UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL/USP

CAROLINA ROMBALDI TOMIELLO

POTENCIAL DO ÓLEO DE FRANGO COMO MATRIZ LIPÍDICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

LORENA

2014

CAROLINA ROMBALDI TOMIELLO

POTENCIAL DO ÓLEO DE FRANGO COMO MATRIZ LIPÍDICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Monografia apresentada ao programa de orientação de monografias (TCC) do curso de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena– Universidade de São Paulo, como requisito parcial das atividades de Graduação, sob a supervisão do Departamento de Engenharia Química.

Orientador: **Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani.**

LORENA

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Tomiello, Carolina Rombaldi
POTENCIAL DO ÓLEO DE FRANGO COMO MATRIZ LIPÍDICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL / Carolina Rombaldi Tomiello; orientador Domingos Sávio Giordani. - Lorena, 2014.
51 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2014
Orientador: Domingos Sávio Giordani

1. Biodiesel. 2. Óleo de frango. 3. Transesterificação. 4. Ultrassom. 5. Rmn¹h. I. Título. II. Giordani, Domingos Sávio, orient.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani pela orientação e apoio para a conclusão do projeto.

A Prof. Dra. Jayne Carlos de Souza Barboz , Prof. Dra. Heizir Ferreira de Castro , Prof. Dr Antonio Aarão Serra e Prof. Dr. Francisco Carlos Biaggio pelas contribuições ao trabalho.

Ao meu grande amigo Edson Jr pelo apoio durante os experimentos e pelos anos de amizade e apoio durante toda a graduação.

A toda a equipe de professores e servidores da EEL USP que possibilitaram a conclusão de minha graduação.

RESUMO

TOMIELLO, C. R. **Potencial dos Resíduos de Abatedouros Avícolas como Matriz Lipídica para Produção de Biodiesel.** 2014. 51p. Monografia de Conclusão de Curso-Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2014.

A produção de Biodiesel no Brasil tem originado a necessidade de matrizes lipídicas de alto rendimento, baixo custo e que não comprometam a cadeia alimentar ou façam parte do mercado internacional de *commodities.* O Brasil é o segundo maior produtor de frangos para corte no mundo e o abate é fonte de uma grande quantidade de resíduos como sangue, penas, ossos e gorduras que são altamente poluentes. A indústria avícola vem reaproveitando esses resíduos no enriquecimento de rações animais, o que vem tendo restrições legais devido à possibilidade de transmissão de doenças. Uma alternativa sustentável é o uso da gordura aviária residual como matéria-prima para a produção de biodiesel. O óleo de frango representa uma fonte barata e abundante de lipídios, podendo contribuir com uma parcela significativa das matrizes lipídicas do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Nesse trabalho, foram verificadas experimentalmente a influência da temperatura, com delineamento experimental nas temperaturas de 30ºC, 45ºC e 60ºC, e dos catalisadores básicos Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Potássio na produção de Biodiesel de óleo de frango por reação de transesterificação em reator submetido a ondas ultrassônicas. Obteve-se rendimento máximo de 98,9% com o uso de Hidróxido de Sódio como catalisador a 45ºC. Ambos os catalisadores apresentaram rendimento semelhante até a temperatura 45ºC, acima disso o hidróxido de sódio teve queda de rendimento. As análises de rendimento foram realizadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN^1H).

Palavras chave: Biodiesel, Óleo de Frango, Transesterificação, Ultrassom, RMN^1H.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das Unidades Produtoras de Biodiesel no Território Nacional. 14

Figura 2 - Gráfico de produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em Maio de 2014. 15

Figura 3 -Perfil nacional de matérias-primas utilizadas na produção de Biodiesel. 17

Figura 4 - Gráfico de evolução da produção brasileira de frango por região. 18

Figura 5 - Esquema da Reação Global de Transesterificação 20

Figura 6 - Esquema das Etapas da Reação de Transesterificação por Catálise Básica 21

Figura 7 - Óleo de frango produzido para síntese do biodiesel 28

Figura 8 - Reação de transesterificação submetida a ultrassom. 31

Figura 9 - Separação de fases de biodiesel e glicerina com etanol. 32

Figura 10 - Prótons detectados pelo RMN ^{1}H na análise de óleo e biodiesel. 34

Figura 11 - Espectro expandido do óleo de frango 35

Figura 12 - Espectro expandido do biodiesel. 35

Figura 13 - Espectro obtido no Experimento 1. Reação de Transesterificação sob temperatura de 30 ºC com 1,5 % NaOH , na razão molar 1:12 de etanol. 38

Figura 14 - Espectro obtido no experimento 2. Reação de Transesterificação sob temperatura de 30 ºC com 1,5 % KOH , na razão molar 1:12 de etanol. 38

Figura 15 - Espectro obtido no Experimento 3.Reação de Transesterificação sob temperatura de 45 ºC com 1,5 % NaOH , na razão molar 1:12 de etanol. 39

Figura 16 - Espectro obtido no Experimento 4. Reação de Transesterificação sob temperatura de 45 ºC com 1,5 % KOH , na razão molar 1:12 de etanol. 39

Figura 17 - Espectro do experimento 5. Reação de Transesterificação sob temperatura de 60 ºC com 1,5 % NaOH , na razão molar 1:12 de etanol..... 40

Figura 18 - Espectro do experimento 6.Reação de Transesterificação sob temperatura de 60 ºC com 1,5 % KOH , na razão molar 1:12 de etanol..... 40

Figura 19 - Gráfico de Interações entre temperatura, catalisador e rendimento. 42

Figura 20 - Gráfico de matriz completa de defeitos de catalisador e temperatura no rendimento. 43

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO 5

2 - OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA 6

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 10

3.1 - O Biodiesel no Brasil. 10

3.2 - Óleo de Frango como Matéria-Prima para o Biodiesel 16

3.3 - Métodos de Síntese do Biodiesel 20

3.4 - Paralelo entre a Rota Etílica e Metílica 23

3.5- Influência de Ondas Ultrassônicas na Transesterificação 25

3.6 - Produção de Glicerina 26

4 - MATERIAIS E MÉTODOS 27

4.1 – Materiais 27

4-2- Metodologia de Purificação do Óleo de Frango 27

4-3- Metodologia de Caracterização do Óleo de Frango 28

4.4- Método de Síntese e Purificação do Biodiesel: 30

4.5- Tratamento Estatístico do Processo 32

4.6-Métodos de Análise do Biodiesel Produzido 33

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES 37

5.1 - Análise do óleo de frango 37

5.2 - Análise do Biodiesel Produzido 37

6-CONCLUSÃO 45

REFERÊNCIAS 46

1- INTRODUÇÃO

O diesel é o principal combustível de origem fóssil utilizado em veículos de transporte e uma importante fonte energética para equipamentos industriais (SANI et al., 2013). Devido à alta poluição gerada pela queima dos derivados do petróleo e de provirem de uma fonte não renovável de energia, há iniciativas governamentais na busca de combustíveis de fontes renováveis e menos poluentes (MITRE et al., 2012). Dentre as matrizes renováveis destacam-se a cana de açúcar, para produção de etanol, e gorduras de origem vegetal e animal, para a produção de biodiesel (MOTTA, 2012).

O Biodiesel pode ser sintetizado por diversas rotas, sendo a reação de transesterificação básica a mais utilizada pela indústria devido ao baixo custo do catalisador **e** alta velocidade de reação (ARAUJO, 2009). O processo de transesterificação de gorduras utiliza etanol ou metanol em presença de um catalisador, sendo que o etanol possui indústria consolidada no país, por este motivo utilizado no presente trabalho (COELHO et al., 2013). Como matriz lipídica no Brasil utiliza-se o sebo bovino e óleos vegetais de palma, mamona, pinhão manso, babaçu e principalmente o óleo de soja, que corresponde a 80% da matriz para produção de biodiesel. As principais desvantagens do uso de óleo de soja para produzir biodiesel é a direta concorrência com os estoques alimentares e as flutuações do mercado internacional de soja, uma das principais *commodities* brasileiras (GUABIROBA et al., 2014).

Atualmente, as gorduras residuais do abate de frangos são recicladas em indústrias de insumos para rações animais (CENTENARO et al.,2008). Porém, devido às crescentes restrições legais do uso de produtos de origem animal em rações de bovinos e a possibilidade de contágio de doenças ameaçam essa destinação (BRASIL, 2004). Há projetos de pesquisa e indústrias que vem investigando a síntese do biodiesel a partir do óleo de frango obtendo um combustível de qualidade. A gordura residual de frangos pode representar uma matriz sustentável para a produção de biodiesel, pois promove o reciclo desse efluente com alto potencial de poluição e é uma matriz de baixo custo e fora do pregão internacional de commodities (ABDOLI et al., 2014).

2 - OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Em vista do cenário atual de pesquisa de matrizes para a produção de biodiesel, o presente trabalho teve como objetivo a avaliação do óleo de frango como fonte lipídica para a reação de transesterificação, e o estudo da influência de temperatura e dos catalisadores homogêneos básicos em reator submetido a ultrassom.

O projeto justifica-se pela necessidade de reaproveitar os resíduos do abate de frangos e da procura de fontes renováveis e menos poluentes para a produção de combustíveis.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - O Biodiesel no Brasil.

Em 1893, Rudolf Diesel apresentou pela primeira vez o motor de autoignição por pressão na Alemanha, sendo nomeado posteriormente de motor a diesel em sua homenagem. O motor criado por Diesel utilizava como combustível o óleo de amendoim, seguindo-se dos demais modelos iniciais que funcionavam a partir de óleos vegetais. O governo francês da época manifestou interesse no uso do óleo de amendoim como combustível devido a sua alta produção nas colônias africanas, porém o óleo mineral produzido a partir do petróleo mostrou-se economicamente mais viável, resultando na hegemonia do combustível de origem fóssil. Entretanto, o dito de Rudolf Diesel em 1912 é cada dia mais atual:

> *"O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo irá se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente."* (SASTRY; MURTHY, 2012).

Apesar da ampla utilização de combustíveis derivados do petróleo, vários países manifestaram interesse nos óleos vegetais como fonte de combustível durante a década de 1930 e a Segunda Guerra Mundial. Diversos países, incluindo o Brasil testaram óleos vegetais como combustíveis para motores a diesel durante esse período, obtendo problemas operacionais no início devido à elevada viscosidade dos óleos vegetais em comparação com o óleo mineral. Desde 1853, devido aos cientistas E. Duffy e J. Patrick, tem-se conhecimento da reação de transesterificação de óleos vegetais, em que se obtém o biodiesel como produto, porém em 1937 G. Chavanne registrou na Bélgica a primeira patente da reação utilizando o etanol. Na década de 70 a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) reduziu a oferta de petróleo e aumentou os preços devido à crise de escassez e começou-se a ponderar sobre a natureza

finita das reservas de petróleo, evidenciando a necessidade de biocombustíveis (SANI et al., 2013).

O primeiro processo industrial de obtenção do biodiesel foi desenvolvido e patenteado por Expedito Parente em 1977, que desenvolveu bioquerosene em parceria com a Agência Aerospacial Americana (SASTRY; MURTHY, 2012).

O aumento da demanda de combustíveis em âmbito mundial, devido ao crescimento industrial e desenvolvimento de tecnologias, contribui para problemas ambientais bem como a geração de resíduos. Atualmente, no cenário pós-crise de energia em 1970, a constante preocupação com a segurança no fornecimento de energia e impactos ambientais tornam imprescindíveis à busca de combustíveis de fontes renováveis. Nas últimas três décadas, têm-se intensificado as pesquisas para substituir o petróleo como fonte de energia, incluindo os resíduos de indústrias e biodiesel a partir de óleos vegetais. O Diesel proveniente do petróleo possui grande impacto ambiental devido a sua degradabilidade limitada a 50% na água e produção de compostos altamente recalcitrantes e tóxicos (MITRE et al., 2012). A produção de subprodutos altamente tóxicos na queima, como óxidos de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_2) são responsáveis pela chuva ácida. A fuligem contendo hidrocarbonetos aromáticos pode predispor à formação de tumores e o gás carbônico produzido é impactante no processo do Efeito Estufa (PLÁ, 2002).

Considerando-se eventos, como a renovação do Protocolo de Kyoto e a Conferência sobre Mudança Climática das Nações Unidas, o bioetanol e o biodiesel derivado de plantas destacam-se como uma solução para a minimização das emissões de carbono (MOTTA, 2012), pois há diminuição da dependência de combustíveis fósseis e retorno apenas do dióxido de carbono sequestrado durante o plantio de matéria prima para a atmosfera (RUTH, 2008).

O Biodiesel corresponde a um combustível alternativo composto de mono-ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou animais. É produzido principalmente por via catalítica ácida ou básica e envolve a reação de transesterificação do óleo ou gordura com álcoois de cadeia curta. Este combustível tornou-se uma alternativa para motores a diesel, já que possui propriedades semelhantes ao óleo diesel mineral e pode substituí-lo. O biodiesel é um produto biodegradável, não utiliza enxofre no seu processo de produção

(MITRE et al., 2012). Sua queima não produz praticamente óxidos de enxofre; as partículas sólidas emitidas não possuem frações danosas à saúde e o gás carbônico produzido é refixado no ciclo de produção da matéria prima (PLÁ,2002).

