

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – *CAMPUS* RIO VERDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS

**CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE GORDURA
EXTRAÍDA DE PENAS DE FRANGOS DE CORTE
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Autor: Jacob Estevam Clementino Lara
Orientador: Prof. Dra. Geovana Rocha Plácido

RIO VERDE - GO
Fevereiro - 2012

**CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE GORDURA
EXTRAÍDA DE PENAS DE FRANGOS DE CORTE
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Autor: Jacob Estevam Clementino Lara
Orientador: Prof. Dra. Geovana Rocha Plácido

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias do Instituto Federal de Educação,

RIO VERDE - GO
Fevereiro – 2012

L33c

LARA, Jacob Estevam Clementino.

Caracterização e utilização da gordura extraída de penas de frango de corte para produção de biodiesel / Jacob Estevam Clementino Lara – Rio Verde – 2012.

71 f.: il.;

Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) apresentada ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde – 2012.

1. Biocombustível 2. Avicultura 3. Tecnologia
Gilmar José Terra. CRB1 2524

CDU 662.756

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

**CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE GORDURA
EXTRAÍDA DE PENAS DE FRANGOS DE CORTE
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Autor: Jacob Estevam Clementino Lara
Orientadora: Dra. Geovana Rocha Plácido

TITULAÇÃO: Mestre em Ciências Agrárias – Área de concentração
Ciências Agrárias – Ciências Agrárias

APROVADA em 24 de fevereiro de 2012.

Prof^a. Dra. Cláudia Sgorlan
Tinnins
Avaliadora externa
IFSP/Sertãozinho

Prof. Dr. Carlos Frederico de Souza Castro
Avaliador interno
IFGoiano/RV

Prof^a. Dra. Geovana Rocha Plácido
Presidente da banca
IFGoiano/RV

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por sempre estar comigo em tudo que eu faço na minha vida.

Aos meus pais José Estevam Martins Lara e Lucicleide Clementino Lara pelo incentivo e apoio incondicional durante toda minha vida e aos meus irmãos João Pedro Clementino Lara e Larissa Cristina Clementino Lara pelo apoio e amizade dedicados.

A minha noiva Gabriela Ferreira Guimarães por sempre estar ao meu lado em todos os momentos do meu percurso.

A Dra. Geovana Rocha Plácido, pela orientação.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – *Campus* Rio Verde e ao programa de pós-graduação, pela oportunidade desta realização.

Ao Laboratório de frutas e hortaliças e o laboratório de bioquímica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – *Campus* Rio Verde, pela estrutura na realização deste trabalho.

A todos os amigos e colegas do curso de Mestrado em Ciências Agrárias.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

BIOGRAFIA DO AUTOR

JACOB ESTEVAM CLEMENTINO LARA, filho de José Estevam Martins Lara e Lucicleide Clementino Lara, nasceu em Taguatinga – Distrito Federal, em 07 de abril de 1987.

Em março de 2004, iniciou o Curso de Zootecnia na Fesurv – Universidade de Rio Verde, graduando-se em março de 2008.

Em março de 2008 ingressou no Programa de Pós – graduação em Produção Sustentável em Zootecnia, nível especialização com conclusão prevista para dezembro de 2011.

Em fevereiro de 2010, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, em nível de Mestrado, na área de Produção de Biodiesel advindo de Subprodutos da pecuária submetendo-se à defesa da dissertação, requisito indispensável para a obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias, em Fevereiro de 2012.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS	9
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS ABREVIACÕES E UNIDADES	10
RESUMO	12
ABSTRACT	14
INTRODUÇÃO GERAL	16
1.1 Problemática	16
1.2 Produções de Frangos	18
1.2.1 Origem da Gordura nas Aves	20
1.3 Óleos e Gorduras	21
1.4 Biodiesel	23
1.4.1 Produção de Biodiesel	27
1.4.1.1 Transesterificação	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
OBJETIVOS GERAIS	37
CAPÍTULO 1 - Extração, Rendimento e Caracterização de Gordura de Pena de Frango para a Produção de Biodiesel	38
Introdução	39
Material e Métodos	42
Resultados e Discussão	47
Conclusão	53
Referências Bibliográficas	54

CAPÍTULO 2 - Produção de Biodiesel da gordura de pena de frango	59
Introdução	59
Materiais e Métodos	61
Resultados e Discussão	64
Conclusão	66
Agradecimentos	66
Referências Bibliográficas	67
CONCLUSÃO GERAL	71

ÍNDICE DE TABELAS

INTRODUÇÃO GERAL

Tabela 1 – Impacto relativo da produção avícola no meio ambiente 20

Tabela 2 – Qualidade do biodiesel versus desempenho do motor 27

CAPÍTULO 1

Tabela 1 – Rendimento de extração de gordura de penas de frango de corte com diferentes extratores e diferentes tempos de extração 48

Tabela 2 – Índice de acidez de diferentes fontes de óleos e gorduras 49

Tabela 3 – Índice de iodo de diferentes fontes de óleos e gorduras 50

Tabela 4 – Índice de saponificação de diferentes fontes de óleos e gorduras 51

Tabela 5- Composição em ácidos graxos (%) da gordura da pena em comparação com outras fontes oleaginosas com potencial para produção de biodiesel. 52

CAPÍTULO 2

Tabela 1 – Rendimento da transesterificação da gordura de pena de frango utilizando dois catalisadores em duas temperaturas 65

Table 2 – Desdobramento da transesterificação da gordura de pena de frango de corte com dois catalisadores (KOH e NaOH) e duas temperaturas (30 °C e 60 °C) 65

ÍNDICE DE FIGURAS

INTRODUÇÃO GERAL

Figura 1 - Comparativo de consumo de grãos, água e tempo para produzir um quilograma de carne para diferentes espécies. 19

Figura 2 – Reação de Esterificação. 28

Figura 3 - Reação de Transesterificação 29

CAPÍTULO 1

Figura 1 – Farinha de pena de frango. 42

Figura 2 – Extrator soxhlet utilizado nas extrações de gordura de pena de frango. 43

Figura 3 - Gordura de pena de frango a 100 °C para remoção da umidade. 44

Figura 4 - Gordura extraída de penas de frango de corte. 46

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Transesterificação da gordura de penas de frango 62

Figura 2 – Equação para cálculo de área em análise cromatográfica para quantificação de ésteres metílicos 63

Figura 3 – Cromatograma do biodiesel formado a partir de pena de frango de corte 66

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

A	Volume gasto na titulação da amostra para cálculo do índice de saponificação	mL
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas	
ANP	Agência nacional do petróleo	
AOAC	Association of official analytical chemists	
ASTM	American society of testing and materials	
B	Volume gasto na titulação do branco para cálculo do índice de saponificação	mL
B20	Mistura de diesel com biodiesel na relação 8/2	
B2	Mistura de diesel com biodiesel na relação 9,8/0,2	
C	Concentração do titulante na equação para cálculo do índice de iodo	M
Ca	Cálcio	
CEPA	Centro Socioeconômico e Planejamento Agrícola	
	Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de	
CEMPQC	Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados	
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência	
CGEM	Cromatografia acoplada a espectrometria de massas	
DIC	Delineamento inteiramente casualizado	
dms		

F	Fator da solução de HCl 0,5M	
FAME's	Fatty acid methyl esters	
IA	Índice de acidez	mg KOH/g
IFSP	Instituto federal de educação, ciência e tecnologia de São Paulo	
II	Índice de iodo	g I ₂ /100g
IQ	Instituto de química	
IS	Índice de saponificação	mg KOH/g
K	Potássio	
KOH	Hidróxido de potássio	
M	Massa do óleo	g
MB	Métodos brasileiros	
Mg	Magnésio	
N	Quantidade de lipídios	g
N ¹	Normalidade de uma solução	
Na	Sódio	
NaOH	Hidróxido de sódio	
NBR	Normas brasileiras registradas	
P	Fósforo	
P ¹	Quantidade de amostra (IS)	G
PAH's	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	
RPM	Rotações por minuto	
S:I	Relação saturação/insaturação	
UBA	União brasileira de avicultura	
UNB	Universidade de Brasília	
USDA	United States department of agriculture	
V ¹	Volume da solução padronizada de NaOH	mL
V ²	Volume gasto do branco menos o volume gasto do titulante (II)	mL

RESUMO

Lara, Jacob Estevam Clementino, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano- *Campus* Rio verde, Novembro de 2011. **CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE GORDURA EXTRAÍDA DE PENAS DE FRANGOS DE CORTE PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.** Orientadora: Dr^a. Geovana Rocha Plácido.

O presente trabalho utilizou a gordura de penas de frangos de corte para obtenção e caracterização de biodiesel na via metélica. A extração da gordura seguiu o método soxhlet utilizando dois solventes (hexano e éter de petróleo) em 3 tempos diferentes de extração (3, 6, 12 horas), e os dados foram analisados por meio de análise de variância em fatorial 2x3 adotando-se o nível de 5% de significância. A qualidade da gordura foi analisado por meio dos índices de acidez, saponificação e iodo, e por cromatografia gasosa acoplada com dectetor de massas (CGEM), este último também foi utilizado para determinar o perfil de ácidos graxos, já para a determinação da porcentagem de mono, di e triacilgliceróis foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O biodiesel foi produzido por via metanólica em duas temperaturas (30°C e a 60°C) e dois catalisadores (hidróxido de potássio e hidróxido de sódio), os dados foram analisados por meio de análise de variância, em fatorial 2x2, adotando-se o nível de 5% de significância. Por fim, o biodiesel foi testado quanto à quantidade de resíduos e sua

composição em mono, di e triacilgliceróis e ésteres formados para análise de viabilidade de produção. Estes dois foram feitos por CLAE. A extração da gordura demonstrou que apesar da boa qualidade da gordura, que apresentou índices de acidez, saponificação e iodo satisfatórios para a produção de biodiesel, a quantidade presente de gordura na pena é pequena, em média 1,33%, sendo necessárias mais pesquisas em formas viáveis da sua extração. Contudo, as análises feitas por cromatografia mostraram que a conversão desta gordura em biodiesel é boa, satisfazendo as propostas por Brasil (2005), que é maior que 60% de taxa de conversão (a gordura de pena de frango foi de 68%). Quanto às análises comparativas, os resultados demonstraram que a extração com hexano foi melhor que a feita com éter de petróleo, sendo este um resultado interessante já que o hexano é usualmente utilizado em grandes extrações, tem menor preço e maior disponibilidade. Quanto ao uso do catalisador na produção do biodiesel, o KOH mostrou ser melhor que o NaOH, isso pode ser explicado pelo fato de este dissolver melhor no metanol, formando o metóxido de potássio mais homogêneo, e não se ligando a gordura na formação de sabão. Assim a produção de biodiesel da gordura de pena de frango mostrou ser uma boa maneira de se aproveitar este resíduo necessitando de mais estudos para aperfeiçoar as vias de extração e transesterificação.

Palavras-chave: Biocombustível, Resíduos, Avicultura.

ABSTRACT

Lara, Jacob Estevam Clementino, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano- *Campus* Rio verde, Novembro de 2011. **Characterization and utilization of fat from feather of broiler chicken for biodiesel production.** Adviser: Dr^a. Geovana Rocha Plácido.

The present study utilized the fat of feathers from broiler to obtain and characterize biodiesel in methylic route. The extraction of fat followed the soxhlet method using two solvents (hexane and petroleum ether) in three different extraction times (3, 6, 12 hours), and data were analyzed using analysis of variance in factorial 2x3 adopting a 5% level of significance. The quality of the fat was analyzed by acidity, saponification and iodine indices, and gas chromatography mass spectrum (GC-MS), the latter was also used to determine the fatty acid profile, as for determining the percentage mono-, di- and triacylglycerols was used high performance liquid chromatography (HPLC). The biodiesel was produced by methanolic, analyzing two temperatures (30 ° C and 60 ° C) and two catalysts (potassium hydroxide and sodium hydroxide), the data were analyzed using analysis of variance with a 2x2 factorial adopting a 5% level of significance. Finally, the biodiesel was tested for the amount of residues and its composition in mono, di and triglycerides and esters formed for analysis of the viability. These two

were made by HPLC. The extraction of the fat demonstrated that despite the good quality of the fat, which showed levels of acidity, saponification and iodine suitable for the production of biodiesel, the amount of fat in feather is small, on average 1.33%, and more research is needed for viable forms of extraction. However, the analysis carried out by chromatography showed that the conversion of fat into biodiesel is good, satisfying the proposals by Brazil (2009), which is greater than 60% conversion rate (around was 68%). As for the comparative analysis, the results showed that extraction with hexane was better than the one made with petroleum ether, which is an interesting result since hexane is usually used in large extractions, have lower price and higher availability. About the use of catalyst in the production of biodiesel, the KOH was found to be better than NaOH, this can be explained by the fact that the KOH is more soluble in methanol, resulting in the formation of a more homogeneous potassium methoxide, and not linking fat in the formation of soap. Therefore the production of biodiesel from chicken fat pen proved to be a good way to take advantage of this residue requiring more studies to improve the process of extraction and transesterification.

Key words: Biofuel, Residues, Aviculture.

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Problemática

Novas leis ambientais e responsabilidades sociais, aliadas a um crescimento da consciência ecológica em todo o mundo desencadearam a busca por novos produtos e processos que sejam compatíveis com o meio ambiente. Sustentabilidade, ecologia industrial e química verde são os novos princípios que estão guiando o desenvolvimento da nova geração de produtos e processos. O impacto dos recursos naturais usados na fabricação de um produto e último destino (descarte) do mesmo tem sido considerado no desenvolvimento dos produtos (MOORE, 2007).

O conhecimento das quantidades geradas e as principais características físicas e químicas dos resíduos agroindustriais são fundamentais para a concepção e o dimensionamento dos sistemas de tratamento para dispersão na natureza e, ou reaproveitamento desses resíduos (MATOS, 2005).

