

Produção de Biodiesel de Óleo de Palma e seus Resíduos Graxos por Transesterificação e Esterificação



ISSN 1517-2201

Outubro, 2008

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Amazônia Oriental
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Documentos339

Produção de Biodiesel de Óleo de Palma e seus Resíduos Graxos por Transesterificação e Esterificação

Marcos Enê Chaves Oliveira

Embrapa Amazônia Oriental
Belém, PA
2008

Esta publicação está disponível no endereço:
http://www.cpatu.embrapa.br/publicacoes_online

Embrapa Amazônia Oriental

Tv. Dr. Enéas Pinheiro, s/n.
Caixa Postal 48. CEP 66095-100 – Belém, PA.
Fone: (91) 3204-1000
Fax: (91) 3276-9845
sac@cpatu.embrapa.br

Comitê Local de Editoração

Presidente: Moacyr Bernardino Dias-Filho
Secretário-Executivo: Walkymário de Paulo Lemos
Membros: Adelina do Socorro Serrão Belém
Ana Carolina Martins de Queiroz
Célia Regina Tremacoldi
Luciane Chedid Melo Borges
Vanessa Fuzinatto Dall’Agnol

Supervisão editorial: Adelina Belém
Supervisão gráfica: Guilherme Leopoldo da Costa Fernandes
Revisão de texto: Luciane Chedid Melo Borges
Normalização bibliográfica: Adelina Belém
Editoração eletrônica: Ione Sena
Foto da capa: Marcos Enê Chaves Oliveira

Revisão Técnica: José Furlan Júnior – Embrapa Amazônia Oriental
Marcus Arthur Marçal de Vasconcelos – Embrapa Amazônia Oriental

1ª edição

Versão eletrônica (2008)

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Embrapa Amazônia Oriental

Oliveira, Marcos Enê Chaves

Produção de biodiesel de óleo de palma e seus resíduos graxos por transesterificação e esterificação / Marcos Enê Chaves Oliveira. – Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2008.

46p. : il ; 21 cm. – (Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 339)

ISSN 1517-2201

1. Biocombustível. 2. Dendê. 3. Planta oleaginosa. 4. Cultura energética. 5. Impacto ambiental. 6. Ácido graxo. I. Título. II. Série.

CDD: 633.851

© Embrapa 2008

Autor

Marcos Enê Chaves Oliveira

Engenheiro Químico, Doutor em Engenharia
Mecânica, Pesquisador da Embrapa Amazônia
Oriental, Belém, PA.

meneov@cpatu.embrapa.br

Apresentação

Neste documento, são apresentadas as atividades desenvolvidas pelo autor durante o seu estágio probatório na Embrapa Amazônia Oriental, no período de 6 de novembro de 2006 a 31 de outubro de 2007. Inicialmente, apresenta-se o relatório dos resultados de pesquisa obtidos na execução do projeto “Agricultura Familiar e Empresarial: produção de Energia/ Biodiesel”.

São apresentados aqui os resultados relacionados a cada uma das metas propostas no projeto direcionadas à conversão do óleo de palma bruto e do resíduo graxo do *Palm Oil Mill Effluent* (POME) para biodiesel. Em seguida, são expostas sugestões para ações voltadas às atividades futuras de acordo com o tema relacionado ao projeto e com a pesquisa sobre biodiesel.

Ao final, é apresentado o conjunto de atividades desenvolvidas pelo pesquisador voltadas para a divulgação e conhecimento do contexto agroenergético no Pará. Nessas atividades, incluem-se as discussões internas sobre Agroenergia, os projetos de pesquisa propostos, as viagens e palestras sobre Agroenergia e as publicações oriundas do desenvolvimento dessas atividades e do projeto de pesquisa.

Cláudio José Reis de Carvalho
Chefe-Geral da Embrapa Amazônia Oriental

Sumário

Produção de Biodiesel de Óleo de Palma e seus Resíduos Graxos por Transesterificação e Esterificação	9
Introdução	9
Objetivos	11
Geral	11
Específicos	11
Metodologia	11
Estudo da cinética de transesterificação	11
Transesterificação alcalina do óleo de palma bruto	19
Transesterificação ácida do resíduo do POME	21
Resultados	22
Transesterificação alcalina do óleo de palma bruto	31
Esterificação dos ácidos graxos do POME	35
Conclusões	41
Sugestões para trabalhos futuros	42
Referências	42
Anexo 1 – Atividades gerais	44

Produção de Biodiesel de Óleo de Palma e seus Resíduos Graxos por Transesterificação e Esterificação

Marcos Enê Chaves Oliveira

Introdução

O aumento da concentração de gases na atmosfera, emitidos pela ação do homem, tem sido questionado fortemente, desde meados do século passado, por pesquisadores, ambientalistas, organizações não-governamentais e outras instituições, como responsável por alterações no clima do planeta. Recentemente, no relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) sobre mudanças climáticas apresentado em fevereiro de 2007, essa posição foi fortalecida ao ser afirmado no documento que “as alterações do clima no planeta são ‘muito provavelmente’ causadas por ação do homem”, em que a expressão “muito provavelmente” significa uma probabilidade estatística acima de 90 % (SOLOMON et al., 2007). Em vista disso, verifica-se neste momento um maior envolvimento da mídia na questão e, ao mesmo tempo, maior preocupação dos governantes em todo o planeta em gerar soluções mitigadoras ou de adaptação às mudanças climáticas globais. Assim sendo, o desenvolvimento de biocombustíveis tem sido uma alternativa proposta como solução de curto prazo para diminuir a emissão de gases na atmosfera, especialmente os de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂). Em função disso, os programas de biocombustíveis dos Estados Unidos da América, da Europa e do Brasil passaram a ser considerados cada vez mais estratégicos e, em decorrência disso, estão sendo fortalecidos neste momento.

No Brasil, a política de biocombustíveis está centrada especialmente no Plano Nacional de Agroenergia (PNA) e no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNB). Por meio desses programas, são estabelecidas as ações estratégicas para a produção de biocombustíveis com viabilidade ecológica e econômica e ainda com capacidade de gerar renda, diminuir desigualdades regionais e, conseqüentemente, promover a inclusão social, em especial dos agricultores familiares. Essas políticas e seus incentivos para a produção de energia renovável têm levado a uma corrida para o desenvolvimento de unidades de produção de etanol e biodiesel em todo o País. Como conseqüência, verifica-se que somente para o biodiesel, a partir de 2004, já se tem mais de uma centena de usinas em operação ou em implementação em todo o País (MENANI, 2007). Por outro lado, a oferta de matéria-prima para essas usinas não tem crescido no mesmo ritmo e a pressão por esse aumento tem levado a iniciativas que incentivam o cultivo de espécies agroenergéticas das quais não se tem conhecimento agrônômico suficiente ou que não foram adaptadas para as regiões nas quais estão sendo cultivadas. Além disso, o preço de óleo de soja, única fonte com escala de produção adequada no momento, está superior ao preço do equivalente do óleo diesel. Em vista disso, o cenário aponta para um não atendimento da adição de 2 % de biodiesel ao diesel em 2008, conforme estipula a lei 11.097. Uma alternativa está na elevação do subsídio governamental para viabilizar a utilização do óleo de soja.

