, J. L. O aproveitamento dos subprodutos do processamento de pescado. **Panorama da Aquicultura**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 94, p. 23-29, 2006.

LESSI, E.; JESUS, R. S.; TENUTA-FILHO, A. Estabilidade química e microbiológica de “minced fish” de peixes amazônicos durante o congelamento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 2, maio/ago. 2001.

LIMA, L. K. F. **Reaproveitamento de Resíduos Sólidos na Cadeia Agroindustrial do Pescado**. Palmas: Embrapa, 2013.

LIU, D.; *et al.* Extraction and characterisation of pepsin-solubilised collagen from fins, scales, skins, bones and swim bladders of bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*). **Food Chemistry**, London, v. 133, n. 4, p. 1441–1448, Aug. 2012.

MACIEL, R. **Uso de óleos e gorduras nas rações**. Disponível em: <http://www.dzo.ufla.br/Roberto/uso_oleos_gorduras.pdf> Acesso em: 14 nov. 2014.

MANUAL de impactos ambientais. Fortaleza: Banco do Nordeste, 1999. 297 p.

MARQUEZ, U. M. L.; NEVES, R. A. M.; MIRA, N. V. M. Caracterização de hidrolisados enzimáticos de pescado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n.1, p. 101-108, jan./mar. 2004.

MARTINS, G. I. **Potencial de extração de óleo de peixe para produção de biodiesel**. 2012. 90 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2012.

MELO, G. O.; *et al.* Biodiesel de óleo de peixe uma alternativa para regiões semi-áridas. In: Congresso Brasileiro de Mamona, 4., Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 1., 2010, João Pessoa. **Anais**. João Pessoa: Embrapa Algodão, 2010. p. 30-35.

MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G. Aplicações alternativas da glicerina oriunda do biodiesel. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.7, n.12, p. 1-9, maio 2011.

MOTA, F. A. S.; *et al.* Desenvolvimento de uma unidade piloto destinada a extração do óleo de vísceras de tilápia para posterior utilização na cadeia produtiva de biodiesel. **Revista Geintec**, São Cristóvão.,v. 4, n.3, p. 1252-1269, 2014.

NAGAI, T.; SUZUKI, N. Isolation of collagen from fish waste material - skin, bone and fins. **Food Chemistry**, London, v. 68, n. 3, p. 277-281, Feb. 2000.

NANCI, A. **Ten Cate histologia oral: desenvolvimento, estrutura e função**. 7. ed. Rio de Janeiro, Elsevier, 2011. 432 p.

NASCIMENTO, J. C. **Utilização de catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41 para obtenção de biodiesel via transesterificação de óleo de fritura**. 2014, 44 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Energia) - Faculdade UnB Gama, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, 2014.

NIU, L.; *et al.* Characterization of tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin gelatin extracted with alkaline and different acid pretreatments. **Food Hydrocolloids**, London, v. 33, n. 2, p. 336-341, Dec. 2013.

NOGUEIRA, L.; *et al.* Biochemical biomarkers in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) after short-term exposure to diesel oil, pure biodiesel and biodiesel blends. **Chemosphere**, Oxford, v. 85, n. 1, p. 97-105, Sep. 2011.

OLIVEIRA, N. ANP: consumo de combustíveis no Brasil cresceu 5% em 2013. **EBC Agência Brasil**, Rio de Janeiro. 12 mar. 2014. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2014-03/anp-consumo-de-combustiveis-no-brasil-cresceu-5-em-2013>>. Acesso em: 12 nov. 2014.a

OLIVEIRA, N. Brasil deixará de importar diesel em até três anos. **EBC Agência Brasil**, Rio de Janeiro. 12 mar. 2014. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2014-03/anp-brasil-devera-se-tornar-auto-suficiente-na-producao-de-diesel-em-ate>>. Acesso em: 13 nov. 2014.b

PACHECO, D. O. **Surimi**: elaboração, características e derivados. 2008, 42 f. Trabalho apresentado como requisito parcial para aprovação na Disciplina Seminários em Alimentos do Curso de Bacharelado em Química de Alimentos, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

PLÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Indicadores Econômicos FEE**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 179-190, set. 2002.