Pode-se produzir biocombustíveis a partir de qualquer material orgânico, sendo a maioria dos biocombustíveis atuais classificados como combustíveis de primeira geração. Esses são os combustíveis produzidos a partir de culturas alimentares, como a cana de açúcar e milho para o etanol e soja para o biodiesel. No entanto, pesquisam-se atualmente biocombustíveis de segunda e terceira geração. Biocombustíveis de segunda geração são derivados de celulose por conversão enzimática e fermentação, utilizando-se de frações não comestíveis de plantas, resíduos agrícolas e madeira, como o bagaço da cana de açúcar ou resíduos industriais como o óleo de frango. Biocombustíveis de terceira geração são produzidos a partir de processamento híbrido de conversão de material orgânico com o uso de microrganismos que transformam a matéria prima em combustível ou processos térmicos, numa tentativa de acelerar mecanismos como o da formação de carvão e óleo a partir de massa orgânica (RUTH, 2008).

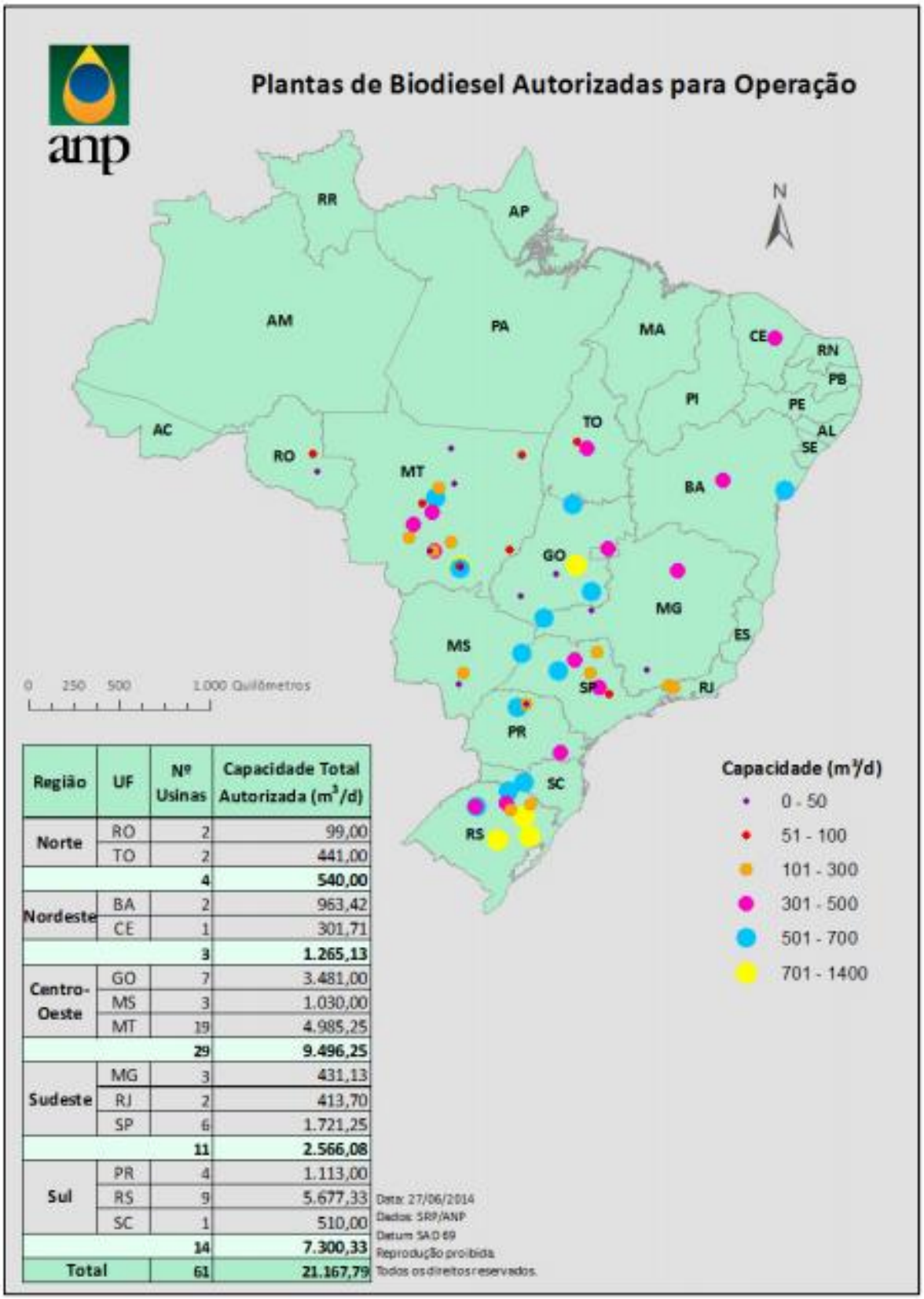
A produção de Biocombustíveis gera benefícios sociais devido à movimentação da economia e geração de empregos na zona rural. Requer menor qualificação do que na indústria petroquímica, oferecendo oportunidades aos trabalhadores de menor escolaridade e tendo um custo de posição de trabalho cerca de vinte vezes menor. A demanda de produtos agrícolas também abre mercado para cooperativas de produtores como tem ocorrido com o cultivo de cana de açúcar para produção de etanol. Há necessidade de observar, porém, as condições em que se encontram os trabalhadores rurais, em que há menor percentual de formalização do emprego, problemas com sazonalidade e cumprimento de leis trabalhistas do que no setor industrial (GORREN, 2009).

Segundo a lei n° 13.033 de 2014, é obrigatória a adição de 7% de Biodiesel ao volume total do diesel comercializado. No Brasil, 80% do Biodiesel é produzido a partir do óleo de soja (ANP, 2014), sendo o Brasil o maior exportador de soja no mundo (USDA, 2014) .Entretanto, o consumo em larga escala de óleo comestível para a geração de energia pode levar a uma crise em relação ao abastecimento de alimentos e induzir desequilíbrio econômico. Uma das possíveis soluções é o

uso de óleos não comestíveis e óleos provenientes de resíduos alimentares (GUI, 2008).

De acordo com o relatório da Agência Nacional de Petróleo Gás e Biocombustíveis (ANP), existem 61 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação no País, correspondendo a uma capacidade de 21.167,79 m^3/dia, representadas na figura 1. Por uma questão de logística, os estados com maior produção de óleos vegetais são também os maiores produtores de Biodiesel, tendo a Região Centro-Oeste e Sul a liderança entre a capacidade das usinas (ANP, 2014). O Brasil enfrenta problemas no sistema de produção e venda do biodiesel por falta de infraestrutura e dificuldade logística, gerada, principalmente, pela distância entre os fornecedores e a base de consumo, o que leva a maior custo. O biodiesel necessita de subsídios governamentais para que os custos de sua produção sejam viáveis, apresentando menor independência do que o etanol brasileiro (GORREN, 2009).

Figura 1 - Distribuição das Unidades Produtoras de Biodiesel no Território Nacional.

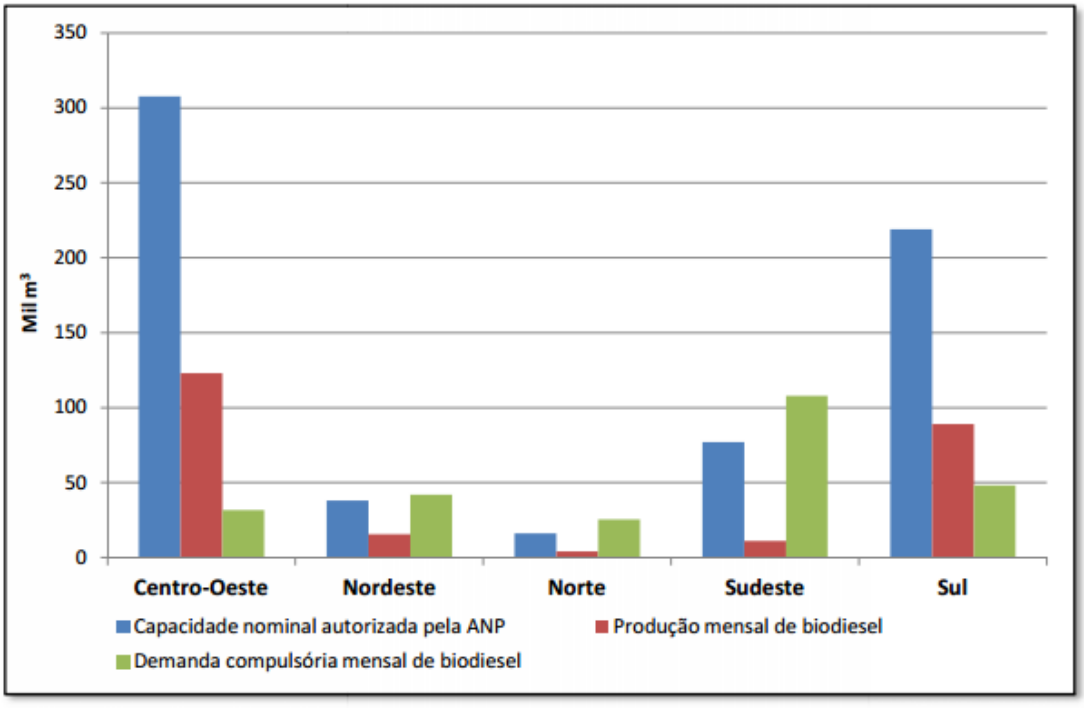


Região	UF	Nº Usinas	Capacidade Total Autorizada (m³/d)
Norte	RO	2	99,00
	TO	2	441,00
		4	**540,00**
Nordeste	BA	2	963,42
	CE	1	301,71
		3	**1.265,13**
Centro-Oeste	GO	7	3.481,00
	MS	3	1.030,00
	MT	19	4.985,25
		29	**9.496,25**
Sudeste	MG	3	431,13
	RJ	2	413,70
	SP	6	1.721,25
		11	**2.566,08**
Sul	PR	4	1.113,00
	RS	9	5.677,33
	SC	1	510,00
		14	**7.300,33**
Total		**61**	**21.167,79**

Fonte: ANP, 2014

De acordo com a figura 2, gráfico de produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em Maio de 2014, é possível concluir um sub aproveitamento da capacidade de produção de Biodiesel no país. A grande barreira contra a produção do Biodiesel na atualidade é a procura por novas matérias-primas de baixo custo e de composição adequada, para que o produto se enquadre nas especificações de qualidade exigidas para o combustível e seja competitivo. Também, a busca por alternativas à transesterificação alcalina é necessária para processos com purificação mais eficazes e com melhor aproveitamento de diversas fontes lipídicas, o que no momento encontra limitações. Somente através de intensa pesquisa para desenvolvimento de novas tecnologias, poderão ser atingidas as metas de crescimento do uso do biodiesel no Brasil (DABDOUD et al., 2009).

Figura 2 - Gráfico de produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em Maio de 2014.



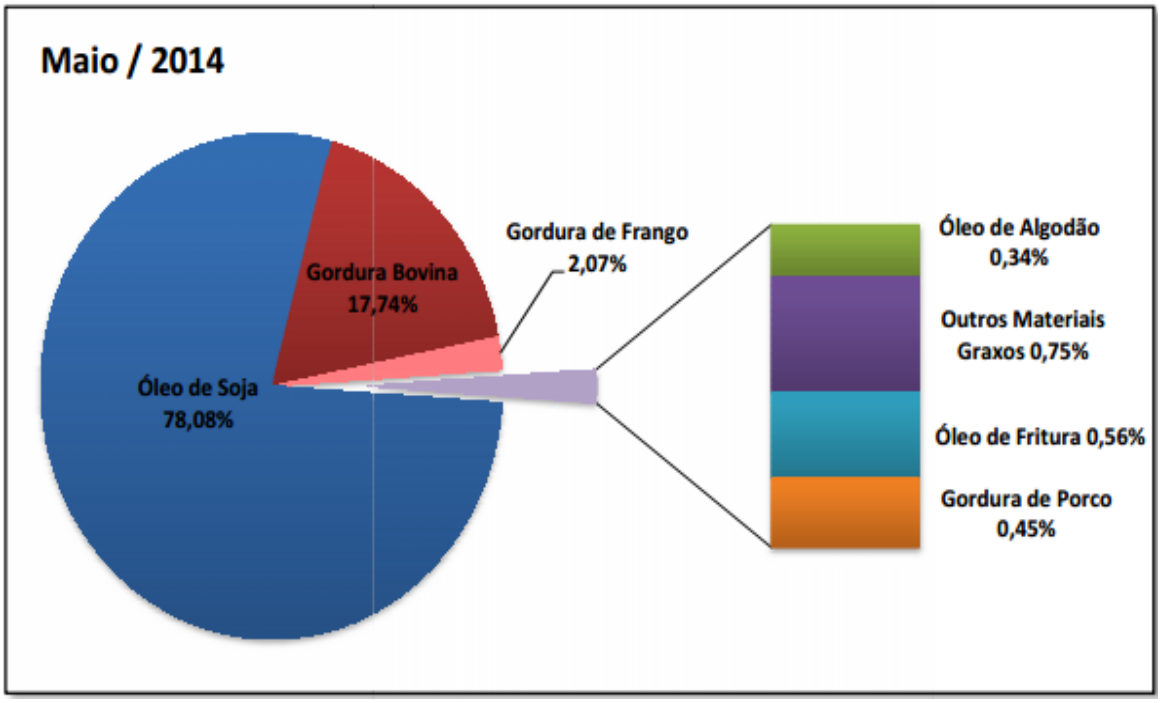
Fonte: ANP,2014

3.2 - Óleo de Frango como Matéria-Prima para o Biodiesel

Uma grande variedade de óleos e gorduras é utilizada para produzir biodiesel, como a partir de óleos vegetais crus, resíduos de óleo vegetal, óleo de algas e gordura animal (MARTÍN; GROSSMANN, 2014). As principais espécies vegetais fontes de óleo para o biodiesel no Brasil são soja, algodão, palma, mamona, girassol e babaçu (PINTO et al., 2005). Dentre as gorduras animais, destaca-se no país o uso de gordura bovina e em menor proporção os lipídios provenientes de aves e peixes (GUABIROBA et al., 2014).