O Brasil se destaca no que se refere ao desenvolvimento e uso de fontes renováveis de energia, devido à grande extensão territorial, clima e por dispor da incidência da energia solar durante todo ano. Assim pode-se propor um amplo programa de geração de energia de fontes alternativas como: biodiesel, álcool e resíduos de produção industrial (VASCONCELLOS, 2002). Sendo, por exemplo, pioneiro na produção de álcool com a criação do programa pró-álcool na década de 70 (PAIXÃO, 1997).

A busca por combustíveis alternativos ao petróleo se transformou num dos principais focos de pesquisa em todo o mundo e o Brasil é um dos países com mais resultados nesta área tendo o etanol com fonte alternativa e carro chefe. Atualmente,

várias outras fontes, de origem vegetal ou animal, vêm sendo analisadas e utilizadas, como alternativas para o bicomcombustível fóssil. É o caso da gordura animal (resíduo) que possui uma grande restrição quanto a sua utilização na fabricação de ração e de outros usos, sendo então uma alternativa possível para a produção de biodiesel (SOUZA, 2006).

A escassez usual de matéria-prima abundante, barata e que não interfira em outras cadeias produtivas é o principal problema que a indústria do biodiesel enfrenta. Assim, encontrar alternativas não alimentares, utilizando matérias-primas como óleos vegetais e gorduras de origem animal é de extrema importância e necessidade (KONDAMUNDI et al., 2009).

As gorduras animais são geralmente classificadas como sebos ou gorduras por se apresentarem sólidas em temperatura ambiente e por possuírem uma quantidade elevada de ácidos graxos saturados. Contudo, por apresentar baixos teores de ácidos graxos saturados e serem líquidos à temperatura ambiente, as gorduras de frangos são classificadas como óleo de frango, o que facilita a transesterificação (GOMES et al., 2008).

A avicultura industrial é uma das atividades agrícolas mais desenvolvidas no mundo. Impulsionada, sobretudo pela necessidade de utilização de proteína de origem animal na dieta humana. No Brasil representa uma cadeia produtiva de grande valor econômico e social (FIGUEIREDO, 2001).

Segundo dados da UBA – União Brasileira de Avicultura (2011) para se ter noção sobre resíduos de produção avícola (penas), o Brasil, no ano de 2010, ocupou o terceiro lugar em produção de carne de frango e foi líder em exportação, ocupando 40% do mercado mundial. A produção total brasileira de carne de frango atingiu cerca de 11,023 milhões de toneladas no mesmo ano.

O crescimento do mercado de frango e o interesse no desenvolvimento sustentável e em fontes renováveis também têm estimulado inúmeros pesquisadores na busca de possíveis aplicações para as penas, o que se reflete no aumento de patentes e de trabalhos publicados (MOORE, 2007).

Existem diferentes usos para pena de frango, porém não conseguem consumir em totalidade a produção da mesma, a qual tende a crescer. Assim, devido ao fato de esta possuir certa quantidade de gordura e da necessidade de se produzir fontes renováveis de energia, o possível uso das penas para produção de biodiesel como proposto no presente trabalho, aparece na vanguarda da necessidade de se mesclar novas formas rentáveis de

se produzir bens de consumo, com a falta de energias renováveis e ainda com a diminuição de fatores que afetariam diretamente o meio ambiente.

1.2 Produção de Frango

O Brasil sofreu uma forte evolução no setor da avicultura industrial, em expansão em diversas áreas, principalmente na primeira década do século XXI. A avicultura e outros segmentos agroindustriais vêm passando por modificações no processo produtivo, decorrentes de inovações tecnológicas que visam aumentar a produtividade e o faturamento das indústrias (BELUSSO & HESPANHOL, 2010).

A partir da década de 70, as indústrias de frangos se modernizaram bastante graças à política agrícola de crédito subsidiado e a instalação de frigoríficos, além das articulações entre grupos nacionais e empresas estrangeiras produtoras de linhagens (RIZZI, 1993). Outro fator importante foi à fusão de todos os setores de produção em uma única empresa, no sistema de integração, onde a empresa fornece o animal, ração e assessoria e o produtor rural fornece a área e a mão-de-obra.

Entre 1930 e 1996, a capacidade de crescimento dos frangos (conversão ração/carne) aumentou 65% com diminuição de cerca de 50% na quantidade de ração consumida gerando uma redução do tempo de engorda que passou de 105 dias, em 1930, para 45 dias, em 1996 (ALVES FILHO & ARAÚJO, 1999), o que representa ganhos em termos de faturamento industrial e visibilidade do setor dentro e fora do país.

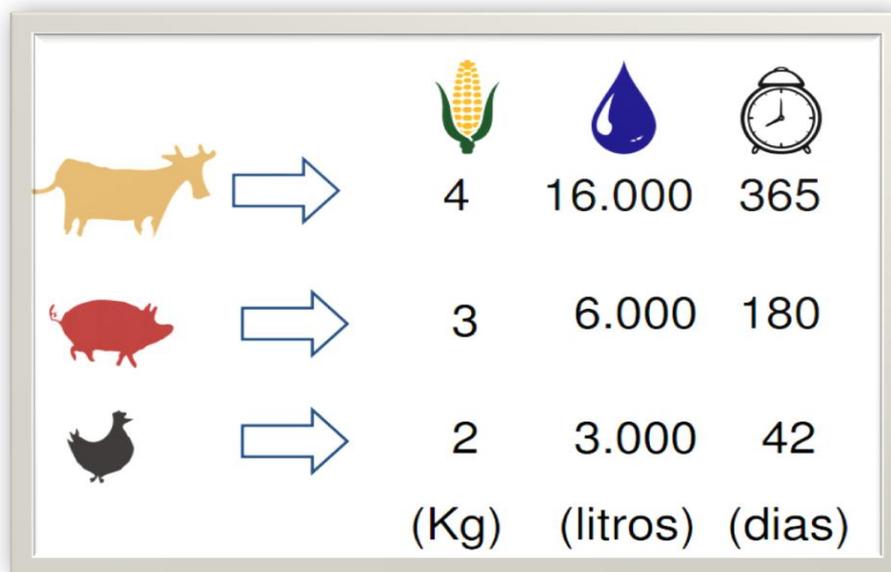
A cultura de criar e abater frangos em casa, a partir do crescimento industrial, que gerou alta produção a custos mais baixos, mudou drasticamente (FRANÇA & FERNANDES FILHO, 2003).

O consumo de carnes pela população brasileira foi ampliado. Entre as fontes de proteína animal, a carne bovina apresentou leve redução de 6,3 milhões de toneladas para 6,0 milhões de toneladas no período 1997-2005, perdendo o posto de carne mais consumida para a carne de frango que, no mesmo período, elevou seu consumo de 3,8 milhões para 6,6 milhões de toneladas (GONÇALVES & MACHADO, 2007).

O consumo médio *per capita*/ano de carne de frango no Brasil em 1988 foi de 11,8 quilogramas e em 2010 deve alcançar a média de 41,5 quilogramas por habitante/ano (UBA, 2009).

O incentivo ao consumo de carne de frango é vantajoso pela característica deste tipo de alimento, pois apresenta uma produção intensiva com melhor resposta em

relação ao tempo e à área ocupada, diminuindo custo e barateando os preços, justificando os esforços para aumentar a sua demanda (FERNANDES et al., 1989). Hoje a produção de carne de frango é a mais barata entre as fontes de proteína animal como se pode ver na Figura 1.



Fonte: Banco Mundial (2008)

Figura 1 - Comparativo de consumo de grãos, água e tempo para produzir um quilograma de carne para diferentes espécies.

Segundo UBA (2009) a carne de frango é a segunda mais produzida no mundo, com 71,715 milhões de toneladas. perdendo apenas para a produção de carne suína que produziu 110,236 milhões de toneladas de carne em 2009.

Com essa produção o Brasil se consolidou como o terceiro maior produtor de carne de frango, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e da China (USDA, 2010).

Outro fator positivo deste tipo de alimento é ser menos poluente como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Impacto Relativo da Produção Avícola no Meio Ambiente

	<i>Bovinos</i>	<i>Suínos</i>	<i>Frango</i>
Consumo de Energia (Gigajoules)	28	17	12
CO₂ e N₂O	16	6,4	4,2
Impacto no aquecimento global			
CO₂ e N₂O	158	100	49
Impacto da eutrofização			
CO₂ e N₂O	471	394	173
Impacto da acidificação			

Fonte: AJC Internacional (2009)

Pelas projeções da USDA (2010), a produção de carne de frango deve seguir crescendo visto que após a queda no consumo per capita de carne causada pela recessão econômica mundial, o setor agropecuário continua a fazer ajustes em resposta aos preços de grãos e farelo de soja, e que os preços finais de carne de frango estão mais baixos que o da carne suína e bovina.

De acordo com UBA (2011), a produção de carne frangos no Brasil foi de cerca de 12,23 milhões de toneladas em 2010, e considerando que as penas representam de 5 a 7% do peso dos frangos (MARTELLI et al., 2006), a quantidade de penas que sobrarão deste processo passa a ser um item a ser pensado, já que responderia por uma quantidade média de 611,500 mil toneladas só no ano de 2010.

ATHAYDE (2010) diz que 5 bilhões de quilos de resíduos de aves são acumulados a cada ano e que a maior parte é utilizada como alimento para animais e fertilizantes agrícolas. O restante é jogado no ambiente ou queimado, agredindo assim o meio ambiente.

Para KONDAMUDI et al. (2009) os teores de gordura da farinha de penas variam de 2 a 12%, dependendo do tipo de penas usado. Essa variação depende da espécie animal e da raça. Em patos e ganços essa porcentagem tende a ser maior já que as penas são cobertas por uma camada de óleo para proteção, enquanto que em frangos essa porcentagem é menor.

1.3 Origem da Gordura nas Aves

A gordura encontrada nas penas das aves é oriunda da glândula uropigiana, que é uma glândula holócrina bilobulada, lisa, uniformemente corada e contendo material cremoso amarelado, localizada dorsalmente a cloaca no final do pigostilo, que se abre para o exterior por um orifício direcionado caudalmente sendo frequentemente

circundada por um tufo de plumas. Alterações da estrutura, como perda de penas ou de coloração, já podem ser consideradas anormalidades. É bem desenvolvida em algumas espécies como canários, e ausente em muitos columbiformes, papagaios Sul Americanos, e outros psitaciformes. Sua função é a manutenção de plumas, nas espécies que possuem a glândula (GETTY, 1986).

Sua secreção é distribuída sobre as penas pela própria ave, e possui função impermeabilizadora das penas, suprimem crescimento de microorganismos, possui precursores de vitamina D3, que serão ativados após serem espalhados sobre as penas e sofrerem irradiação UV, e então serão ingeridos na forma ativa. A irradiação pode tanto ser natural quanto artificial, desde que apropriada. O mecanismo de conversão em aves que não possuam a glândula ainda não foi bem definido. Em aves que recebem dieta rica em gordura, a secreção da glândula é mais rica em lipídios com derivados de queratina, o que irá realçar a cor e o brilho das penas (SWENSSON, 1988).

Ainda segundo SWENSSON (1988), para promover a impermeabilização, há também ação de queratinócitos, que liberam lipídios e se combinam com o óleo secretado pela glândula, formando uma fina camada depositada sobre as plumas, mantendo uma umidade satisfatória e elasticidade. Pode-se dizer que patologias severas e generalizadas de plumas, associadas a doenças sistêmicas, resultam de um funcionamento anormal de queratinócitos.

Há pigmentos amarelos ou vermelhos derivados da glândula uropigiana que são espalhados sobre as penas, que ficam brilhantes até que esse pigmento desapareça devido oxidação proveniente da exposição ao ar e luz. Aves saudáveis mantêm a pigmentação brilhante com a nova secreção sintetizada e espalhada (RITCHIE et al, 1994).

1.4 Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água), de origem animal (geralmente chamada gordura) ou vegetal (geralmente chamada óleo), formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (NELSON & COX, 2000; MORETTO & FETT, 1998). Os triacilgliceróis são compostos que a temperatura ambiente, possuem uma consistência de líquido para sólido. Na forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos (FARIA et al., 2002). Além de

triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (HIDALGO & ZAMORA, 2003).

São as propriedades físicas que diferem a gordura do óleo. Basicamente, na temperatura ambiente, as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos. Os principais fatores que determinam se um lipídio é uma gordura ou um óleo são: o grau de insaturação e o ponto de fusão. Assim, lipídios com alto grau de ácidos graxos saturados serão sólidos em temperatura ambiente, com moderado grau de insaturação poderão ficar sólidos no refrigerador e uma alta insaturação possibilita-lhe permanecer líquido no congelador (SOLOMONS & GRAHAM-FRYHLE, 2006; RIBEIRO & SERAVALLI, 2004; ALLINGER et al., 1978).

Assim, as gorduras animais são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contêm um número de saturações maior do que o de insaturações, tendo assim maior ponto de fusão (sólidos à temperatura ambiente) (FENNEMA, 2000). Diferentemente os óleos que possuem um número maior de insaturações possuem menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente) (FARIA et al. 2002).

Segundo FENNEMA (2000), os óleos oriundos de frutos, como o azeite de oliva, são denominados azeites.

Cada tipo de óleo possui uma composição intrínseca de ácidos graxos. A análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro passo para a avaliação da qualidade do óleo bruto e/ou seus produtos de transformação visto que após a reação de transesterificação, a proporção relativa de ácidos graxos, característica de cada óleo, é mantida constante (NETO et al., 2000).

Os chamados índices expressam geralmente as determinações feitas na análise físico-químicas de óleos. São expressões de suas propriedades físicas ou químicas dos mesmos e não as porcentagens dos seus constituintes. Assim, são determinados os índices de acidez (IA), de iodo (II) e saponificação (IS) (Instituto Adolfo Lutz, 2008).