Dentro do contexto do cenário delineado, os resultados aqui apresentados referem-se ao aproveitamento de um resíduo graxo agroindustrial proveniente da cadeia da dendeicultura, que tem um forte potencial de ter viabilidade financeira mesmo sem subsídios. A análise efetuada envolve etapas de simulação numérica para estudo da cinética de transesterificação de óleos vegetais, a transesterificação alcalina do óleo de palma bruto e a transesterificação alcalina do resíduo graxo do *Palm Oil Mill Effluent* (POME), conforme apresentado nos tópicos a seguir.

Objetivos

Geral

O objetivo geral, no contexto das atividades do pesquisador, foi otimizar o processo de produção de biodiesel do óleo de palma e de seus resíduos graxos.

Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

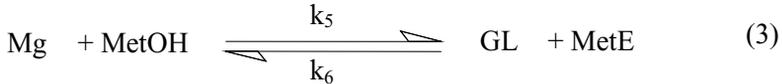
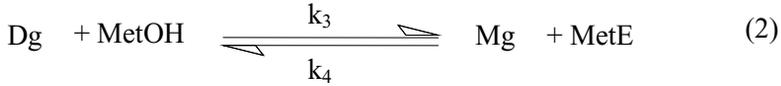
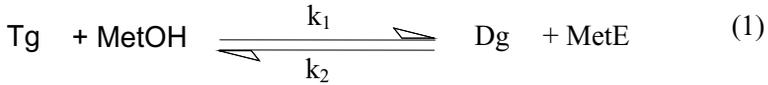
- Definir a cinética de transesterificação de óleo de palma com base na glicerina.
- Avaliar a possibilidade de aproveitamento do óleo residual do POME para produção de biodiesel.
- Otimizar o processo de produção de biodiesel de óleo de palma.

Metodologia

Estudo da cinética de transesterificação

Modelagem matemática

Nas equações (1) a (3), são apresentados os passos reacionais existentes na transesterificação de óleos vegetais para obtenção do biodiesel (DIASAKOU et al., 1998). Nessas reações, considera-se que a transesterificação é efetuada com o metanol, embora o etanol siga o mesmo procedimento (FREEDMAN et al., 1986). No passo (1), o triglicerídeo (Tg) reage com o metanol (MetOH), resultando na formação de uma molécula de diglicerídeo (Dg) e em uma molécula de metil éster (MetE). Em seguida, passo (2), o diglicerídeo formado reage com o metanol, levando à formação de monoglicerídeo (Mg) e mais metil éster. Finalizando, o monoglicerídeo é convertido no passo (3) à glicerina (GL) e a mais um metil éster.



Em que:

MetE_x = metil éster formado no passo reacional x ($x = 1, 2$ ou 3);

k_1 = constante cinética direta da reação 1;

k_2 = constante cinética inversa da reação 1;

k_3 = constante cinética direta da reação 2;

k_4 = constante cinética inversa da reação 2;

k_5 = constante cinética direta da reação 3;

k_6 = constante cinética inversa da reação 3.

O sistema reacional descrito anteriormente foi estudado, do ponto de vista numérico, por meio do modelo desenvolvido por Nouredini e Zhu (1997) e por meio de uma simplificação matemática desse modelo, desenvolvida neste trabalho, conforme descritos a seguir.

Modelagem desenvolvida por Nouredini e Zhu (1997)

Nouredini e Zhu (1997) estudaram a cinética da transesterificação alcalina do óleo de soja com metanol catalisada por hidróxido de sódio a 2 % e consideraram, nas condições por eles estudadas, que as reações são reversíveis, apresentando a cinética descrita nas equações (4) a (8). Nessas equações, a concentração das espécies descritas anteriormente é representada por uma letra "C" maiúscula, seguida do nome da espécie, conforme já definido anteriormente.

$$\frac{dC_{Tg}}{dt} = k_1 C_{Tg} C_{MeOH} + k_2 C_{Dg} C_{MetE} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{Dg}}{dt} = k_1 C_{Tg} C_{MeOH} - k_2 C_{Dg} C_{MetE} - k_3 C_{Dg} C_{MeOH} + k_4 C_{Mg} C_{MetE} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{Mg}}{dt} = k_3 C_{Dg} C_{MeOH} - k_4 C_{Mg} C_{MetE} - k_5 C_{Mg} C_{MeOH} + k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{MetE}}{dt} = k_1 C_{Tg} C_{EtOH} - k_2 C_{Dg} C_{MetE} + k_3 C_{Dg} C_{MeOH} - k_4 C_{Gl} C_{MetE} + k_5 C_{Mg} C_{MetE} - k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{Gl}}{dt} = k_5 C_{Mg} C_{MeOH} - k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (8)$$

Para a simulação das equações (4) a (8), considerou-se que havia inicialmente somente a presença de triglicerídeo e metanol, e que não havia a presença de monoglicerídeo, diglicerídeo, metil éster e glicerina.

Modelagem proposta no presente trabalho

O modelo desenvolvido no presente trabalho também leva em consideração que as reações são reversíveis. Esse modelo substitui as variáveis originais pelo avanço das reações em cada passo da transesterificação, cuja descrição está apresentada nas equações (9) a (17). Uma das grandes vantagens dessa mudança de variáveis reside na diminuição do número de equações a serem resolvidas, que nessa nova situação são somente 3, enquanto no modelo anterior são 5.

$$x_1' = k_1 \cdot (TG_0 - x_1) \cdot (Et_0 - x_1 - x_2 - x_3) - k_2 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (x_1 + x_2 + x_3) \quad (9)$$

$$x_2' = k_3 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (Et_0 - x_1 - x_2 - x_3) - k_4 \cdot (x_2 - x_3) \cdot (x_1 + x_2 + x_3) \quad (10)$$

$$x_3' = k_5 \cdot (x_2 - x_3) \cdot (Et_0 - x_1 - x_2 - x_3) - k_6 \cdot x_3 \cdot (x_1 + x_2 + x_3) \quad (11)$$

As relações entre os avanços representados nas equações (9) a (11) e o balanço molar, ou mais propriamente a concentração molar, das espécies reagentes são apresentadas nas equações (12) a (17).

$$TG = TG_0 - x_1 \quad (12)$$

$$DG = x_1 - x_2 \quad (13)$$

$$MG = x_2 - x_3 \quad (14)$$

$$MEtOH = MEtOH_0 - x_1 - x_2 - x_3 \quad (15)$$

$$GL = x_3 \quad (16)$$

$$EtE = x_1 + x_2 + x_3 \quad (17)$$

Em que:

TG_0 = concentração inicial de triglicerídeo (mol/L);

Et_0 = concentração inicial de etano (mol/L);

$MEtOH_0$ = concentração inicial de metanol (mol/L);

x_1 = avanço da reação 1;

x_2 = avanço da reação 2;

x_3 = avanço da reação 3;

Como condição inicial desse novo modelo, considerou-se que os avanços eram nulos.

Matematicamente, os dois equacionamentos são equivalentes, levando aos mesmos resultados de concentração das espécies reagentes, conforme será apresentado nos resultados.

