



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

**GEOVANNY CARNEIRO FREIRE**

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DAS**  
**VÍSCERAS DE TILÁPIA DO NILO.**

**FORTALEZA**

**2016**

GEOVANNY CARNEIRO FREIRE

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DAS  
VÍSCERAS DE TILÁPIA DO NILO.

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alexandra de Sousa Rios

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

---

F933o Freire, Geovanny Carneiro.  
Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das vísceras de tilapia do Nilo. / Geovanny Carneiro Freire.– 2016.  
67 f. : il. color.

Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2016.  
Orientação: Prof. Dra. Maria Aleksandra de Sousa Rios

1. Tilápia (Peixe) - Criação. 2. Biodiesel. 3. Biomassa. I. Título.

---

CDD 665.5092

GEOVANNY CARNEIRO FREIRE

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DAS  
VÍSCERAS DE TILÁPIA DO NILO.

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alexandra de Sousa Rios

Aprovada em 01/02/2016.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alexandra de Sousa Rios (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Msc. Jailson Silva Rodrigues  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus que me deu saúde, força de vontade e perseverança para não desanimar e continuar seguindo em frente em busca dos meus objetivos;

A minha família, que me deu todo o apoio e suporte necessários para obter sucesso em toda a minha vida acadêmica. Principalmente aos meus pais Emanuel Mantovanny Moraes Freire e Regina Mercedes Lima Carneiro, meus exemplos de vida, por todos os valores e conselhos passados, contribuindo para me tornar o homem que sou hoje;

Ao meu irmão, Emanuel Mantovanny Filho, e minha irmã, Maria Luiza Montenegro, pelo amor, companheirismo e palavras de encorajamento;

A minha namorada, Mariana Melo Diogo por todo amor, compreensão, confiança e incentivo em todos os momentos;

A minha orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Alexandra de Sousa Rios pela excelente orientação, atenção e disponibilidade para chegar a essa conquista junto comigo;

Ao Msc. Jailson Silva Rodrigues por toda ajuda, parceria e aprendizado transmitido;

Aos meus amigos de curso, Manoel Wellington, Igor Belizário, Lucas Bruno Russo, Gabriel Pinheiro, Antônio Átila, Lucas Feitosa, Wilson Rosa, Felipe Teles e Lucas Cançado, pelos grandes momentos de amizade durante toda a graduação.

A todos os amigos (as) de laboratório pelos momentos únicos, tanto de seriedade como de descontração, sempre demonstrando carinho e companheirismo;

A Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) e principalmente o Laboratório de Referência em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente (LARBIO), pela oportunidade de aprendizado e crescimento pessoal e profissional. Pelo privilégio de utilizar suas instalações para a conclusão deste trabalho;

E a todos que me ajudaram para a realização de mais essa etapa em minha vida, muito obrigado!

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e irmã, meus alicerces sem os quais não concluiria mais este desafio com tanto sucesso. Agradeço por todo amor e carinho incondicionais.

## RESUMO

Os biocombustíveis são fontes alternativas adotadas por diversos países do mundo com o intuito de frear a dependência por combustíveis fósseis provenientes de hidrocarbonetos e, conseqüentemente, auxiliar na conservação do meio ambiente. Nesse contexto, destaca-se o biodiesel proveniente de diversas matrizes oriundas da biomassa, seja ela de origem vegetal ou animal. Dentre essas matrizes, o óleo das vísceras da Tilápia do Nilo ganha destaque aqui no Ceará devido ao grande potencial do Estado para o cultivo desta cultura. Objetivando meios para a otimização do processo de produção do biodiesel, o planejamento experimental se torna uma forma bem rápida e prática para o estudo das variáveis independentes (temperatura, tempo reacional e razão-molar) que exercem mais efeito sobre a variável dependente (conversão de ésteres metílicos) analisada. Foi empregado o planejamento composto central (CCD, do inglês *Central Composite Design*) de  $2^3$  com 3 repetições no ponto central e 6 pontos axiais totalizando 17 experimentos. Através do modelo de regressão linear gerado de acordo com o planejamento experimental feito chegou-se as condições ótimas: temperatura 46,6 °C, tempo de reação 60 minutos e razão-molar (álcool:óleo) 6:1, com rendimento máximo de 93,2%. Com isso, foi produzido o biodiesel com as condições ótimas para a reação de transesterificação alcalina via rota metílica, e caracterizado conforme a adequação sugerida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP Nº 45, de 25.8.2014 e da resolução Nº 51, de 25.11.2015. Assim, quase todos os parâmetros ficaram dentro dos conformes, a não ser pela estabilidade à oxidação, a qual necessita o uso de anti-oxidantes em sua composição para futura comercialização.

**Palavras-chave:** Vísceras de Tilápia do Nilo, biodiesel, planejamento experimental e otimização.

## ABSTRACT

Biofuels are alternative sources adopted by many countries in the world in order to reduce dependence on fossil fuels from hydrocarbons and hence assist in the conservation of the environment. In this context, biodiesel from various matrices derived from biomass, whether of plant or animal origin, stands out. Among these matrices, the oil of the Nile Tilapia viscera is highlighted here in Ceará because of the large potential of the state for growing this crop. Aiming means for optimizing the biodiesel production process, an experimental design becomes a very fast and convenient way to study the independent variables (temperature, reaction time and molar ratio) that have the strongest effect on the dependent variable (conversion methyl esters) was analyzed. We used the central composite design (CCD) of  $2^3$  with 3 repetitions at the central point and 6 axial points totaling 17 experiments. Through linear regression model generated according to the experimental design done, the optimal conditions came up: 46,6°C temperature, 60 minutes reaction time and molar ratio (alcohol:oil) 6:1, with maximum yield of 93.2 %. Therewith, the biodiesel was produced with the optimal conditions for the reaction of alkaline transesterification via methyl route, and characterized as the adequacy suggested by the National Petroleum Agency, Natural Gas and Biofuels, ANP Resolution No. 45 of 08.25.2014 and Resolution No. 51 of 25.11.2015. Thus, nearly all parameters were within the conforming, except for oxidation stability which requires the use of antioxidants in the composition for future marketing.

**Keywords:** Viscera of Nilo's Tilapia, biodiesel, experimental design and optimization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa das plantas de biodiesel autorizadas por capacidade de produção, 2015.....	19
Figura 2 - Esquema geral da reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.....	28
Figura 3 - CCD para 3 variáveis em dois níveis.....	33
Figura 4 - Etapas do tratamento dado ao óleo das vísceras da Tilápia.....	35
Figura 5 - Óleo das vísceras da Tilápia posto para decantar após neutralização.....	36
Figura 6 - Lavagem do óleo de peixe.. ..	36
Figura 7 - Síntese do Biodiesel.....	40
Figura 8 - Decantação do biodiesel sintetizado.....	40
Figura 9 - Equipamento KF Coulométrico modelo 831 da METROHM®.....	42
Figura 10 - Densímetro digital.....	42
Figura 11 - Viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER-HOLLAND® modelo TV 2000/AKV.....	43
Figura 12 - FP93 5G2 - Ponto de Fulgor.....	44
Figura 13 - Rancimat da marca METROHM®.....	45
Figura 14 - Bomba calorimétrica da marca IKA.....	45
Figura 15 - Refretômetro da marca A. KRUSS.....	46
Figura 16 - Valores observados pelos valores preditos para conversão dos ésteres metílicos.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de Tilápia por Estado brasileiro, 2011.....	21
Tabela 2 – Especificações do Biodiesel.....	24
Tabela 3 - Variáveis e níveis independentes usados para DCC em processo de pré-tratamento.....	37
Tabela 4 - Planejamento experimental completo de composto central 2 <sup>3</sup> .....	38
Tabela 5 - Análise físico-química do óleo de peixe.....	47
Tabela 6 - Tabela 6 – Efeitos da variáveis sobre a conversão dos ésteres metílicos.....	48
Tabela 7 - Coeficientes de regressão do planejamento experimental de composto central.....	49
Tabela 8 - Tabela ANOVA do Statistica 7.0 para conversão dos ésteres metílicos.....	50
Tabela 9 - Tabela ANOVA completa para validação do método.....	51
Tabela 10 - Conversão em ésteres metílicos observada segundo o planejamento experimental.....	52
Tabela 11 - Condições operacionais para a transesterificação etílica do óleo de peixe.....	55
Tabela 12 - Caracterização do biodiesel de peixe otimizado.....	56
Tabela 13 - Composição química dos ésteres metílicos.....	57

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional), 2015.....	19
Gráfico 2 - Gráfico de superfície resposta 3D em função das variáveis razão-molar e tempo de reação.....	53
Gráfico 3 - Gráfico de superfície resposta 2D em função das variáveis razão-molar e tempo de reação.....	53
Gráfico 4 - Gráfico de superfície resposta 3D em função das variáveis razão-molar e temperatura.....	54
Gráfico 5 - Gráfico de superfície resposta 2D em função das variáveis razão-molar e temperatura.....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADECE	Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará
ANOVA	Analysis of Variance
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCD	Central Composite Desing
CEN	Comité Européen de Normalisation
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
FOME	Fish Oil Methyl Esters
ISO	International Organization for Standardization
MME	Ministério de Minas e Energia
MQR	Média Quadrada da Regressão
MQr	Média Quadrada do Resíduo
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
NBR	Norma Brasileira
SPA	Secretaria da Pesca e Aquicultura do Governo do Estado Ceará
UFC	Universidade Federal do Ceará

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
2.1. Objetivo Geral.....	17
2.2. Objetivos Específicos.....	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
3.1. Biodiesel.....	18
3.2. Matéria-prima: Óleo extraído das vísceras da Tilápia.....	20
3.3. Extração e refino do óleo das vísceras da Tilápia do Nilo.....	22
3.3.1. Extração do óleo de peixe.....	22
3.3.2. Refino do óleo de peixe.....	22
3.3.2.1. Degomagem.....	22
3.3.2.2. Neutralização.....	22
3.3.2.3. Lavagem.....	23
3.3.2.4. Desumidificação.....	23
3.3.2.5. Secagem.....	23
3.4. Especificações do Biodiesel.....	23
3.5. Propriedades físico-químicas do Biodiesel.....	25
3.5.1. Índice de Acidez.....	25
3.5.2. Viscosidade Cinemática.....	25
3.5.3. Teor de Umidade.....	26
3.5.4. Massa Específica.....	26
3.5.5. Poder Calorífico.....	26
3.5.6. Índice de Refração.....	27
3.5.7. Estabilidade Oxidativa.....	27
3.5.8. Ponto de Fulgor.....	27

<b>3.6. Transesterificação.....</b>	<b>28</b>
<b>3.7. Fatores que influenciam a reação de transesterificação.....</b>	<b>29</b>
<b>3.7.1. Tipo de Catalisador.....</b>	<b>29</b>
<b>3.7.2. Temperatura.....</b>	<b>29</b>
<b>3.7.3. Tempo de Reação.....</b>	<b>30</b>
<b>3.7.4. Velocidade de Agitação.....</b>	<b>30</b>
<b>3.7.5. Razão álcool:óleo.....</b>	<b>30</b>
<b>3.8. Planejamento Experimental.....</b>	<b>31</b>
<b>3.9. Planejamento Composto Central.....</b>	<b>32</b>
<b>3.10. Metodologia de Superfície de Resposta.....</b>	<b>33</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1. Reagentes.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2. Extração do óleo das vísceras da Tilápia.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.1. Neutralização.....</b>	<b>35</b>
<b>4.2.2. Lavagem.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.3. Desumidificação.....</b>	<b>37</b>
<b>4.3. Planejamento experimental e análises estatísticas.....</b>	<b>37</b>
<b>4.4. Cromatografia Gasosa.....</b>	<b>39</b>
<b>4.5. Produção de Biodiesel.....</b>	<b>39</b>
<b>4.6. Caracterização Físico-química para o Óleo e para o Biodiesel.....</b>	<b>41</b>
<b>4.6.1. Índice de Acidez.....</b>	<b>41</b>
<b>4.6.2. Teor de Umidade.....</b>	<b>42</b>
<b>4.6.3. Massa específica.....</b>	<b>42</b>
<b>4.6.4. Viscosidade Cinemática.....</b>	<b>43</b>
<b>4.6.5. Ponto de Fulgor.....</b>	<b>44</b>
<b>4.6.6. Estabilidade Oxidativa.....</b>	<b>44</b>

4.6.7. Poder Calorífico.....	45
4.7.8. Índice de Refração.....	45
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
5.1. Caracterização do óleo extraído das vísceras da Tilápia.....	47
5.2. Análises dos resultados do planejamento composto central.....	47
5.2.1. Efeitos das variáveis sobre a conversão do Biodiesel.....	47
5.2.2. Validação dos resultados do planejamento composto central 2 <sup>3</sup> .....	49
5.2.3. Gráfico de superfície de resposta.....	52
5.2.4. Produção e Caracterização do Biodiesel de Peixe.....	55
5.2.5. Composição Química dos Ácidos Graxos.....	56
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXO A - LIMITES UNILATERAIS DA DISTRIBUIÇÃO F, 5%.....</b>	<b>67</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por novas fontes de energia foi impulsionada, principalmente, pela crise do petróleo na década de 70, e vem crescendo a cada dia no mundo todo. Mesmo sendo a principal matriz energética, o petróleo vem dividindo espaço com os biocombustíveis, pois estes se destacam no ponto de vista econômico, social e ambiental. No Brasil não poderia ser diferente, o país é referência mundial no desenvolvimento de uma matriz energética diversificada, abrindo espaço para a produção de biocombustível em larga escala. Nesse contexto, surge como alternativa viável o reaproveitamento de resíduos da biomassa.

A Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) é a espécie de peixe mais cultivada no Brasil, tendo o Ceará como destaque na produção nordestina (63%) e nacional (20%) com cerca de 36 mil toneladas do pescado produzidas no ano de 2014 (DNOCS, 2015). Com cerca de 36% da produção de Tilápia no Ceará, o açude Castanhão é o maior reservatório hídrico do Estado (6,3 bilhões de m<sup>3</sup>) de cultivo do pescado (SPA, 2012). Porém, boa parte desta produção resulta em resíduos sólidos desperdiçados no meio ambiente, muitas vezes, deixados sobre o solo, enterrados ou lançados em mananciais.

Diante deste cenário, tem-se a necessidade de direcionar estes resíduos a um destino sustentável, como a produção de biodiesel, através da reação de transesterificação do óleo extraído do referido pescado. Como se trata de uma reação reversível, a utilização de excesso de álcool se faz necessária para evitar a formação de produtos indesejados que possam danificar o motor futuramente. Além da razão de álcool, outros fatores também são de extrema importância no processo, como: temperatura, tipo e quantidade de catalisador, tempo, pressão, pureza dos reagentes e velocidade de agitação.

Buscando a otimização desses fatores para o processo de produção e maximização do rendimento do biodiesel, um planejamento experimental de delineamento composto central aliado à superfície de resposta tem sido muito utilizado. Partindo dessas justificativas, este trabalho tem como objetivo a otimização da reação de síntese do biodiesel a partir do óleo das vísceras da Tilápia do Nilo, via rota metálica, utilizando o planejamento experimental composto central com o auxílio dos gráficos de superfície de resposta.

O processo inicial se deu com a extração do óleo de peixe seguido de sua caracterização físico-química. Com o planejamento estruturado, cada experimento foi realizado para avaliar a influência e relação das variáveis acima citadas, sobre a transesterificação realizada, bem como seus valores ótimos. Produzido o biodiesel otimizado, foi feita a sua caracterização de acordo com as normas vigentes para cada teste físico-químico, permitindo avaliar se estavam dentro das especificações preconizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

- O presente trabalho tem como objetivo a otimização das condições reacionais do processo de síntese do biodiesel a partir do óleo das vísceras da Tilápia, por rota metálica.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Obter, refinar e caracterizar do óleo de peixe.
- Montar e executar o planejamento experimental.
- Avaliar a conversão de ésteres de cada experimento, com o auxílio da cromatografia gasosa.
- Obter, através do software *Statistica*, a relação das variáveis mais importantes no processo, bem como a que mais influencia a reação de transesterificação.
- Determinar as condições ótimas do processo para as variáveis estudadas.
- Produzir e caracterizar o biodiesel de óleo de Tilápia a partir das condições determinadas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

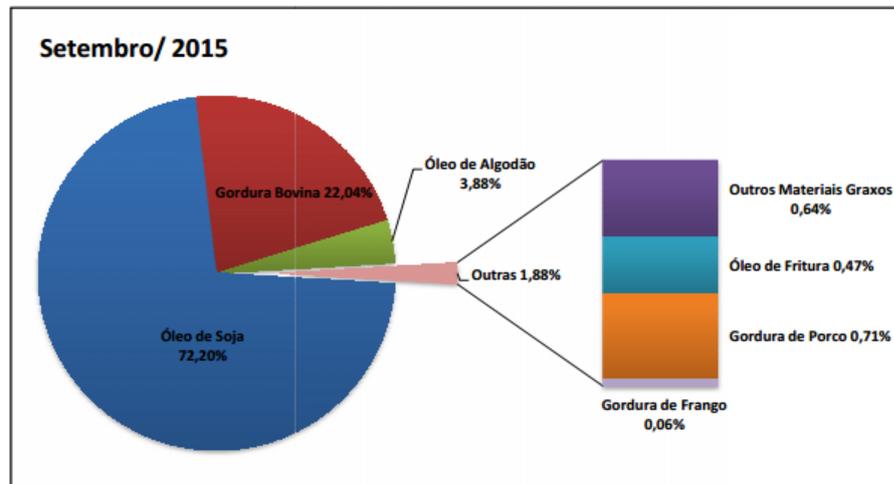
#### 3.1. Biodiesel

Diante de um cenário mundial de consumo excessivo de combustíveis fósseis derivados do petróleo, surge a alternativa das fontes de energias renováveis, principalmente destinadas ao uso em transportes. Essa mudança de postura de vários países produtores de energia vem ganhando força devido a fatores ambientais agravantes, como a poluição do ar percebida nas grandes cidades, os derramamentos de óleo, e as mudanças climáticas. Energia solar, eólica, hídrica, proveniente da biomassa e de resíduos são algumas destas alternativas adotadas para substituir os derivados de petróleo (SILVA, 2011).

O biodiesel aparece como uma solução bastante atrativa a partir dessa demanda global. Segundo a resolução da ANP N° 45/2014, o biodiesel é um combustível biodegradável derivado, principalmente, de óleos vegetais (mamona, dendê, canola, girassol, babaçu, soja, dentre outras) e gorduras animais (sebo bovino e vísceras de peixe). Através da reação de transesterificação entre estes reagentes seguida da adição de um álcool (etílico ou metílico) com um catalisador, obtemos o biodiesel (ZUNIGA *et al*, 2014).

O Gráfico 1 mostra o percentual das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no território brasileiro para o mês de setembro de 2015. O óleo de soja é o mais usado na produção do biocombustível (72,20%), seguido da gordura bovina (22,04%), do óleo de algodão (3,88%) e de outras fontes em menor escala (1,88%). Dentre as fontes obtidas em baixa escala, temos a gordura de porco (0,71%), outros materiais graxos (0,64%), óleo de fritura (0,47%) e, por fim, a gordura de frango (0,06%).

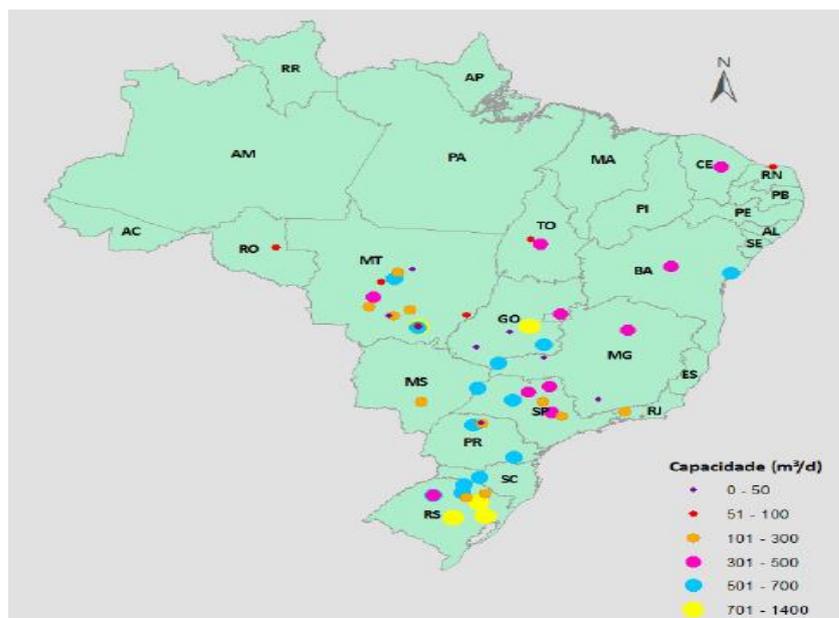
**Gráfico 1** – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional), 2015.



Fonte: Adaptado de ANP, boletim mensal do biodiesel, ANP 2015.

A capacidade de produção de biodiesel está distribuída no território brasileiro, segundo o boletim da ANP de setembro de 2015. Os dados apresentados na Figura 1, indicam a localização das usinas de biodiesel com maior capacidade de produção no Brasil. Dentre as regiões, destaca-se a região sul e a região centro-oeste.

**Figura 1** – Mapa das plantas de biodiesel autorizadas por capacidade de produção, 2015.



Fonte: Adaptado de ANP, boletim mensal do biodiesel, ANP 2015.

O biodiesel causa impactos socioeconômicos e ambientais de extrema relevância e discussão quando se fala no desenvolvimento do país. No que diz respeito a sociedade, a produção gera aumento da oferta de emprego às populações do campo onde há o cultivo das oleaginosas, melhoramento do solo para a produção de alimentos, além do aproveitamento nos transportes de máquinas pesadas e outras aplicações que possam substituir os derivados do petróleo (TEIXEIRA, 2010). Os efeitos ambientais de adotar o biodiesel como combustível em substituição ao diesel, estão na ausência de emissão de gases maléficos ao meio ambiente e a população, como o óxido de enxofre. Além disso, o uso de matérias primas residuais para a obtenção do biodiesel, como óleos residuais de fritura e resíduos industriais ou urbanos, também se torna um ponto positivo na questão ambiental (TEIXEIRA, 2010).

### **3.2. Matéria-prima: Óleo extraído das vísceras da Tilápia**

O desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de várias fontes renováveis vem atraindo bastante atenção no cenário brasileiro. Uma alternativa para a produção de biodiesel é o aproveitamento dos resíduos industriais gerados no processamento da Tilápia (SANTOS, 2010).

A Tilápia (*Oreochromis niloticus*) é o peixe de água doce mais cultivado no Brasil. Em seu processamento como filés frescos ou congelados, apresenta uma faixa média de rendimento de aproximadamente 30%, enquanto que os outros 70% correspondem a resíduos que incluem cabeça, esqueleto, vísceras, pele e escamas (VIDOTTI, 2006). O termo resíduos refere-se as sobras e subprodutos do processamento de comidas que tem valor relativamente baixo (ARRUDA, 2006).

De acordo com Santos (2010), tal espécie é uma das mais indicadas para criação intensiva de peixes visando atender as exigências típicas do mercado consumidor, como carne branca com textura firme, sabor delicado e ausência de espinhas. Recursos produtivos também fazem parte das exigências, como alta taxa de crescimento e adaptabilidade em diversas condições climáticas, assim como grande aceitação no mercado consumidor nacional e internacional.

O óleo de peixe apresenta grande potencial para ser utilizado como matriz na produção de biodiesel, não só pela sua composição com ácidos graxos de cadeia longa, como também por ser abundante no Brasil. Porém, um avançado estado de oxidação causado por

procedimentos no tratamento do óleo pode limitar seu uso como matéria-prima (MARTINS *et al.*, 2015).

Segundo Martins (2015), a produção de Tilápia no Brasil em 2013 foi estimada em mais de 250.000 toneladas, tornando-se uma alternativa para reduzir a dependência do país sobre o uso de oleaginosas como matéria-prima na produção de biodiesel. O nordeste brasileiro se destaca na produção da Tilápia, tendo como principais polos o rio São Francisco e o estado do Ceará (ANUALPEC, 2010). O polo cearense destaca-se como grande produtor nacional devido aos seus reservatórios serem próprios para estocagem de água, seu vasto litoral com desembarque significativo de pescado marinho, o clima quente ao longo do ano e o volume de água com excelente qualidade dos açudes (ANUALPEC, 2010).

Segundo o levantamento da produção de Tilápia por estado brasileiro feito pela Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará (ADECE) em 2011, o Estado do Ceará apresenta a maior produção do pescado, representando cerca de 20% da produção nacional. De acordo com os dados da Tabela 1, o Ceará é seguido por Paraná (19%), São Paulo (17,3%), Bahia (12,5%), Santa Catarina (10,3%), dentre outros com menor produção relativa.