Segundo MALTA (2007) o índice de acidez avalia o estado de conservação da gordura, onde o teor de ácido graxo livre total associado à matéria prima utilizada, não devesse exceder 0,5% no caso de uso para alimentação, porém valores até 5% podem ser usados para a produção de biodiesel.

O índice de acidez permite a quantificação de substâncias ácidas presentes no óleo. As reações de hidrólise com a produção de ácidos graxos livres e a degradação oxidativa do óleo, acelerada pela exposição a altas temperaturas, leva a formação de produtos de oxidação, tais como peróxidos, os quais sofrem novas reações, produzindo alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Assim, o índice de acidez nos permite qualificar a hidrólise/oxidação sofrida pelo óleo (CABRAL et al., 2009).

O índice de peróxido determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio, devido à sua ação fortemente oxidante (MORETTO & FETT, 1998).

O índice de iodo mede o grau de insaturação das gorduras e óleos, ou ainda, o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos mesmos. (COSTA, 2006). Assim baixos índices de iodo podem comprometer o uso do biodiesel, já que este em temperaturas baixas poderá se mostrar na forma sólida, sendo este um fator limitante o uso de gorduras animais (CRABBE et al., 2001)..

O uso de gordura animal possui alguns fatores benéficos. Inicialmente pela questão da produtividade do óleo (100%), em segundo lugar pelo abastecimento sem grandes concorrências e finalmente pelo fator fundamental para seu preço final que é seu custo de produção. Por exemplo, 1 kg de sebo bovino se transforma em 1 quilograma de óleo, ao passo que 1 kg de soja se transforma em 170 g de óleo, restando ainda comparar custos de aquisição e sua variabilidade no tempo (KRAUSE, 2008). O uso de penas para produção de biodiesel nunca foi estudado.

1.5 Biodiesel

No fim do século XIX, Rudolph Diesel, inventor do motor diesel, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Ele acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível preferencial nesses motores (SUAREZ et al., 2007b).

As crises de petróleo incentivaram o desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras em derivados com propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis fósseis, visando à substituição total ou parcial destes. De fato, várias alternativas foram e ainda são pesquisadas devido o desabastecimento de petróleo no mercado mundial durante a Segunda Guerra Mundial. Assim surgiu, na

Bélgica, a idéia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível conhecido hoje como biodiesel (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007a).

De acordo com SUAREZ & MENEGHETTI (2007b) com o final da Segunda Guerra Mundial e a normalização do mercado mundial de petróleo, o biodiesel e o bio-óleo foram temporariamente abandonados. Apenas a partir da década de 1970, o biodiesel retorna à cena como principal alternativa ao diesel, devido as sucessivas crises no mercado internacional do petróleo,. Assim, em países como Brasil, França, Alemanha, Áustria e Estados Unidos, a produção e o uso comercial do biodiesel são uma realidade crescente.

O Brasil consome aproximadamente 40 bilhões de litros de diesel anualmente abrindo um mercado potencial para o biodiesel em torno de 2 bilhões de litros por ano a partir de 2013 (KRAUSE, 2008).

O biodiesel é considerado um combustível natural usado em motores ciclo-diesel (produzido através de fontes renováveis e atendendo às especificações da ANP – Agência Nacional do Petróleo). O biodiesel pode ser conceituado ainda como um combustível renovável derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, usado em motores a ciclo-diesel, em qualquer concentração de mistura com o diesel. Tecnicamente é definido como um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (STAMENKOVIC et al., 2007) designado B100 (LEUNG et al., 2006).

BRASIL (2005) conceitua o biodiesel como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

O biodiesel compõe, junto com o etanol, uma importante oferta para o segmento de combustíveis, tendo como principal atrativo serem menos poluentes e renováveis (SEBRAE, 2006). Não sendo tóxicos, são biodegradáveis, e livres de enxofre e materiais carcinogênicos. Como possui oxigênio na sua molécula, comparando com diesel de petróleo a sua queima ocorre de maneira mais limpa (DEMIRBAS, 2008).

O biodiesel pode ser aplicado em diversas funções tais quais: a de lubrificante, como óleo de limpeza para peças e máquinas, servir como solvente de tintas e adesivos químicos, ou ainda, no funcionamento de aquecedores, lanternas e fornos. A glicerina, co-produto do biodiesel, pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de

sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros (WUST, 2004).

No Brasil, a Portaria 255/2003 da ANP (2003) estabeleceu uma especificação preliminar do biodiesel, com algumas premissas, considerando o uso em misturas até 20% (B20) e obrigatória a mistura de 2% de biodiesel ao diesel (B2) a partir do exercício de 2006. São especificações similares à européia e americana, com algumas adequações para atender às características regionais, conforme as Normas Brasileiras Registradas (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e dos métodos da American Society for Testing and Materials (ASTM), observando-se sempre os de publicação mais recente.

Também foi definido o regime tributário – diferenciado para tipos de agricultura (familiar ou comercial), as oleaginosas prioritárias para servirem de matéria-prima e as regiões que receberão incentivos pelos seus cultivos inseridos nesta cadeia de produção. Foi outorgado na Lei 11.097, em seu artigo 8º, à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP, 2005) a responsabilidade pela regulação, contratação e fiscalização das atividades econômicas integrantes do biodiesel.

A qualidade do biodiesel é muito importante, já que um produto de má qualidade vai afetar diretamente na vida útil e no funcionamento dos motores. A Tabela 2 exemplifica alguns parâmetros a serem observados.

O estabelecimento de alguns padrões é necessário para garantir a qualidade do biodiesel, com o objetivo final de estabelecer limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO & FERREIRA, 2009).

Ainda segundo LÔBO & FERREIRA (2009) alguns fatores podem fazer com que a qualidade do biodiesel sofra variações. Dentre estes fatores podem-se citar as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de instaurações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia. Algumas matérias primas podem conter contaminantes, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio os quais podem

também ser encontrados no biodiesel. Dependendo da eficiência do processo de produção e dos cuidados na hora da estocagem do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade de resíduos como glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular.

Tabela 2 – Qualidade do biodiesel versus desempenho do motor.

Parâmetro	O que expressa	Efeito
Viscosidade Cinemática	Resistência ao fluxo sob gravidade	Funcionamento adequado dos sistemas de injeção
Água e sedimentos	Excesso de água medida da limpeza	Reação com éster. Crescimento microbiano. Formação de sabão.
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança no manuseio. Indicação de excesso de álcool.
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono após combustão do motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos
Cinzas	Teor de resíduos minerais	Danos ao motor
Enxofre total	Contaminação por material protéico e/ou resíduo de catalisador ou material de neutralização do biodiesel.	Emissões de SO ₂
Na, K, Ca, Mg, P	Resíduos de catalisador, resíduos de fosfolípidios metais de óleos usados.	Danos ao motor Entupimento de injetores
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água.	Corrosão
Glicerina livre	Separação incompleta da glicerina após transesterificação	Depósitos de carbonos no motor
Glicerina total	Soma da glicerina livre e da glicerina ligada, esterificação incompleta.	Depósitos de carbonos no motor
Mono, di e triacilglicerídios	Transesterificação incompleta	Depósitos de carbonos no motor Formação de sabão
Estabilidade à oxidação	Degradação ao longo do tempo	Aumento de acidez e corrosão Resíduos

Fonte: Knothe, (2005)

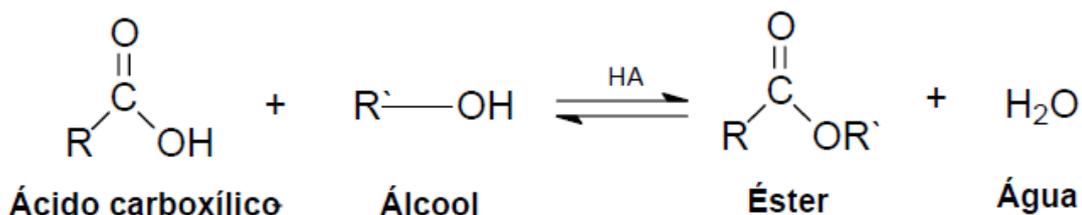
1.5.1 Produção de Biodiesel

Diferentes formas de produção de biodiesel existem como, por exemplo: a esterificação, a transesterificação e o craqueamento térmico. No caso da esterificação, um éster é obtido a partir da reação de um ácido com um álcool (Figura 2). (GOMES et al., 2008).

A reação de esterificação é normalmente catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico. Além disso o processo de esterificação usualmente ocorre com álcoois de baixo peso molecular, levando em consideração ainda que o etanol utilizado na

esterificação não necessita ser anidro uma vez geralmente a água pode ser retirada do sistema reacional (FABIANO et al. 2007)

Ainda de acordo com FABIANO et al., 2007, a reação de esterificação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool.



Fonte: Fabiano et al. (2007)

Figura 2 – Reação de Esterificação.

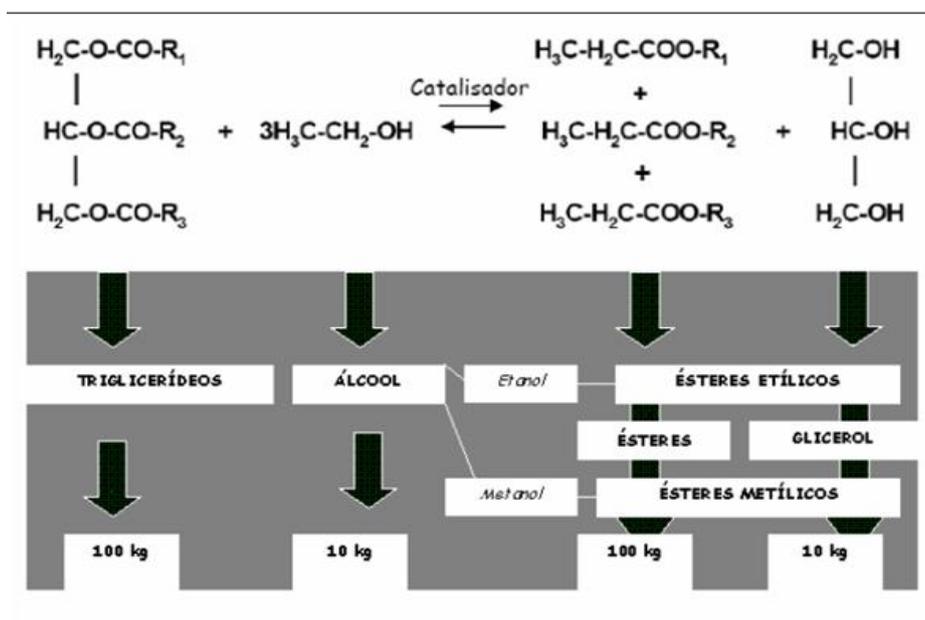
O craqueamento é um processo químico que tem como objetivo dividir em partes menores um composto pela ação de calor e/ou catalisador (GOMES et al., 2008). Envolve um aquecimento juntamente com ausência de ar ou oxigênio, podendo ainda ser utilizado o processo de autoclavagem para desidratação de moléculas menores (SONNTAG, 1979).

Atualmente o processo de transesterificação é o mais difundido no mundo e no Brasil (BRASIL, 2006) como observando no próximo item.

1.5.1.1 Transesterificação

De maneira geral a transesterificação é uma reação química que consiste na conversão de um éster em outro éster envolvendo um álcool e um éster (Figura 3) (RABELO, 2001). No final desta etapa, o glicerol e ésteres formam uma massa líquida de duas fases, que são facilmente separáveis por decantação ou centrifugação. A fase superior, a mais leve ou menos densa, contém os ésteres alcoólicos constituintes do biodiesel. A fase inferior ou pesada encontra-se composta de glicerol bruto e impurezas. O resultado é, de forma geral, nove partes de biodiesel para uma parte de glicerina (RIVALDI, 2009). Esses valores são alcançados em estados ótimos de produção, mas na realidade consegue-se menos biodiesel devido à reação incompleta de

transesterificação e a sobras de álcool, água, sabão e glicerina misturada ao biodiesel final.



Fonte: Menten et al. (2008)

Figura 3 - Reação de Transesterificação

A alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol, particularmente se corresponder ao etanol hidratado, cujo teor em água (4-6%) retarda a reação e auxilia na formação de sabão. O uso de etanol anidro na reação, efetivamente, minimiza este inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina da reação, que no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente obtida por simples decantação (NETO et al., 2000).

Devido a razões econômicas e operacionais relacionadas ao processo o uso do metanol torna-se mais viável (STAMENKOVIC, 2007). O metanol é mais barato que o etanol (mesmo este sendo produzido em larga escala no Brasil), é isento de água, possui cadeia mais curta e maior polaridade o que facilita a separação entre os ésteres e a glicerina. O consumo de metanol para a transesterificação é 45% menor que o consumo de etanol. Com isso até o tempo de reação para uma mesma taxa de conversão utilizando o metanol, é cerca da metade quando se utiliza o etanol. O consumo de vapor na rota metílica é 20% do consumo da rota etílica e a eletricidade consumida é menos da metade. O volume de equipamentos de processos da planta de rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos da rota etílica. De forma geral a produção de biodiesel pela rota metanólica chega a custar metade da rota etílica (PARENTE, 2003).

Porém levando em consideração o aspecto ambiental e toxicológico o etanol é mais interessante. Isto por ser renovável e muito menos tóxico que o metanol. No entanto o etanol e a matéria-prima utilizada devem conter um baixo conteúdo de água (etanol anidro) para facilitar a separação da glicerina e a formação do sabão o que aumenta os custos operacionais (ENCINAR et al., 2002; LANG et al., 2001).