Simulação numérica

Utilizou-se a linguagem de programação Fortran para desenvolver um programa baseado no método numérico de Runge-Kutta de quarta ordem para simular equações ou sistemas de equações diferenciais ordinárias. Para isso, os dados de entrada do programa consistem nas condições iniciais das espécies reagentes, no intervalo de tempo de simulação e no passo de discretização no tempo. Esse programa foi utilizado na simulação numérica de modelos matemáticos da cinética de transesterificação de óleos vegetais, cuja descrição é apresentada a seguir.

Validação do programa

O programa desenvolvido para simulação dos modelos cinéticos representados pelas equações (4) a (8) e (9) a (11) foi validado por meio da resolução de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, sistemas de duas equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, sistemas de três equações diferenciais ordinárias de primeira ordem e por meio de dados experimentais da literatura para transesterificação catalítica e não catalítica do óleo de soja, conforme será apresentado a seguir.

Validação do programa por meio de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Nos subtópicos a seguir, temos algumas equações e sistemas de equações diferenciais ordinárias utilizadas para validar o programa e suas respectivas condições iniciais.

Equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Nessa etapa do trabalho, fez-se a resolução numérica de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem do tipo apresentado na equação (18).

$$y' = F(x, y) \quad (18)$$

A primeira equação diferencial a ser simulada é representada na equação (19), enquanto na equação (20) apresenta-se a condição inicial, num intervalo de simulação de 0 a 5.

$$y' = y^2 + x^2 \quad (19)$$

$$y'(0) = 1 \quad (20)$$

A equação (18) tem como solução analítica a série de potência apresentada na equação (21), com termo de recorrência apresentado na equação (22).

$$y = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot n \cdot x^{n-1}}{\sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot x^n}$$

$$a_{n+2} = -\frac{a_{n-2}}{(n+2)(n+1)}, \quad n \geq 2, \quad a_2 = 0 \quad e \quad a_3 = 0,$$

Em que:

a_n = termo de recorrência da série.

Sistemas de duas equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Nessa segunda etapa do trabalho, realizou-se a resolução numérica de sistemas de duas equações diferenciais ordinárias de primeira ordem do tipo apresentado na equação (23) e (24).

$$y'_1 = F(x, y, z)$$

$$y'_2 = G(x, y, z)$$

O primeiro sistema de duas equações diferenciais a ser simulado é representado pelas equações (25) e (26).

$$y' = z$$

$$z' = -x^2 \cdot y$$

Nas equações (27) e (28), temos a condição inicial num intervalo de simulação de 0 a 1.

$$y'(0) = 0$$

$$z'(1) = 0$$

Sistemas de três equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Nessa terceira etapa do trabalho, realizou-se a resolução numérica de sistemas de três equações diferenciais ordinárias de primeira ordem do tipo apresentado na equação (29), (30) e (31).

$$y'_1 = F(x, y, z, w) \quad (29)$$

$$y'_2 = G(x, y, z, w) \quad (30)$$

$$y'_3 = H(x, y, z, w) \quad (31)$$

O primeiro sistema de três equações diferenciais ordinárias de primeira ordem a ser simulado é representado pelas equações (32), (33) e (34).

$$y'_1 = -2 \cdot y_1 \quad (32)$$

$$y'_2 = 5 \cdot y_1 \quad (33)$$

$$y'_3 = 3 \cdot y_2 \quad (34)$$

Nas equações (35), (36) e (37), temos as condições iniciais, num intervalo de simulação de 0 a 2.

$$y'_1(0) = -2 \quad (35)$$

$$y'_2(1) = -2 \quad (36)$$

$$y'_3(-1) = -2 \quad (37)$$

Validação por meio de dados experimentais da literatura

A validação com dados experimentais foi efetuada utilizando-se dados obtidos dos trabalhos de Diasakou et al. (1998) e Nouredini e Zhu (1997) para a transesterificação do óleo de soja com metanol sem catalisador. O resultado dessa validação e outros são apresentados a seguir.

Análise da glicerina em amostras reacionais

A análise da glicerina livre produzida na reação 3 é um dos indicadores do rendimento da reação de transesterificação. Assim sendo, buscou-se desenvolver uma metodologia para avaliar a quantidade de glicerina livre produzida nas reações de transesterificação em estudo neste trabalho. A metodologia consistiu em uma adaptação da metodologia desenvolvida por Bondiolli e Bella (2005). A adaptação consistiu, principalmente, em mudar a faixa de concentração em análise. A metodologia consiste em transformar a glicerina presente no óleo ou no biodiesel em um aldeído por meio da reação com o metaperiodato de sódio e, posteriormente, reagir esse aldeído com a acetilacetona. O composto resultante pode ser quantificado por meio de UV-visível em 410 nm. Os passos para obtenção da curva de calibração são apresentados a seguir.

- Aquecer o óleo e adicionar a mesma quantidade de água destilada quente e colocar sal de cozinha para quebrar a emulsão. Levar a estufa em 60 °C por 1h.
- Fazer a separação do óleo na centrífuga e depois adicionar o sulfato de sódio anidro (100 g) por 24h, fazer a separação do óleo.
- Pesar em erlenmeyer quantidades de 1 g, 3 g, 6 g, 9 g e 12 g de glicerina pura e completar para 100 g do óleo lavado e seco, obtendo cinco amostras do óleo.
- Agitar a amostra no agitador magnético com aquecimento de no máximo 60 °C por 10 minutos.
- Retirar em triplicata 1 g da amostra e colocar no tubo de ensaio com tampa rosqueada e adicionar 4 ml de hexano, 4 ml de solução água-etanol 1:1 e centrifugar por 15 minutos.
- Retirar 0,5 ml da fase inferior e diluir em 250 ml de água destilada.
- Retirar 1 ml da diluição (em triplicata) e adicionar 1 ml de etanol, homogeneizar bem.
- Adicionar 1,2 ml de metaperiodato de sódio 10 mM, agitar por 30 segundos e, em seguida, 1,2 ml de acetilacetona 0,2 M e agitar por 1 minuto em banho-maria a 70 °C.
- Fazer a leitura para cada amostra no UV-visível a 410 nm e obter a curva de calibração para a concentração, ou massa, de glicerina em função da transmitância.

As soluções de acetilacetona e metaperiodato de sódio são feitas a partir das soluções de ácido acético 1,6 M e acetato de amônia 4 M.

Transesterificação alcalina do óleo de palma bruto

No processo de transesterificação alcalina, em vista da caracterização inicial, não se desenvolveu a etapa de pré-condicionamento. Em vista disto, a reação foi efetuada com o óleo bruto durante o tempo reacional definido e seguiu-se então para a separação de fases. A retirada de etanol por evaporação foi utilizada quando a separação de fases não ocorria espontaneamente.

Pré-condicionamento do óleo para a transesterificação

Não foi efetuado pré-condicionamento.