**Tabela 1** – Produção de Tilápia por Estado Brasileiro, 2011.

<b>Estado</b>	<b>Produção (t)</b>	<b>%</b>
Ceará	27.300	20
Paraná	25.840	19
São Paulo	23.528	17,3
Bahia	17.000	12,5
Santa Catarina	14.008	10,3
Goiás	11.152	8,2
Rio Grande do Sul	9.656	7,1
Outros	7.616	5,6
Total	136.000	100

**Fonte:** ADECE, 2011.

### **3.3. Extração e Refino do óleo das Vísceras de Tilápia do Nilo**

#### **3.3.1. Extração do óleo de peixe**

Dentre os processos de extração do óleo das vísceras da Tilápia do Nilo, a cocção (ou cozimento) se destaca por ser um procedimento prático e de baixo custo. Ela consiste no aquecimento indireto com uma temperatura entre 60 – 80 °C juntamente com a agitação mecânica. O objetivo principal desta etapa inicial é a coagulação das proteínas e a quebra das membranas celulares, resultando na separação das frações sólida e líquida (SEGURA, 2012).

#### **3.3.2. Refino do óleo de peixe**

O refino do óleo de peixe tem como principal objetivo a remoção de produtos indesejáveis presentes no óleo bruto, pois a presença destes pode gerar a deterioração do combustível, prejudicando o motor. Existe uma grande quantidade de óleos e gorduras que apresentam condições desfavoráveis para determinados fins, como elevados índice de acidez umidade, dentre outras, prejudicando assim a reação de transesterificação (DIAS, 2009).

Segundo Dias (2009), as principais etapas do refino do óleo de proveniente das vísceras da Tilápia são: degomagem, neutralização, lavagem, desumidificação e secagem.

##### **3.3.2.1. Degomagem**

O processo de degomagem consiste na primeira etapa do refino do óleo e tem por finalidade a remoção dos fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais. A maior parte destes produtos indesejáveis é de fácil remoção devido a sua solubilidade em água (BRAGA, 2012).

##### **3.3.2.2. Neutralização**

A neutralização elimina do óleo impurezas, como proteínas, ácidos oxidados, fosfatídeos e produtos da decomposição de glicerídeos; bem como os ácidos graxos livres presentes através da adição de solução aquosa de álcalis, como hidróxido de sódio, hidróxido

de potássio e carbonato de sódio. Isso faz com que diminua a acidez do óleo bruto, que pode chegar a 40% (DIAS, 2009).

### **3.3.2.3. Lavagem**

Após a neutralização, o óleo passa pela lavagem, na qual irá obter um aspecto quase incolor. Isto se dá pelo fenômeno de adsorção dos corantes aos clarificantes, ativados ou naturais ou misturados a carvão ativado na proporção de 10:1 – 20:1 (DIAS, 2009).

### **3.3.2.4. Desumidificação**

A desumidificação se dá pela diminuição da umidade presente no óleo através do aquecimento a uma temperatura entre 100 – 110 °C, fazendo com que a resistência à oxidação aumente.

### **3.3.2.5. Secagem**

Para retirar ainda mais a umidade presente no óleo, bem como partículas em suspensão ou sabão, se faz a secagem. Ela consiste na filtração simples sobre uma camada de sulfato de sódio anidro.

## **3.4. Especificações do Biodiesel**

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece por meio da resolução N° 45, de 25.08.2014 – DOU 26.08.2014 e da resolução N° 51, de 25.11.2015 – DOU 26.11.2015 padrões de qualidade para o biodiesel, a serem utilizados no controle e certificação desse biocombustível. Atividades econômicas relacionadas com a produção, importação, exportação, transporte, armazenagem, avaliação de conformidade são algumas das competências do órgão regulador.

Em meio a um cenário de preocupação com o meio ambiente e os gases que nele estão presentes, surgem iniciativas de órgãos do governo federal que incentivam o aumento do percentual do biodiesel na mistura com o diesel. Para obter o máximo rendimento nos motores

de combustão interna alimentados por essa mistura, regulamentou-se os parâmetros físico-químicos a serem seguidos pelos produtores do combustível renovável (DAPIEVE, 2015).

Através do Regulamento Técnico ANP N° 3/2014, têm-se um guia para determinação das especificações seguindo obrigatoriedades mediante as regras da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN). A Tabela 2 mostra alguns dos testes físico-químicos exigidos pela ANP com suas respectivas unidades, valores limites e normas a serem realizadas para a determinação.

**Tabela 2** – Especificações do Biodiesel.

<b>Teste físico-químico</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor Limite</b>	<b>Norma ABNT</b>	<b>Norma ASTM D</b>	<b>EN/ISO</b>
<b>Massa Específica a 20°C</b>	Kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675 12185
<b>Viscosidade Cinemática a 40°C</b>	mm <sup>2</sup> /s	3.0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
<b>Teor de Água, máx.</b>	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
<b>Índice de Acidez, máx.</b>	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
<b>Estabilidade Oxidativa a 110°C, mín.</b>	h	8	-	-	EN 14112 EN 15751
<b>Ponto de Fulgor, mín.</b>	°C	100	14598	93	EN ISO 3679

**Fonte:** Adaptado de ANP, resolução N° 45, de 25.8.2014.

A partir da Lei N° 13.033, de 24.9.2014, o percentual de biodiesel para comercialização com o consumidor final em território brasileiro, é de 7% desde 1° de novembro

de 2014, podendo ser reduzido pela agência reguladora através da necessidade do cenário energético nacional. Este biodiesel deverá ser produzido, preferencialmente, por matérias-primas geradas por agricultura familiar.

Acima desse percentual, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) autorizou a venda apenas ao mercado consumidor intermediário de maior porte, como o transporte ferroviário, o rodoviário industrial onde a produção agrícola é considerável, dentre outros, que poderão utilizar misturas de 20 a 30% de biodiesel no diesel derivado de petróleo (MME, 2015). O atendimento deste mercado consumidor se dará por meio de leilões e terá como objetivos, aproveitar e estimular as condições onde o biodiesel já mostra competitividade frente ao óleo diesel de petróleo, particularmente em regiões distantes de refinarias mas com uma alta produção agrícola e do próprio biodiesel (MME, 2015).

### **3.5. Propriedades físico-químicas do Biodiesel**

#### **3.5.1. Índice de Acidez**

É uma medida utilizada para determinar o grau de deterioração de óleos e gorduras vegetais, assim como o aparecimento de depósitos e corrosão em motores, com a formação de ácidos graxos livres. O índice de acidez representa a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, para cada grama da amostra de óleo que será preciso adicionar para neutralizá-lo (Mythili *et al*, 2014). Para a comercialização do biodiesel, a ANP sugere o uso da norma ABNT 14448 ou ASTM D664 com valor limite de 0,50 mg KOH/g de óleo.

#### **3.5.2. Viscosidade Cinemática**

A viscosidade é uma propriedade que representa a resistência do fluido ao escoamento, afetada diretamente pela temperatura em que este fluido se encontra. Segundo Knother (2005), a viscosidade cinemática é influenciada pelo tamanho da cadeia carbônica do óleo, assim como a sua disposição e saturação. Além disso, ela influencia no momento da queima da combustão interna, pois uma alta viscosidade pode ocasionar depósitos indesejáveis e diminuição da eficiência em certas partes do motor (LÔBO, 2009).

Seguindo as normas da ANP, o ensaio feito para determinação da viscosidade é realizado à temperatura de 40 °C com um intervalo para o resultado entre 3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s.

### 3.5.3. Teor de Umidade

A presença de água em excesso no biodiesel pode causar inúmeros efeitos, como o aparecimento de ácidos graxos livres a partir da hidrólise do óleo, o surgimento de micro-organismos e diminuição do calor de combustão. Além disso, problemas no tanque de armazenagem e corrosão de peças também são agravantes desta propriedade, sendo estritamente necessário o seu controle continuamente (ATADASHI *et al*, 2012).

O método para indicar a umidade mais utilizado é o Karl Fisher, na qual a água presente na amostra irá reagir com uma solução de iodo e dióxido de enxofre na presença de metanol e, assim, ser consumida para a obtenção do peso da amostra livre dessa água. A resolução da ANP sugere um teor de água de no máximo 200 mg/kg admitida através da norma ASTM D6304.

### 3.5.4. Massa Específica

A massa específica, ou densidade absoluta é a grandeza que relaciona a massa pelo volume de amostra. A sua aferição é de extrema importância pois, além de interferir diretamente na capacidade e potência dos motores a combustão, está ligada a emissão excessiva de gás na atmosfera quando se tem altas densidades (CAVALCANTE, 2010).

Além da temperatura, fatores como o número de carbonos da cadeia alquiléster e a quantidade de insaturações presentes na molécula afetam diretamente os valores da massa específica da amostra. (KNOTHE *et al*, 2006). De acordo com os parâmetros previstos em norma, valores entre 850 e 900 kg/m<sup>3</sup> são considerados aceitáveis para o padrão nacional.

### 3.5.5. Poder Calorífico

O poder calorífico é uma grandeza que mede o calor produzido no processo de combustão para a obtenção de energia por unidade de massa. Segundo Cunha (2015), o poder calorífico do biodiesel é menor (na ordem de 5%) em relação ao diesel de petróleo pelo fato de

que ele possui ésteres alquílicos com diferentes níveis de saturação e não contém hidrocarbonetos aromáticos em sua estrutura, fato que torna o diesel mais energético.

### **3.5.6. Índice de Refração**

A determinação do índice de refração é realizada através de um refratômetro no qual capta os raios luminosos que são desviados com maior ou menor intensidade, de acordo com a refringência do óleo. O índice de refração difere para cada óleo devido ao nível de saturação de cada um, porém também é afetado pelo teor de ácidos graxos livres, pela oxidação presente na amostra e por algum tratamento térmico que venha a ser feito na mesma (COSTA, 2006). Dessa forma, o índice de refração é um método simples e rápido para a determinação do grau de pureza das substâncias (LUTZ, 2005).

### **3.5.7. Estabilidade Oxidativa**

A estabilidade oxidativa é um parâmetro de extrema importância que afeta a vida útil do biodiesel. No processo de armazenagem ou durante a exposição excessiva ao ar atmosférico e ao calor, o combustível irá sofrer oxidação devido a presença de ácidos graxos insaturados numa proporção maior do que os saturados. Diante desse cenário, o estudo da resistência a oxidação serve para estabelecer melhores condições para o biodiesel produzido (NADALETI, 2014).

O método oficial para determinação da estabilidade oxidativa é o procedimento executado em um equipamento Rancimat, de acordo com a resolução da ANP N° 45/2014, é exigida uma estabilidade à oxidação a 110°C de 8 horas (limite mínimo).

### **3.5.8. Ponto de Fulgor**

Segundo Lôbo (2009), o ponto de fulgor é a temperatura mínima de um líquido onde há formação de quantidades de vapores suficientes para formar a mistura inflamável com o ar. O biodiesel apresenta valores de ponto de fulgor mais elevado do que o diesel proveniente do petróleo. Segundo a resolução n° 45 de 25/8/20014 da ANP, o valor mínimo para o biodiesel

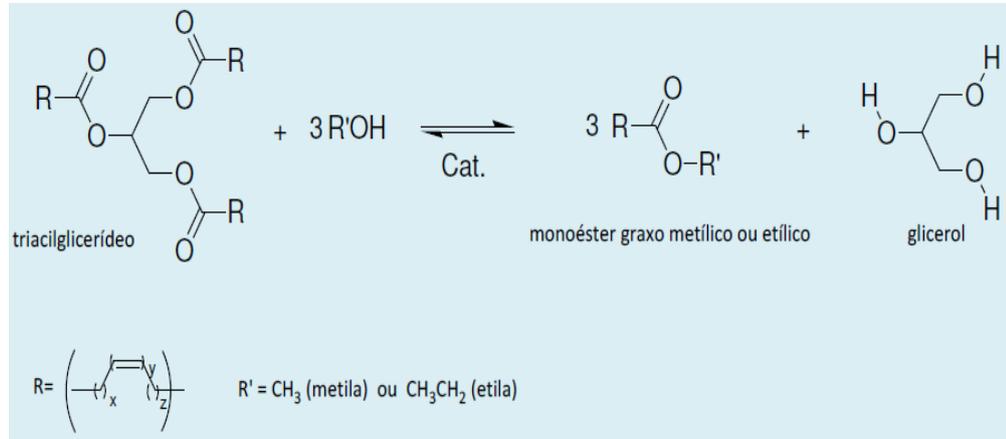
é de 100°C, seguindo a norma ABNT 15598, a norma ASTM D-93 ou ainda a norma EN ISO 3679.

### 3.6. Transesterificação

A transesterificação é o processo pelo qual triacilglicerídeos irão reagir com álcoois de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador, ácido ou básico, para a formação de ésteres de ácidos graxos. O metanol apresenta maior eficácia, porém é mais tóxico, enquanto que o próprio etanol pode ser largamente utilizado devido a capacidade de cultivo no Brasil, pela sua vasta extensão territorial, e possuir baixa toxicidade (Meneguetti, 2013).