No Brasil, as principais fontes lipídicas para o biodiesel são o óleo de soja e o sebo bovino, como representado pelo perfil nacional de matérias-primas utilizadas na produção de Biodiesel (figura 3) (ANP, 2014). O alto custo do óleo de soja diminuí a competitividade do biodiesel, comparando-se, por exemplo, valores médios de R$ 1,77 o litro do óleo de soja contra R$ 1,33 o litro da gordura animal em 2009. O óleo residual de fritura apresenta baixo custo, porém a oferta disponível é drasticamente menor do que a quantidade de combustível à base de petróleo e há irregularidade na oferta (GUABIROBA et al., 2014). A gordura de frango tem-se mostrado promissora para a produção de biocombustível com satisfatória qualidade e preço, vindo a ser uma alternativa ao uso de óleos vegetais de alto valor agregado (ABDOLI et al., 2014).

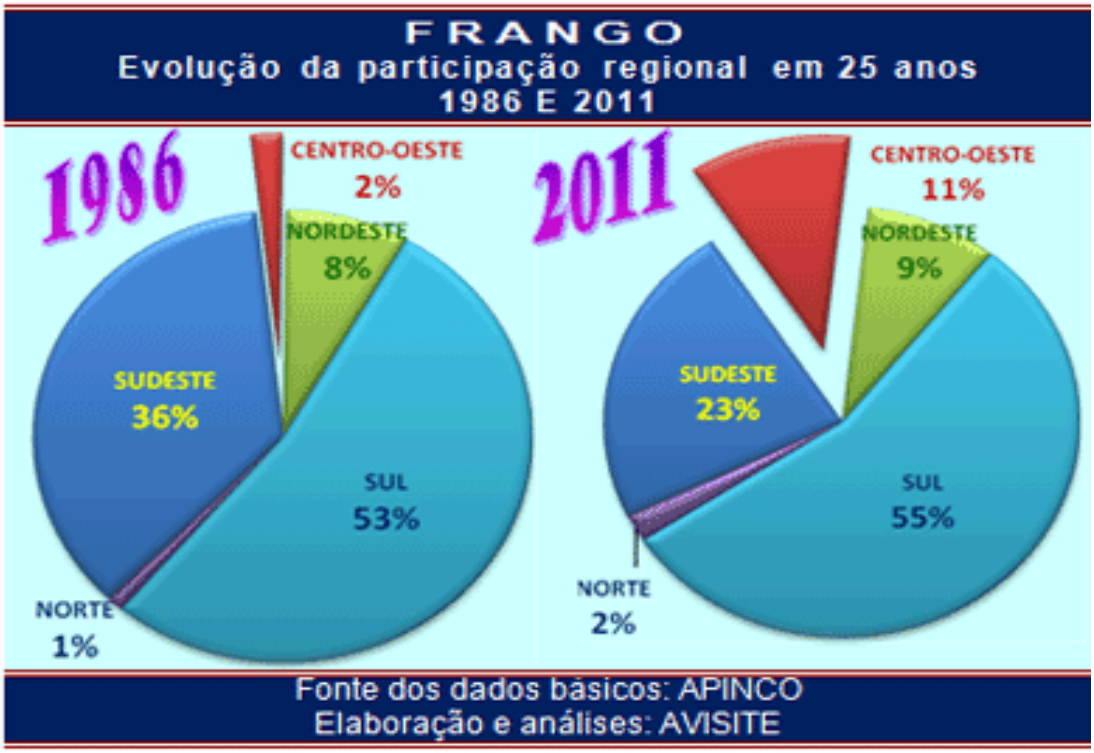
Figura 3 - Perfil nacional de matérias-primas utilizadas na produção de Biodiesel.



Fonte: ANP, 2014

O Brasil é o segundo maior produtor de frangos para corte no mundo, com 12,9 milhões de toneladas por ano (COASUL, 2011). A produção nacional de frangos para corte concentra-se principalmente na região Sul e Sudeste do Brasil, porém, há tendência de crescimento na região Centro-Oeste, devido à produção de insumos agrícolas para fabricação de rações animais, o que pode ser visualizado no gráfico de evolução da produção brasileira de frango por região (figura 4). Há forte influência na indústria avícola de fatores econômicos, como balança comercial e juros, devido ao grande mercado de exportação. Os maiores mercados consumidores são a Ásia, Oriente Médio e União Europeia. Dentre os fatores que estimularam a posição do Brasil como maior exportador de carne de frango, encontra-se as epidemias de gripe aviária na Europa e Ásia e os surtos da Encefalopatia Espongiforme Bovina na América do Norte, melhorias da cadeia produtiva e comércio favorável entre Brasil, Ásia e Oriente Médio (VOILÀ;TRICHES , 2013).

Figura 4 - Gráfico de evolução da produção brasileira de frango por região.



Fonte: AVISITE, 2014

Durante o processamento da carne de frango nos abatedouros, é produzida grande quantidade de efluentes de material orgânico, constituindo importante fonte de poluição industrial quando não tratado. Há três efluentes principais: sangue, penas e carcaça com vísceras não comestíveis. As vísceras não comestíveis, juntamente com peças condenadas constituem matéria prima para a obtenção de graxas e farinhas (MORAES, 1999).

Os restos do abate de frangos correspondem a 30% do peso do animal abatido, sendo em torno de 2% a 2,5% correspondentes a gordura abdominal e 10% de peso em pele, altamente rica em gordura. A indústria avícola vem adicionando o óleo de vísceras de aves às rações, com as vantagens do baixo custo e alto conteúdo energético. Porém, a grande quantidade de ácidos graxos insaturados desse óleo favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa, o que prejudica o crescimento das aves (CENTENARO et al., 2008). No Brasil, é proibida a utilização de produtos destinados à alimentação de ruminantes que contenham em sua composição proteínas e gorduras de origem animal, pois apresentam risco de transmissão de botulismo e Encefalopatia Espongiforme

Bovina, conhecida popularmente como "Doença da Vaca Louca" (BRASIL, 2004). Uma alternativa para a gordura residual das aves é a produção de óleo para servir de matriz para a fabricação de biodiesel.

A gordura de frango, com composição descrita na tabela 1, à exceção de outras gorduras animais como o sebo bovino e suíno, apresenta consistência líquida, devido à menor quantidade de ácidos graxos saturados. Essa propriedade favorece a reação pela diminuição do ponto de fusão dos lipídeos (GOMES, 2010). A fração rica em e oleína apresenta maior teor de insaturações, sendo responsável pelo menor ponto de fusão, evitando a cristalização do biodiesel e diminuindo o ponto de névoa e entupimento. Pode-se realizar a separação das frações de insaturadas e saturadas através de uma cristalização a temperatura baixa em que frações de saturadas irão cristalizar e se depositar ao fundo do tanque, sendo a camada superior líquida rica em oleína. O fracionamento dá-se em três etapas: homogeneização, em que o óleo é aquecido a uma temperatura superior a seu ponto de fusão, cristalização e filtração ou centrifugação. (FERRARI; KOLLER, 2009) O processo industrial de separação de frações do óleo, a winterização, utiliza-se de solventes para auxílio do processo, como o hexano, e é largamente empregado na indústria do óleo de soja e milho (CUNHA et al., 2009).

Tabela 1 - Composição da gordura de Frango

Ácidos Graxos (%)	Gordura de frango
C14:0 mirístico	0,6
C16:0 palmítico	24,7
C16:1 palmitoléico	7,1
C18:0 esteárico	6,0
C18:1 oléico	43,4
C18:2 linoléico	17,2
C18:3 α-linolênico	1,0
∑ Saturados	31,3
∑ Monoinsaturados	50,5
∑ Poliinsaturados	18,2

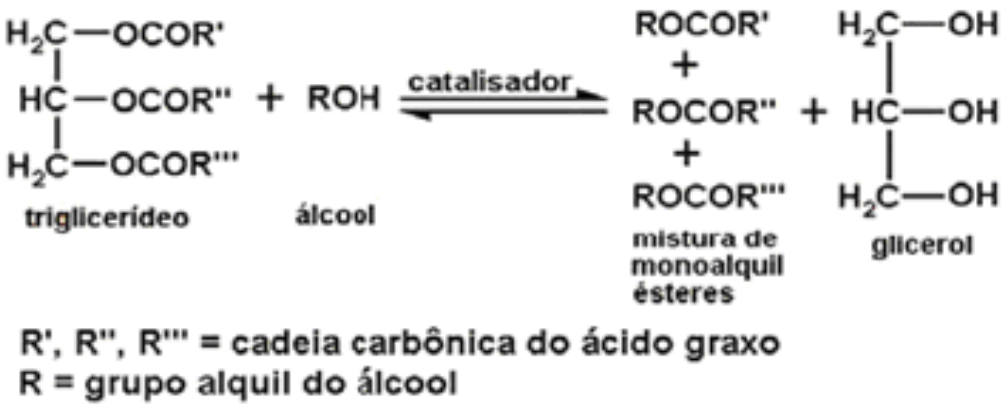
Fonte: CHIU et al., 2007

3.3 - Métodos de Síntese do Biodiesel

O Biodiesel pode ser sintetizado por diversas rotas, sendo a reação de transesterificação a mais utilizada pela indústria. A síntese do biodiesel ocorre na presença de triglicerídeos e álcoois, requerendo a presença de catalisador e produzindo glicerina como subproduto. A catálise pode ser homogênea, resultando no biodiesel e subprodutos distribuídos uma mesma fase, ou heterogênea, resultando em fases separadas, simplificando o processo de separação de biodiesel da glicerina e águas de lavagem. A reação de transesterificação ocorre de forma reversível e em três etapas, cada uma liberando os ésteres do biodiesel (CARVALHO, 2011).

A catálise homogênea pode ocorrer por catalisador ácido, que pode ser o sulfúrico, ou básica, por Hidróxido de Sódio ou de Potássio como exemplo (GOMES, 2010). As vantagens da catálise básica são o baixo custo do catalisador, alta atividade catalítica e facilidade de operação (CARVALHO, 2011). Porém, é necessário o controle da acidez do óleo que não deverá ultrapassar 1%. Para óleos com teor de acidez maior que 1% recomenda-se a catálise com ácido sulfúrico, que ocorre de forma mais lenta do que a básica. Para ambos os processos, deverão ser tratados os resíduos para ajuste de pH (ARAUJO,2009).