Álcoois tais como metanol, etanol, propanol ou butanol podem ser utilizados na transesterificação e os monoésteres são chamados respectivamente metil, etil, propil e butil ésteres (SCHUCHARDT et al., 1996; MARCHETTI et al., 2007).

Entretanto, se a mistura usada álcool/óleo tiver alguma umidade, ou mesmo um pouco de água, que é produzida pela reação do hidróxido com álcool, esta umidade leva conseqüentemente a formação de sabão, o que é indesejável, pois reduz o rendimento de ésteres e dificulta a recuperação do glicerol devido a emulsões formadas (FREEDMAN et al., 1984).

A reação de transesterificação pode utilizar diversos tipos de catálise (KRAUSE, 2008) sendo as principais, citadas pelo mesmo autor, a seguir:

- Transesterificação por catálise básica: Os catalisadores alcalinos são menos corrosivos que os catalisadores ácidos e os mais usados são os hidróxidos de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH). No Brasil, o KOH é mais caro do que o NaOH, entretanto tem a vantagem de menor formação de sabão;
- Transesterificação por catálise heterogênea: utiliza além de um catalisador básico um ácido, sob o intuito de transesterificar e/ou evitar que a presença de ácidos graxos livres dificulte a síntese de biodiesel, como ocorre na catálise básica.
- Transesterificação por catálise enzimática: A catálise enzimática permite a recuperação simples do glicerol, a transesterificação de glicerídeos com alto conteúdo de ácidos graxos, a transesterificação total dos ácidos graxos livres, e o uso de condições brandas no processo, com rendimentos de no mínimo 90%, tornando-se uma alternativa comercialmente rentável. Ela faz com que não ocorram reações colaterais de formações de subprodutos (como o sabão), o que ameniza os gastos com posterior purificação. Algumas enzimas necessitam de co-fatores, como íons metálicos ou compostos orgânicos (coenzimas) para realizarem suas tarefas.

Ainda de acordo com KRAUSE (2008), as lipases são as enzimas que catalisam a hidrólise de acilgliceróis em ácidos graxos, diacil gliceróis, monoacil gliceróis e glicerol (transesterificação ou alcoólise). Estas enzimas são produzidas intra e

extracelularmente em diversos microrganismos, por exemplo, nos fungos *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Thermomyces lanuginosus*, *Rhizomucor miehei* e nas bactérias *Bukholdeira cepacia*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas mendocina*, *Chromobacterium viscosum*

O principal subproduto do biodiesel é a glicerina que é um produto da mistura do glicerol com algum outro álcool, traços de sabão etc. O termo glicerol aplica-se geralmente ao composto puro. A glicerina pode ser vendida na sua forma bruta (glicerina natural), sem qualquer purificação, ou purificada. São comercializados dois tipos de glicerina natural. O primeiro apresenta 80% de glicerol, enquanto o segundo de 88 a 91% de glicerol. Quanto à glicerina purificada é classificada em glicerina técnica (99.5% de glicerol) ou glicerina farmacêutica (86% ou 99.5% de glicerol) (FELIZARDO, 2003).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; Lebel, N.A.; STEVENS, C. L.; **Química Orgânica**, Ed. Guanabara: Rio de Janeiro, 1978, p 964.

ALVES FILHO, E. & ARAÚJO, M. da P. Origens e desenvolvimento do sistema de produção integrada no Brasil. In: CASIMIRO FILHO, F.; SHIKIDA, P. F. A. (coord). **Agronegócio e desenvolvimento regional**. Cascavel: Edunioeste, 1999.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução N° 42, de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – Retificada DOU 19.4.2005. Brasília, 2005

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Portaria N° 255, de 15 de setembro de 2003. Brasília, 2003.

ATHAYDE, E.; Biodiesel de pena de galinha. Disponível em: <http://www.akatu.org.br/central/opiniaio/2010/biodiesel-de-pena-de-galinha>. Acesso em: 04 de setembro de 2011.

BANCO MUNDIAL; Relatório sobre o desenvolvimento mundial de agricultura para o desenvolvimento. 1. ed.rev. – Washington, DC: Banco Internacional de Reconstrução e Desenvolvimento/ Banco Mundial, 2008.

BELUSSO, D., HESPANHOL, A.N.; A evolução da avicultura industrial brasileira e seus efeitos territoriais. **Revista Percursos**, vol. 2, n.1, 2010, p. 25-51.

BRASIL - LEI 11.097/2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Brasília, 13 de janeiro de 2005.

BRASIL - PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA 2006-2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de produção e Agroenergia. 2. ed.rev. – Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

CABRAL, A.L.; CAMPOS, J.M.C.; FURQUIM, L.C.; CASTRO, C.F.S.; RESENDE, O. Avaliação da secagem sobre a qualidade do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). In CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS DE PINHÃO MANSO, 1., 2009, Brasília-DF. **Anais...** Brasília-DF: CD/ROM, 2009.

COSTA, T.L. Características físicas e físicoquímicas do óleo de duas cultivares de mamona. 2006. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande.

CRABBE, E.; NOLASCO-HIPOLITO, C.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K.; ISHIZAKI, A; Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. **Process Biochemistry**. v.37, p.65–71. 2001.

DEMIRBAS, A.; Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**. v. 49, p.125–130. 2008.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A.; Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol. **Energy and Fuels**. v.16. p. 443-450. 2002.

FABIANO, D.P.; ROSA, C.A.; MARCINIUK, L.L.; CARDOSO, D. Simulação de Esterificação para Obtenção do Biodiesel. Universidade de São Carlos. **LadeBio – Laboratório de Biodiesel**. 2007.

FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M., et al. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. **Ecl. Quím**, São Paulo, v. 27, p. 111-119, 2002.

FELIZARDO, P.M.G. PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS USADOS DE FRITURA. Relatório de estágio submetido ao Departamento de Engenharia Química para obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia Química do Instituto Superior Técnico. Outubro de 2003.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 2^a.ed. Zaragoza: Acríbia, 2000. 1258p.
FERNANDES, S. G.; PANIAGO, E.; LIMA, J. E. de. Análise de alternativas relacionadas com a demanda e a oferta de carnes no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, vol. 27, n.2, abr./jun. 1989, pp.437-461.

FIGUEIREDO, E.A.P. Como está a avicultura brasileira. **Revista Brasileira de Agropecuária**, ano II nº 13. 2001. p.12-16.

FRANÇA, L. R. de; FERNANDES FILHO, J. F.; A evolução da avicultura de corte em Goiás. In: PEREIRA, S. L. **O agronegócio nas Terras de Goiás**. Uberlândia: EDUFU, 2003, pp. 175-211.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L.; Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v.61, p.1638-1643. 1984.

GETTY, R. Anatomia dos Animais Domésticos. Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1986. 2000p

GOMES, L.F.S.; SOUZA, S.N.M.; BARICCATTI, R.A.; Biodiesel produzido com óleo de frango. **Acta Sci. Technol.** Maringá, v.30, n.1, p. 57-62, 2008.

GONÇALVES, J. S.; MACHADO, R. S.; Consumo e hierarquia dos relativos de preços de proteína animal no Brasil, 1997-2006. **Informações Econômicas**, vol. 37, n.9, São Paulo: IEA, 2007, pp. 33-40.

HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R.; Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 499 – 506. 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ.; Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 1. ed. Digital. Brasília, D.F.: Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2008.

KNOTHE, G. Oxidative stability of biodiesel. In: KNOTHE, G.; GERPEN, H. V.; KRAHL, J. (Ed.) **The biodiesel handbook**. Illinois: AOCS PRESS, 2005. cap. 6.4.

KONDAMUDI, N., STRULL, J., MISTRA, M., MOHAPATRA, S.K.; A Green process for producing biodiesel from feather meal. **Journal of agricultural and food chemistry**. V.57, p.6163-6166, 2009.

KRAUSE, L. C.; Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química, 2008.

LANG, X.; DALAI, A.K.; BAKHSHI, N.N.; REANEY, M.J.; HERTZ, P.B.; Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**. v.80, p.53-62. 2001.

LEUNG, D.Y.C; KOO, B.C.P.; GUO, Y.; Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**. v.97, p.250- 256. 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p. 1596-1608, 2009.

MALTA, G.; SPONQUIADO, R.; FERRAZ, V.P.; SEGALL, S.D. Utilização de resíduos da indústria de carnes para produção de biodiesel. Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil, 23 a 28 de setembro de 2007, Caxambu –MG.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A. F; Possible methods for biodiesel production **Renewable and Sustainable Energy**. v.11, p.1300-1311. 2007.

MARTELLI, S.M.; LAURINDO, J.B.; MOORE, G.R.P.; GONDOLFO, C.A.P.; PAES, S.S.; Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **LWT-Food Science Technology**., v. 39, p. 292-301, 2006.

MATOS, A. T.; Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais. Viçosa: FEAM/UFV, 2005.

MENTEN, J.F.M.; PEREIRA, P.W.Z.; RACANICCI, A.M.C. Avaliação da glicerina proveniente do biodiesel como ingrediente para rações de frangos de corte. In: CONFERÊNCIA APINCO 2008 DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AVÍCOLAS, 2008, Santos. **Anais...** Campinas: Fundação APINCO de Ciência e Tecnologia Avícolas, 2008. p. 66.

MOORE, G. R. P. Extração, caracterização e uso de queratina de penas de frango para obtenção de filmes biodegradáveis. Florianópolis (SC), 2007. 126p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo. Varela, 1998. 144 p.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela, 1998. 150p.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V.; **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002. 255Pp.

NELSON, D. L.; COX, M. M.; **Lehninger Principles of Biochemistry**, 3^a ed., Worths Publishers: New York, 2000, p. 949.

NETO, Pedro R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P.; e t a l . (2000) Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 23, n. 4, pp. 531-537.

PAIXÃO, M.; Os Vinte Anos do PROÁLCOOL: As Controvérsias de um Programa Energético de Biomassa. In: Série "Brasil: Sustentabilidade e Democracia", FASE, São Paulo, Brasil. 1997.

PARENTE, E.J.S.; Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, Ceará, 2003. Disponível em: <http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em 06 de setembro de 2011.

RABELO, I. D. Estudo do desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura. Curitiba:CEFET-PR, 2001. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Tecnologia do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, 2001.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A.; **Química de Alimentos**. Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2004, p 196.

RITCHIE, B.; HARRISON, G.; HARRISON, L. Avian Medicine: Principles and Application. Wingers Publishing, Lake Worth, Florida, 1994. 1407p.

RIVALDI, J.D; SARROUH, B.F.; FIORILO, F.; SILVA, S.S. Glicerol de biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção do biodiesel. **Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**. n.37, p. 44-51, 2009.

RIZZI, A. T. Mudanças Tecnológicas e Reestruturação da Indústria Agroalimentar: o caso da indústria de frangos no Brasil. Campinas: Unicamp, Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação Unicamp, 1993.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R.M.; GELBARD, G.; Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. **Journal of Molecular Catalysis**. v.99, p.65-70. 1995.

SEBRAE. Biodiesel. São Paulo, SP, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, P. 9, 2006.

SOLOMONS, T.W.; GRAHAM - FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 2º Ed. LTC,: Rio de Janeiro, 2006, p 588.

SONNTAG, N.O.V.; Reactions of fats and fatty acids. **Bailey's industrial oil and fat products**, vol. 1, 4th edition, ed. Swern, D., John Wiley & Sons, New York, p. 99.1979.

SOUZA, J.C.V.B.; Embrapa propõe transformação de gordura animal em biodiesel. Disponível em: <http://www.embrapa.gov.br/imprensa/noticias/2006/setembro>. Acesso em: 05 de setembro de 2011.

STAMENKOVIC, O.S.; LAZIC, M.L.; TODOROVIC, Z.B.; VELJKOVIC, V.B.; SKALA, D.U.; The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource Technology**. v.98, p.2688–2699. 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; e MENEGHETTI, S.M.P. 70º aniversário do biodiesel em 2007a: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007a.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007b.

SWENSSON, M. Dukes / Fisiologia dos Animais Domésticos. Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1988. 799p.

UBA – União Brasileira de Avicultura – Relatório anual 2009. Disponível em: http://www.abef.com.br/portal/_clientes/abef/cat/Anuario_baixa_Resolucao.pdf Acesso em: 05 de setembro de 2011.

UBA – Relatório anual 2010/11. Disponível em <http://www.abef.com.br/ubabef/exibenoticiaubabef.php?notcodigo=2761>. Acesso em: 06 de dezembro de 2011.

USDA - United States Department of Agriculture. USDA agricultural projections to 2019 Washington, 2010, 106 p.

VASCONCELLOS, G.F. Biomassa: a eternal energia do futuro. São Paulo: **Senac**, 2002.

WUST, E.; Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. Rio de Janeiro, 2004, 113 p. **Dissertação (Mestrado)** – Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau – FURB, Blumenau, 2004.

OBJETIVOS GERAIS

Produção de biodiesel através da transesterificação dos ácidos graxos da gordura de penas de frango de corte, seguindo os seguintes objetivos.

- extrair e caracterizar a gordura obtida de pena de frango;
- determinar o rendimento de gordura nas penas por extrações adotando o método com solvente a quente (soxhlet) com dois diferentes solventes (hexano e éter de petróleo) e em três diferentes tempos (3, 6 e 12 horas);
- determinar os índices de acidez (IA), saponificação (IS) e iodo (II) da gordura extraído das penas;
- determinar, através da cromatografia gasosa (CGEM) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), o óleo extraído das penas;
- aperfeiçoar a técnica da reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel pela via metanólica utilizando dois catalisadores (KOH e NaOH) em duas temperaturas (30°C e 60°C);
- determinar o rendimento do processo em biodiesel;
- analisar, através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), o biodiesel obtido para verificar a conversão em ésteres metílicos;

CAPÍTULO 1

Extração, Rendimento e Caracterização de Gordura de Pena de Frango para a Produção de Biodiesel¹.