Reação de transesterificação do óleo vegetal

As reações de transesterificação efetuadas em laboratório foram conduzidas em reator a batelada com controle de temperatura e agitação. Utilizou-se hidróxido de sódio na relação de 1 % em relação ao óleo vegetal como catalisador e o tempo de reação foi mantido em 1 hora. A unidade experimental utilizada é apresentada na Fig. 1 (PAIXÃO et al., 2006) e o óleo utilizado foi proveniente da Agropalma.



Foto: Marcos Ené Chaves Oliveira.

Fig. 1. Unidade de produção de biodiesel para estudo em laboratório.

Após a etapa de pré-condicionamento, os seguintes passos experimentais foram seguidos para a execução dos experimentos:

1. Colocação do óleo no reator.
2. Dissolução do catalisador no álcool.
3. Adição da mistura catalisador/álcool no reator.
4. Fechamento do reator.
5. Retirada de amostra ao final para avaliar o rendimento da reação com ou sem purificação com água.
6. Avaliação do rendimento da reação.

O rendimento da reação é determinado de acordo com a quantificação do glicerol produzido no processo utilizando espectrofotômetro no UV-Visível (BONDIOLLI; BELLA, 2005), ou por meio da pesagem da massa final resultante depois da purificação do produto reacional com água, conforme descrito a seguir. A adição de água para lavagem foi de 15 % em relação à massa de produto reacional.

Separação do glicerol

Após a finalização da reação, o produto reacional foi colocado em funil de decantação por tempo suficiente para a separação de fases entre o glicerol e os ésteres (biodiesel) produzidos.

Planejamento estatístico

Para a etapa de transesterificação alcalina e para a transesterificação ácida, será efetuado o planejamento estatístico utilizando-se a metodologia de planejamento fatorial 2^k com acompanhamento da superfície de resposta.

O planejamento estatístico foi efetuado para determinar o efeito das variáveis: temperatura e razão molar álcool/óleo no rendimento da reação e na separação da glicerina após a reação. Para o fator temperatura serão utilizados como nível inferior 40 °C e como nível superior 60 °C. Para o fator molar, em função de dados da literatura, o nível inferior foi 5 e o nível superior foi 9. Para cada experimento, foi feita uma réplica no ponto central. A seguir, são fornecidos detalhes para os processos propostos.

Transesterificação ácida do resíduo do POME

A reação de esterificação consiste na reação entre ácidos graxos livres (AGL) e um álcool. No presente trabalho, os ácidos graxos livres estão presentes no óleo residual do POME e a reação foi estudada tanto com metanol quanto com etanol. A reação é representada na equação 38 para o etanol.



Os óleos residuais utilizados foram provenientes das lagoas de estabilização da Agropalma e da Palmasa.

Esterificação dos ácidos graxos do POME

O estudo da transesterificação dos ácidos graxos do POME consistiu nas etapas de caracterização da matéria-prima, reação de esterificação e purificação do produto reacional. Cada uma dessas etapas será descrita a seguir.

Caracterização da matéria-prima

Os ácidos graxos recuperados do POME foram caracterizados com relação à sua composição em ácidos graxos, acidez livre e teor de água. A composição dos ácidos graxos foi efetuada por cromatografia gasosa, método AOCS, no laboratório de Agroindústria da Embrapa Amazônia Oriental. A umidade seguiu o procedimento padrão DGF seção C-Gorduras (CIII 13), utilizando-se tolueno como solvente. A acidez livre foi determinada por metodologia padrão alemã (*Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen Abteilung*), substituindo-se KOH por NaOH.

Pré-condicionamento do material

Não houve pré-condicionamento do material estudado.

Reação de esterificação

A reação de esterificação dos ácidos graxos do POME foi efetuada, em escala de laboratório, na unidade experimental apresentada na Fig. 2. Para essa reação, será utilizado ácido sulfúrico a 1 % em relação à massa de óleo como catalisador. A quantidade de etanol utilizado e a temperatura de reação foram variáveis avaliadas.

Resultados

Estudo da cinética de transesterificação

Os resultados a seguir apresentam a validação do programa desenvolvido para simulação de modelos que descrevem a cinética de transesterificação de óleos vegetais, por meio de equações e sistemas de equações ordinárias de primeira ordem com solução analítica e por meio de dados experimentais da literatura, bem como avaliam como determinadas condições de processo afetariam o rendimento da reação de transesterificação.

Estrutura do programa desenvolvido

O programa desenvolvido apresenta a seguinte estrutura: entrada, processamento e saída da informação, conforme será detalhado a seguir.

Na Fig. 1, tem-se o fluxograma das atividades do programa desenvolvido no presente trabalho:

- Entrada de dados: esta é a atividade de registro (alimentação) de dados no sistema. Nesta atividade, entra-se com as condições iniciais, o intervalo de tempo de simulação e o passo de discretização no tempo.
- Análise cinética – RK4: nesta atividade, são realizados os cálculos cinéticos pelo método de Runge-Kutta, obtendo-se o perfil temporal para cada espécie química da reação de transesterificação.
- Impressão dos perfis de concentração: nesta etapa, os perfis de concentração das espécies químicas são colocados sob forma de tabelas em arquivos para processamento posterior.

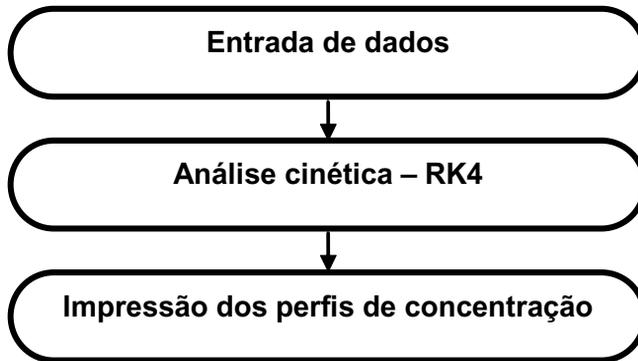


Fig. 1. Atividades do programa desenvolvido.

Resultado da validação do programa

Os resultados a seguir mostram a validação do programa desenvolvido para simulação de modelos que descrevem a cinética de transesterificação de óleos vegetais por meio de equações e dados experimentais da literatura.

Resultado da validação por meio de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Nos subtópicos a seguir, tem-se os resultados das validações do programa por meio das equações e sistemas de equações diferenciais ordinárias.

Equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Na Fig. 2, apresenta-se a comparação entre os resultados analíticos e os resultados simulados pelo programa para a solução da equação (18). Esses resultados foram obtidos com um passo temporal de 0,1 segundo. Observando-os, verifica-se boa concordância entre solução analítica e solução simulada até o valor de 0,8 no eixo das abcissas. A partir de 0,8, verifica-se uma discordância entre os dados simulados e os dados experimentais. Essa discordância já era prevista, pois nessa região há uma descontinuidade da função simulada, conforme discutido por Boyce e Dprima (1977).

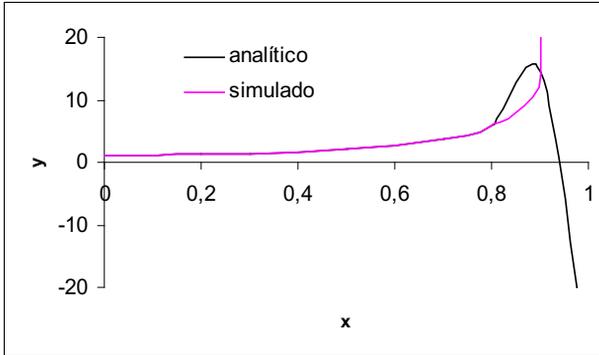


Fig. 2. Comparação entre dados analíticos e simulados.