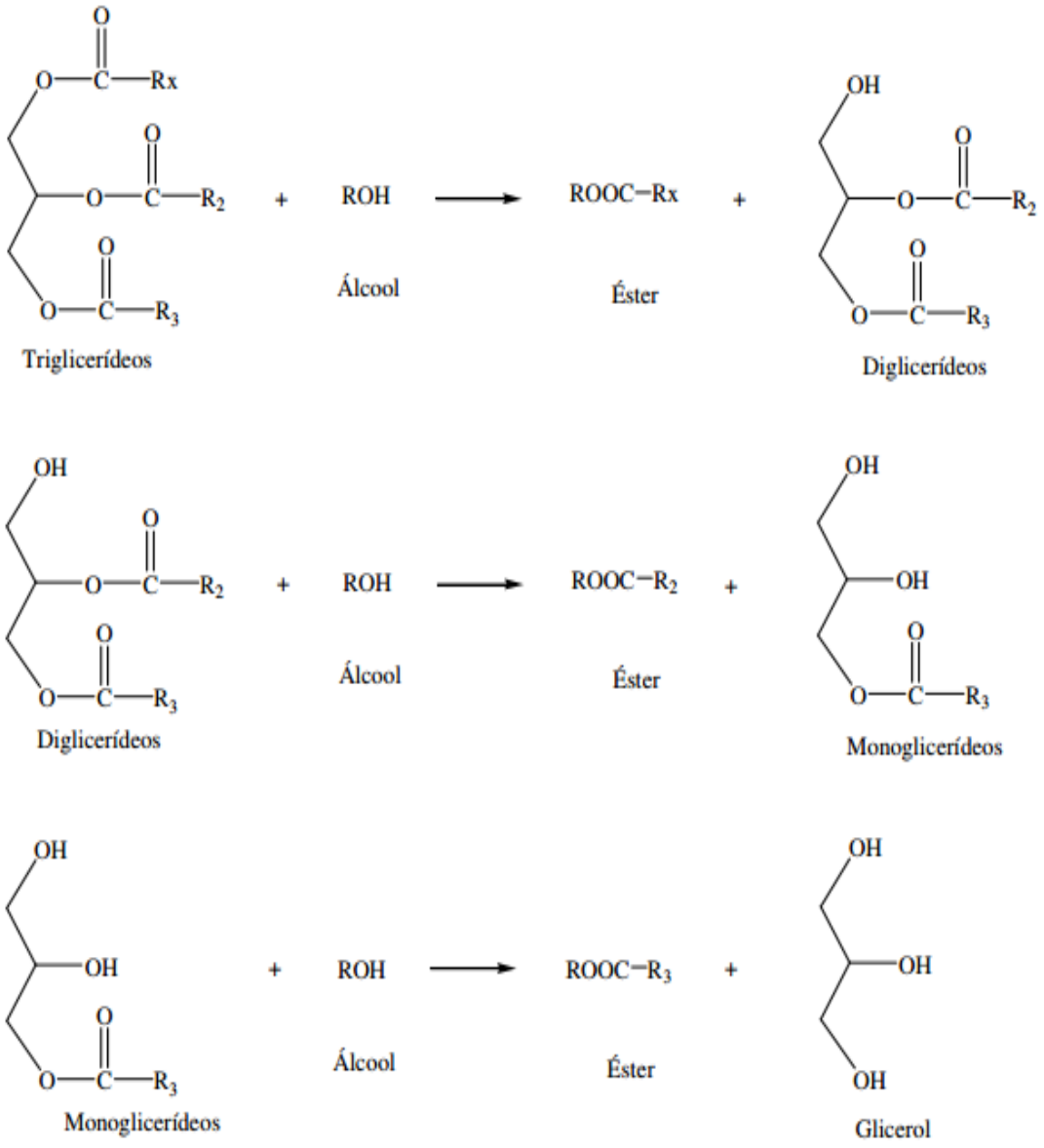
Figura 5 - Esquema da Reação Global de Transesterificação



Fonte: EMBRAPA, 2014

A reação de transesterificação ocorre com estequiometria de um mol de triglicerídeos para três de álcool (reação global citada no esquema de figura 5), com mecanismo de três etapas (figura 6). Entretanto, para favorecer a cinética da reação atingindo alto grau de conversão, é necessário excesso molar de álcoois. Além da fração molar, fatores como temperatura, tempo de reação, tipo de álcool e catalisador também afetam o desempenho da reação (MOREIRA, 2012).

Figura 6 - Esquema das Etapas da Reação de Transesterificação por Catálise Básica



Fonte: CARVALHO, 2011

Dentre os catalisadores heterogêneos têm-se como exemplo zeólitas, óxidos e carbonatos de metais alcalino terrosos, que possuem alto custo, dificuldades de difusão e necessitam de condições especiais de reação. Entretanto, a fácil separação dos produtos finais da reação e recuperação do catalisador tornam os catalisadores heterogêneos ambientalmente mais seguros, reduz etapas do processo e evita reações de saponificação (CARVALHO, 2011).

Ácidos sólidos utilizados na catálise heterogênea podem catalisar simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação sem a necessidade de pré-tratamento de matérias-primas de baixo custo com elevado teor de ácidos graxos. Assim, esta técnica pode reduzir o custo da produção do biodiesel. A catálise básica heterogênea consome uma quantidade menor de catalisador, porém pode causar problemas na transferência de massa durante a reação devido às múltiplas fases e há perda da atividade do catalisador em presença de água e risco de saponificação (SANI, 2013).

Dentre outros processos, tem-se o processo enzimático e supercrítico que possibilitam eliminar o problema de produção de águas residuais. A catálise enzimática evita a formação de produtos secundários e facilita processos de separação, porém possui elevado custo e risco de degradação da enzima. A transesterificação supercrítica consiste na reação do álcool como um superácido devido ao meio de alta temperatura e pressão, eliminando a interface entre fases e obtendo altíssima velocidade de reação, porém apresenta alto custo de equipamento (SANI, 2013).

3.4 - Paralelo entre a Rota Etílica e Metílica

O Brasil é o maior produtor e exportador de etanol do mundo, correspondendo a cana de açúcar ao segundo produto nacional agrícola de maior importância. A criação do programa federal do Proálcool para o desenvolvimento de combustível substituto do petróleo, com objetivo de diminuir a dependência do Brasil ao petróleo, deu início à produção do mais expressivo biocombustível brasileiro. Para o governo, o álcool apresenta-se como uma oportunidade de desenvolvimento econômico e social do país, porém há desafios quanto à questão do desmatamento e uso de aquíferos subterrâneos (CHIARAVALLOTI et al. , 2014).

Para a síntese industrial do biodiesel, são utilizados os álcoois etílico e metílico (CARVALHO, 2011). Mais de 97% do biodiesel produzido no Brasil é fabricado pela rota metílica, devido à separação do produto final ser mais simples e o metanol ser importado a um preço menor do que o etanol produzido nacionalmente. Leva-se em conta também os aspectos de desafio logístico para uma distribuição nacional efetiva de etanol e inconstância dos preços de mercado (COELHO et al., 2013). O etanol confere uma maior lubricidade ao combustível, é biodegradável e sua queima produz menor quantidade de NOx, porém necessita de processo de separação do biodiesel produzido. Em contraponto, o metanol possui separação imediata e menor custo, necessita de importação pelo Brasil e é derivado do petróleo (GOMES, 2010). Pode-se visualizar diversas vantagens e desvantagens de ambas as rotas no Quadro 1 :

Quadro 1 – Comparação das Rotas Metílica e Etílica

Metanol	**X**	**Etanol**
46% menos consumo que o etanol.		Produção consolidada no país.
É mais reativo.		O Biodiesel produzido tem maiores lubricidade e número de cetano.
A transesterificação leva metade do tempo em relação ao etanol.		Gera mão-de-obra agrícola.
Muto tóxico.		Menos tóxico que o Metanol.
Equipamentos compactos.		Difícil separação da glicerina.
Maior risco de incêndio que o etanol.		Maior azeotropia na água.
Origem fóssil.		Maior custo do que o Metanol.
Baixa capacidade de produção no Brasil.		Maior demanda de equipamentos.

Fonte: COSTA, 2007

3.5- Influência de Ondas Ultrassônicas na Transesterificação

Hoje, o biodiesel é produzido principalmente em reatores em batelada. Porém, industrialmente, o processamento de biodiesel em sonda ultrassônica permite o processamento em linha contínua. A única desvantagem é o alto custo de aquisição e manutenção do equipamento ultrassônico. A reação de transesterificação, em presença de ondas ultrassônicas, pode alcançar um rendimento de biodiesel acima de 99%, com redução drástica de tempo de reação e purificação do produto em relação ao processamento tradicional (dados de comparação de métodos de transesterificação alcalina com e sem o uso de ultrassom presentes no quadro 2). O ultrassom também reduz a quantidade de catalisador e razão molar de álcool necessárias em até 50% devido ao aumento da atividade química na presença de cavitação. Outra vantagem é o aumento resultante na pureza da glicerina (PAIVA, 2010).

Quadro 2 - Comparação de Métodos de Transesterificação Alcalina

Parâmetro	Sem presença de ondas ultrassônicas	Com presença de ondas ultrassônicas
Tempo de Reação (min)	60	10
Tempo médio de separação gravimétrica do produto (min)	420	90
Estimativa de energia envolvida (Kj/mol)	324	11
Média de melhores conversões possíveis	97%	99%

Fonte: PAIVA, 2010

O principal fenômeno produzido pelas ondas ultrassônicas no meio reacional é a cavitação, que consiste em formação, crescimento e implosão de bolhas no líquido. A Cavitação produz o colapso de bolhas com intenso aquecimento local (5000 K), pressões elevadas (1000 atm), e enormes taxas de aquecimento (109 K / seg), com correntes de jato líquido em grande velocidade (400 km / h), ativando a reação (SUSLICK ,1999).

3.6 - Produção de Glicerina

O principal subproduto da síntese de Biodiesel é a glicerina bruta, para cada 100 toneladas de biodiesel produzido serão geradas cerca de 10 toneladas de glicerina bruta, correspondendo a 10% em massa do processo. Nos últimos anos, houve queda vertiginosa no preço da glicerina, na ordem de 5,5-11 centavos / kg devido à produção do biodiesel. O processo de purificação da glicerina bruta tem alto custo para os níveis de exigência da indústria de alimentos, farmacêuticas ou de cosméticos, sendo que os produtores de biodiesel vêm buscando métodos alternativos para a sua disposição ou agregar valor ao produto. Vários métodos de eliminação e de utilização da glicerina bruta têm sido pesquisados, incluindo a combustão, compostagem, digestão anaeróbia, alimentação animal, e conversões termoquímicas ou biológicas em produtos de maior valor agregado (ROY, DA SILVA, 2014).

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Materiais

O óleo de frango foi coletado em restaurantes do município de Lorena – São Paulo, sendo produzido nesses restaurantes como resíduo do frango assado em máquinas. Os demais reagentes foram adquiridos em grau analítico e utilizados como recebidos: etanol anidro (Cromoline), Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Potássio (Synth), Sulfato de Magnésio (Synth), Clorofórmio, Ácido Acético Glacial, Éter Metílico e ácido Clorídrico (Cromoline), Iodeto de Potássio (Cromoline).

Foram utilizados os seguintes equipamentos: Balança analítica (Shimadzu BL2200H); Banho Sonicador (Unique modelo USC 2500 40 KHz); Espectômetro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (Varian modelo Mercury 300 MHz); Viscosímetro (Brookfiels, modelo LVDV-II) ; Densímetro digital (Anton Paar, modelo DMA 25 NEX) e Centrifuga (Quimis modelo Pro Lab linha 2).

4-2- Metodologia de Purificação do Óleo de Frango

O óleo de frango coletado foi filtrado em filtro de tecido para separação de partículas sólidas e decantado sob refrigeração a cerca de 4 ºC para separação da fase rica em oleína, com a cristalização da fase rica em ácidos graxos saturados e sua subsequente deposição (FERRARI;KOLLER, 2009). A fase superior rica em oleína foi então separada e armazenada sob refrigeração para evitar alterações nas suas propriedades devido à luz e à ação de microrganismos presentes no material.

O óleo foi desumidificado com a adição de Sulfato de Magnésio sob agitação magnética até a total floculação da água contida no óleo, ponto visualizado pela precipitação do sal e após filtrado a vácuo para remoção do sal e dos flocos úmidos, obtendo-se o óleo representado na figura 7. O óleo seco teve, então, dois parâmetros mensurados: o índice de acidez ou fração de ácidos graxos livres e o índice de peróxido para avaliação do óleo como matéria prima para a síntese do biodiesel (MOREIRA, 2012).

Figura 7 - Óleo de frango purificado para síntese do biodiesel.

Fonte: a Autora

4-3- Metodologia de Caracterização do Óleo de Frango

Para determinar o Índice de Acidez (I.A), utilizou-se de uma titulação com hidróxido de sódio na presença de fenolftaleína para neutralizar os ácidos graxos livres até o ponto de equivalência. Amostras de 5g de óleo foram preparadas com adição de 30 mL da mistura de álcool etílico e éter na proporção 2:1, e titulou-se com Hidróxido de Pótássio com concentração 0,01 $Eq.L^{-1}$ até coloração rósea. O índice de acidez foi obtido pela seguinte equação (AOCS Cd 3d-63, 2004):

$$I.A = \frac{(Vol\ amostra - Vol\ branco) X\ MM\ base X\ Concentração\ base}{\text{massa da amostra}} \quad (1)$$

Expresso em $\frac{\text{mg de KOH}}{\text{g óleo}}$.

O grau de oxidação da amostra, ou índice de peróxido (I.P) é determinado pela titulação indireta da amostra de óleo pelo método da iodometria. Foi preparada a amostra contendo 5 g de óleo e 30 mL da mistura de clorofórmio e ácido acético glacial na proporção de 3:2, adicionando-se 5 mL de solução saturada de Iodeto de Potássio e reagindo a amostra por 1 minuto ao abrigo da luz. Como padrão usou-se o tiossulfato de sódio de concentração de 0,01 $Eq.L^{-1}$ (AOCS Cd 8b-90, 2004).Cálculo do Índice de Peróxido:

$$I.P = \frac{(\text{Vol amostra} - \text{Vol branco}) \text{XConc entração de Tiossulfato x } 100}{\text{massa da amostra}} \quad (2)$$

Expresso em $\frac{\text{meq}}{\text{kg óleo}}$.

Para satisfazer os requisitos para a catálise homogênea básica da reação, o óleo deve ter seu índice de acidez máximo 1 miligrama de hidróxido de potássio (KOH) por grama de óleo. Valores abaixo de 10 meq /kg de peróxido no óleo indicam boa estabilidade oxidativa e baixo nível de degradação do óleo (ARAUJO, 2009).