Extraction, Yield and Characterization of Fat from Chicken Feather for Biodiesel Production.

Resumo - Diversos trabalhos visam buscar novas fontes, que aproveitem subprodutos e possam ser viáveis na produção de biodiesel. Assim, visando à produção de biodiesel a partir de gordura animal, a gordura da pena frango se torna uma alternativa viável a este fim devido ao grande volume produzido no Brasil. Em delineamento inteiramente casualizado com três repetições foi realizado um trabalho com o objetivo de determinar a quantidade de gordura presente na pena de frango, por meio de extração a quente (soxhlet), utilizando dois solventes (éter de petróleo e hexano) em três tempos diferentes (3, 6 e 12 horas), além da caracterização da gordura quanto ao teor de mono, di e triacilgliceróis e o perfil de ácidos graxos, além de terem sido determinados os índices de acidez, iodo e saponificação. Os dados da extração foram submetidos à análise de variância, adotando-se o nível de 5% de probabilidade. Concluiu-se que dentre os solventes analisados, o que melhor extraiu a gordura foi o éter de petróleo e quanto ao tempo, a extração com 12 horas foi a melhor. A gordura mostrou ser de boa qualidade, apresentando características que fazem com que seja propícia para a produção de biodiesel, apesar de ter um rendimento considerado baixo, possuindo apenas 1,39% em média de gordura na pena.

Palavras-chave adicionais: Biocombustível; avicultura; caracterização; uso de resíduos.

Abstract - Several studies aim to seek new sources, and products that leverage can be viable in the production of biodiesel. Thus, in order to produce biodiesel from animal fat, chicken fat

¹ Artigo submetido à revista Científica: Revista de Ciências Agrárias.

feather becomes a viable alternative for this purpose due to the large volume produced in Brazil. In a completely randomized design with three replications work was undertaken with the objective of determining the amount of fat present in chicken feathers, by means of hot extraction (Soxhlet) using two solvents (petroleum ether and hexane) at three different times (3, 6 and 12 hours), as well as to characterize the fat content of mono-, di and triglycerides and the fatty acid profile, and of having been determined to its acidity, iodine and saponification. The data extraction were subjected to analysis of variance, adopting the 5% level of probability. It is concluded that among the solvents examined, the best that the fat extracted from chicken feathers was the petroleum ether and about the time, the extraction with 12 hours was the best. The fat was found to be good quality with characteristics that make it favorable for the production of biodiesel, although considered low yield, having an average of only 1.39% fat in the pen.

Additional keywords: Biofuel, poultry, characterization, use of residues.

Introdução

Um dos principais focos de pesquisas no Brasil nos últimos anos vem sendo a busca por combustíveis alternativos ao petróleo, devido as grandes variações no preço do mesmo, bem como sua inevitável escassez. O Brasil é um dos países com mais resultados nesta área, tendo como carro chefe o etanol, sendo este o principal combustível usado como fonte alternativa. Contudo, a busca por outras fontes que substituam não somente a gasolina como o diesel também, mostra-se necessárias, e várias outras fontes, como de origem vegetal ou animal, vêm sendo estudadas e utilizadas como alternativas para a produção de biocombustível. Este é o caso da gordura animal (considerado resíduo) que, por possuir uma grande restrição quanto a sua utilização na fabricação de ração, passa a ser uma alternativa viável para a produção de biodiesel (SOUZA, 2006).

O biodiesel representa uma enorme contribuição ao meio ambiente, pois auxilia na redução de emissão, qualitativa e quantitativa, dos níveis de alguns poluentes, como o dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrocarbonetos, aldeídos, dióxido de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's). O biodiesel é bem acolhido pela sociedade e é apontado como um combustível de substituição do óleo diesel, pois gera um novo tipo de

renda, é biodegradável, não contém enxofre e não aumenta a emissão de gases causadores do efeito de estufa (SCHROEDER, et al., 2006).

A escassez de matéria prima abundante, barata, de boa qualidade e que não “concorra” com fontes de alimentação humana e animal, ou outras fontes da economia, é o principal problema que a indústria do biodiesel freqüentemente. Assim fontes alternativas e não alimentares como óleos vegetais e gorduras de origem animal são produtos interessantes para serem estudados (KONDAMUDI et al., 2009).

A produção de biodiesel utilizando gordura de origem animal, que geralmente são resíduo industrial de baixo valor agregado, é um processo complexo, devido às características da matéria prima (em especial o índice de acidez) (KRAUSE, 2008).

Por se apresentarem sólidas a temperatura ambiente e por possuírem uma quantidade elevada de ácidos graxos saturados, as gorduras animais são geralmente classificadas como sebos. Contudo, a gordura de frangos, devido ao alto grau de insaturação, é semi-líquida à temperatura ambiente, (PEREIRA et al., 1977; GOMES et al., 2008) sendo vulgarmente chamada de “óleo animal”.

Porém existem algumas considerações a serem feitas para a utilização de gorduras animais na produção de biodiesel. Os FAMES (termo usado para designar os ésteres metílicos de ácidos graxos, do inglês fatty acid methyl esters) de origem animal apresentam certas propriedades consideradas negativas para o biodiesel, primeiramente a alta quantidade de ácidos graxos saturados, o ponto de névoa e o ponto de entupimento do filtro a frio neste biocombustível é mais alto, em comparação com os FAME de origem vegetal, o que pode ocasionar mau funcionamento do motor principalmente em locais de clima frio. Contudo, existem pontos positivos também, pois as gorduras animais são caracterizadas pelo seu alto valor calorífico e número de cetanos em comparação com os FAME de origem vegetal, além de aumentar a estabilidade à oxidação pela maior resistência à mesma (LEBEDEVAS e VAICEKAUSKAS, 2006).

A avicultura industrial é uma das atividades agrícolas mais desenvolvidas no mundo. Tendo como principal impulsionador, a necessidade de utilização de proteína de origem animal na dieta humana e ser uma fonte de proteína mais barata, a produção avícola no Brasil representam uma das mais importantes cadeias produtivas (FIGUEIREDO, 2001).

Segundo UBA (2009), a carne de frango é a segunda mais produzida no mundo, com 71,715 milhões de toneladas, perdendo apenas para a produção de carne suína que produziu 110,236 milhões de toneladas de carne em 2009.

A expectativa no Brasil para 2010 é de um crescimento de cerca de 4% em comparação a 2009, o que consolidaria o Brasil como o terceiro maior produtor de carne de frango, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e da China (USDA, 2010).

O crescimento do mercado de frango e o interesse no desenvolvimento sustentável e em fontes renováveis também têm estimulado inúmeros pesquisadores na busca de possíveis aplicações para as penas, o que se reflete no aumento de patentes e de trabalhos publicados (MOORE, 2007).

As determinações realizadas na análise físico-químicas de óleos e gorduras são geralmente as dos chamados índices, que são expressões de suas propriedades físicas ou químicas dos mesmos e não as porcentagens dos seus constituintes (Instituto Adolfo Lutz, 2008).

Segundo MALTA (2007) o índice de acidez avalia o estado de conservação da gordura, onde o teor de ácido graxo livre total associado à matéria prima utilizada, não devesse exceder 0,5%.

O índice de acidez permite a quantificação de substâncias ácidas presentes no óleo. As reações de hidrólise com a produção de ácidos graxos livres e a degradação oxidativa do óleo, acelerada pela exposição a altas temperaturas, leva a formação de produtos de oxidação, tais como peróxidos, os quais sofrem novas reações, produzindo alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Assim, o índice de acidez nos permite qualificar a hidrólise/oxidação sofrida pelo óleo (CABRAL et al., 2009).

O índice de iodo mede o grau de insaturação das gorduras e óleos, ou ainda, do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos mesmos (COSTA, 2006). Pode ser usado para estimar a relação de saturação e insaturação (S: I). Gorduras insaturadas têm índice de iodo maior do que as gorduras saturadas e assim, gorduras moles tem índice de iodo maior (BELLAVIER e ZANOTTO, 2004).

O objetivo deste trabalho foi quantificar e caracterizar a gordura da pena de frango de corte quanto ao perfil de ácidos graxos e índices de: acidez, saponificação e iodo, visando posterior pesquisa no uso desta gordura para produção de biodiesel.

Material e métodos

O rendimento das extrações foi montado em DIC (delineamento inteiramente casualizado) em esquema fatorial 2X3, sendo dois solventes (hexano e éter de petróleo) e três tempos (3,6 e 12h). As análises dos índices foram realizadas em triplicata.

Os resultados foram analisados pelo programa ESTAT desenvolvido pela faculdade de ciências agrárias e veterinárias – UNESP – Jaboticabal.

O trabalho foi realizado no Laboratório de Análise Físico-Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, localizado no município de Rio Verde, GO. Foram utilizadas 10 kg de penas de frangos oriundas de uma indústria avícola local (Perdigão S/A – filial Rio Verde-GO).

As penas foram previamente lavadas segundo a norma ASTM (D584-96), secas em estufa com ventilação forçada, marca Tecnal, modelo 398/2, a 40°C por 72h, e, moídas em moinho de facas Manesco & Ranieri tipo Willey com 1mm de espessura (FIGURA 1).



Figura 1 – Farinha de pena de frango.

Para a determinação do rendimento, foi utilizado um extrator *soxhlet* (FIGURA 2) com dois solventes, éter de petróleo e hexano e em três tempos, 3, 6 e 12 horas de extração, em três

repetições cada. Foram pesados 20 gramas de amostra em cartucho de *soxhlet* e acondicionado no extrator. O balão com o resíduo de gordura após a extração, foi transferido para uma estufa a 105°C, por cerca de uma hora para a volatilização total do solvente. Posteriormente, foi pesado e os resultados aplicados na Equação (1) para cálculo do rendimento de gordura da pena segundo metodologia da AOAC – Association of Analytical Communities (1995).

$$\% \text{ Extrato Etéreo} = \frac{100 \times N}{P} \quad ((1))$$

N : n° de gramas de óleo;

P¹ : n° de gramas da amostra.



Figura 2 – Extrator *soxhlet* utilizado nas extrações de gordura de pena de frango.

A gordura foi previamente aquecida em estufa com ventilação forçada á 105°C por 10 minutos para remoção de traços de água (FIGURA 3). A gordura obtida a partir da pena de frango foi caracterizada em relação aos índices de acidez, saponificação, iodo e peróxido. Os índices foram determinados segundo metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).



Figura 3 – Gordura de pena de frango a 105 °C para remoção da umidade.

a) *Índice de Acidez (IA)*

Para o índice de acidez foi utilizado um erlenmeyer de 125 mL foram colocados 2 g de óleo e adicionados 25 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1) neutra, agitando-se até a completa diluição do óleo; foram acrescentados duas gotas do indicador ácido/base fenolftaleína procedendo a titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1M até o surgimento da coloração rósea, estável por 30 segundos. O índice de acidez foi calculado pela Equação (2) a seguir:

$$IA = \frac{V \times N \times 56,1}{m} \quad (2)$$

em que,

IA: Índice de acidez, (mg KOH g⁻¹ óleo);

V¹: volume da solução padronizada de NaOH, em mL;

N¹: normalidade da solução de NaOH;

m : massa da amostra de óleo em g.

b) *Índice de Iodo (II)*

Para o índice de iodo foi utilizado um erlenmeyer de 250 mL. Foram colocados 0,1 g de óleo e adicionados 5 mL de clorofórmio, 20 mL de solução de Hanus e colocado ao abrigo da

luz durante uma hora com agitação manual a cada 20 minutos. Em seguida, foram colocados 10 mL de solução de iodeto de potássio à 10% isenta de iodo livre, 100 mL de água destilada e 2 mL de solução de amido a 0,02% procedendo a titulação com agitação magnética com solução de tiosulfato de sódio a 0,1M até a mistura ficar transparente. O índice de iodo foi calculado através Equação (4) a seguir:

$$II = \frac{V \times C \times 126,9}{m} \times 100 \quad (4)$$

em que:

II: Índice de Iodo (g I / 100 g óleo);

V^2 : é o volume gasto do branco menos o volume do titulante (L);

C: é concentração do titulante (mol.L^{-1});

126,9: é peso molecular do iodo; e

m: é peso da amostra (Kg)

A solução de tiosulfato de sódio foi padronizada, utilizando iodato de potássio em meio ácido.

c) *Índice de Saponificação (IS)*

Para o índice de saponificação foi um erlenmeyer de 250 mL. Foram colocados 5 g de óleo e adicionados 50 ml da solução alcoólica de KOH. Feito isso um condensador foi preso ao erlenmeyer e levado para aquecimento, deixando ferver suavemente, por aproximadamente uma hora, até a completa saponificação da amostra.

Um branco contendo todas as soluções, porém, sem a gordura, foi preparado simultaneamente.

Apos o resfriamento do frasco, a parte interna do condensador deve foi lavada com um pouco de água. Adicionou-se 1 mL do indicador procedendo a titulação com a solução de ácido clorídrico 0,5 M ate o desaparecimento da cor rósea. O índice de saponificação foi calculado através da Equação (5) a seguir:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{26,06 \times f \times (B - A)}{P} \quad (5)$$

em que:

A: volume gasto na titulação da amostra;

B: volume gasto na titulação do branco;

f: fator da solução de HCl 0,5 M;

P¹: número de g da amostra.

d) *Perfil de ácidos graxos da gordura da pena*

O perfil de ácidos graxos da gordura da pena foi realizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP Campus Avançado Matão.

Para determinar a composição dos ácidos graxos por cromatografia gasosa foi necessário que a gordura da pena estivesse na forma de ésteres metílicos. Os ésteres metílicos foram obtidos através da derivatização de seus ácidos graxos livres.