Sistemas de duas equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Na Fig. 3, apresenta-se a comparação entre os resultados analíticos e os resultados simulados pelo programa para a solução do sistema das equações (24) e (25).

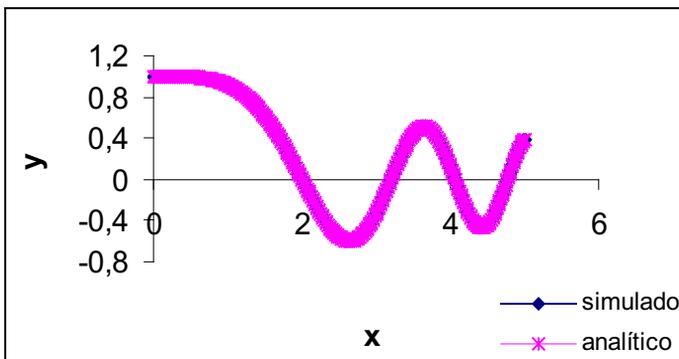


Fig. 3. Comparação entre dados analíticos e simulados.

Sistemas de três equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Na Fig. 4, apresenta-se a comparação entre os resultados analíticos e os resultados simulados pelo programa para a solução do sistema das equações (32), (33) e (34).

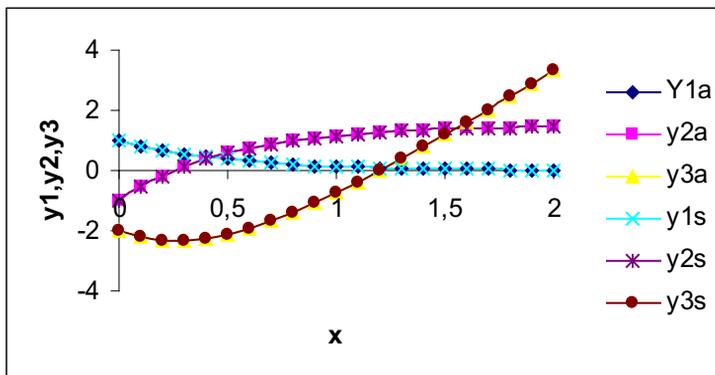


Fig. 4. Comparação entre dados analíticos e simulados.

Resultado da validação do programa por meio de dados da literatura

Como resultado da validação do programa por meio de dados experimentais da literatura, temos a comparação entre os dados simulados com o presente trabalho e os dados experimentais encontrados na literatura.

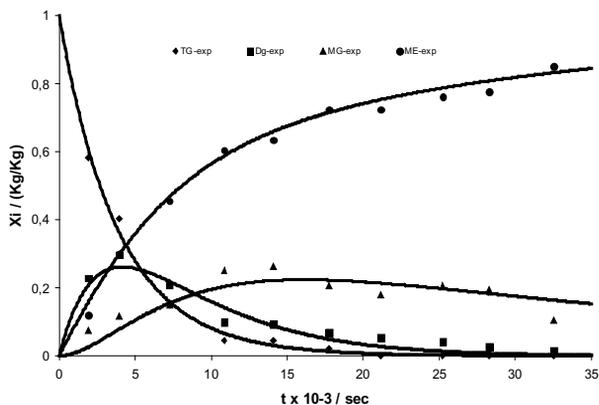
Validação do modelo de reações irreversíveis por meio de dados da literatura

Na Fig. 5, apresenta-se a comparação entre os dados experimentais da literatura e os dados de simulação do modelo irreversível representado pelas equações (7), (8) e (9) obtidos com o programa desenvolvido neste trabalho. Observando-se a Fig. 5, verifica-se uma boa concordância entre os dados simulados com o programa desenvolvido e os dados experimentais. Dessa forma, tais resultados revelam que o programa desenvolvido mostra-se conveniente para simular modelos da cinética de transesterificação de óleos vegetais com o objetivo da produção de biodiesel.

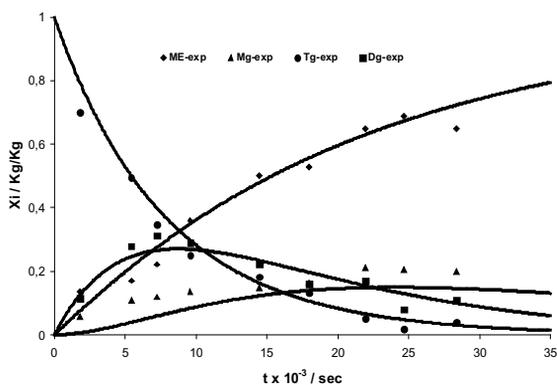
Vale ressaltar que esses dados foram obtidos nas temperaturas de 220 °C e 235 °C. As constantes cinéticas para cada temperatura simulada são apresentadas na Tabela 1 (DIASAKOU et al., 1998).

Tabela 1. Constantes cinéticas das reações.

Temperatura	K_1	K_2	K_3
220 °C	$8,17 \times 10^{-6}$	$6,67 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$
235 °C	$1,90 \times 10^{-6}$	$1,67 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$



a)



b)

Fig. 5. Comparação entre resultado experimental (DIASAKOU et al., 1998) e simulado (presente trabalho): **a)** frações mássicas das espécies químicas em reação a 220 °C; **b)** frações mássicas das espécies químicas em reação a 235 °C.

Validação do modelo de reações reversíveis por meio de dados da literatura

Na Fig. 6, apresenta-se a comparação entre os dados experimentais da literatura e os dados de simulação do modelo reversível representado pelas equações (12) a (15), obtidos com o programa desenvolvido neste trabalho. Observando-se a Fig. 6, verifica-se uma boa concordância entre os dados simulados com o programa desenvolvido e os dados experimentais. Dessa forma, tais resultados revelam que o programa desenvolvido mostra-se conveniente para simular modelos reversíveis da cinética de transesterificação de óleos vegetais com o objetivo da produção de biodiesel.

Tabela 2. Constantes cinéticas das reações a 50 °C.

Reação		Constantes cinéticas	Valor(mol/min.)
TG	DG	k_1	0,050
DG	TG	k_2	0,110
DG	MG	k_3	0,215
MG	DG	k_4	1,228
MG	GL	k_5	0,242
GL	MG	k_6	0,007

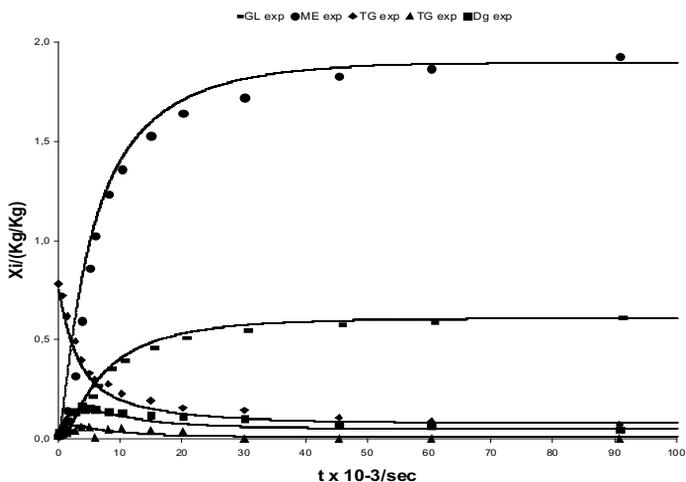


Fig. 6. Comparação entre resultado experimental (NOUREDDINI; ZHU, 1998) e simulado (presente trabalho) para o modelo reversível.