4.4- Método de Síntese e Purificação do Biodiesel:

Após a caracterização do óleo de frango e verificação da conformidade com o padrão de acidez e umidade, a reação de transesterificação ocorreu pela via de catálise homogênea básica com Hidróxido de Potássio (KOH) e Hidróxido de Sódio (NaOH) pela rota etílica. Os catalisadores Etóxido de Sódio e Etóxido de Potássio foram preparados dissolvendo-se a massa a ser utilizada de Hidróxido de Potássio ou Hidróxido de Sódio no volume de álcool etílico (MOREIRA, 2012). De acordo com a literatura, a proporção molar de 12:1 de álcool etílico para triglicérideos é adequada para maximizar a eficiência da reação de transesterificação (KRAUSE, 2008). A quantidade de catalisador foi fixada em 1,5% para os Hidróxidos de Sódio e Potássio (MACHADO, 2013). As amostras foram preparadas com 10 g de óleo para reação com Etóxido de Sódio preparado a partir de 8 mL de Álcool Etílico anidro e 0,15 g de Hidróxido de Sódio ou Potássio.

O tempo de reação foi fixado em 15 minutos submetido a ultrassom 40 KHz em pulso constante. Devido ao pequeno volume de reação, não foi necessária a utilização de agitadores mecânicos (aparelhos de reação montado como na figura 8).

Figura 8 - Reação de transesterificação submetida a ultrassom.

Fonte: a Autora

Os produtos após a reação passaram pelo processo de separação e lavagem, em que lavou-se o biodiesel com água destilada para o arraste de glicerina, a mistura foi decantada com o glicerol formando a fase inferior e o biodiesel a fase superior no funil de decantação, centrifugou-se a fase superior, como pode ser visualizado na figura 9. Após, a fase superior foi lavada com HCL a 0,1 mol/L, seguindo-se de secagem com sulfato de sódio anidro sob agitação magnética e filtração a vácuo, sendo os poros do papel de filtro medindo 25 micrômetros. Em seguida, aqueceu-se o biodiesel a 80 ºC para evaporação do álcool etílico. (PAIVA, 2010)

Figura 9 - Separação de fases de biodiesel e glicerina com etanol.

Fonte: a Autora

4.5- Tratamento Estatístico do Processo

Durante os experimentos, foram avaliados três valores de temperatura para cada catalisador, fixados em 30ºC, 45ºC, 60ºC, de acordo com os quadros 3 e 4 a seguir:

Quadro 3 - Variáveis Temperatura e Catalisador do Processo

Variável	Intervalo
Temperatura (ºC)	30-60, ponto central 45
Catalisador	NaOH/KOH

Quadro 4 – Arranjo Experimental para Síntese do Biodiesel

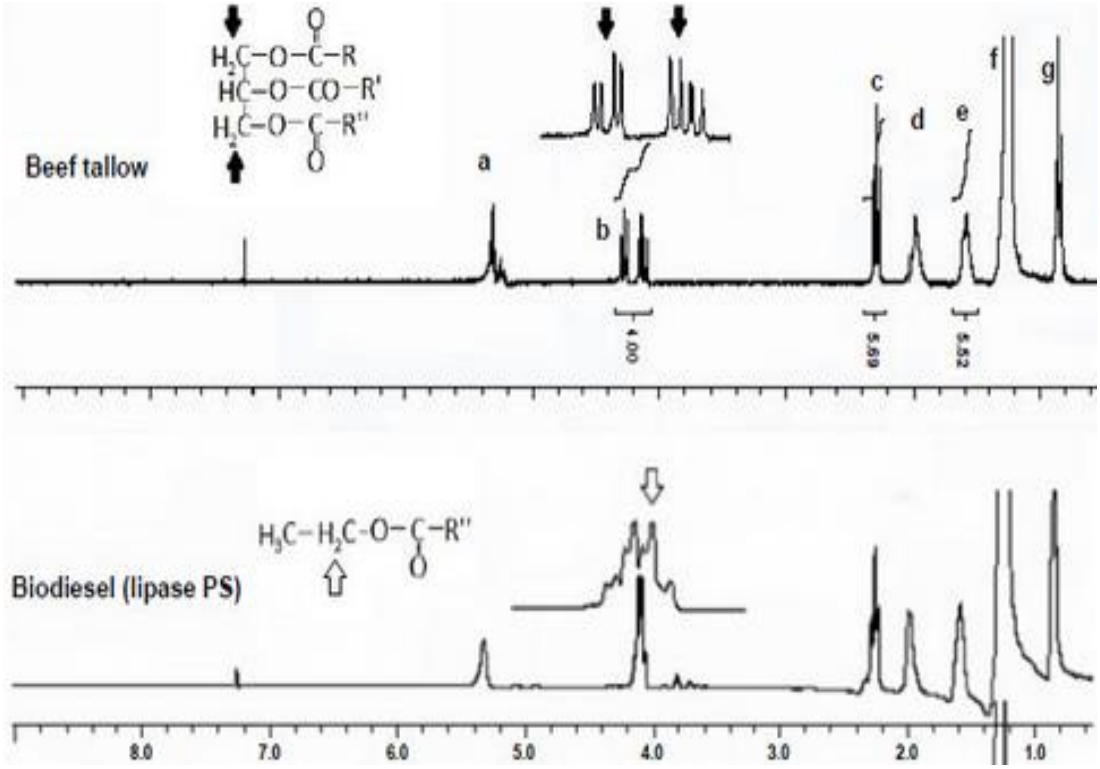
Experimento	Temperatura (°C)	Catalisador
1	30	NaOH
2	30	KOH
3	45	NaOH
4	45	KOH
5	60	NaOH
6	60	KOH

4.6-Métodos de Análise do Biodiesel Produzido

O Biodiesel produzido foi, então, analisado para determinar o grau de conversão, utilizando-se da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN^1 H) para quantificação do Biodiesel produzido, e obteve-se a viscosidade do biocombustível com viscosímetro (KOLLAR, 2012). As analises de RMN^1 H foram realizadas no Laboratório de Compostos Orgânicos da Escola de Engenharia de Lorena, com amostras em tubos de 5mm de diâmetro e solvente $CDCl_3$ com TMF 0,03% como padrão interno de deslocamento no espectrômetro.

Os cálculos de conversão de biodiesel etílico foram feitos a partir da integração dos picos do gráfico obtido com o RMN^1 H dos seguintes prótons (ilustração na figura 12) (CARVALHO et. al, 2005):

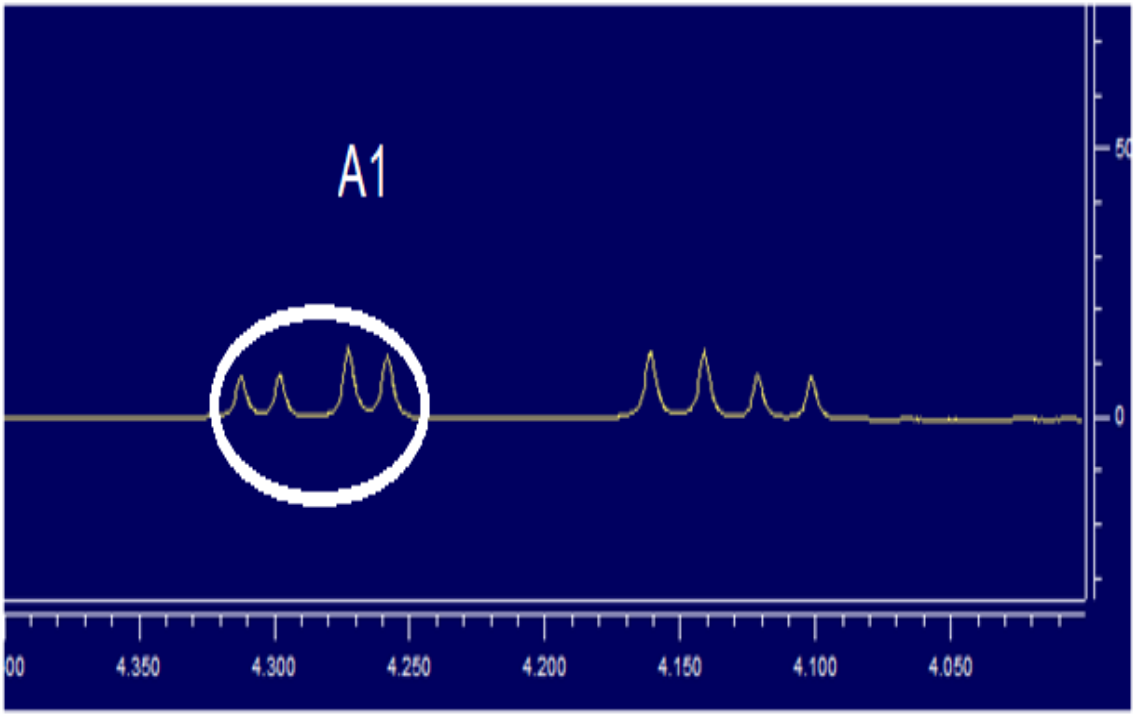
Figura 10 - Prótons detectados pelo RMN ^{1}H na análise de óleo e biodiesel.



Fonte: SILVA et al. , 2012

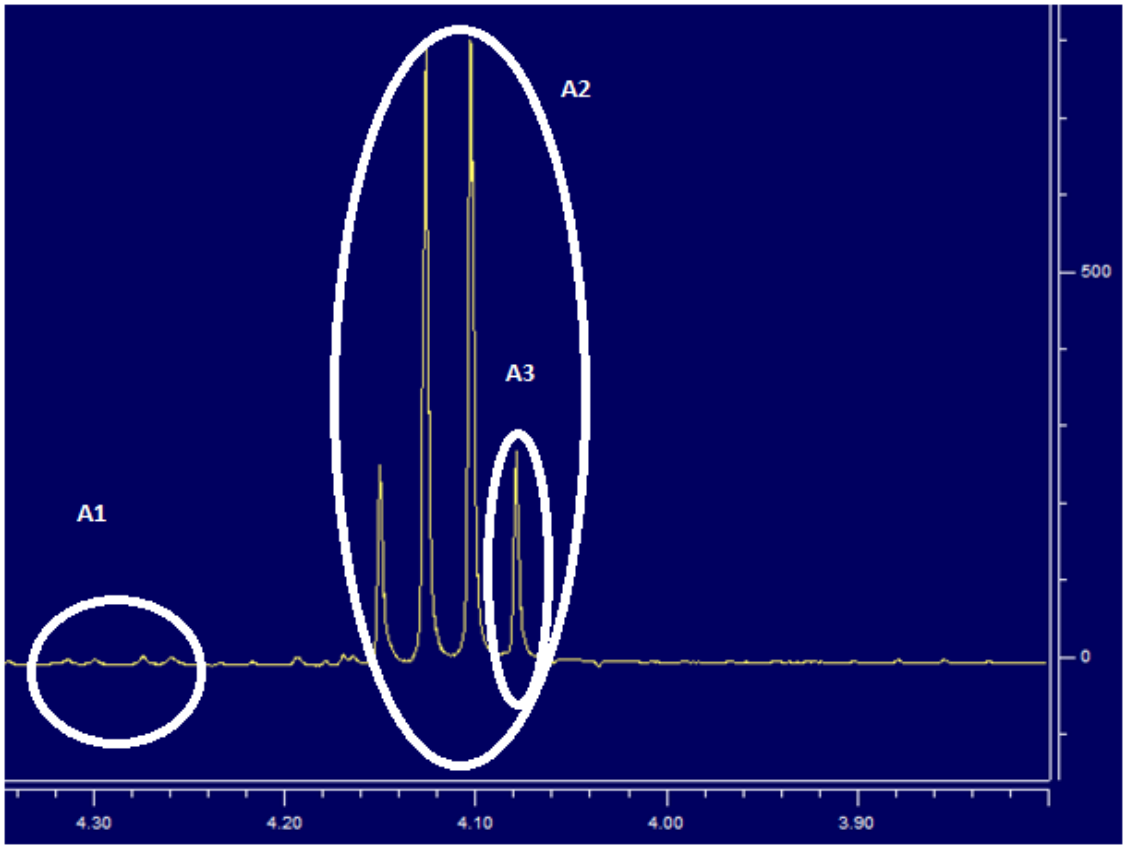
Demarcou-se nos espectros as áreas correspondentes ao próton do óleo e ao quarto pico da curva de biodiesel para cálculo de área com o software MestRe-C 4.8.6.0. Adotou-se A1 como área correspondente ao óleo de frango presente na amostra (representação gráfica na figura 11 e 12) e A2 ao espectro do biodiesel e A3 como a área correspondente ao próton do radical etila do éster formado, com A2 e A3 representadas na figura 12 (CARVALHO et. al, 2005).

Figura 11 - Espectro expandido do óleo de frango.



Fonte: a Autora

Figura 12 - Espectro expandido do biodiesel.