A Figura 2 apresenta um esquema geral da reação de transesterificação para obtenção de biodiesel, na qual um mol de triacilglicerídeo reage com três mols de álcool com formação dos ésteres desejados e glicerina.

**Figura 2** – Esquema geral da reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de Meneguetti, 2013.

O procedimento descrito pode ser realizado a partir de catálise básica, apresentando maior rendimento e seletividade, além de menores problemas com corrosão. Os catalisadores mais empregados na indústria são o KOH e o NaOH, porém, também existem os carbonatos, metóxido de sódio, etóxido de sódio, dentre outros (ENCARNAÇÃO, 2008).

Já a transesterificação realizada com catalisadores ácidos é um processo bem mais lento do que a catálise básica e necessita de altas temperaturas para a mesma quantidade de catalisador. Assim, se faz necessário o seu uso em óleos com alta umidade e alto índice de

acidez (COELHO, 2013). Os ácidos mais utilizados são o sulfúrico, sulfônico, fosfórico e clorídrico (DOLFINI *et al*, 2015).

### **3.7. Fatores que influenciam a reação de transesterificação**

No processo de transesterificação para a obtenção de biodiesel dos vários tipos de óleos vegetais ou gordura animal, têm-se alguns fatores que influenciam diretamente na qualidade final do combustível gerado. Além dos parâmetros mencionados anteriormente, como índice de acidez, viscosidade e densidade para o óleo; outras variáveis como tipo de catalisador, temperatura, tempo de reação, velocidade de agitação e razão molar (álcool:óleo) merecem extrema atenção no momento da reação.

#### **3.7.1. Tipo de Catalisador**

Há na indústria de processos para obtenção de biodiesel dois tipos de catalisadores, os homogêneos e os heterogêneos. Por motivos econômicos, a catálise homogênea é a mais difundida e utilizada, existindo a catálise homogênea alcalina e a ácida, como já foi dito neste trabalho.

Segundo a literatura consultada, não há um consenso sobre valores para as quantidades e tipo utilizados de catalisador na síntese do biodiesel (FONTES, 2012). Estes dados precisam ser levados em conta juntamente com as outras variáveis da reação de transesterificação, como o tempo, temperatura e velocidade de agitação (SUAREZ *et al*, 2007).

Segundo Fontes (2012), reações com catalisadores heterogêneos (complexos de estanho, chumbo e zinco) foram estudadas para a obtenção de biodiesel, e destacou-se um maior aproveitamento em óleos vegetais com triacilglicerídeos de cadeia curta com alto grau de instauração.

#### **3.7.2. Temperatura**

O estudo da influência da temperatura em uma reação de produção de biodiesel está interligado com as outras variáveis e vem sendo obtido através de planejamentos experimentais com os mais variados tipos de óleos vegetais ou gorduras animais. Segundo Hong (2012), a

temperatura ótima para a reação do biodiesel a partir do óleo de peixe, utilizando o álcool metílico por catálise alcalina (KOH), foi de 55 °C com conversão acima de 96,5%. Fadhil (2015), chegou em uma temperatura ótima de 50 °C utilizando óleo de peixe (*Cyprinus carpio*) em meio alcalino com KOH e metanol, com conversão em torno de 98,5%, sob a influência de um co-solvente.

### **3.7.3. Tempo de Reação**

O tempo de reação também é uma variável de extrema importância no processo de síntese do combustível renovável. Machado (2013), obteve um tempo de 30 minutos na transesterificação a partir de óleo de amêndoa e polpa de macaúba, utilizando uma rota etílica em meio alcalino (KOH) e conversões de 100%. Segundo Santana (2015), o tempo ótimo para a reação de síntese de biodiesel a partir de óleo de fritura foi de 1 hora com conversão de 95%.

### **3.7.4. Velocidade de Agitação**

A velocidade de agitação para a reação de transesterificação é imprescindível pois é preciso ocorrer a transferência de massa do óleo para a interface com o metanol, fazendo com que as duas fases tornem-se miscíveis (SILVA, 2011). Peiter *et al.* (2014) utilizou o óleo de soja para produção de biodiesel e concluiu que a velocidade ótima de agitação para o processo seria de 350 rpm com a utilização de diferentes impelidores e sem o uso de chicanas.

### **3.7.5. Razão álcool:óleo**

Como já foi dito, na reação de transesterificação ocorre o consumo de três mols de álcool por cada mol do triglicerídeo, formando três mols de ésteres e um de água. Segundo Freedman (1989), utilizando óleo de soja para a produção de biodiesel, a razão álcool: óleo foi de 6:1 na catálise alcalina, enquanto na catálise ácida, para as mesmas condições e conversão, foi de 30:1.

Para Hong (2012), a razão molar ótima para a produção de biodiesel tendo como matriz o óleo de peixe, é de 12:1, via rota metílica, utilizando 2% em peso de catalisador alcalino com um tempo de 120 minutos de reação.

### 3.8. Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos pode ser utilizado em qualquer área de atuação para análise de quais variáveis mais influenciam um sistema, tendo como objetivo a redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os pretendidos; diminuição do tempo e custo do processo; e maximização do rendimento (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Quando não é feita de forma apropriada, o planejamento pode gerar, simplesmente, uma quantidade grande de números inúteis, onde seria quase impossível o profissional responsável tirar qualquer conclusão (NETO, 2010). Apesar da importância desta ferramenta, nada substitui o conhecimento técnico do especialista, de modo que o ideal seria a união desses valiosos meios para a solução do problema (NETO, 2010).

Segundo Calado e Montgomery (2003), algumas aplicações típicas do planejamento são a avaliação e comparação de configurações básicas de projeto, avaliação dos materiais, seleção e determinação dos parâmetros para melhorar o desempenho do produto, e a obtenção de produtos com melhor desempenho custando menos e sendo fabricados em menor tempo.

Um planejamento possui três princípios básicos: da replicação, para medir o erro experimental; da aleatoriedade, para garantir uma distribuição equânime dos fatores não considerados; e da blocagem, para aumentar a precisão do experimento (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Antes de começar os experimentos, o profissional deve estar ciente dos objetivos e dos critérios para a escolha das variáveis envolvidas, da variação dessas variáveis, da variável de resposta e do planejamento experimental em si, envolvendo a quantidade de réplicas e a ordem de realização dos experimentos (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Uma técnica muito usada é o planejamento fatorial, no qual  $k$  variáveis estão presentes em diferentes níveis. O mais simples seria quando  $k$  variáveis estariam presentes em dois níveis, resultando em um número de experimentos igual a  $2^k$  (NEVES, 2002).

### 3.9. Planejamento Composto Central

O estudo da influência das variáveis na resposta de um sistema depois de uma triagem, e descarte das que não são importantes bem como a interação entre elas se dá por meio do planejamento fatorial completo (NETO, 2010). Os planejamentos completos foram apresentados como uma evolução do planejamento  $3^3$  (FONTES, 2012). Segundo Lima (2010), o planejamento composto central (CCD, do inglês *Central Composite Desing*) é considerado um dos mais populares para ajustar modelos de superfície de resposta.

Um menor número de tratamentos em relação aos fatoriais completos e a realização sequencial, são características do planejamento composto central que caminham para a otimização do experimento (MATEUS, 2001).

Segundo Neto (2010), o planejamento composto central possui três partes:

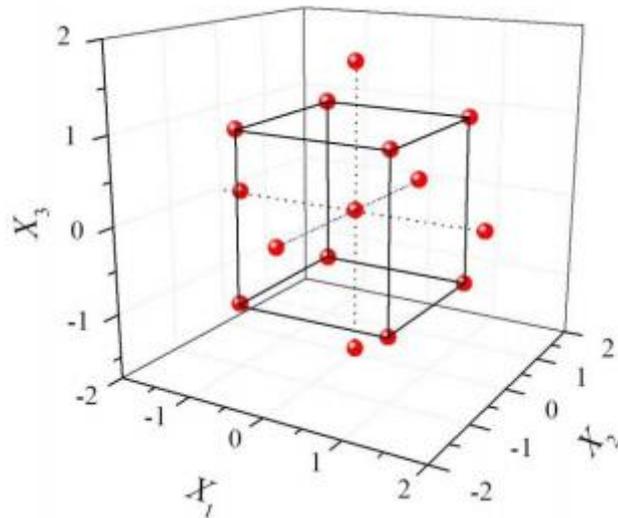
- uma parte chamada de fatorial (ou cúbica), contendo um total de  $n_{fat}$  pontos coordenadas como  $(x_1, \dots, x_k)$  para todos os  $i = 1, \dots, k$ ;
- uma parte axial (ou estrela), formada por  $n_{ax} = 2k$  pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a  $\alpha'$  (ou  $-\alpha'$ );
- um total de  $n_{centr}$  ensaios realizados no ponto central, onde  $x = 0$ .

Para executar estas partes com sucesso, as diretrizes de cada parte do planejamento devem ser estabelecidas, decidindo quantos e quais pontos cúbicos, definir  $\alpha'$  (dado em função da Equação 1) e quantas repetições no ponto central utilizar (NETO, 2010).

$$\alpha' = \sqrt[4]{2^k} \quad (1)$$

Neste tipo de planejamento o número de experimentos é dado por  $(2^k + 2k + n_{centr})$  (LEMOS, 2012). A Figura 3 exemplifica a construção de um CCD para 3 variáveis em dois níveis.

**Figura 3** – CCD para 3 variáveis em dois níveis.



Fonte: Adaptado de Lemos (2012).

### 3.10. Metodologia de Superfície de Resposta

Segundo Neto (2010), a metodologia de superfície de resposta (MSR) foi introduzida, primeiramente, por Box na década de 50 e desde então vem sendo amplamente utilizadas na modelagem de processos na indústria química.

Essa metodologia combina determinados tipos de planejamento experimentais, análise de regressão e modos de otimização, com o intuito de melhoramento ou construção de modelos empíricos para otimizar processos (REIS, 2010). Segundo Barbosa (2009), a MSR é um processo descrito por quatro etapas: identificar os fatores, definir os níveis, escolher o desenho experimental apropriado e analisar os dados.

Este método consiste na utilização da modelagem no ajuste de modelos lineares ou quadráticos, buscando sempre a máxima inclinação de acordo com o deslocamento partindo do ponto central do planejamento e buscando o ponto ótimo (NETO, 2010).

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a realização dos experimentos de obtenção e caracterização físico-química do óleo e do biodiesel das vísceras de Tilápia, utilizou-se o manual de Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do instituto Adolfo Luz e as normas da ASTM (American Society of Testing and Materials), ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e da EN (European Standards). Para execução dos procedimentos experimentais, os seguintes materiais foram empregados: balão de vidro de três bocas, balão volumétrico, termômetro digital, chapa aquecedora com agitação, estufa de circulação de ar forçada, condensador de refluxo, béqueres, pipeta graduada, pipeta de plástico, pisseta, funil de decantação, espátula, erlenmeyer, proveta, pêra de borracha, bureta e balão de decantação.

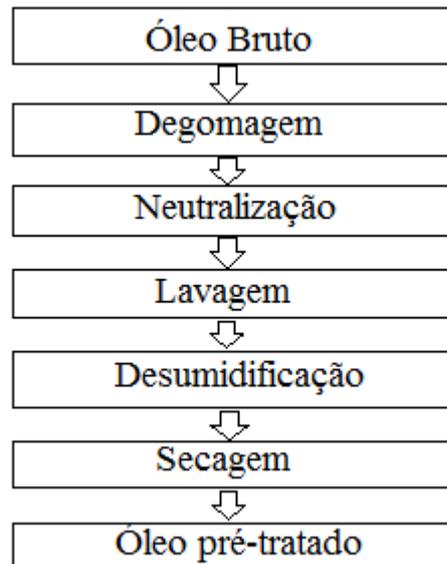
### **4.1. Reagentes**

O óleo de peixe foi obtido através do processo de cocção. Álcool metílico, Hidróxido de Potássio, óleo de peixe, glicerol P.A., solução de hidróxido de potássio (0,1 M), fenoftaleína 1%, água destilada água Mili-Q e solução éter/álcool (2:1) foram os reagentes e soluções utilizadas nos procedimentos, das marcas VETEC®, Synth, Dinâmica e Sigma-Aldrich. Além disso, usou-se para a limpeza dos equipamentos éter de petróleo e acetona, quando necessário.