Avaliação de situações de processo

Uma vez validado o programa e o modelo proposto neste trabalho, utilizou-se os dois para avaliar algumas condições prováveis de processo da reação de transesterificação. Na Fig. 7, comparam-se resultados do perfil de rendimento em ésteres para uma situação na qual retira-se a glicerina produzida na reação, após 10 minutos do início da mesma, e para a situação em que não há essa retirada (processo convencional). Os dados foram simulados para uma razão molar de 6:1 álcool/óleo e, conforme observado, verifica-se que a retirada da glicerina aumentou o rendimento final em ésteres.

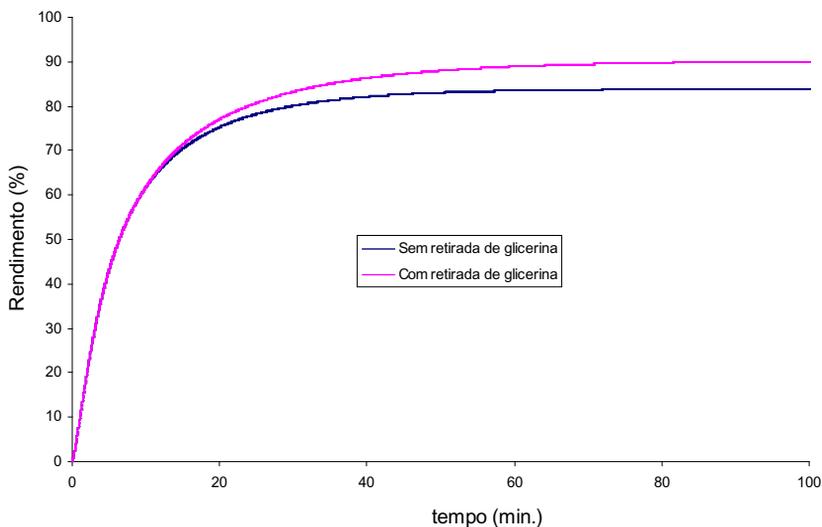


Fig. 7. Avaliação do efeito da retirada de glicerina do meio reacional.

Na Fig. 7, são apresentados resultados de simulação para uma situação de processo na qual se utiliza uma razão molar final de álcool/óleo de 6:1. Entretanto, metade do álcool é adicionada no início da reação e metade em determinado momento após o início. Os resultados são comparados com a situação na qual o álcool é adicionado todo no início. Conforme observado na Fig. 7, verifica-se que o rendimento final é o mesmo para todas as situações. Entretanto, a adição de todo o álcool no início do processo é a situação que atinge o rendimento final mais rapidamente.

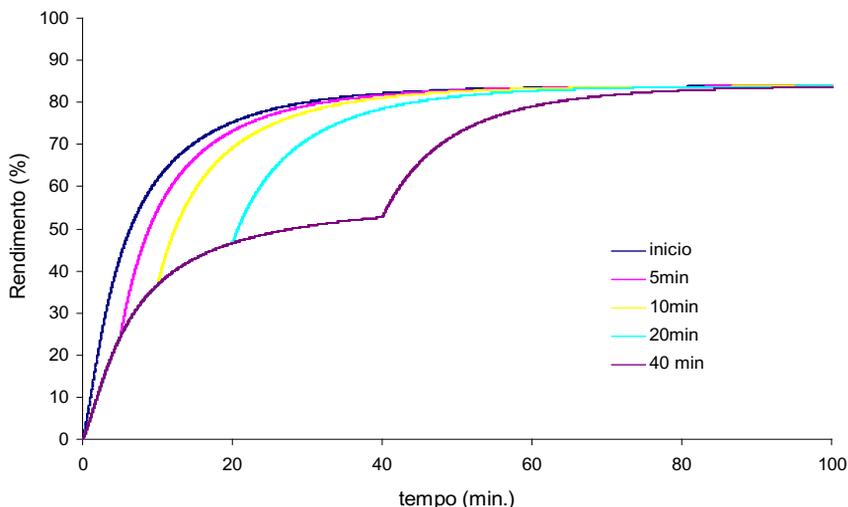


Fig. 7. Avaliação do efeito da adição parcelada de álcool ao sistema reagente.

Na Fig. 8 são apresentados os resultados de rendimento da reação para a situação de processo na qual, inicialmente, o reator está somente com o álcool reacional e o catalisador, e a adição de óleo é efetuada de forma linear até determinado instante quando todo o óleo é adicionado. São apresentados resultados para situações em que o óleo é adicionado em sua totalidade em 5 minutos de processo, 10 minutos e 15 minutos. Observando os resultados apresentados na Fig. 8, verifica-se que o rendimento final é o mesmo para todas as situações, assim como o foi para a situação representada na Fig. 3. Essa situação, entretanto, apresenta a vantagem de se ter um meio reacional menos viscoso, que favorece a transferência de massa no sistema reacional.

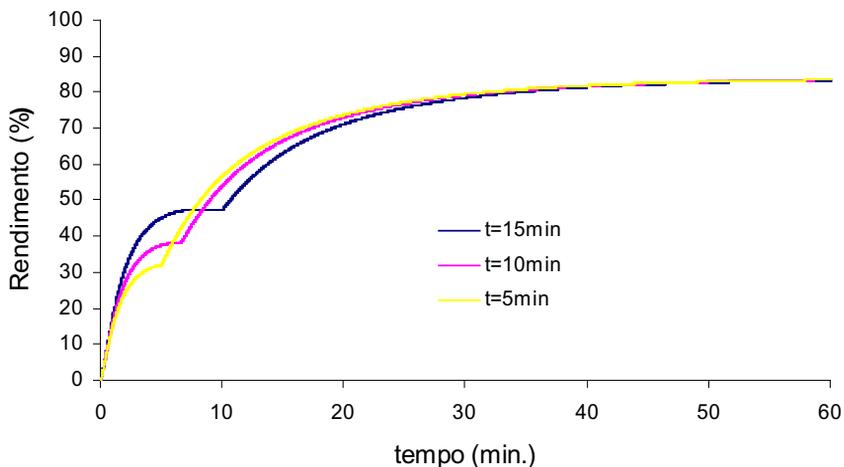


Fig. 8. Avaliação do efeito da adição parcelada de óleo ao sistema reagente.