Para a conversão dos ácidos graxos em seus respectivos ésteres livres utilizou-se um grama de gordura de pena com 1 mL de metanol e 0,05g de hidróxido de potássio (KOH). Primeiramente foi realizado a mistura do KOH e metanol para promover a formação de Metóxido de Potássio e posteriormente foi adicionado a esta mistura, a gordura da pena em tubo de ensaio fechado por 30 min a uma temperatura de 50 °C, com uma agitação de 150 RPM. Foram realizadas duas diluições para posterior análise cromatográfica. A primeira diluição foi de 1:100 e a segunda de 1:10.000, em relação à concentração inicial.

A análise qualitativa dos ésteres metílicos foi realizada por um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS) modelo QP2010 Plus, marca Shimadzu, com coluna cromatográfica RTX-5MS, com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno, 0,10 µm de espessura de fase estacionária (Figura 1).

O injetor foi programado para operar a 320 °C e o forno com a seguinte configuração: 70 °C durante um minuto, com posterior rampa de aquecimento com taxa de 5 °C/minuto até 320 °C. O fluxo da fase móvel (Hélio) foi definido em 1,11 mL/minuto, injeção splitless, com as seguintes condições para o espectrômetro de massa: temperatura de 200 °C, faixa m/z de 20 a 500, solvent cut de 3,5 minutos, tempo final de 51 minutos.

Resultado e discussão

As médias obtidas na extração estão dispostas na TABELA 1, expressas em gramas para o tempo e em porcentagem para os diferentes solventes. Os resultados indicaram que a extração com 12 horas foi a mais expressiva. Fator esperado, pois devido à amostra ser uma gordura, com alto grau de saturações, sua ligação ao solvente tende a ser mais difícil necessitando assim de mais tempo para que toda a parte lipídica se ligue aos solventes.

A gordura extraída foi de coloração amarela e com consistência densa, semelhante à gordura bovina (Sebo), como pode ser observado na FIGURA 4.



Figura 4 – Gordura extraída de penas de frango de corte.

Quanto ao solvente, o éter de petróleo mostrou ser mais eficiente que o hexano. A possível explicação está no fato de o éter de petróleo ser um solvente apolar formado da mistura de hidrocarbonetos, principalmente por pentano e hexano, que, por este motivo, pode ser mais facilmente ligado à gordura que o hexano puro (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Tabela 1 - Rendimento de extração de gordura de penas de frango de corte com diferentes extratores e diferentes tempos de extração. *Extraction yield of fat feathered broiler with different solvents and different extraction times.*

Solvente	Rendimento (%)
Éter de Petróleo	1.1511 A
Hexano	0.9289 B
<hr/>	
Teste F	16.9276**
dms (5%)	0.1176
Tempo de Extração (horas)	Rendimento (g)
3	0.5883 C
6	1.1383 B
12	1.3933 A
<hr/>	
Teste F	77.3589**
dms (5%)	0.1763
<hr/>	
Reagente X Tempo de Extração	3.5552 NS
CV (%)	11.017

Médias seguidas por letras diferentes maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de tukey no nível de 5% de probabilidade.

Quanto ao rendimento, considerando que extrações com 12 horas extraem praticamente toda a porção lipídica, chegou-se a um rendimento de 1,39% de gordura nas penas, sendo esse um valor considerado baixo para produção em média e pequena escala.

Os valores corroboram com SOARES (2010) que trabalhando com rendimento de gordura de pena de frango com diferentes extratores encontrou valores de $1,5\% \pm 0,1039$.

O teor de gordura encontrado por KONDAMUNDI et al. (2009), foi de 11%. Este trabalho, porém foi realizado utilizando farinha de penas obtidas diretamente de matadouros, sem o processo inicial de lavagem, o que pode explicar a grande diferença encontrada.

Contudo, como descrito por BRUM et al. (2009), é importante salientar que os solventes usados (hexano e éter de petróleo) são apolares, não tendo a mesma eficiência para extrair os lipídios ligados (polares) como outros solventes de maior polaridade. O uso deste tipo de extração pode ser explicado, pois a amostra permanece boa parte do tempo imersa no solvente, ocorrendo sifonagens intermitentes que renovam o líquido constantemente, mantendo cada vez maior a gradiente de concentração de óleo entre solvente e amostra que possibilita a solubilização do óleo. Além disto, é uma extração mais barata e mais rápida que as metodologias a “frio” como a proposta por Bligh & Dyer (1959) e por Folch et al. (1957), que demonstraram em suas metodologias que com misturas a frio, ou seja sem o aquecimento desta apenas como o tempo e o contato com a amostra, é possível extrair a gordura, contudo

os reagentes utilizados são em base para ambos o clorofórmio e o metanol, reagentes estes mais onerosos.

O índice de acidez encontrado foi de $0,807 \pm 0,016$ mg KOH/g amostra, valor este interessante para seu uso na produção de biodiesel por catálise básica (O valor sugerido geralmente é <1). Os dados diferem um pouco com o encontrado por KRAUSE (2008) e por CUNHA (2008) que em pesquisa com óleo de frango encontrou um índice de acidez de 0,5 enquanto CHIU e GOMES (1998) descrevem a gordura de frango abdominal com entre 0,6 – 0,7 de índice de acidez.

O índice de acidez varia muito de acordo com a fonte do óleo, sendo um valor que necessita ser estudado já que não assume uma forma linear nas fontes extraídas como pode ser observado na TABELA 2.

Tabela 2 - Índice de acidez de diferentes fontes de óleos e gorduras. *Acid indices of different sources of oils and fats.*

Matéria Prima	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Fonte
Gordura de Pena de Frango	0,807±0,016	Presente Trabalho
Sebo Bovino	1,92	KRAUSE, 2008
Pinhão Manso	0,96	PINHÃO MANSO (2005) conforme CETEC
Soja	0,1 - 0,3	ANVISA (1999)
Mamona	< 4	ROCHA et al., (2008)
Girassol	5,8 - 9	ARAÚJO (1994)
Algodão	< 0,25	SWERN (1979)
Gergelim	0,2 a 0,3	ANVISA (1999)

Quanto ao índice de iodo foi encontrado valor de $70,60 \pm 1,17$ g I₂/100g, valor este que fica entre os valores encontrados por KRAUSE (2008) que trabalhando com sebo bovino e óleo de frango encontrou 41,52 e 86,67 g I₂/100g de amostra respectivamente, mostrando que quanto a sua consistência, a gordura de pena de frango de corte fica entre gorduras mais sólidas como o sebo bovino e mais líquido como o óleo de frango já que o índice de iodo é a

medida da insaturação química de uma gordura e pode ser usado para estimar a relação de saturação e insaturação.

FERRARI e COLLER (2001) encontraram 80,17 g I₂/100g no óleo de frango, valor este abaixo do que geralmente se encontra, porém, trabalhos com óleo de frango podem sofrer variações devido a não padronização da gordura, ou seja, de qual parte do animal esta é coletada além desta sofrer influência direta da dieta dos animais.

Outro fator que pode ser observado na TABELA 3 é a diferença encontrada entre as diversas fontes de óleos para produção de biodiesel, mesmo entre fontes vegetais, existe uma diferença significativa no índice de iodo.

Tabela 3 - Índice de iodo de diferentes fontes de óleos e gorduras. *Iodine indices of different sources of oils and fats.*

Matéria Prima	Índice de Iodo (g I₂/100g)	Fonte
Gordura de Pena de Frango	70,6 ± 1,17	Presente Trabalho
Sebo Bovino	41,52	KRAUSE, 2008
Pinhão Manso	97	PINHÃO MANSO (2005) conforme CETEC
Soja	120 – 141	ANVISA (1999)
Mamona	81 – 91	ROCHA et al., (2008)
Girassol	103 – 124	ARAÚJO (1994)
Algodão	99 – 113	SWERN (1979)
Gergelim	104 – 120	ANVISA (1999)

O índice de saponificação foi de 134,51 ± 1,53 mg KOH/g, valor este abaixo do encontrado por FERRARI e COLLER (2001), que para óleo de frango encontrou 163,20 mg KOH/g. CHIU e GOMES (1998) encontrou valores ainda mais altos, de 192,2 – 194,9 mg KOH/g também para óleo de frango. Valores altos de índice de saponificação são interessantes para a produção de biodiesel, pois os mesmo compostos que formam sabão formarão biodiesel. Contudo, mesmo o valor encontrado sendo menor que o encontrado no óleo de frango, este ainda é um valor aceitável.

Tabela 4 - Índice de saponificação de diferentes fontes de óleos e gorduras. *Saponification indices of different sources of oils and fats.*

Matéria Prima	Índice de Saponificação (mg KOH/g)	Fonte
Gordura de Pena de Frango	134,51± 1,53	Presente Trabalho
Pinhão Manso	189	PINHÃO MANSO (2005) conforme CETEC
Soja	189 – 198	ANVISA (1999)
Mamona	176 – 187	ROCHA et al., (2008)
Girassol	169 – 189	ARAÚJO (1994)
Algodão	189 – 198	SWERN (1979)
Gergelim	187 – 195	ANVISA (1999)

Contudo a TABELA 4 demonstra que entre as fontes demonstradas, a gordura de pena de frango foi a que obteve o menor índice de saponificação, fator este que pode afetar a produção de biodiesel, pois como já foi dito, este índice nos dá uma noção da quantidade de material na gordura que poderá sofrer a transesterificação.

A análise do perfil de ácidos graxos na gordura mostrou uma grande quantidade de ácidos graxos saturados, valor que corrobora com o esperado, já que esta se mostra em estado sólido a temperatura ambiente, conformação típica de gorduras de origem animal (Tabela 5).

Tabela 5 - Composição em ácidos graxos (%) da gordura da pena em comparação com outras fontes oleaginosas com potencial para produção de biodiesel. *Fatty acid composition (%) of fat feather compared to other oil sources with the potential for biodiesel production.*

Ácidos Graxos	Gordura de Pena	Sebo Bovino*	Óleo de Soja**	Óleo de Mamona***
C12:0 Ácido Láurico	0,41	-	0,1	-
C14:0 Ácido Mirístico	3,85	2,78	< 0,5	-
C15:0 Ácido Pentadecílico	0,97	0,93	< 0,5	-
C16:0 Ácido Palmítico	31,84	26,2	7,0 - 14,0	1,6
C16:1 Ácido Palmitoléico	12,44	1,9	Traços – 0,2	-
C17:0 Ácido Margárico	16,92	-	-	-
C17:1 Ácido 10-hepdecenóico	0,83	1,74	-	-
C18:1 Ácido Oléico	6,19	30,1	19,0 – 30,0	5,9
C18:0 Ácido Estearico	15,5	33,7	1,4 – 5,5	1,2
C18:2 Ácido Linoleico	1,19	0,76	44,0 – 62,0	6,6
C19:0 Ácido Nonadecílico	0,46	-	-	-
C20:4 Ácido Araquidônico	1,15	0,30	< 1,0	-
C20:1 Ácido Gadoléico	2,20	-	0,1 – 0,3	-
Total Saturados	69,9			
Total Insaturados	24,0			

*KRAUSE, 2008

**RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

***ROCHA et al., 2008

O ácido graxo mais encontrado foi o palmítico, o que é normal já que é um ácido graxo comum em animais e plantas, porém é principalmente encontrado, como o próprio nome diz no óleo de palma. Os outros ácidos graxos mais encontrados, palmitoléico e margárico, juntos com o próprio palmítico, são compostos que não possuem muitos usos em outras áreas, mostrando a grande contribuição para um possível uso desta gordura na produção de biodiesel.

Quanto à quantidade de cada ácido graxo, os valores diferem dos encontrados por CUNHA (2008) e KRAUSE (2008), que trabalhando com óleo de frango (gordura visceral)

encontrou valores de 23,20% e 22,9% de ácido palmítico, 39,75% e 39,4% de ácido oléico e, principalmente, 6,31% e 6,24% de ácido esteárico respectivamente, já que gordura interna de frango tem valores baixos desse ácido graxo e por este motivo é denominado óleo de frango.

Segundo HILDISHI (1941) óleos de galinhas domésticas apresentaram entre 18,4 – 19,3% de ácido palmítico, entre 54,7 – 55,4% de ácido oléico e entre 7,5 e 8,9% de ácido esteárico.

Quando comparado as proporções de ácidos graxos na gordura de pena com outras fontes utilizadas na produção de biodiesel, pode se observar que de forma geral a gordura de pena de frango se difere da maioria, pois grande parte das fontes tem sua base formada principalmente pelo ácido oléico (TABELA 5), como é o caso do sebo bovino, óleo de soja e óleo de mamona, fontes essas que são mais comumente utilizadas atualmente, porém como o seu perfil de ácidos graxos demonstra, são mais comumente utilizadas na alimentação humana e animal.

Também foi encontrada uma quantidade de colesterol, em torno de 0,18%, dado que corrobora com CUNHA (2008).

Conclusão

A gordura de pena de frango, apesar de encontrar em pequena quantidade, mostrou ser uma boa fonte para produção de biodiesel, já que tem uma grande disponibilidade e em todas as análises apresentou dados aceitáveis para seu uso, com a ressalva de ser uma gordura e, portanto pode apresentar um “engrossamento” sob temperaturas mais baixas, podendo ser então utilizada em misturas.

Referências Bibliográficas

ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm. Acesso em: 25 de janeiro de 2012.

ARAUJO, C. N. L.; MAIA, G. A.; NUNES, R. de P.; GUEDES, Z. B de L.; MONTEIROS, J. C. S.; Caracterização de doze genótipos de girassol (*Hellinathus annuus L.*) obtidos sob condições climáticas do estado do Ceará. **Pesquisas Agropecuária Brasileira**, v. 29, n.6, p.901-906, Brasília-DF, 1994.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. 1995. Official Methods of Analysis. 16.ed. AOAC, Washington, DC.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D.L.; Parâmetros de Qualidade em Gorduras e Subprodutos Protéicos de Origem Animal. **Palestra apresentada na Conferencia APINCO**. Santos. SP. 2004.