### **4.2. Extração do óleo das vísceras da Tilápia**

O óleo das vísceras da Tilápia foi extraído pelo processo de cocção (Menegazzo, et al., 2015). 1000 g de vísceras foram transferidas para um becker (2 L) e submetidas a aquecimento (60-80 °C) e agitação (900 rpm) durante 45 min. As partículas sólidas foram removidas utilizando uma peneira (8 mm – 25 mm). Realizou-se o processo de degomagem do óleo adicionando 200 g de água (80-90 °C) para remoção dos fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais. Foi determinado o índice de acidez do óleo (9,26 mgKOH/g) e em seguida fez-se a neutralização. A Figura 4 mostra as etapas do tratamento dado ao óleo bruto das vísceras da Tilápia.

**Figura 4** – Etapas do tratamento dado ao óleo das vísceras da Tilápia.



Fonte: Autor.

#### **4.2.1. Neutralização**

Diante do elevado índice de acidez calculado, procedeu-se com a neutralização. Foi utilizado hidróxido de potássio (KOH) na proporção de 9,25 mg para cada grama do óleo. Primeiramente, foi posto em aquecimento e agitação com barra magnética na chapa aquecedora o óleo até a temperatura de 55 °C, na sequência fez-se adição do hidróxido de potássio 1,0 M com o glicerol P.A. Depois de 30 minutos sob a mesma temperatura, o sistema foi desligado e o óleo foi posto em um balão de decantação para separar o óleo refinado da glicerina (para descarte), como indica a Figura 5.

**Figura 5** - Óleo das vísceras da Tilápia posto para decantar após a neutralização.



Fonte: Autor.

#### 4.2.2. Lavagem

Foi adicionado ao óleo resultante da neutralização após a remoção da glicerina, aproximadamente 10% de água destilada em relação a massa de óleo, sob agitação magnética, por 20 a 30 minutos. O processo foi repetido mais duas vezes. A Figura 6 mostra a etapa de lavagem do óleo.

**Figura 6** - Lavagem do óleo de peixe.



Fonte: Autor.

### 4.2.3. Desumidificação

A desumidificação do óleo foi realizada na faixa de temperatura entre 100 – 110°C durante um tempo de, aproximadamente, 30 minutos. Isto foi feito para eliminar o excesso de água. Em seguida, adicionou-se sulfato de sódio anidro e realizou-se a filtração do óleo.

### 4.3. Planejamento experimental e análises estatísticas

O planejamento experimental de composto central (CCD) foi utilizado para determinar a influência das variáveis temperatura, tempo e razão molar (álcool:óleo) na conversão de ésteres totais do biodiesel. Os níveis codificados e não codificados das variáveis independentes estão descritos na Tabela 3.

**Tabela 3** – Variáveis e níveis independentes usados para CCD em processo de pré-tratamento.

Variáveis	Símbolos	Níveis				
		-1,67	-1	0	+1	+1,67
Temperatura (°C)	T	33,2	40	50	60	66,7
Tempo Reacional (min)	t	19,9	30	45	60	70
Razão Molar (Álcool:óleo)	R	1,9:1	3:1	4,5:1	6:1	7:1

Fonte: Autor.

Os cinco níveis e os três fatores foram adotados, necessitando de 17 corridas experimentais, cujas condições operacionais estão descritas na Tabela 4. Os dados experimentais obtidos foram analisados pelo processo de regressão de superfície de resposta utilizando uma equação polinomial de segunda ordem, equação 2.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_{ij} + \varepsilon \quad (2)$$

Na qual, y é a resposta (conversão dos ésteres); x<sub>i</sub> e x<sub>ij</sub> são as variáveis não codificadas independentes, β<sub>0</sub>, β<sub>i</sub>, β<sub>ii</sub> e β<sub>ij</sub> são as constantes dos coeficientes de interceptação, linear,

quadrático e de interação, respectivamente. E  $\varepsilon$  é o erro experimental atribuído a  $y$ . Foi utilizada a análise da variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% ( $\alpha = 5\%$ ) para examinar a significância estatística do modelo polinomial ajustado.

**Tabela 4** – Planejamento experimental completo de composto central  $2^3$ .

Número de corrida	Codificação			T(°C)	t(min)	Razão
	X <sub>T</sub>	X <sub>t</sub>	X <sub>R</sub>			
1	-1	-1	-1	40	30	3:1
2	-1	1	1	40	60	6:1
3	1	-1	1	60	30	6:1
4	1	1	-1	60	60	3:1
5	0	0	0	50	45	4,5:1
6	-1	-1	1	40	30	6:1
7	-1	1	-1	40	60	3:1
8	1	-1	-1	60	30	3:1
9	1	1	1	60	60	6:1
10	0	0	0	50	45	4,5:1
11	-1,67	0	0	33,2	45	4,5:1
12	1,67	0	0	66,7	45	4,5:1
13	0	-1,67	0	50	19,9	4,5:1
14	0	1,67	0	50	70,1	4,5:1
15	0	0	-1,67	50	45	2:1
16	0	0	1,67	50	45	7:1
17	0	0	0	50	45	4,5:1

Fonte: Autor.

Após identificar as variáveis mais significativas, assim como as interações entre elas através deste planejamento, os valores críticos para cada uma delas foi encontrado otimizando o experimento. Os modelos foram construídos a partir do programa *Statistica 7.0*.

#### 4.4. Cromatografia Gasosa

Foi utilizada a cromatografia gasosa para determinação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo das vísceras da Tilápia do Nilo, usando a norma europeia EN 14103. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo 17<sup>a</sup>, com coluna capilar Supelco 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano com 100 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme da fase estacionária. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio. As condições operacionais foram: Temperatura inicial da coluna 150 °C, temperatura do detector de 280 °C, programação de temperatura da coluna: de 15 °C/min. até 240 °C e mantida por 2 min e em seguida 20 °C/min. até 260 °C mantida por 21 min. Os outros parâmetros cromatográficos foram operados da seguinte forma: Modo split 1:30, pressão de 206 atm, fluxo do gás de 1,5 mL/min, velocidade linear de 32,6 mL/min e fluxo total de 55 mL/min (Menegazzo, et al., 2014).

#### 4.5. Produção de Biodiesel

Foi realizada a reação de transesterificação para cada experimento do planejamento com 10g de óleo de peixe, 0,1g de catalisador alcalino (KOH), sob as condições reacionais de cada corrida. O biodiesel resultante de cada processo foi posto na cromatografia para se determinar a conversão em ésteres metílicos. Com as condições ótimas determinadas, o biodiesel final foi produzido por via metílica utilizando o hidróxido de potássio, como catalisador. A Figura 7 mostra que o experimento foi realizado em um balão de vidro de três bocas acoplado a um condensador, sob aquecimento e agitação. Deixou-se o óleo sob aquecimento e agitação até estabilizar a temperatura em 45 °C e adicionou-se o catalisador alcalino na razão de 6:1, solubilizado no álcool metílico até atingir 60 minutos de reação.

**Figura 7** – Síntese do biodiesel.



Fonte: Autor.

Após a reação, retirou-se o biodiesel para a separação em um balão de 500 mL para decantação e posterior retirada da glicerina contida na parte inferior do balão, ver Figura 8.

**Figura 8** – Decantação do Biodiesel sintetizado.



Fonte: Autor.

Após a retirada da glicerina, deu-se início a lavagem do biodiesel. Através da pesagem do produto formado, pode-se fazer a adição de 10% de água destilada em relação a massa de biodiesel, ficando em repouso por, aproximadamente, 30 minutos. Depois desse tempo, retirou-se a água para descarte e realizou-se o processo mais duas vezes.

Com o objetivo de retirar ainda mais umidade do biodiesel, foi feita a desumidificação. Essa etapa consistiu em aquecer e agitar a amostra na faixa de temperatura entre 100 – 110 °C durante um tempo de 30 minutos. Por enfim, a amostra (aproximadamente 200 mL) foi deixada para resfriar até atingir temperatura ambiente e posteriormente, foi armazenada em frascos para caracterização físico-química.

#### 4.6. Caracterização Físico-química para o Óleo e para o Biodiesel

##### 4.6.1. Índice de Acidez

Seguindo a norma ABNT NBR 14448, o índice de acidez do óleo das vísceras da Tilápia e do biodiesel foi realizada em triplicata. Inicialmente, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 25 mL da solução neutralizada de Éter:Álcool (2:1). Na sequência, 2 gotas do indicador fenolftaleína 1% foram adicionadas para que desse início a titulação com a solução de NaOH 0,1 M até o aparecimento da coloração levemente rósea, a qual deverá permanecer por 30 segundos. Para a quantificação do índice de acidez, em mg KOH/g, utilizou-se a equação 3:

$$I.A = \frac{56,11 * V * N * f}{m} \quad (3)$$

Na qual:

$V$  é o volume consumido na titulação;

$N$  é a normalidade da solução de NaOH;

$f$  é o fator da solução do NaOH e

$m$  é a massa da amostra.

#### 4.6.2. Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade da mostra foi realizada segundo a norma ASTM D6304, com a utilização do equipamento Karl Fisher coulométrico modelo 831 da marca METROHM® (Figura 9) de precisão  $\pm 0,03\%$ .

**Figura 9** - Equipamento KF Coulométrico modelo 831 da METROHM®.



Fonte: Autor.

#### 4.6.3. Massa Específica

A massa específica foi determinada de acordo com a norma ABNT NBR 14065. Foi utilizado um densímetro digital marca ANTON PAAR modelo DMA 4500, como mostra a Figura 10.

**Figura 10** – Densímetro digital

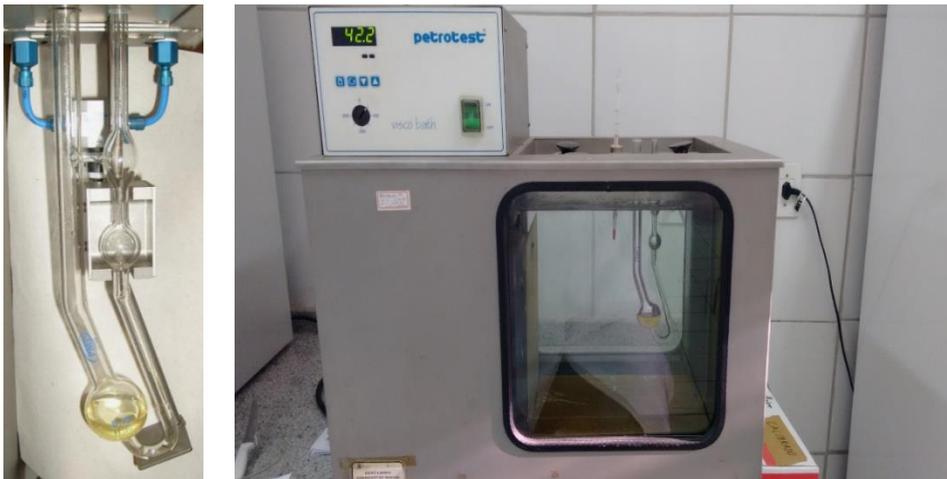


Fonte: Autor.

#### 4.6.4. Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática (ABNT NBR 10441) foi determinada à 40°C em um viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER-HOLLAND® modelo TV 2000/AKV (Figura 11) com o auxílio de um capilar Cannon Fenske seguindo o princípio de Ostwald. Neste procedimento, utilizou-se uma seringa para succionar a amostra de forma que ela ultrapassasse o limite superior do menisco no capilar. O tempo de residência da amostra entre o limite superior e inferior foi marcado com um cronômetro para auxiliar no cálculo final, seguindo a equação 4.

**Figura 11** - Viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER-HOLLAND® modelo TV 2000/AKV.



Fonte: Autor.

$$v = C t \quad (4)$$

Na qual:

$v$  é a viscosidade cinemática;

$C$  é a constante do capilar ( $0,01598 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ ) e

$t$  é o tempo de residência.

#### 4.6.5. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor foi determinado seguindo a norma ASTM D-93. O equipamento utilizado foi o FP93 5G2, da marca ISL com vaso fechado (Figura 12). A amostra foi inserido no vaso do equipamento, no qual foi aquecida gradativamente, de forma que o teste foi executado a cada 2 °C. Com o aumento da temperatura, uma chama alimentada a gás entrou em contato com a amostra até ser gerada a chama.

**Figura 12** - FP93 5G2 – Ponto de Fulgor.



Fonte: Autor.

#### 4.6.6. Estabilidade Oxidativa

Para esta análise foi seguida a norma EN 14112. Utilizou-se o equipamento Rancimat da marca METROHM® (Figura 13). Para este parâmetro foi utilizado 3 g da amostra em um tubo de ensaio, sob uma temperatura de 110 °C. A amostra entra em contato com um fluxo de ar de 10 L/h formando compostos oxidativos, os quais são arrastados a um compartimento contendo 50 mL de água Mili-Q. A análise é interrompida automaticamente quando há um aumento significativo da condutividade da água.

**Figura 13** - Rancimat da marca METROHM®.



Fonte: Autor.