Fonte: a Autora

A conversão de biodiesel (Cbio) foi obtida com a seguinte relação entre as áreas dos picos obtidos em RMN¹H do óleo e biodiesel da amostra (CARVALHO et al., 2005):

$$Cbio = \frac{\frac{4}{3}A3}{\frac{4}{3}A3+\frac{1}{2}A1} \quad (3)$$

Para determinação de viscosidade absoluta utilizou-se de amostragem em viscosímetro avaliando-se a taxa de deformação a 40 ºC em amostras de 1 mL. Medidas de densidade foram obtidas em densímetro digital a 20 ºC com 2 mL de amostra. Para cálculo da viscosidade cinemática utilizou-se a seguinte equação (SOUZA, 2005):

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4)$$

ν=viscosidade cinemática (cSt)

μ= viscosidade absoluta (cP)

ρ= densidade ($\frac{g}{cm^3}$)

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Análise do óleo de frango

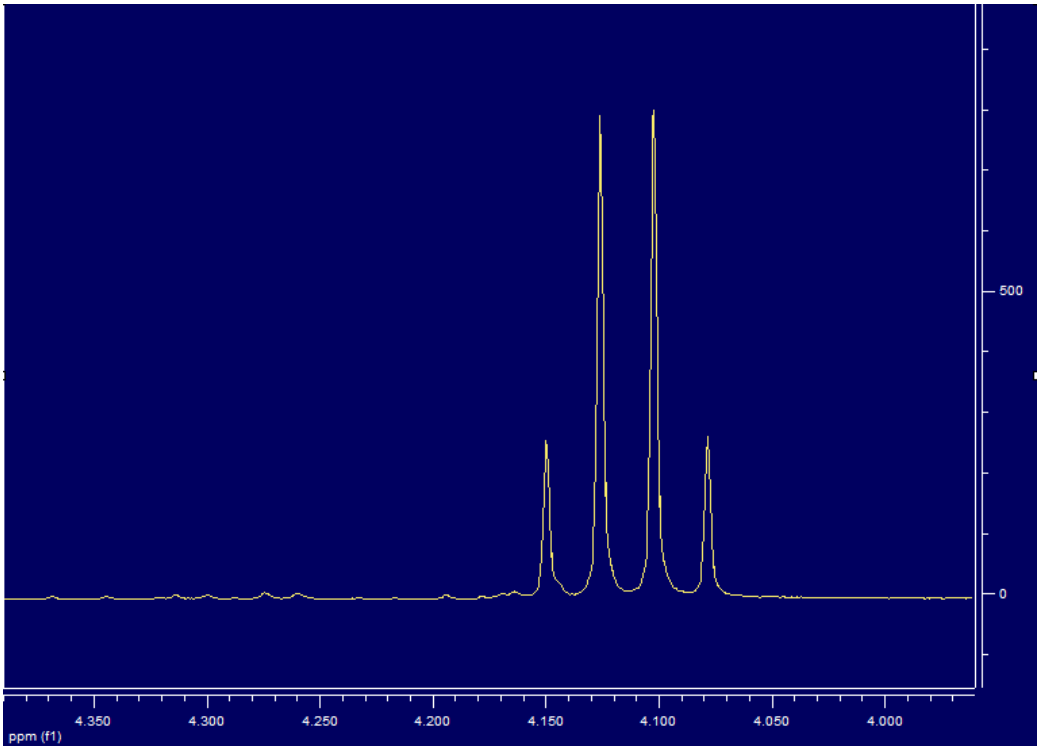
Obteve-se o índice de acidez de 0,4560 mg de KOH por grama de óleo e índice de peróxido de 3,21 meq por mil gramas de óleo pelos métodos titrimétricos . Portanto, o óleo está de acordo com o Índice de Acidez exigido para a reação de transesterificação de produção de biodiesel e com baixo nível de degradação, de acordo com seu Índice de Peróxido.

Comparando-se com os Índices de Acidez de óleo produzido por aquecimento direto em chama obtidos na literatura, de 0,921 mg de KOH por grama de óleo (MOREIRA, 2012), 2,80 mg de KOH por grama de óleo (BAKIR;FADHIL, 2011) e 5,29-2,85 mg de KOH/g (REINERI, 2011), demonstra-se sucesso na obtenção de óleo com baixo teor de acidez por aquecimento em forno.

5.2 - Análises do Biodiesel Produzido

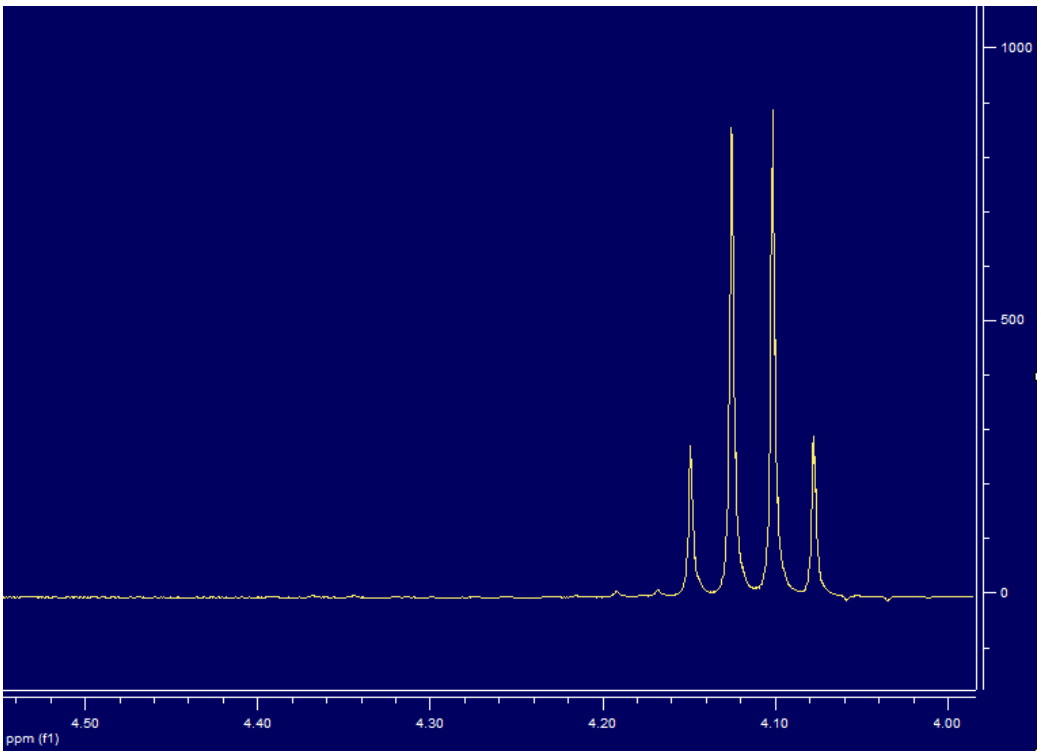
O objetivo desta etapa foi a determinação das melhores condições de rendimento da reação de transesterificação do óleo de frango por rota etílica com auxílio de ultrassom. Foram analisados os parâmetros de catalisador e temperatura segundo o planejamento do Quadro 4 . Após, o biodiesel produzido foi analisado por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, RMN^{1} H, para estabelecer o rendimento das reações nas condições experimentais selecionadas, obtendo-se os seguintes perfis espectrais:

Figura 13 - Espectro obtido no Experimento 1. Reação de Transesterificação sob temperatura de 30 ºC com 1,5 % NaOH , na razão molar 1:12 de etanol.



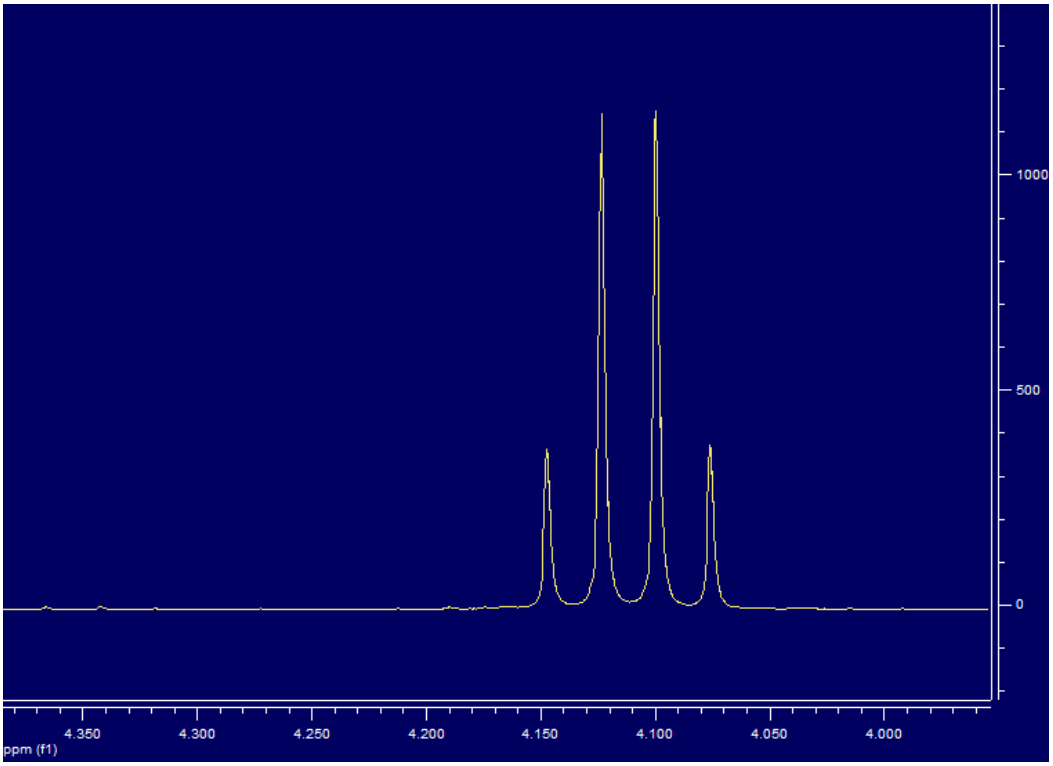
Fonte: a Autora

Figura 14 - Espectro obtido no experimento 2. Reação de Transesterificação sob temperatura de 30 ºC com 1,5 % KOH, na razão molar 1:12 de etanol.



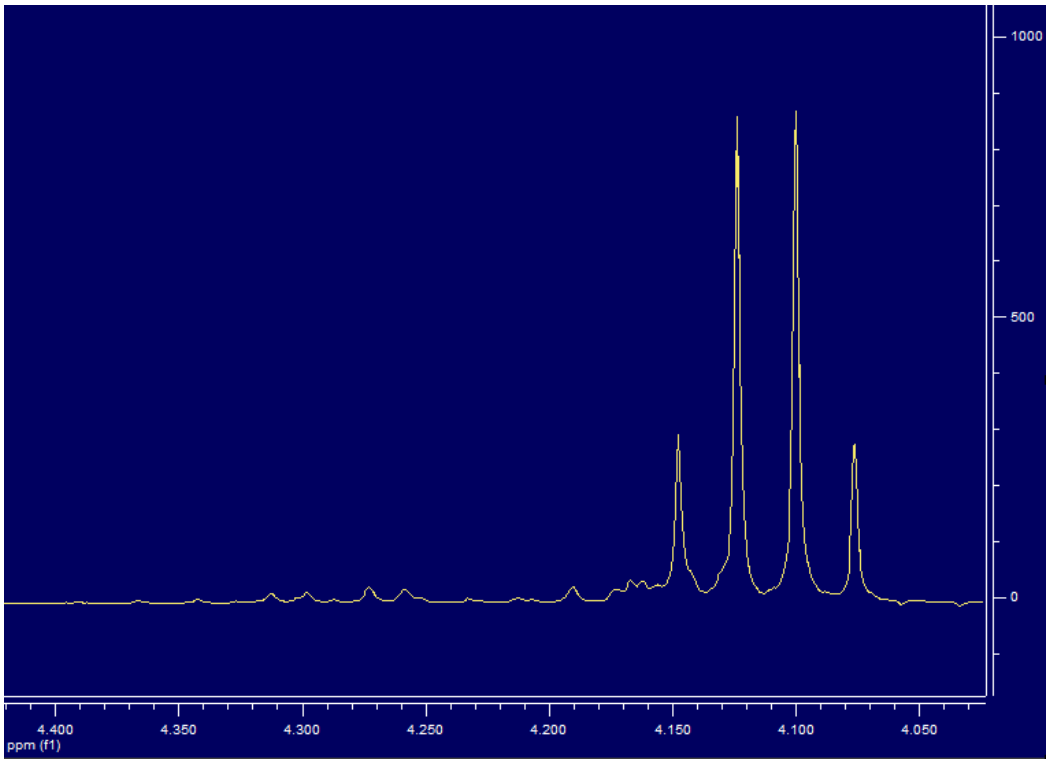
Fonte: a Autora

Figura 15 - Espectro obtido no Experimento 3.Reação de Transesterificação sob temperatura de 45 ºC com 1,5 % NaOH , na razão molar 1:12 de etanol.