POLI, C. R.; GRUMANN, A.; BORGHETTI, J. R. Situação Atual da Aqüicultura na Região Sul. In: VALENTI, W. C.; *et al.* Aqüicultura no Brasil: bases para um desenvolvimento sustentável. Brasília, DF: CNPq - Ministério da Ciência e Tecnologia. cap. 2, 2000. p. 17-24.

RAPAPORT, S. I.; RAMADAN, E.; BASSELIN, M. Docosahexaenoic acid (DHA) incorporation into the brain from plasma, as an in vivo biomarker of brain DHA metabolism and neurotransmission. **Prostaglandins & other Lipid Mediators**, New York, v. 96, n. 1, p. 109-113, Nov. 2011.

RIBEIRO, J. Brasil eleva mistura de biodiesel e vê alívio na importação de diesel. **Reuters**, 28 maio 2014. Disponível em: <<http://br.reuters.com/article/businessNews/idBRKBN0E81US20140528>>. Acesso em: 13 nov. 2014.

RODRIGUES, E. A. **Avaliação dos resíduos gerados no processo produtivo de pescado na colônia de pescadores Z3, Pelotas – RS**. 2013. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária) – Centro de engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.

RODRIGUES, T. P.; *et al.* Avaliação da qualidade da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) cultivada, eviscerada e estocada em gelo. **Revista brasileira de Ciências Veterinárias**, Niterói, v. 15, n. 2, p. 67-71, maio/ago. 2008.

SANTOS, L. K; CESTARI, A. Aluminato de Potássio: Um catalisador sintético e reutilizável para uso na produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Campos Matão, v. 6, n. 4, p. 1021-1032, jul./ago. 2014.

SEGURA, J. G. **Extração e caracterização de óleos de resíduos de peixes de água doce**. 2012, 97 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Produtividade Animal) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

SIQUEIRA, R. C.; *et al.* **Avaliação da inclusão de óleo de peixe desodorizado em rações para cães**. Disponível em: <www.sovergs.com.br>. Acesso em: 14 nov. 2014.

SOUZA, M. A. **Colágenos de *Cynoscion Acoupa* (Pescada Amarela): Identificação, Produção de Membranas e Estudo da Atividade Biológica**. 2008. 25 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Ciências Biológicas) – Centro de Educação, ciências Exatas e Naturais, Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, 2008.

SOUZA, R. Projeto Biopeixe estuda produção de biodiesel através da gordura do peixe. **JusBrasil**, 2009. Disponível em: <<http://pge-ce.jusbrasil.com.br/noticias/1486209/projeto-biopeixe-estuda-producao-de-biodiesel-atraves-da-gordura-do-peixe>>. Acesso em: 22 out. 2014.

SOUZA, S. M. G. Essential fatty acids: importance of fish oils and aquaculture. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 13, n. 3, p. 189-196, jul./set. 2010.

SUAREZ, P. Catálise Heterogênea e a produção industrial. **Biodieselbr**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/revista/010/coluna-paulo-suarez.htm>>. Acesso em: 07 dez. 2014.

TEXEIRA, E. A.; *et al.* Substituição de farinha de peixes em rações para peixes. **Revista Brasileira de Reprodução Animal**, Belo Horizonte, v.30, n.3/4, p.118-125, jul./dez. 2006.

VALENZUELA, A. B.; SANHUEZA, J. C. Aceites de origen marino: su importancia en La nutrición y en la ciencia de alimentos. **Revista Chilena de Nutrición**, Santiago, v. 36, n. 3, Sep. 2009.

VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, G. S. **Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de tilápia e sua utilização na alimentação animal**. Disponível em: <www.pesca.sp.gov.br>. Acesso em: 15 jun. 2014.

VILELA, L. A. N. **Valorização de Óleos de Peixe para a Produção de Biodiesel**. 2010. 59 f. Dissertação (Mestrado integrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal, 2010.

ZHENG, J. S.; *et al.* **Intake of fish and marine n-3 polyunsaturated fatty acids and risk of breast cancer: meta-analysis of data from 21 independent prospective cohort studies**. 27 June 2013. Disponível em: <<http://www.bmj.com/content/346/bmj.f3706>> Acesso em: 2 out. 2014.