Os resultados apresentados anteriormente revelam que o programa e modelos desenvolvidos mostram-se apropriados para simular modelos da cinética de transesterificação de óleos e gorduras vegetais e que podem ser uma importante ferramenta para o estudo da produção de biodiesel. Além disso, a ferramenta desenvolvida pode ser utilizada para simular a transesterificação com etanol, bastando somente obter as constantes cinéticas para este álcool.

Análise da glicerina

A adaptação da metodologia de Bondioli e Bella (2005) foi desenvolvida seguindo os procedimentos definidos anteriormente. A curva de calibração obtida é apresentada na Fig. 9.

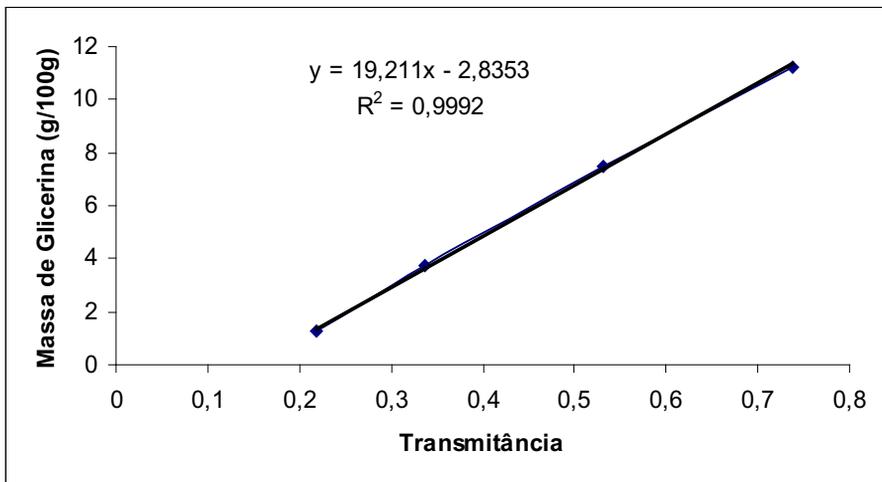


Fig. 9. Curva de calibração para análise da glicerina.

Embora a curva de calibração tenha apresentado uma boa correlação, verificou-se uma grande variabilidade nos resultados obtidos para as análises em amostras reacionais. Uma possível justificativa pode estar no fato de que a curva de calibração tenha sido desenvolvida tendo como base o óleo vegetal e não os ésteres. Uma forma de contornar o problema seria traçar a mesma curva utilizando padrões de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos, os quais, entretanto, não foram possíveis de ser obtidos durante a execução do projeto.

Transesterificação alcalina do óleo de palma bruto

Os resultados para o estudo da transesterificação do óleo de palma bruto são apresentados a seguir, nos quais se caracteriza o material em estudo e efetua-se a transesterificação do mesmo.

Caracterização da matéria-prima

A caracterização do óleo de palma bruto foi efetuada quanto ao teor de água e à acidez livre. Os resultados obtidos para esses parâmetros foram de 0,5 % para o teor de água e 2,9 mgNaOH/g para a acidez livre. Esses resultados indicam que as condições do óleo estão adequadas para a reação de transesterificação alcalina, em que são indicadas condições de umidade abaixo de 1 % e acidez de, no máximo, 3 %.

Reações de transesterificação

Na Fig. 10, apresenta-se o reator utilizado com o sistema reacional no mesmo. Nessa Fig., busca-se mostrar as condições de escoamento, no contexto da agitação da amostra reacional, que são fundamentais para a obtenção de velocidades de reação adequadas e que estão em condições adequadas no reator estudado. Essas condições afetam tanto a transferência de massa no interior do reator como também a transferência de calor do fluido externo.

Fotos: Marcos Ené Chaves Oliveira.



a)



b)

Fig. 10. Condições hidrodinâmicas do reator: a) vista superior com cone de agitação; b) vista lateral do reator.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados de rendimento para cada condição reacional avaliada, com as condições reacionais, os respectivos rendimentos e a massa de etanol evaporada naquelas condições em que não houve a separação espontânea da glicerina.

Tabela 3. Rendimentos da transesterificação do óleo de palma bruto.

Ensaio	Óleo (g)	Etanol (g)	Catalisador (g)	Etanol evap. (g)	Rendimento (%)
*PC1 (50°C; 1,5%; 7:1)	100,0049	37,8917	1,5105	-	70,0
PC1 (50°C; 1,5%; 7:1)	100,0386	37,8917	1,5440	-	75,1
PC1 (50°C; 1,5%; 7:1)	100,1249	37,9405	1,5815	-	46,5
4° (40°C; 1%; 5:1)	100,4701	27,2016	1,0167	13,6156	42,62
5° (40°C; 2%; 5:1)	100,0659	27,1553	2,0662	12,5073	56,3
6° (60°C; 1%; 5:1)	100,2852	27,1173	1,1280	12,9152	62,97
7° (60°C; 2%; 5:1)	100,1085	27,1053	2,0270	12,9747	72,3
8° (40°C; 1%; 9:1)	100,0109	48,7445	1,0441	33,049	81,7
9° (40°C; 2%; 9:1)	100,0880	48,7145	2,0758	29,8403	70
10° (60°C; 1%; 9:1)	100,3387	48,8245	1,2773	34,8059	55,3
11° (60°C; 2%; 9:1)	101,1087	48,8170	2,0185	30,1222	59,1

*PC = ponto central.

Durante a realização dos experimentos, foram observadas determinadas condições que são listadas a seguir, embora não se tenha uma explicação adequada para as mesmas.

1. Todas as amostras no ponto central levaram à separação espontânea de fase gerando, entretanto, uma terceira fase próxima à superfície que não pode ser identificada.
2. No 4° ensaio, durante a lavagem, houve formação da parte aquosa em maior quantidade e ocorreu a formação de um precipitado após a separação do glicerol.
3. No 5° ensaio, também houve a formação da parte aquosa em maior quantidade.
4. No 6° ensaio, após a lavagem, ocorreu a saponificação do éster. Após a separação do óleo transesterificado, ocorreu formação de precipitado no fundo do recipiente com aumento em alguns dias.
5. No 7° ensaio, houve formação de duas fases distintas, com a solidificação da parte inferior.

6. No 8º ensaio, houve formação de precipitado no fundo do becker, que foi aumentando com o tempo.
7. No 10º ensaio, a fase glicérica apresentou, aparentemente, uma maior viscosidade com aspecto também oleoso.
8. No 11º ensaio, houve também a separação inicial na parte superior da solução.

Nas Fig. 11 e 12, são apresentadas algumas das condições descritas.

Foto: Marcos Ené Chaves Oliveira.

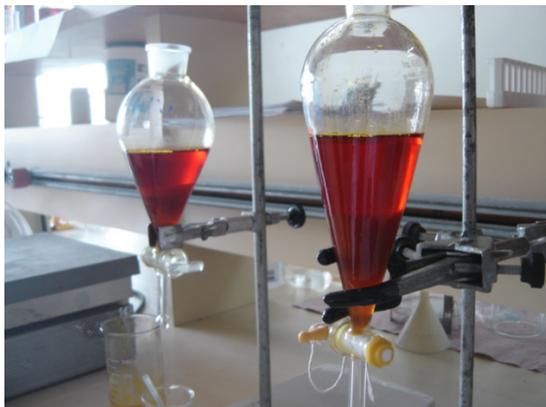


Fig. 11. Formação de fase sólida mais densa após a lavagem.