#### **4.6.7. Poder Calorífico**

A análise do poder calorífico da amostra foi realizada seguindo a norma ASTM D5865. Utilizou-se uma bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C-200 (Figura 14). A massa da amostra foi de 0,5 g.

**Figura 14** - Bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C-200



Fonte: Autor.

#### **4.6.8. Índice de Refração**

O índice de refração foi medido através de um refratômetro da marca A.KRUSS (Figura 15). O teste foi seguido de acordo com o manual de Métodos Físico-Químicos para

Análise de Alimentos do instituto Adolfo Lutz, onde é quantificado o índice de refração, equação 5:

$$R' + K(T' + T) = R \quad (5)$$

Na qual:

$R'$  = a marcação no refratômetro;

$K$  = uma constante (0,0003885);

$T'$  = temperatura indicada no termômetro do equipamento;

$T$  = 40 °C e

$R$  = índice de refração.

**Figura 15** – Refratômetro da marca A.KRUSS.



Fonte: Autor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização do óleo extraído das vísceras de Tilápia

Foi realizada a caracterização físico-química do óleo de peixe, na qual os parâmetros índice de acidez, massa específica, viscosidade, índice de refração, teor de água e estabilidade oxidativa, foram determinados, ver Tabela 5.

**Tabela 5** - Análise físico-química do óleo de peixe.

Parâmetros	Unidade	Metodologia	Resultados
Índice de Acidez	mgKOH/g	NBR14448	1,07
Massa Específica	kg/m <sup>3</sup>	NBR14065	0,91563
Viscosidade Cinemática	mm <sup>2</sup> /s	NBR10441	36,3
Índice de Refração	-	Adolfo Lutz	1,4589
Teor de Água	mg/kg	ASTMD6304	72,5
Estabilidade Oxidativa	h	EN14112	0,725

Fonte: Autor.

Com os resultados obtidos, é possível observar que o óleo de peixe refinado está em condições adequadas para a reação de transesterificação. É importante ressaltar dois parâmetros que influenciam diretamente a eficiência da reação, o índice de acidez e o teor de água no óleo. Segundo a Knothe (2006), valores máximos de 2 mg KOH/g para o índice de acidez e 500 mg/kg para o teor de água tem que ser respeitados para que o rendimento não diminua e não ocorra a formação de produtos indesejáveis, como o sabão.

### 5.2. Análises dos resultados do planejamento composto central.

#### 5.2.1. Efeitos das variáveis sobre a conversão do Biodiesel

Com o auxílio do programa *Statistica 7.0* calculou os efeitos totais lineares e quadráticos das variáveis com nível de confiança de 95% ( $\alpha = 5\%$ ) que são apresentados na

Tabela 6. Verificou-se que os efeitos das variáveis lineares temperatura e razão molar foram positivos, enquanto a variável tempo apresentou efeito negativo. Ou seja, as variáveis temperatura e razão molar influenciam de forma positiva a conversão dos ésteres metílicos e a variável tempo apresenta um efeito contrário, diminuindo o rendimento da conversão dos ésteres. Os efeitos quadráticos das variáveis mostraram que temperatura e tempo apresentaram efeitos positivos no rendimento dos ésteres metílicos e a razão molar apresentou efeito negativo. O efeito das interações entre as variáveis também foram avaliadas, a interação entre a temperatura/tempo apresentou efeito positivo enquanto a interação entre as variáveis temperatura/razão molar e tempo/razão molar apresentaram efeitos negativos. A razão molar foi à única que apresentou efeito significativo para conversão dos ésteres metílicos. Logo, a razão molar foi à variável que apresentou maior influência na conversão dos ésteres.

**Tabela 6** – Efeitos das variáveis sobre a conversão dos ésteres metílicos.

<b>Fatores</b>	<b>Efeitos</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95% limite de cnf</b>	<b>+95% limite de cnf</b>
Média	78,2786	4,1772	18,7396	0,0000	68,4011	88,1561
(1) Temperatura (°C) (L)	0,6854	3,9343	0,1742	0,8666	-8,6178	9,9886
Temperatura (°C) (Q)	2,3871	4,3494	0,5488	0,6002	-7,8977	12,6719
(2) Tempo (h) (L)	-0,0180	3,9343	-0,0045	0,9964	-9,3212	9,2851
Tempo (h) (Q)	4,8585	4,3494	1,1170	0,3008	-5,4263	15,1433
(3) Razão molar (álcool:óleo) (L)	22,8057	3,9343	5,7966	0,0006	13,5025	32,1088
Razão molar (álcool:óleo) (Q)	-9,8700	4,3494	-2,2692	0,0575	-20,1549	0,4147
1L by 2L	0,2225	5,1297	0,0434	0,9666	-11,9073	12,3523
1L by 3L	-2,2475	5,1297	-0,4381	0,6744	-14,3773	9,8823
2L by 3L	-2,85750	5,129715	-0,55705	0,5948	-14,9873	9,27235
				48		

Fonte: Autor.

### 5.2.2. Validação dos resultados do planejamento composto central 2<sup>3</sup>.

O modelo matemático para determinação preditiva da conversão dos ésteres metílicos foi calculado a partir dos coeficientes de regressão (Tabela 7) resultando em um modelo linear quadrático mostrado na equação 6.

**Tabela 7** – Coeficientes de regressão do planejamento experimental de compósito central

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro padrão	t(2)	p	-95% limite de cnf	+95% limite de cnf
Média	21,62413	67,98806	0,31806	0,780580	-270,905	314,1531
(1) Temperatura (°C) (L)	-0,85553	1,81599	-0,47111	0,683951	-8,669	6,9580
Temperatura (°C) (Q)	0,01194	0,01619	0,73733	0,537690	-0,058	0,0816
(2) Tempo (h) (L)	-0,72364	0,98972	-0,73115	0,540743	-4,982	3,5348
Tempo (h) (Q)	0,01080	0,00719	1,50071	0,272231	-0,020	0,0418
<b>(3) Razão molar (L)</b>	<b>33,94533</b>	<b>9,89720</b>	<b>3,42979</b>	<b>0,037941</b>	<b>2,5040</b>	<b>65,3868</b>
Razão molar (Q)	-2,19334	0,71944	-3,04868	0,092849	-5,289	0,9022
1L e 2L	0,00074	0,01273	0,05827	0,958830	-0,054	0,0555
1L e 3L	-0,07492	0,12728	-0,58862	0,615739	-0,623	0,4727
2L e 3L	-0,06350	0,08485	-0,74838	0,532270	-0,429	0,3016

Fonte: Autor.

$$Y = 21,62 - 0,85X_T + 0,01X_T^2 - 0,72X_t + 0,01X_t^2 + 33,94X_R^* - 2,19X_R^2 - 0,07X_TX_R - 0,06X_tX_R \quad (6)$$

Na qual:

$X_T$  é a variável independente em relação a temperatura;

$X_t$  é a variável independente em relação ao tempo de reação e

$X_R$  é a variável independente em relação a razão molar.

A validação do modelo matemático foi realizada a partir da análise de variância (ANOVA), obtida pelo programa Statistica 7.0. Os dados estão descritos na Tabela 8.

**Tabela 8** - Tabela ANOVA do Statistica 7.0 para conversão dos ésteres metílicos.

<b>Fator</b>	<b>Soma quadrática</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>Média quadrática</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
(1) Temperatura (°C) (L)	1,597	1	1,597	0,05478	0,836724
Temperatura (°C) (Q)	15,852	1	15,852	0,54366	0,537690
(2) Tempo (h) (L)	0,001	1	0,001	0,00004	0,995651
Tempo (h) (Q)	65,668	1	65,668	2,25213	0,272231
(3) Razão molar (álcool:óleo) (L)	1768,338	1	1768,338	60,64627	0,016092
Razão molar (álcool:óleo) (Q)	271,010	1	271,010	9,29447	0,092849
1(L)/2(L)	0,099	1	0,099	0,00340	0,958830
1(L)/3(L)	10,103	1	10,103	0,34647	0,615739
2(L)/3(L)	16,331	1	16,331	0,56007	0,532270
Falta de ajuste	310,079	5	62,016	2,12687	0,350027
Erro puro	58,316	2	29,158	-	-
Soma quadrática total	2656,653	16	-	-	-

Fonte: Autor.

A partir dos dados da Tabela 7 foi possível obter a tabela ANOVA completa (Tabela 8), para a validação do modelo matemático foi utilizado o teste F. No qual, a razão da média quadrada da regressão ( $MQR$ ) pela média quadrada dos resíduos ( $MQR_r$ ) foi comparada com o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  (Anexo A), equação 7.

$$\frac{MQR}{MQR_r} > F_{p-1, n-p} \quad (7)$$

No nível de 95% de confiança o valor de  $F_{9,7}$  tabelado é de 3,677, e o valor de  $F_{\text{calculado}}$  foi 4,537, portanto como o  $F_{\text{calculado}}$  foi maior que  $F_{\text{tabelado}}$ , logo o modelo matemático é valido para determinar a conversão dos ésteres. Pode ser observado na Tabela 9 que a variação explicada pelo modelo ( $R^2$ ) foi boa correspondendo a quase 70%, o que significa que o modelo se ajusta bem as respostas observadas (Figura 16). O coeficiente de correlação (R) foi de 0,86

o qual confirma que o modelo é adequado para explicar o processo na faixa das condições estudadas do processo.

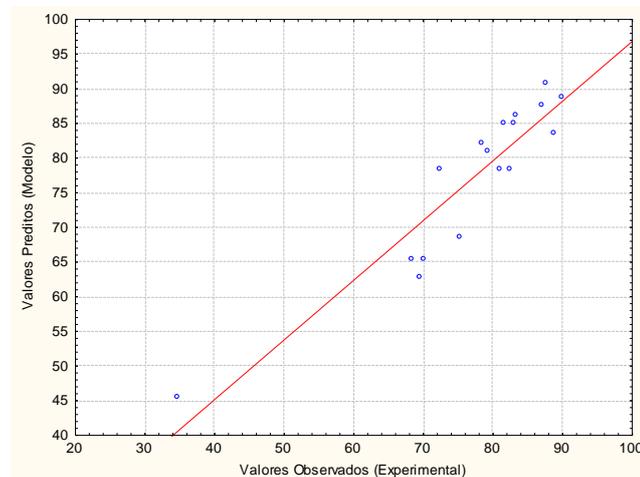
**Tabela 9** – Tabela ANOVA completa para a validação do método.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.*	Média Quadrática
Regressão	2148,99	9	238,777
Resíduos	368,395	7	52,628
Falta de ajuste	310,079	5	62,016
Erro puro	58,316	2	29,158
Total	2885,78	23	
% de validação explicada: 0,68			
% máxima de variação explicável: 0,86			

\* Número de grau de liberdade.

Fonte: Autor.

**Figura 16** – Valores observados pelos valores preditos para a conversão dos ésteres metílicos.



Fonte: Autor.

A Tabela 10 indica os valores das conversões em ésteres metílicos de cada experimento analisadas através da cromatografia gasosa, auxiliando na visualização da figura anterior.

**Tabela 10** – Conversão em ésteres metílicos observada segundo o planejamento experimental.

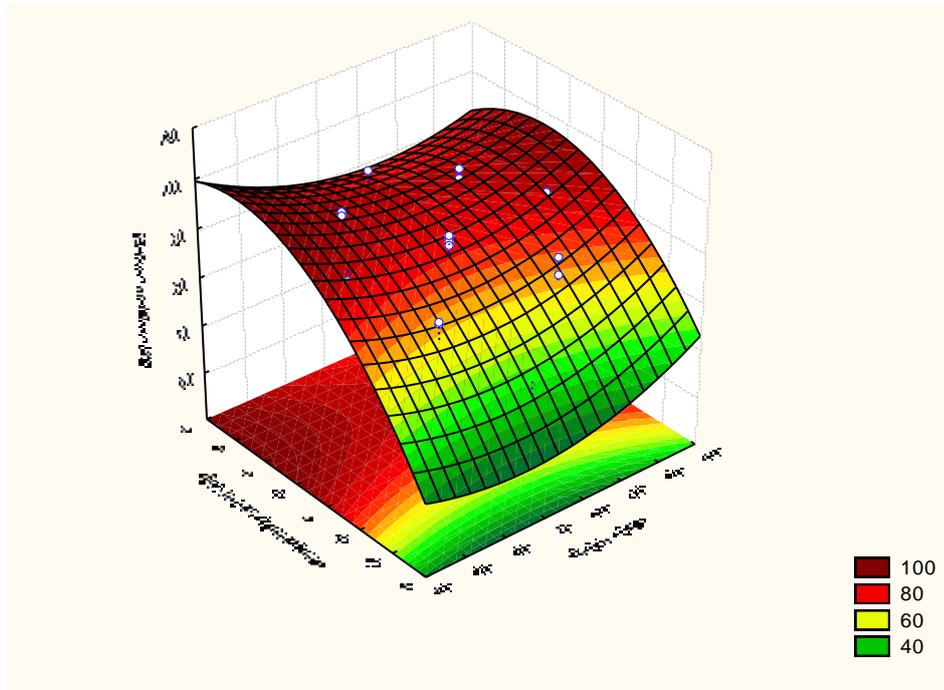
Número de corrida	Codificação			T(°C)	t(min)	Razão	Conversão
	X <sub>T</sub>	X <sub>t</sub>	X <sub>R</sub>				
1	-1	-1	-1	40	30	3:1	69,45
2	-1	1	1	40	60	6:1	86,98
3	1	-1	1	60	30	6:1	89,84
4	1	1	-1	60	60	3:1	75,38
5	0	0	0	50	45	4,5:1	72,46
6	-1	-1	1	40	30	6:1	87,71
7	-1	1	-1	40	60	3:1	68,31
8	1	-1	-1	60	30	3:1	69,95
9	1	1	1	60	60	6:1	83,43
10	0	0	0	50	45	4,5:1	81,04
11	-1,67	0	0	33,2	45	4,5:1	79,33
12	1,67	0	0	66,7	45	4,5:1	78,44
13	0	-1,67	0	50	19,9	4,5:1	81,53
14	0	1,67	0	50	70,1	4,5:1	83,16
15	0	0	-1,67	50	45	2:1	34,77
16	0	0	1,67	50	45	7:1	88,68
17	0	0	0	50	45	4,5:1	82,43

Fonte: Autor.