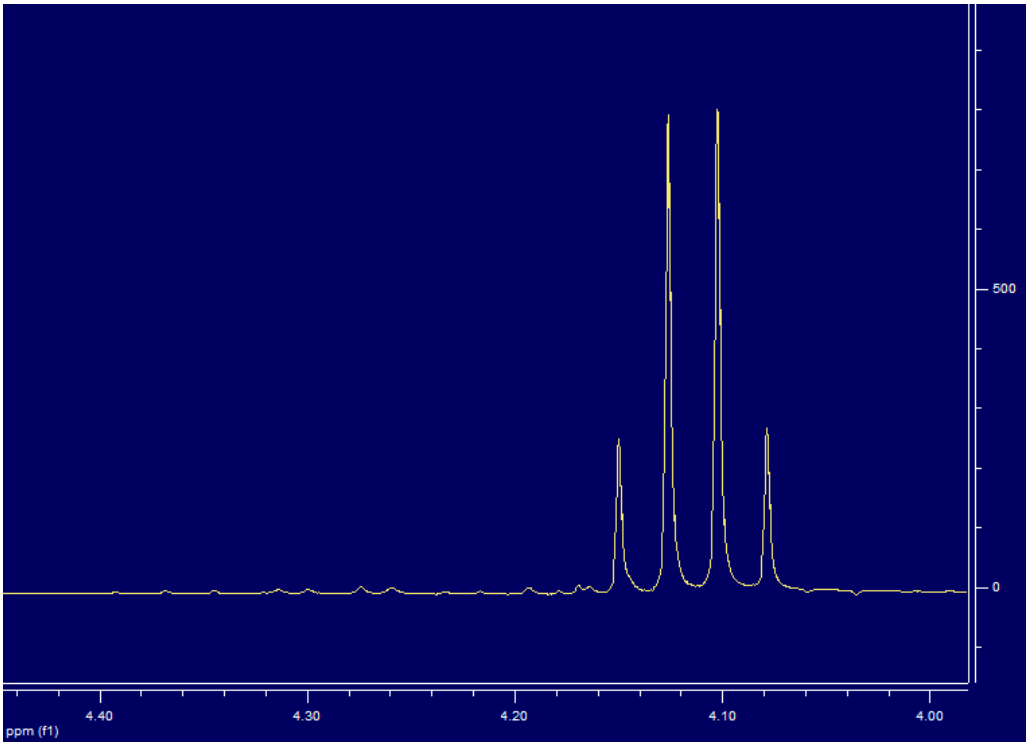
Fonte: a Autora

Figura 16 - Espectro obtido no Experimento 4. Reação de Transesterificação sob temperatura de 45 ºC com 1,5 % KOH , na razão molar 1:12 de etanol.



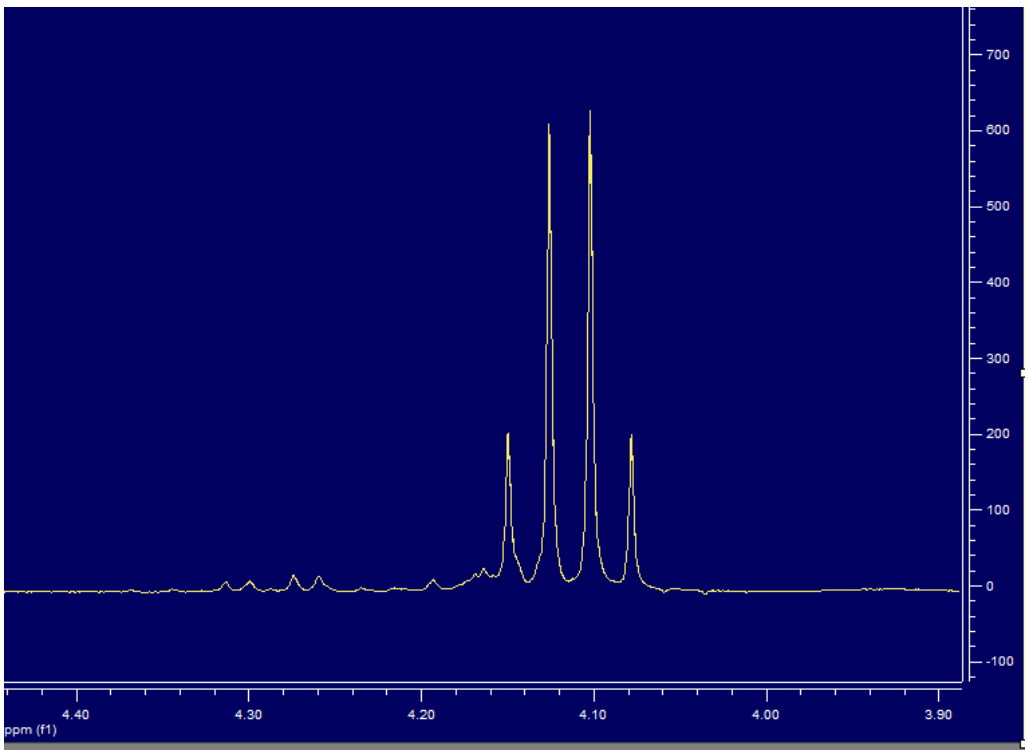
Fonte: a Autora

Figura 17 - Espectro do experimento 5.Reação de Transesterificação sob temperatura de 60 ºC com 1,5 % NaOH , na razão molar 1:12 de etanol.



Fonte: a Autora

Figura 18 - Espectro do experimento 6.Reação de Transesterificação sob temperatura de 60 ºC com 1,5 % KOH , na razão molar 1:12 de etanol.



Fonte: a Autora

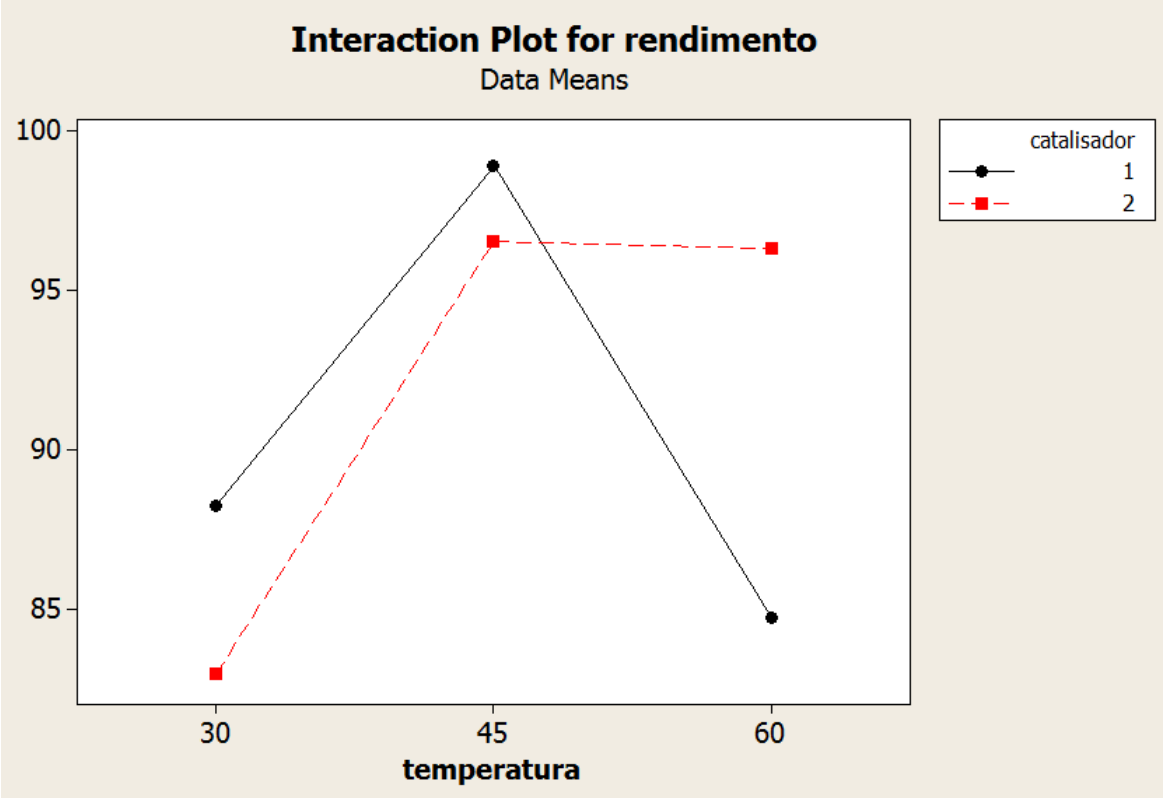
Os rendimentos das reações foram então determinados de acordo com a integração dos espectros obtidos e aplicando-se a equação três. Os resultados experimentais encontram-se na Tabela 2:

Tabela 2 - Rendimentos obtidos nos experimentos.

Experimento	Temperatura (°C)	Catalisador	Rendimento
1	30	NaOH	88,25%
2	30	KOH	82,98%
3	45	NaOH	98,90%
4	45	KOH	96,54%
5	60	NaOH	84,73%
6	60	KOH	96,32%

Como pode ser observado na Tabela 2, a condição experimental de maior rendimento foi o experimento três, com alto teor de conversão mediante catálise com NaOH a 45ºC .Observa-se também comportamento semelhante dos catalisadores até a temperatura e 45ºC, porém comportamento oposto entre os catalisadores na temperatura de 60ºC, tendo o hidróxido de sódio maior atividade catalítica em temperaturas inferiores no experimento. A partir dos rendimentos, interpretaram-se os dados experimentais com auxílio do software Minitab. As seguintes interações entre temperatura, rendimento e catalisador foram observadas nos gráficos das figuras 19 e 20:

Figura 19 - Gráfico de Interações entre temperatura, catalisador e rendimento.

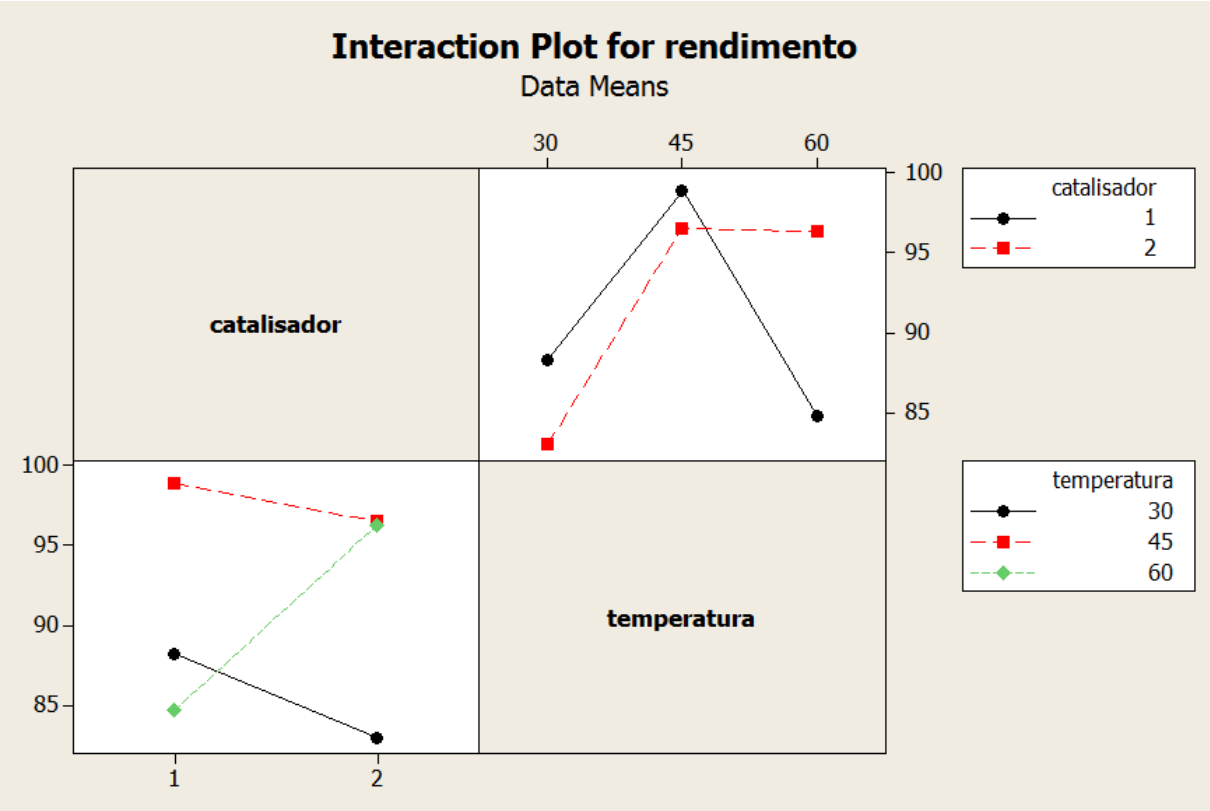


Fonte: a Autora

O Hidróxido de Sódio é representado como catalisador 1 e o Hidróxido de Potássio representado como catalisador 2 no gráfico, cujo eixo representa o rendimento da reação.

De acordo com a observação do gráfico de interação envolvendo variação de temperatura e catalisadores, o efeito da variação de catalisadores na temperatura de 45ºC é mínimo, tendo ambos os catalisadores o rendimento máximo nessa temperatura (96,54-98,9%). Porém, a partir de 45ºC, há acentuada queda de rendimento da catálise com Hidróxido de Sódio, com queda de 98,9% para 84,73%, e sua estabilização por catálise com Hidróxido de Potássio. Portanto, as temperaturas superiores a 45ºC mostraram-se desvantajosas para as condições experimentais. Para temperatura de 30ºC houve desempenho consideravelmente maior do Hidróxido de Sódio, com 88,25% de rendimento em comparação a 82,98% com Hidróxido de Potássio. Para rendimento maior que 96,5% como recomendado pela União Europeia (BORSATO et al., 2010), foram satisfatórias as conversões a 45ºC.

Figura 20 - Gráfico de matriz completa de efeitos de catalisador e temperatura no rendimento.