BLIGH, E.G., DYER, W.J.; A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal Biochemical Physiology*. v. 37. p. 911-917. 1959.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D'ARCE, B.; Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. **Química Nova**. 2009.v32. n.04 são Paulo. P849- 854.

CABRAL, A.L.; CAMPOS, J.M.C.; FURQUIM, L.C.; CASTRO, C.F.S.; RESENDE, O. Avaliação da secagem sobre a qualidade do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas l.*). In CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS DE PINHÃO MANSO, 1., 2009, Brasília-DF. **Anais...** Brasília-DF: CD/ROM, 2009.

CHIU, M.C., GOMES, M. Estudo da viabilidade para aproveitamento da gordura de aves de corte (frango). In: SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,6, São Carlos, 1998. **Resumos**. São Carlos: EESC, USP, 1998. p. 457, abstr.n.11.08.

COSTA, T.L. Características físicas e físicoquímicas do óleo de duas cultivares de mamona. 2006. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande.

CUNHA, M.E.; Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. 2008.

FIGUEIREDO, E.A.P. Como está a avicultura brasileira. **Revista Brasileira de Agropecuária**, ano II nº 13. 2001. p.12-16.

FERRARI, R.A.; KOLLER, F.R.; Fracionamento da Gordura de Frango. *Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias*. v.7, n.1, p. 43-51, 2001.

FOLCH, J., LESS, M., STANLEY, S.; A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biological. Chemistry*, v. 226, n.1, p.497-509. 1957.

GOMES, L.F.S.; SOUZA, S.N.M.; BARICCATTI, R.A.; Biodiesel produzido com óleo de frango. **Acta Sci. Technol.** Maringá, v.30, n.1, p. 57-62, 2008.

HILDITCH, T.P. The chemical constitution of natural fats. **Wiley**. New York. p.64. 1941.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 1. ed. Digital. Brasília, D.F.: Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2008.

KONDAMUDI, N., STRULL, J., MISTRA, M., MOHAPATRA, S.K., A Green process for producing biodiesel from feather meal. **Journal of agricultural and food chemistry**. V.57, p.6163-6166, 2009.

KRAUSE, L. C., Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química, 2008.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; *Energy and Fuels* 2006, 20, 2274-2280.

MALTA, G.; SPONQUIADO, R.; FERRAZ, V.P.; SEGALL, S.D. Utilização de resíduos da indústria de carnes para produção de biodiesel. Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil, 23 a 28 de setembro de 2007, Caxambu –MG.

MOORE, G. R. P. Extração, caracterização e uso de queratina de penas de frango para obtenção de filmes biodegradáveis. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC), 2007. 126p. Tese (Doutorado em Engenharia Química).

PEREIRA, A.S.; MIKULSKI, J.; PRATT, D.E.; STADELMAN, W.J. A comparison of quality of chicken fried in vegetable oil, chicken fat or duck fat. **Poultry Science**. Champaign, v.56, p. 370-373, 1977.

PINHÃO MANSO (2005), Propriedades físicas Disponível em: <http://www.pinhaomanso.com.br/propiedades.html>, Acesso em 25 de Janeiro de 2012.

ROCHA, Daniel de Queiroz et al. Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Quím. Nova** [online]. v.31, n.5, pp. 1062-1066. 2008.

SCHROEDER, P.; CHAVES, E.S.; SOARES, R.M.; MOECKE, E.H.S.; Caracterização de Gordura Proveniente de Sistema de Tratamento de Efluentes de Indústria de Abate de Aves Para Produção de Biodiesel. **Anal.** 58 Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Santa Catarina. RS. 2006

SOARES, J. C.; Relatório Final Iniciação Científica, 2010.

SOUZA, J.C.V.B.; Embrapa propõe transformação de gordura animal em biodiesel. Disponível em: <http://www.embrapa.gov.br/imprensa/noticias/2006/setembro>. Acesso em: 05 de setembro de 2011.

SWERN, D. **Composition and characteristics of individual fats and oils.** In: SWERN, D. Bailey's industrial oil and fat products. 4.ed. New York: Wiley Interscience Publishers, v.1, cap.6, p.289-477. 1979.

UBA – União Brasileira de Avicultura – Relatório anual 2009. Disponível em: <http://www.abef.com.br/uba/exibenoticiauba.php?notcodigo=2041> Acesso em: 05 de setembro de 2011.

USDA - United States Department of Agriculture. USDA agricultural projections to 2019 Washington, 2010, 106 p.

CAPÍTULO 2

Produção de Biodiesel de Gordura de Pena de Frango de Corte

Biodiesel Production from Chicken Fat Feather.

Resumo – Este trabalho foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, e descreve um novo uso para um produto comumente descartado no meio ambiente, utilizando o mesmo para a produção de biodiesel. Várias fontes têm sido investigadas para a produção de biodiesel já que os altos preços do petróleo e a instabilidade encarecem os combustíveis mais comumente utilizados. Fonte de óleos vegetais, que são mais comumente utilizados, tem como ponto de negativo sua utilização no consumo humano e animal, assim, fontes alternativas que não competem com outras utilizações e ainda, podem ter um valor ambiental, os quais surgem como matérias-primas interessantes, requerendo apenas a pesquisa para mostrar a sua utilidade. Então, sabendo que a grande quantidade de penas produzida no Brasil, especialmente com o aumento exponencial da produção de frangos de corte, o uso para a produção de biodiesel pode se tornar uma realidade em várias formas interessantes. Neste trabalho, a extração de gordura foi realizada utilizando um extrator Soxhlet. O processo de transesterificação usando metanol ocorreu através de dois catalisadores (NaOH e KOH) com duas temperaturas diferentes (30 °C e 60 °C). Os resultados de rendimento foram analisados por análise de variância, adotando o nível de 5% de probabilidade. A gordura e biodiesel obtidos foram avaliados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para estimar a porcentagem de ésteres metílicos formados. O melhor processo de transesterificação foi utilizando KOH a 30 ° C, e a gordura apresentou uma boa quantidade de ésteres metílicos, provando ser uma boa fonte para produção de biodiesel.

Palavras Chave: Pena de frango. Caracterização. Biodiesel. Extração.

Abstract - This work was conducted in completely randomized design. This paper describes a new use for a by-product commonly discarded into the environment, using the same for biodiesel production. Several sources have been investigated for the production of biodiesel since the high oil prices and instability. Sources of vegetable oils have the negative point for

their use be utilized in human and animal consumption, so alternative sources that do not compete with other uses and still may have an environmental value emerge as main raw materials, requiring only research to prove its usefulness. So, knowing the large amount of feathers produced in Brazil, especially with the exponential increase in broiler production, the use for biodiesel production can become a reality in several interesting ways. In this work the extraction of fat was done using a soxhlet. The transesterification process using methanol occurred through two catalysts (NaOH and KOH) with two different temperatures (30°C and 60°C). The income results were analyzed by analysis of variance, adopting the 5% level of probability. The fat and biodiesel obtained was evaluated by high performance liquid chromatography (HPLC) to estimate the percentage of methyl esters formed. The transesterification process was best achieved with KOH at 30°C, and the fat had a good amount of methyl esters formed, proving to be a good source.

Key words – Chicken feather. Characterization. Biodiesel. Extraction.

Introdução

A fim de manter o desenvolvimento da humanidade e seu estilo de vida, o uso de combustíveis fósseis torna-se imperativo (FARIA et al., 2008). Cem anos atrás, Rudolf Diesel testou o óleo vegetal como combustível para seu motor, utilizando o óleo de amendoim (SHAY, 1993). Contudo, com o advento do petróleo a preços acessíveis, frações adequadas do petróleo bruto foram refinadas para servir como combustível para motores a diesel, deixando de lado as pesquisas com óleos e gorduras. Na década de 1930 e 1940 os óleos vegetais chegaram a ser utilizados como combustíveis, mas apenas em situações de emergência. Com o declínio das reservas mundiais de petróleo e crescente consciência ambiental, a necessidade de fontes alternativas tem aumentado, principalmente na substituição do diesel. A melhor opção atual, principalmente devido às suas propriedades semelhantes ao diesel é o biodiesel do óleo vegetal ou gordura animal (KUSDIANA e SAKA, 2009).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo do Brasil (ANP, 2005), o biodiesel é definido como um composto derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para gerar outro tipo de

energia que pode parcialmente ou totalmente substituir combustíveis fósseis (COSTA NETO et al, 2000;.. FERRARI et al, 2005).

O biodiesel é produzido a partir de conversão de óleos ou gorduras em ésteres de cadeia longa mono alquilo. Estes produtos podem também ser chamados ésteres metílicos de ácidos gordos ou etílicos, dependendo do álcool utilizado, ou FAME. Geralmente, a cada 100 kg de gordura ou óleo reagindo com 10 kg de álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, produz 100 kg de biodiesel e 10 kg de glicerina. A glicerina é o principal co-produto do biodiesel e é definido como um carboidrato (TYSON e McCormick, 2006).

O principal problema encontrado na produção de biodiesel é a falta de fontes que não concorram com fontes alimentícias tanto animal quanto humana, como é o caso do óleo de soja, que responde por cerca de 90% da produção brasileira de óleo vegetal (MOTHÉ et al., 2005).

Na busca por novas fontes de matéria-prima para produção de biodiesel, as gorduras animais aparecem como uma boa fonte, uma vez que não competem com a alimentação humana ou animal. Além disso, tem uma grande produção sem muitos usos viáveis (KONDAMUNDI, 2009).

As gorduras de origem animal são fontes interessantes para a produção de biodiesel, pois a qualidade é semelhante ao biodiesel de fontes vegetais. No entanto, uma exceção deve ser tida em conta, devido à alta viscosidade do lubrificante, biodiesel de origem animal podem causar problemas no sistema de injeção de motores de ignição por compressão (Kumar et al, 2006; CONCEIÇÃO et al, 2007).

Outros fatores a favor do uso das gorduras animais são que, além de ser uma fonte que não tem concorrência, o preço final é muito mais barato. Para dar uma idéia, um quilo de sebo bovino se transforma em 1 kg de óleo pronto para uso, enquanto um quilo de grãos de soja é transformada, em média, em 170 gramas de óleo, sem comparar os custos de aquisição e variabilidade de preços (KRAUSE, 2008).

Mas há um problema recorrente no uso de fontes naturais para a produção de biodiesel. Óleos vegetais e gorduras naturais de origem animal são extraídos ou pressionado para obter o óleo bruto ou de gordura. Estes processos geralmente resultam na formação de porções de ácidos graxos livres, fosfolípidos, esteróis, água, odorantes e outras impurezas.

Mesmo óleos refinados e gorduras contêm pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água. O ácido graxos livres e água têm efeitos significativos sobre a transesterificação de glicérides com álcoois (MA e HANNA, 1999).

Assim, novas fontes com potencial para a produção de biodiesel são pesquisadas todos os dias. Uma fonte que pode ser interessante neste ideal é o uso da pena de frango, já que milhares de toneladas são produzidas diariamente sem um destino final que não afete o meio ambiente (ONIFADE et al., 1998). Atualmente o principal uso de penas é para a produção de farinha para alimentação animal, mas esta indústria não pode consumir toda a produção.

Materiais e Métodos

Materials. Pena de frango de corte oriundas de uma fábrica local (BrFoods S/A). Triturador de facas modelo Manesco & Ranieri, extractor *soxhlet* e um cromatógrafo. Éter de petróleo, methanol anidro, hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCL), todos adquiridos de empresas idôneas.

Extração e Purificação da Gordura de Pena de Frango. As penas foram lavadas segundo ASTM (D584-96), secas em estufa de ventilação forçada, marca Tecnal, modelo 398/2 a 40 °C por 72 horas, e depois picadas no moinho de facas marca Manesco & Ranieri modelo Willey com 1 mm de espessura.

Para a determinação do rendimento, foi utilizado um extrator *soxhlet* utilizando éter de petróleo por 12 horas de extração. Foram pesados 20 gramas de amostra em cartucho de *soxhlet* e acondicionado no extrator. O balão, previamente pesado, com o resíduo de gordura após a extração, foi transferido para uma estufa a 105°C, por cerca de uma hora para a volatilização total do solvente. Posteriormente, foi pesado e os resultados aplicados na Equação (1) para cálculo do rendimento de gordura da pena. segundo metodologia da AOAC – Association of Analytical Communities (1995).

$$\% \text{ Extrato Etéreo} = \frac{100 \times N}{P} \quad (1)$$

N : n° de gramas de óleo;

P¹ : n° de gramas da amostra.

A quantificação da gordura seguiu a metodologia descrita por AOAC – Association of Analytical Communities (1995).

A gordura foi acondicionada em tubos de vidro coberto com papel laminado e acondicionado no refrigerador.

Transesterificação e Caracterização do Biodiesel. Para a reação de transesterificação foi utilizado 5 gramas de gordura, 2mL de metanol e 0,1g de dois catalisadores diferentes (KOH e NaOH) (Figura 1). O catalisador foi previamente dissolvido no metanol formando os metóxidos de sódio e potássio. Este processo ocorreu em um balão de fundo chato com agitação magnética. Posteriormente a gordura foi adicionada e mantida sob agitação por 2 horas com aquecimento em duas temperaturas (30 °C e 60 °C). O produto formado foi pesado para cálculo de rendimento, se subseqüentemente lavado com HCL para remoção de traços de sabão. A fase orgânica foi separada por decantação e a gordura recuperada.



Figura 1 – Transesterificação da gordura de pena de frango de corte.

O biodiesel formado foi enviado para o Centro de Monitoramento, Pesquisa e Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Óleos e Derivados – CEMPEQC, localizado no instituto de química da Universidade Estadual Paulista (UNESP-IQ).