### 5.2.3. Gráfico de superfície de resposta

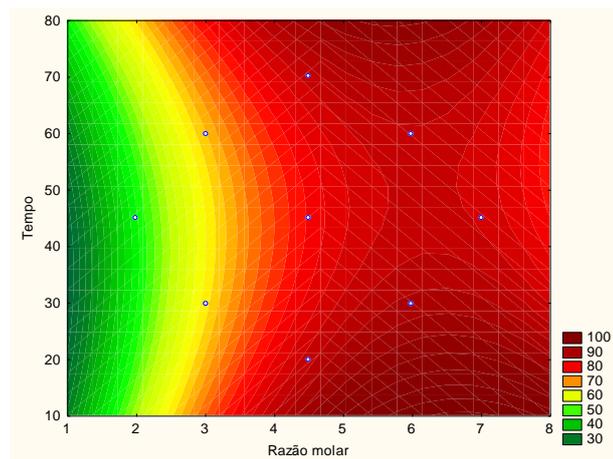
O gráfico de superfície resposta é uma das formas de observar os resultados da variável dependente em função das variáveis independentes. Através dos gráficos de superfície resposta gerados é possível determinar as faixas de condições ideais para se obter uma maior conversão dos ésteres metílicos.

**Gráfico 2** – Gráfico de superfície resposta 3D em função das variáveis razão-molar e tempo de reação.



Fonte: Autor.

**Gráfico 3** – Gráfico de superfície resposta 2D em função das variáveis razão molar e tempo de reação.

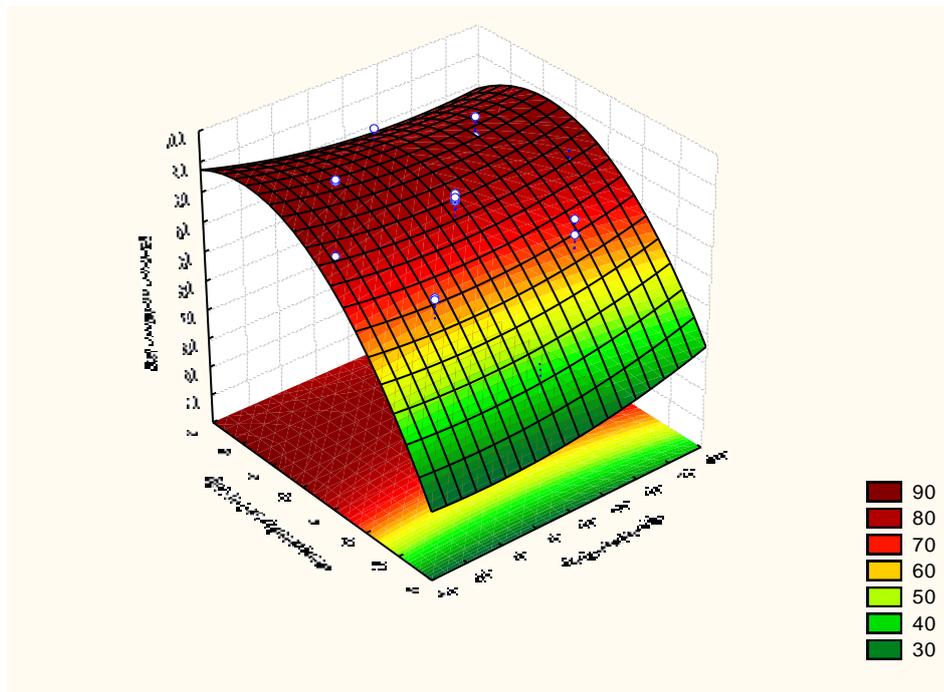


Fonte: Autor.

Avaliando os Gráficos 2 e 3 que correlacionam as variáveis tempo e razão é possível verificar que a razão molar e a variável determinante para conversão dos ésteres metílicos, pois as regiões que apresentam a maior conversão depende quase que exclusivamente

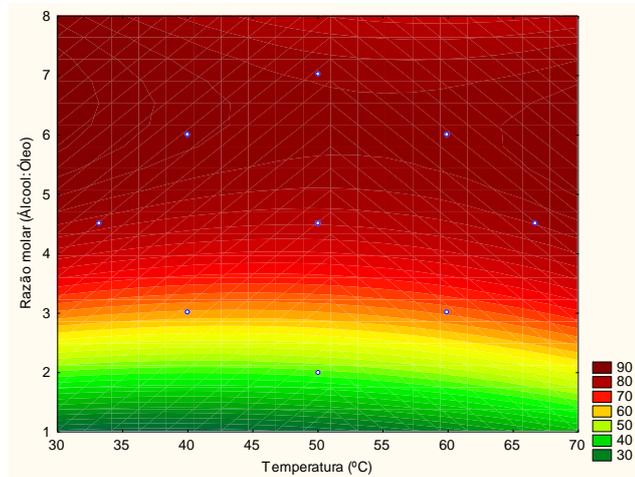
da razão molar (álcool:óleo). Os parâmetros ideais para uma maior conversão de óleo em biodiesel seria razão molar (álcool:óleo) entre 5:1 e 8:1 e tempo reacional na faixa entre 10 e 20 minutos. Os Gráficos 4 e 5 correlacionam as variáveis temperatura e razão molar e apresentam comportamento similar as superfícies anteriormente apresentadas, pois demonstram que a razão é muito mais significativa na conversão de ésteres do que a temperatura.

**Gráfico 4** – Gráfico de superfície resposta 3D em função das variáveis razão-molar e temperatura.



Fonte: Autor.

**Gráfico 5** – Gráfico de superfície resposta 2D em função das variáveis razão-molar e temperatura.



Fonte: Autor.

#### 5.2.4. Produção e Caracterização do Biodiesel de Peixe

A Tabela 11 apresenta as condições de processo para a transesterificação por catálise básica via rota metálica para o óleo de Tilápia que otimizam a reação, proporcionando maior rendimento na faixa de estudo avaliada.

**Tabela 11** – Condições operacionais para a transesterificação metálica do óleo de peixe.

Variável	Parâmetro
Temperatura (°C)	45
Tempo (min)	60
Razão Molar (Álcool:Óleo)	6:1
Tipo de Catalisador	KOH
Concentração do catalisador (m/m)	1%
Rotação (rpm)	900

Fonte: Autor.

Algumas propriedades físico-químicas foram analisadas no biodiesel de peixe otimizado de acordo com as normas estabelecidas pela resolução N° 45/2014, demonstrando que está apto a ser comercializado no mercado nacional (Tabela 12).

**Tabela 12** – Caracterização físico-química do biodiesel de peixe otimizado.

Propriedades	Unidades	Metodologia	Valor	ANP
<b>Índice de Acidez</b>	mgKOH/g	NBR14448	0,2942	0,5 (máx.)
<b>Índice de Refração</b>	-	Adolfo Lutz	1,4421	-
<b>Viscosidade Cinemática</b>	mm <sup>2</sup> /s	NBR10441	4,6128	3 a 6
<b>Massa Específica</b>	Kg/m <sup>3</sup>	NBR14065	0,8808	0,85 a 0,9
<b>Ponto de Fulgor</b>	°C	ASTM D-93	175,2	100 (mín.)
<b>Estabilidade Oxidativa</b>	h	EN14112	0,35	8 (mín.)
<b>Poder Calorífico</b>	MJ/Kg	ASTM D 5865	39,323	-
<b>Teor de Água</b>	mg/kg	ASTM D6304	111,05	200 (máx.)

Fonte: Autor.

### 5.2.5. Composição Química dos Ácidos Graxos

Os ácidos graxos do óleo das vísceras de peixe (FOME, do inglês *Fish Oil Methyl Esters*) foram determinados e os resultados estão expostos na Tabela 13. Os ácidos graxos apresentam uma maior composição de ácidos graxos insaturados (65,17%) e uma menor de ácidos graxos saturados (34,81%). Os ácidos graxos que apresentam insaturações apresentam uma maior facilidade de sofrer oxidação quando estes são comparados aos ácidos graxos saturados devido às ligações duplas e triplas serem mais reativas que as ligações simples, podendo justificar a facilidade do óleo e do biodiesel de peixe apresentar reduzida estabilidade oxidativa. Os resultados obtidos foram comparados com resultados encontrados em literatura recente. No trabalho descrito por Fadhil (2015) o qual avaliou a influência do co-solvente na reação de transesterificação do óleo de peixe foi possível avaliar que a composição química dos ácidos graxos se difere do óleo estudado nesse trabalho. Estes resultados podem estar relacionados pelo fato dos peixes serem de espécies diferentes. Menegazzo (2014) em seu trabalho que faz a comparação das propriedades físico-químicas dos óleos obtidos dos resíduos

da Tilápia do Nilo e do surubim, observou que os resultados foram similares, tendo como o ácido graxos majoritário o ácido oleico (C18:1) seguido pelo ácido graxo palmítico (C16:0).

**Tabela 13.** Composição química dos ésteres metílicos.

Ácidos graxos	FOME	FOME <sup>a</sup>	FOME <sup>b</sup>	FOME <sup>c</sup>
C 14	3,11	0,67	2,69	1,27
C 16	25,53	18,55	21,60	20,39
C 16:1	6,14	4,69	7,54	4,03
C 18	6,17	6,80	7,01	6,54
C 18:1	39,01	56,48	30,49	28,04
C 18:2	15,61	8,67	14,73	18,84
C 18:3	2,38	0,57	2,02	1,38
C 20	-	0,08	0,29	0,27
C 20:1	2,03	1,94	2,59	1,15
C 20:2	-	0,39	0,67	0,50
C 21	-	0,30	1,02	-
C 22:6	-	-	3,02	9,45
Ácidos graxos saturados	34,81	26,49	32,61	28,47
Ácidos graxos insaturados	65,17	72,87	61,06	63,39

FOME – *Fish Oil Methyl Esters* (Ésteres metílicos do óleo de peixe)

a – Referência (Fadhil, et al., 2015)

b e c - (Menegazzo, et al., 2014)

Fonte: Autor.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o óleo das vísceras de Tilápia do Nilo é uma matéria-prima viável para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação alcalina via rota metílica. Além de servir como importante matriz para o aumento do fornecimento energético de biodiesel nacional, a utilização do óleo extraído das vísceras da Tilápia diminui os impactos gerados pelo descarte indevido dos resíduos da Tilapicultura.

Através do planejamento experimental utilizando o Planejamento Composto Central (CCD), foi possível analisar as variáveis importantes na produção de biodiesel (temperatura, tempo de reação e razão molar álcool:óleo) e chegar nos efeitos de cada uma sobre a variável dependente (conversão de ésteres) a partir da análise da variância. Com a construção do modelo de regressão linear e sua posterior validação, os valores ótimos foram obtidos com um rendimento de 93,2%. As condições ótimas de reação foram temperatura de 45 °C, tempo de reação de, aproximadamente, 1 hora e razão molar álcool:óleo de 6:1. Com um nível de confiança de 95%, a variação explicada pelo modelo foi estatisticamente boa, quase 70% ( $R^2$ ).