Fonte: a Autora

O Hidróxido de Sódio é representado como catalisador 1 e o Hidróxido de Potássio representado como catalisador 2.

De acordo com a literatura, há rendimento menor para as reações de transesterificação por rota etílica, entretanto, devido ao auxílio do fenômeno de cavitação causado pela frequência ultrassônica do banho, obteve-se rendimentos superiores comparados aos de reatores de agitação mecânica na literatura, na faixa de 80-89% para 60ºC (BORSATO et al., 2010) e não ocorrência de reação a temperatura ambiente para catálise com KOH (PEREIRA et al, 2011).

Os valores de viscosidade foram determinados pela equação 4, com densidade média de 0,88 g / cm³ a 20ºC , de acordo com a metodologia adotada e comparados com os parâmetros da ANP. Foram determinados os seguintes valores para densidade, viscosidade absoluta e cinemática, conforme a Tabela 3:

Tabela 3 - Valores de viscosidade absoluta e cinemática do biodiesel produzido de óleo de frango e padrão ANP.

Biodiesel	Viscosidade Média Absoluta (cP) (40ºC)	ViscosidadeMédia Cinemática (cSt) (40ºC)	Densidade Média (g/cm^3) (20ºC)
Experimentos 1,2,3 e 5	4,56	5,18	0,88
Experimentos 4 e 6	7,62	8,66	
ANP	----------	3,0-6,0	0,85-0,90

De acordo com os dados experimentais obtidos, o biodiesel produzido a partir de óleo de frango possuiu alto rendimento. Os parâmetros de viscosidade avaliados da ANP encontra-se de acordo nos experimentos 1,2,3 e 5 ,encontrando valores maiores nos experimentos 4 e 6 possivelmente pela presença de Sulfato de Magnésio não retido na filtração. O óleo de frango é, portanto, uma matéria prima de qualidade para a produção do Biodiesel dentro das condições estudadas neste trabalho.

6-CONCLUSÃO

A análise do índice de Acidez e Peróxido do óleo de frango produzido em forno obteve o índice de acidez de 0,4560 mg de KOH por grama de óleo e índice de peróxido de 3,21 meq por mil gramas de óleo. Houve validação do óleo de frango como matéria-prima promissora para produção de biodiesel pelos seus baixos Índices de Acidez e Peróxido. Destaca-se o Índice de Acidez menor do que o obtido na literatura, com o método de cozimento dos resíduos para extração de óleo tendo um desempenho inferior aos resíduos assados em máquina quanto à acidez do óleo.

Das condições experimentais estudadas, a temperatura ideal foi de 45ºC com NaOH como catalisador obtendo rendimento de 98,9%. Comparando com a literatura, nota-se o alto rendimento, com tempo de reação e separação de produto reduzido, efeito das ondas ultrassônicas às quais foram submetidos os experimentos.

A viscosidade cinemática de 5,18 cSt e densidade de 0,88 g/cm³ foram satisfatórias segundo os parâmetros da ANP, produzindo um biodiesel dentro dos parâmetros de qualidade exigidos.

Conclui-se que em vista do baixo valor agregado do óleo de frango como matéria-prima e dos resultados satisfatórios do biodiesel sintetizado, pode-se considerar a gordura de frango viável como fonte de matéria-prima para produção de combustível renovável no Brasil.

REFERÊNCIAS

ABDOLI, M. A. et al. Effective parameters on biodiesel production from feather fat oil as a cost-effective feedstock, **International Journal of Environmental Research**, Vol. 8, No. 1, pg. 139-148, 2014.

ARAÚJO, IM da S. et al. Caracterização físico-química do óleo de genótipos de mamona. **Embrapa Algodão-Artigo em anais de congresso (ALICE)** , 2008 Salvador.

AVISITE. O frango no Brasil: de onde vem, para onde vai. **Revista da AVISTE**. Campinas, abr, 2012

BAKIR, Emaad T.; FADHIL, Abdelrahman B. Production of biodiesel from chicken frying oil. **Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry**, v. 12,No 1-2, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO E GÁS E BIOCOMBISTÍVEIS, **Boletim Mensal.** Junho de 2014.

BORSATO, Dionisio et al. Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n. 1, p. 3-13, 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Instrução Normativa n° 8 de 25 de mar. de 2004. Programa Nacional de Controle de Encefalopatias Espongiformes Transmissíveis. **Diário Oficial da União**, n. 59, 26 de março de 2004, Seção 1, p.5.

CARVALHO, Ana Karine Furtado de. **Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: comparação de desempenho de catalisadores heterogêneos.** 2011. Dissertação de Mestrado em Processos Catalíticos e Biocatalíticos- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

CENTENARO, Graciela Salete; FURLAN, Valcenir Júnior Mendes; SOARES, Leonor Almeida de Souza. Gordura de frango: alternativas tecnológicas e nutricionais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 29, n. 3, p. 619-630, set, 2008.

CHIARAVALLOTI, Rafael Morais et al. Efeitos da Expansão da Cana de Açúcar no Sudeste do Mato Grosso do Sul e Possíveis Caminhos para uma Agenda Sustentável. **Sustentabilidade em Debate**, v. 5, n. 1, p. 117-135, 2014.

CHIU, Ming. et al. Fracionamento a seco da gordura de frango em escala piloto. **Revista Brasileira Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 43, n. 3, p. 421-434, Set, 2007.

COASUL. **Produção brasileira de frango está mais próxima da dos EUA.** 2011. Disponível em: <http://www.coasul.com.br/producao-brasileira-de-frango-esta-mais-proxima-da-dos-eua> Acesso em: 20/05/2014

COELHO, Suani Teixeira et al. A comparative Life Cycle Assessment of biodiesel from soybean oil and beef tallow in Brazil. **Energy for Sustainability**, Coimbra, 2013.

COSTA, Denise Pinheiro Soncini. **Aproveitamento de vísceras (não comestíveis) de aves para elaboração de farinha de carne: um perfil comparativo entre frango (Gallus domesticus) e ratitas avestruz (Struthio camellus) e ema (Rhea americana).** 2007**.**Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Alimentos- UNESP, São José do Rio Preto**.**

CUNHA, Daniele Colembergue; CREXI, Valéria Texeira; PINTO, Luiz Antonio de Almeida. "Winterização" de óleo de pescado via solvente**. Ciência Tecnologia Alimentos,** Campinas, v. 29, n. 1,p. 207-213, Mar, 2009.

DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L.; RAMPIN, Márcia A.. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo , v. 32, n. 3, p. 776-792 2009.

EMBRAPA, AGEITEC. **Transesterificação , matérias primas e produtos.** –Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html> Acesso em: 19/11/2014.

FARIA et al . Avaliação da Farinha de Carne e Ossos na Alimentação de Frangos de Corte. **Revista Brasil Ciências Avícolas.** Campinas, v. 4, n. 1, Jan. 2002.

FERRARI, Roseli Aparecida; KOLLER, Francielle Rickli. Fracionamento de gordura de frango. **UEPG-Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, v. 7, n. 01,p 43-50 2009.

GOMES, Luiz Fernando et al. Potencial de produção de biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná. **Revista Varia Scientia**, v. 4, n. 08, p. 133-146, Dez, 2004.

GOMES, Mateus Afonso. **Obtenção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos obtidos de gordura animal - vísceras de frango**. 2010. Dissertação de Mestrado em Conversão de Biomassa- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

GORREN, Regiane Catarina Ribeiro. **Biocombustíveis-Aspectos sociais e econômicos: comparação entre Brasil, Estados Unidos e Alemanha**. 2009. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo .

GUABIROBA, Ricardo César da Silva; D'AGOSTO, Márcio de Almeida; FRANCA, Luíza Santana. Análise de viabilidade econômica da participação de cooperativas populares na cadeia de fornecimento de óleo residual de fritura a fábricas de biodiesel**. Jornal of Transport Literature**, Manaus, Out, 2014 v. 8, n. 4.

GUI, Meei Mei; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, 2008.

KRAUSE, Laiza Canielas. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal.** 2008. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KOLLAR, Sara Regina Morais. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para análise de biodiesel por rmn - 1h**. 2012.Disertação Mestrado em Química—Universidade de Brasília, Brasília.p.42-47

LASAPE**, Síntese do biodiesel metílico por catálise heterogênea.** UFRJ Disponível em:<http://www.lasape.iq.ufrj.br/biodiesel.html>Acesso em :25/11/2014

MACHADO, Sara Aparecida. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) pela rota etílica**. 2013. Dissertação de Mestrado em Processos Catalíticos e Biocatalíticos. -Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

MARTÍN, Mariano; GROSSMANN, Ignacio E. Simultaneous Optimization and Heat Integration for the Coproduction of Diesel Substitutes: Biodiesel (FAME and FAEE) and Glycerol Ethers from Algae Oil**.** ***Industrial & Engineering Chemistry Research.*****,** Article ASAP, 20, Jun, 2014.

MORAES, Luciana de Mattos et al. Gerenciamento de resíduos de abatedouro de aves: alternativas de manejo e tratamento. **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 3°,1999, Rio de Janeiro. p.3618-3627.

MOREIRA, Ana Luísa de Vasconcelos et al. **Produção de biodiesel a partir de gordura de frango**.2012 .Dissertação de Mestrado-Universidade do Porto, Cidade do Porto.

MOTTA, Claudio. **Conferência da ONU tem o desafio de renovar Protocolo de Kyoto**.O Globo, 21,Nov, 2012.Disponível em:< http://oglobo.globo.com/sociedade/

ciência/conferencia-da-onu-tem-desafio-de-renovar-protocolo-de-kyoto-6785248> Acesso em: 15/11/2014

MITRE, Teofani Koslides; LEAO, Mônica Maria Diniz; ALVARENGA, Marcella Cristina Neves. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro , v. 17, n. 2, p. 129-136, Jun, 2012 .

PAIVA, Eduardo José Mendes de. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons**. 2010. Dissertação de Mestrado em Processos Catalíticos e Biocatalíticos- Escola de Engenharia de Lorena, Lorena.

PEREIRA, L.C. et al. Otimização do Processamento de Biodiesel a Partir da Banha da Galinha. **Simpósio Nacional de Biocombustíveis**, 5º, 2012**,** Canoas.

PLÁ, Juan Algorta, **Indicadores Econômicos** , FEE, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p, 179-190, set, 2002.

PINTO, Angelo C. et al . Biodiesel: an overview. **Jornal Brazil Chemical Society**, São Paulo, Nov, 2005, v. 16, n. 6b.

REDA, Seme Youssef. **Controle da qualidade do biodiesel por técnicas analíticas avançadas**. 2011. Tese de Doutorado em Processos Biotecnológicos.- Universidade Federal do Paraná.,Curitiba. p.43-77

REINERI, Daniele**.** ALCOÓLISE DE ÓLEO ORIUNDO DE VÍSCERAS DE FRANGO. **Synergismus scyentifica.** UTFPR, v. 6, n. 1, Pato Branco, 2011

RUTH, Laura. Bio or bust? The economic and ecological cost of biofuels. **Science and Society Analysis**. pg 130–133,Fev, 2008.

SANI, Y. M. et al. Biodiesel feedstock and production technologies: successes, challenges and prospects. Biodiesel–feedstocks, production and applications InTech, **Elixir International Journals**. 2013. Disponível em: <www.elixirpublishers.com/articles/1355316538_53%20(2012)%2012029-12034.pdf > Acesso em:10/07/2014

SASTRY, S. V. A. R.; MURTHY, Ch V. Ramachandra. Prospects of biodiesel for future energy security. **Elixir International Journal**. 2012.Disponível em: http://www.elixirpublishers.com/articles/1355316538_53%20(2012)%2012029-12034.pdf > Acesso em: 10/07/2014

SILVA, G. A. M. et al . Physico-chemical, spectroscopical and thermal characterization of biodiesel obtained by enzymatic route as a tool to select the most efficient immobilized lipase. **Braz. J. Chem. Eng**., São Paulo , v. 29, n. 1, Mar. 2012

SILVA, João Batista da; ASSIS, Lívia Mari; BASTOS, Ana Mena Barreto. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo**. 2010. Tese de Doutorado e Dissertação de Mestrado.-Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

SOUZA, Gustavo Rodrigues de. **Avaliação experimental da transferência de calor em fornalha flamotubular utilizando como combustível o biodiesel e o óleo diesel**. 2005. Tese de Doutorado.- Universidade de São Paulo, São Carlos.

SUSLICK,Kenneth S. et al. Acoustic Cavitation and its Chemical Consequences. ***Philosophical Transactions of the Royal Society of London.*** Londres. *Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 357.1751, p 335-353, 1999.

USDA, **Strong expansion seen for Brazil's soybean exports after big crops.**

2014. Disponível em: <http://www.ers.usda.gov/data-products/chart-gallery /detail.

aspx? chartld =3815&ref=collection> Acesso em : 17/12/2014

VOILÀ, Márcia; TRICHES, Divanildo. **A cadeia de carne de frango: uma análise dos mercados brasileiro e mundial de 2002 a 2010**. Instituto de pesquisas econômicas e sociais da Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul,2012.

ROY, Murari Mohon; DA SILVA, Antonio FG. An Alternative Use of Crude Glycerin in Canadian Wood Pellet Industry. **International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering**, v. 14, n. 2,p. 23-34, 2014.