A análise quantitativa dos ésteres metílicos foi realizada de acordo com a norma EN 14103, conforme estabelecido pela ANP n ° 07 de 2008/03/20 (BRASIL, 2011). A PT 14103 (2009) é um método padrão para a determinação do teor total éster metílico do ácido linolénico em amostras de biodiesel. Instrumentalmente, PT 14 103 utiliza um cromatógrafo de gás

acoplado a um detector de ionização de chama (GC-FID) modelo GC2010, Shimadzu, controlada pelo GCSolution programa. A coluna capilar utilizada foi Stabilwax ® marca Restek, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interior e uma espessura de revestimento interno de 0,25 micrómetros.

O injetor e do detector foi programado para funcionar a 250 ° C e o fluxo de gás transportador hélio foi 2ml / min e pressão de 100 kPa. O injetor operou no modo split, razão 1:20. A temperatura da coluna e do forno foram 120 ° C durante 2 min, 10 ° C min⁻¹ até 180 ° C, 180 ° C durante 3 min, 5 ° C min⁻¹ até 240 ° C, 240 ° C durante 10 min, a análise do tempo total de 33 minutos.

Para preparar a amostra, aproximadamente 250 mg de biodiesel foi medida num frasco de 10 mL. Em seguida foram adicionados 5 mL de padrão interno C17 (heptadecanoato metil) usando uma pipeta. Solução C17 foi utilizado padrão asinterna, foi previamente preparado por uma massa de pesagem 500 mg num balão volumétrico de 50 mL, com posterior adição de grau cromatográfica heptano. O padrão interno de concentração deve ser muito próxima de 10 mg/mL.

A quantificação de ésteres foi realizada utilizando a soma das áreas de todos os picos obtidos a partir de tempos de retenção dos picos thechromatographic C14 (metil miristato) e C24 (nervonato de metilo), incluindo C17 (heptadecanoato metil) utilizado como um padrão interno, de acordo com a seguinte equação (Figura 2):

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

Parâmetros	Valor
$\sum A$ (soma das áreas dos picos)	16853688
A_{EI} (área do heptadecanoato de etila)	1600893
C_{EI} (concentração do heptadecanoato de metila) (mg/mL)	5
V_{EI} (volume do heptadecanoato de metila) (mL)	5
m (massa da amostra) (mg)	250

Figura 2 – Equação para cálculo da area na análise cromatográfica de ésteres metílicos.

Resultados e Discussão

Pode-se notar através do rendimento da transesterificação que a reação com KOH foi melhor do que a obtida com NaOH como catalisador, enquanto que a temperatura de 30 °C foi melhor do que 60 °C como pode ser visto na Tabela 1. Houve também a interação entre o catalisador e a temperatura com o uso de KOH a 30 °C sendo a melhor, enquanto o uso de NaOH a 30 °C foi o pior avaliado como pode ser visto na tabela 2.

O KOH por ter uma cadeia mais curta, acelera melhorando a resposta e formando menos sabão que o NaOH (Fukuda et al, 2001;. SANTACESARIA et al, 2007;. PARENTE, 2008), que pode explicar os resultados deste trabalho. No entanto, o uso de KOH no Brasil, é inferior, devido ao seu elevado valor. As gorduras animais, mesmo utilizando um processo de lavagem e secagem, a fim de remover o conteúdo elevado de humidade e contaminantes, ainda tem uma grande quantidade de água. Assim, o catalisador que acelerou a reação e começou menos tempo em contacto com a gordura produz menos sabão, o que é o caso do KOH.

BEVILAQUA et al. (2008), trabalhando com a influência da temperatura sobre a rota metanólica de produção, concluiu que o aumento da temperatura tem um efeito negativo sobre o rendimento.

LIMA et al. (2010) descreveu que embora a influência da temperatura sobre a reação de transesterificação, em comparação com outros parâmetros tais como a concentração do catalisador, a velocidade de rotação, tempo de reação e do catalisador utilizados, é a menor influência no rendimento.

Tabela 1 – Rendimento na produção de biodiesel a partir de gordura de pena de frango utilizando dois catalisadores e duas temperaturas. *Yield of biodiesel from chicken fat feather using two catalysts and two temperatures.*

Catalisador	Rendimento (%)
KOH	80.20 A
NaOH	83.07 B
F Teste	60.19**
dms (5%)	1.82
Temperatura	
30 °C	87.17 A
60 °C	85.10 B
F Teste	6.83**
dms (5%)	1.82
Catalisador X Temperatura	19.49**
CV (%)	1.59

Médias seguidas por diferentes letras maiúsculas na coluna diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 2 – Desdobramento comparativo da reacção de transesterificação usando dois catalisadores (KOH e NaOH) e duas temperaturas (30 °C e 60 °C). *Comparative Breakdown of transesterification reaction using two catalysts (KOH and NaOH) and two temperatures (30 °C and 60 °C).*

Catalyst	Temperature		F test
	30 °C	60°C	
KOH	91.93 Aa	86.47 Ba	23.91**
NaOH	82.40 Ab	83.73 Ab	1.42 NS
F test	72.76**	5.98*	

Médias seguidas por letras diferentes em maiúsculas e minúsculas na coluna e na linha diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

O único fator limitante é a consistência da gordura que pode tornar o combustível mais denso em épocas frias. Assim, uma alternativa é usar este biodiesel misturado até 40% com o diesel (chamado B40).

A quantidade de biodiesel obtida a partir do uso de óleo de soja gira em torno de 90% (REZENDA et al., 2007). No entanto a utilização de óleo de soja torna-se um concorrente para a alimentação humana e animal, de modo biodiesel a partir de penas de gordura de galinha pode ser uma fonte excelente uma vez que leva os resíduos industriais e produz um produto que pode gerar renda e empregos para a economia.

A gordura de pena de frango quanto analisada por cromatografia obteve uma quantidade de 92.2% w / w de esteres formados (Figura 3), valor este que se enquadra nas especificações para biodiesel descrita por BRASIL (2009), que diz que fontes de biodiesel devem obter no mínimo 60% de conversão.

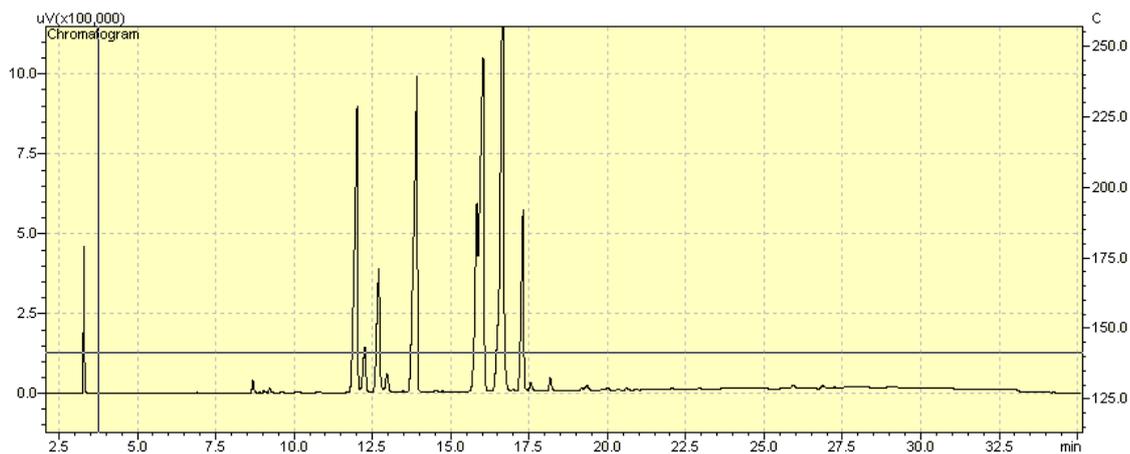


Figura 3. Cromatografia do biodiesel produzido a partir da gordura de pena de frango de corte.

Conclusão

A produção de biodiesel a partir de penas gordura de frango provou ser uma alternativa viável e interessante uma vez que não só gerar um produto comercial que além de dar destino a uma fonte prejudicial ao meio ambiente ainda agrega valor a um subproduto aquecendo a economia do país.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a BR Foods por fornecer as penas utilizadas neste trabalho e ao CNPq pela bolsa concedida.

Referencias Bibliográfica

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Resolução ANO Nº 42, de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – Retificada DOU 19.4.2005. Brasília, 2005

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. 1995. Official Methods of Analysis. 16.ed. AOAC, Washington, DC.

BEVILAQUIA, G., PIGHINELLI, A.L.M.T., PARK, K.J.; Influência da Temperatura na Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel em Rota Metílica. **Anais**. XVI Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp. Unicamp. SP. 2008

BRASIL – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 16.12.2009 - DOU 17.12.2009**. Brasília, DF. 2009.

BRASIL – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **RESOLUÇÃO ANP Nº 07, DE 09.11.2011 - DOU 10.02.2011**. Brasília, DF. 2011.

CONCEIÇÃO, M.M.; CANDEIA, R. A.; SILVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; FERNANDES, JR., V. J.; SOUZA, A. G.; Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2007, v.11, p. 964 - 975.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**. 2000, 23, 531-536.

EN 14103 Test Method - Submission by the Liquid Biofuels Interest Group of the Bioenergy Association of New Zealand (BANZ). New Zealand. 2009. Disponível em <http://www.bioenergy.org.nz/documents/submissions/LiquidBiofuel/Submission%20Paper%20-%20EN%20Test%20Method_1.pdf> Acesso em: 08 de fevereiro de 2012.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A.; Biodiesel de soja : taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova** 2005, 28, 19- 23.

FARIA, E.A., RAMALHO, H.F., MARQUES, J.S., SUAREZ, P.A.Z., PRADO, A.G.S., Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil. **Appl. Catal. A**, 2008;338:72-78.

FORTES, I.C.P., BAUGH, P.J.; Study of analytical on-line pyrolysis of oils from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS . **J. Braz. Chem.** v. 10. p.469-474. 1999

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering.** v.92. p.405-416. 2001.

KUMAR, M.S.; KERIHUEL, A.; BELLETTRE, J.; TAZEROUT, M.; Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2: Engine test analysis. **Fuel.** 2006, 85, 2646.

KONDAMUNDI, N., STRULL, J., MISTRA, M., MOHAPATRA, S.K., A Green process for producing biodiesel from feather meal. **Journal of agricultural and food chemistry.** V.57, p.6163-6166, 2009.

KRAUSE, L. C., Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química, 2008.

KUSDIANA, S., SAKA, S.; Biodiesel fuel for diesel fuel substitute prepared by a catalyst-free supercritical methanol. **Nihon Enerugi Gakkai Taikai Koen Yoshishu.** p. 186-187. 2002.

LIMA, A.L., LIMA, A.P., PORTELA, F.M., SANTOS, D.Q., BETO, W.B., HERNÁNDEZ-TERRONES, M.G., FABRIS, J.D.; Parâmetros da Reação de Transesterificação Etílica com Óleo de Milho para Produção de Biodiesel. **Eclética Química**. v.35, n.4, p. 101-106. 2010.

MA, F., HANNA, M.A.; Biodiesel Production: A Review. **Biouresource Technology**. v. 70. p.1-15. 1999.

MOTHÉ, C.G., CORREIA, D.Z., CASTRO, B.C.S., CAITANO, M.; Otimização da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Mamona. **Revista Analytica**. N. 19. p. 40-44. 2005.

ONIFADE, A.A.; AL-SANE, N.A.; AL-MUSALLAM, A.A.; AL-ZARBAN, S. A review: potentials for biotechnological applications of keratin degrading microorganisms and their enzymes for nutritional improvement of feathers and other keratins as livestock feed resources. **Biouresource Technology**, v.66, p.1-11, 1998.

PARENTE, E.J.S.; Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Ceará. 2003. Disponível em <<http://www.iadb.org/intal/intalcdi/PE/2008/01430.pdf>>. Acesso em 04 de outubro de 2011.

REZENDE, D.R.; FLEURY FILHO, N.; ANTONIOSI FILHO, N.R. Acompanhamento Cromatográfico da Produção de Biodiesel pela Conversão de Triacilglicerídeos em Diacilglicerídeos, Monoacilglicerídeos e Ésteres de Ácidos Graxos. In: **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, 2007, Brasília. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. Brasília - DF : MCT/ABIPTI, 2007. v. 1. p. 1-6.

SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; SERIO M. D.; GUIDA, M.; GAETANO, D.; AGREDA, A.G.; Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v.46, p. 5113- 5121. 2007

SHAY, E.G.; Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**. v.4, p. 227 - 242. 1993.

SOARES, J. C.; Relatório Final Iniciação Científica, IF-Goiano – Instituto Federal de Educação,Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde. 2010.

TYSON, K.S., McCORMICK, R.L.; Biodiesel Handling and Use Guide Third Edition. US Department of Energy. **Technical Report**. 69p. Port Road. Springfield. 2006.

CONCLUSÃO GERAL

De acordo com os resultados obtidos pode se concluir que:

1. O processo de extração da gordura de penas de frango se mostrou possível, principalmente como uso do éter de petróleo a 12 horas, porém para produção em escala industrial é necessário estudar novas formas para esta extração visto que o éter de petróleo é de difícil obtenção e geralmente utilizado em pequena escala;
2. A gordura possui características adequadas para a produção do biodiesel, tendo como empecilho apenas o índice de iodo, que por ser um pouco alto inviabiliza o uso desta gordura em locais frios devido a sua característica;
3. O processo de transesterificação foi satisfatório passando de 90% que é definido como viável pela agência nacional do petróleo (ANP);
4. O uso de KOH foi melhor que o de NaOH, o que para as condições brasileiras não é viável por seu custo mais alto, podendo ser feito novos estudos com catalisadores diferentes.