Por fim, o biodiesel em condições otimizadas foi caracterizado segundo algumas análises físico-químicas e concluiu-se que, este se enquadra nos padrões da ANP, exceto pela estabilidade oxidativa, a qual apresentou resultados muito baixos, porém, esperados. Estes resultados mostram a necessidade da utilização de antioxidantes para melhorar a resistência a oxidação do biodiesel obtido.

## REFERÊNCIAS

**ADECE (2013).** "Agronegócio Cearense." Retrieved 9 de janeiro de 2016, from <http://www.pecnordestefaec.org.br/2013/wp-content/uploads/2013/09/PRATICAAGRONEGOCIO.pdf>.

American Society for Testing and Materials (ASTM). **Method D5865:** Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. 1998.

American Society for Testing and Materials (ASTM). **Method D6304:** Standard Test Method for, Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. 2009.

American Society for Testing and Materials (ASTM). **Method D93:** Standard Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Teste. 2002.

ANP – **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO.** Resolução ANP 45 de 25/08/2014. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 23 de novembro de 2015.

ANP – **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO.** Resolução ANP 51 de 25/11/2015. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 23 de dezembro de 2015.

ANUALPEC, Informa Economics FNP. 2010 Ed. São Paulo.

Arruda LF, Borghesi R, Brum A, Regitano D'arce M, Oetterer M. **Nutritional aspects of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) silage.** Ciência e Tecnologia de Alimentos 2006;26(4):749-56.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR – 10441:** Produtos de Petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. 2007.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR – 14065**: Destilação de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. 2009.

Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, A. R.; Sulaiman, N. M. N.. **The effects of water on biodiesel production and refining technologies**: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 3456-3470, 2012.

Barbosa, Janaina Medeiros Dantas. **Influência da areia argilosa na recuperação de petróleo por injeção de vapor**. 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

Neto, Benício de; Scarminio, Ieda Spacino; Bruns, Roy Edward. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

Braga, Erika de Almeida Sampaio. **Caracterização das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação da produção de biodiesel de óleo de Tilápia**. 2012. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012

Calado, Verônica; Montgomery, Douglas C.. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2003.

Cavalcante, Raquel Massad. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Coelho, Sabrina Mesquita. **Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos para produção de biodiesel**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós- Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

Costa, Ticiana Leite. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

Cunha, Alysson Christian Dias; Guimarães, Artemis Pessoa; Rios, Maria Alexsandra de Sousa. **Caracterização físico-química do biodiesel produzido a partir do óleo residual do restaurante universitário da UNILAB**. In: congresso técnico científico da engenharia e da agronomia, 72., 2015, Fortaleza. **CONTECC' 2015**. Fortaleza: Soea, 2015. p. 1 - 4.

Dapieve, Darlan Roque. **Análise da influência da temperatura sobre propriedades físico-químicas de amostras de diesel, biodiesel e suas misturas**. 2015. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2015.

**DIÁRIO DO NORDESTE**, disponível em:

<<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/regional/producao-de-tilapia-esta-em-alta-no-castanhao-1.1243664>> Acessado em: janeiro de 2016.

Dias, F.P.; **Aproveitamento das vísceras de Tilápia para produção de biodiesel**, Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Civil), Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará – UFC. Fortaleza, 2009.

**DNOCS**, disponível em:

<[http://www.dnocs.gov.br/php/comunicacao/noticias.php?f\\_registro=3688&f\\_opcao=imprimir&p\\_view=short&f\\_header=1&](http://www.dnocs.gov.br/php/comunicacao/noticias.php?f_registro=3688&f_opcao=imprimir&p_view=short&f_header=1&)> Acessado em: janeiro de 2016.

Dolfini, N. et al. **Produção de ésteres etílicos a partir de misturas de sebo bovino e óleo de fritura por catálise ácida**. In: Congresso Brasileiro De Engenharia Química Em Iniciação Científica, 11., 2015, Maringá. **COBEQI**. Campinas: Cobeqi, 2015. p. 1 – 6.

Encarnação, Ana Paula Gama. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidro esterificação, uma avaliação econômica.** 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

European Standards. EN 14112 - Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).

Fadhil, Abdelrahman B.; Al-tikrity, Emaad T.b.; Albadree, Muhammed A.. **Transesterification of a novel feedstock, Cyprinus carpio fish oil: Influence of co-solvent and characterization of biodiesel.** *Fuel*, Salahaldeen, Iraq, v. 162, n. 1, p.215-223, set. 2015.

Fontes, Marcelo Marques de. **Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das sementes de algodoeiro.** 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciências Agrárias, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

Freedman, B.; Bagby, M.O.; **Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides.** *JAACS*, v. 66, n. 11, p. 1600-1605, 1989.

Hong, In Kwon; Park, Jung Woo; Lee, Seung Bum. **Optimization of fish-oil-based biodiesel synthesis.** *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*. Republic Of Korea, p. 764-768. out. 2012.

Knothe, Gerhard; Steidley, Kevin R.. **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components.** *Fuel*, Peoria, Il, v. 84, n. 1, p.1059-1065, fev. 2005.

Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.. **Manual de Biodiesel.** Editora Edgard Blücher Ltda. 1ª edição, 2006.

Lemos, Emerson A. de et al. **Utilização de experimento didático para aprendizado de planejamento experimental em Química.** In: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E EXTENSÃO, 7., 2012, Fortaleza. **VII CONNEPI.** Palmas: Connepi, 2012. p. 1 – 7.

Lima, C.N.; Filho, J.S.S.B. **Escolha de Tratamentos Otimizados na Construção de Fatoriais Fracionários.** *Revista Brasileira Biometria.* vol,28. 2010.

Lôbo, Ivon Pinheiro; Ferreira, Sérgio Luis Costa. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** *Quim. Nova, Ilhéus - Ba,* v. 32, n. 6, p.1596-1608, jul. 2009.

Lutz, I. A.; **Métodos físico-químicos para análise de alimentos,** IV edição, Editora MS, p. 589-625, Brasília, 2005.

Machado, Sara Aparecida. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo da macaúba (*acrocomia aculeata*) pela rota etílica.** 2013. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena - Sp, 2013.

Martins, Gislaine Iastiaque. **Potencial de extração de óleo de peixe para produção de biodiesel.**2012. 81 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

MARTINS, Gislaine Iastiaque et al. **Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production.** *Renewable And Sustainable Energy Reviews,* Cascavel, v. 42, n. 1, p.234-239, out. 2015.

Mateus, N.B.; Barbin, D.; Conagin, A. **Viabilidade de uso do delineamento composto central.** *Acta Scientiarum.* vol,23.p. 1537-1546. 2001.

Menegazzo, Mariana Lara, Maria Eugenia Petenuci, and Gustavo Graciano Fonseca. **'Production and Characterization of Crude and Refined Oils Obtained from the Co-**

**Products of Nile Tilapia and Hybrid Sorubim Processing'**, *Food Chemistry* Vol. 157, 100-104, 2014.

Menegazzo, Mariana Lara, Bárbara Franco Lucas, Lígia Boarin Alcade, Maria Eugenia Petenucci, and Gustavo Graciano Fonseca. **'Production of Biodiesel Via Methyl and Ethyl Routes from Nile Tilapia and Hybrid Sorubim Crude Oils'**, *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 3, No. 1, 150-154, 2015.

Meneghetti, S. M. P; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C.. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. Revista Virtual de Química**, Maceió, v. 5, n. 1, p.63-73, jan. 2013.

Ministerio De Minas e Energia (MME). **Programa nacional de produção e o uso de biodiesel (2014)**. Homepage. Disponível em <<http://www.pronaf.gov.br>>, Acesso 23 de novembro de 2015.

Mythili, R. et al. **Production characterization and efficiency of biodiesel: a review. International Journal Of Energy Research**. Tamil Nadu, India, p. 1233-1259. fev. 2014.

Nadaleti, Willian CÉzar. **Planejamento fatorial: estudo da estabilidade oxidativa de blendas de biodiesel de soja, crambe, babaçu e gordura suína**. 2014. 76 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2014.

Neves, Célia de Figueiredo Cordeiro; Schwartzman, Mônica Maria de Abreu Mendonça; Jordão, Elizabete. **Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. Quim. Nova**, Campinas, v. 25, n. 2, p.327-329, jul. 2001.

Peiter, A. S. et al. **Avaliação do efeito de agitação e mistura na produção de biodiesel de soja**. In: Congresso Brasileiro De Engenharia Química, 20., 2014, Alagoas. **COBEQ**. Florianópolis: Cobeq, 2014. p. 1 - 8.

Reis, M.F.T. **Micelas Reversas Formadas por Surfactante/Solvente Orgânico/Água: Estudo Termodinâmico e Aplicação para Extração de Proteínas da Semente de Jaca.** Bahia- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. UESB-2010. Dissertação de Mestrado.

Santana, Ednaldo Souza de. **Otimização do processo de conversão de óleo de fritura em biodiesel.** *Revista Eletrônica Eng Tech Science*, Jaboatão dos Guararapes - Pe, v. 3, n. 1, p.50-76, jan. 2015.

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

Segura, J.G.; **Extração e caracterização de óleos de resíduos de peixes de água doce.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

Silva, A.S. **Avaliação de Catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, Suportados em MCM-41, na Obtenção de Biodiesel de Óleo de Algodão.** Campina Grande-PB- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFCG. 2011. Dissertação de Mestrado.

Silva, Tatiana Aparecida Rosa da. **Biodiesel de óleo residual: produção através de transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** 2011. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

**Secretaria da Pesca e Aquicultura do Governo do Estado Ceará (SPA)**, disponível em: <<http://www.spa.ce.gov.br/index.php/noticias/43558-integracao-nacional-vai-investir-r-10-milhoes-em-aproveitamento-de-pescado-no-ce>> Acessado em: novembro de 2015.

Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** *Química Nova*. vol. 30, n. 3,p. 667-676, 2007.

Teixeira, Milena Carvalho; Taouil, Desiely Silva Gusmão. **Biodiesel: uma energia alternativa e verde.** **VÉrtices**, Campos dos Goytacazes/rj, v. 12, n. 3, p.17-40, set. 2010.

Vidotti, R.M.,Gonçalves, G.S. **Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de tilápia e sua utilização na alimentação animal.** Article of the Institute of Fisheries of the State of São Paulo, Brazil, ([www.pesca.sp.gov.br](http://www.pesca.sp.gov.br)), 2006.

Zuniga, Abraham Damian Giraldo et al. **Situação atual e perspectivas do biodiesel no estado do tocantins.** **Desafios: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, Tocantins, v. 1, n. 1, p.263-278, jul. 2014.

## ANEXO A – LIMITES UNILATERAIS DA DISTRIBUIÇÃO F, 5%

Tabela 5. Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade.

GL V2	V1																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	248.0	251.1	252.2	253.3	253.8
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.446	19.471	19.479	19.487	19.492
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.660	8.594	8.572	8.549	8.538
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.803	5.717	5.688	5.658	5.643
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.558	4.464	4.431	4.398	4.382
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.874	3.774	3.740	3.705	3.687
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.445	3.340	3.304	3.267	3.249
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.150	3.043	3.005	2.967	2.947
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.936	2.826	2.787	2.748	2.727
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.774	2.661	2.621	2.580	2.559
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.646	2.531	2.490	2.448	2.426
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.544	2.426	2.384	2.341	2.319
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.459	2.339	2.297	2.252	2.230
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.388	2.266	2.223	2.178	2.155
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.328	2.204	2.160	2.114	2.090
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.276	2.151	2.106	2.059	2.035
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.230	2.104	2.058	2.011	1.986
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.191	2.063	2.017	1.968	1.943
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.155	2.026	1.980	1.930	1.905
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.124	1.994	1.946	1.896	1.870
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.096	1.965	1.916	1.866	1.839
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.071	1.938	1.889	1.838	1.811
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.048	1.914	1.865	1.813	1.785
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.027	1.892	1.842	1.790	1.762
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.007	1.872	1.822	1.768	1.740
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	1.990	1.853	1.803	1.749	1.720
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	1.974	1.836	1.785	1.731	1.702
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	1.959	1.820	1.769	1.714	1.685
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	1.945	1.806	1.754	1.698	1.669
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.932	1.792	1.740	1.683	1.654
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.839	1.693	1.637	1.577	1.544
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.784	1.634	1.576	1.511	1.476
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.748	1.594	1.534	1.467	1.430
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.703	1.545	1.482	1.411	1.370
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.676	1.515	1.450	1.376	1.333
120	3.920	3.072	2.680	2.447	2.290	2.175	2.087	2.016	1.959	1.910	1.869	1.834	1.803	1.775	1.750	1.659	1.495	1.429	1.352	1.307
240	3.881	3.033	2.642	2.409	2.252	2.136	2.048	1.977	1.919	1.870	1.829	1.793	1.761	1.733	1.708	1.614	1.445	1.375	1.290	1.237

GLV1