Foto: Marcos Ené Chaves Oliveira.



Fig. 12. Produto da reação no ponto central com separação espontânea de fases.

A formação de fase inferior sólida é um indicativo que os ácidos graxos saturados tiveram um baixo rendimento reacional. Essa hipótese apresenta-se razoável, considerando que nas condições de maiores rendimentos não se observou tal fato, em âmbito geral. Além disso, esse resultado pode indicar que os ácidos saturados apresentam energia de ativação mais elevada, o que torna mais difícil sua reação.

A análise estatística dos resultados apresentados na Tabela 3 revelou uma grande variabilidade, não se observando um modelo para a adequação dos dados. Entretanto, observou-se uma tendência para maiores rendimentos na razão molar de 9. Esse resultado já era esperado, haja vista a razão molar ser um dos parâmetros que mais influencia o rendimento das reações de transesterificação. Por outro lado, elevadas razões molares não são desejáveis pelo fato de se aumentar o custo energético de separação e purificação do etanol residual. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que se deve buscar uma alternativa diferente para efetuar a transesterificação do óleo de palma bruto. Uma possível solução seria a adição de co-solvente, que diminui a viscosidade do meio reacional e facilita a reação. Por outro lado, a adição de co-solvente também tem um custo, que se dá na separação do mesmo no final do processo.

Esterificação dos ácidos graxos do POME

O estudo da esterificação dos ácidos graxos do POME partiu de uma caracterização prévia do material a ser usado na reação. Esses resultados são apresentados a seguir, juntamente com os das reações efetuadas.

Caracterização da matéria-prima

O óleo residual foi caracterizado quanto a acidez, teor de água e composição em ácidos graxos. Na Tabela 4, são apresentados os resultados para o teor de água e acidez. Nessa Tabela, também apresenta-se os resultados obtidos para o óleo de palma bruto para efeito de comparação.

Tabela 4. Acidez e teor de água dos óleos avaliados.

Material	Acidez (mg NaOH/g)	Teor de água (%)
POME residual Palmasa (1)	89,5±0,4	0,5
POME residual Agropalma (2)	95,7±0,1	0,6
Óleo Bruto Agropalma (3)	2,9±0,2	0,5

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 1, verifica-se que os óleos em estudo apresentam uma elevação significativa em acidez, ao serem comparados ao óleo de palma bruto. Por outro lado, o teor de água dos mesmos é equivalente ao obtido no óleo de palma bruto. Além disso, os elevados índices de acidez mostram claramente que este material só pode ser transformado em éster por meio de reação de esterificação catalisada por ácidos, conforme sugerido na proposta do projeto.

Na Fig. 13, apresenta-se o cromatograma obtido pela análise dos ésteres metílicos oriundos do óleo residual. Por meio desse cromatograma, obtém-se a composição em ácidos graxos apresentada na Tabela 5 para o óleo residual avaliado. Os resultados dessa Tabela mostram uma pequena predominância de ácidos graxos saturados, o que está de acordo com o fato de o material apresentar-se sólido em temperatura ambiente (~30 °C).

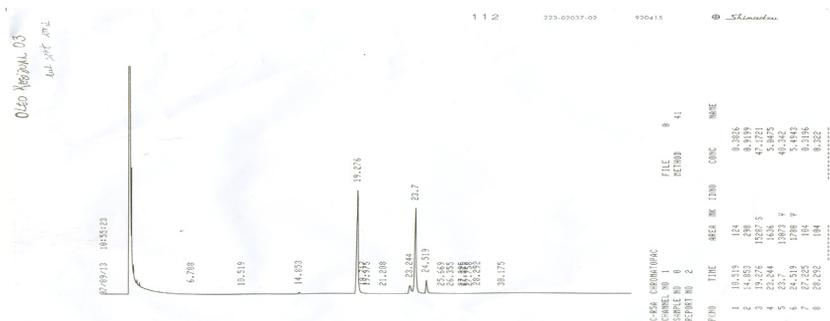
**Fig. 13.** Cromatograma dos ésteres do óleo residual do POME.

Tabela 5. Composição em ácido graxo do óleo residual do POME.

Ácido graxo	Percentual em área (%)
Palmítico	47,2
Estearico	5,0
Oleico	40,3
Linoleico	5,5
outros	2,0

Reações de esterificação

As reações de esterificação foram também conduzidas no reator utilizado para a transesterificação, conforme indicado na Fig. 14, em que se apresentam diferentes vistas do reator com o material reacional e a visualização da agitação no mesmo.

Fotos: Marcos Ené Chaves Oliveira.



a)



b)

Fig. 14. Condições hidrodinâmicas do reator com óleo residual do POME: a) vista superior; b) vista lateral.

Uma vez caracterizado o material, observou-se em reações preliminares que a variação da acidez do óleo residual estava diretamente ligada à razão molar utilizada no sistema reacional. Esse fato revelou-se de grande importância no direcionamento das reações seguintes, visto que a acidez do biodiesel resultante é um dos principais parâmetros avaliados pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). Assim, buscou-se condições reacionais que levassem a uma diminuição dessa acidez, principalmente considerando o efeito da razão molar. Os resultados para a reação utilizando o etanol são apresentados na Tabela 6 e na Fig. 15.

Tabela 6. Resultados da análise.

Razão molar	Acidez	Rendimento
6,5	21±1	100±1,5
12,0	10±1,2	99±2
20	7,8±0,9	100±1,7

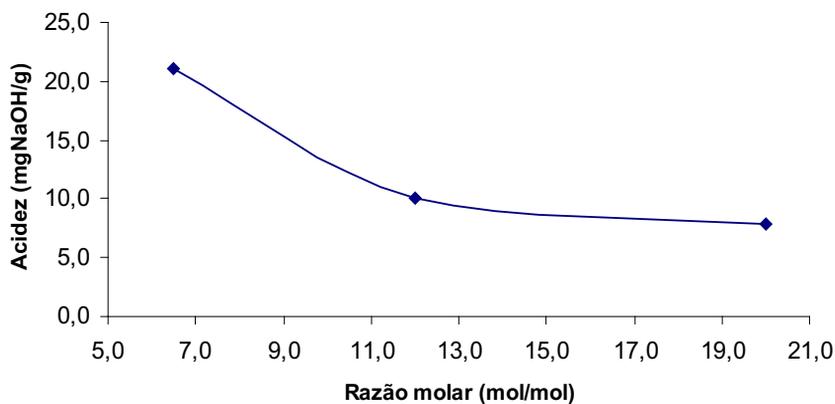


Fig. 15. Variação da acidez livre em relação à razão molar reacional.

Os resultados apresentados na Fig. 15 mostram claramente que há uma tendência de diminuição da acidez residual com o aumento da razão molar. Optou-se, entretanto, avaliar em uma razão molar limite de 20, pelo fato de maiores razões molares com etanol aumentarem significativamente o custo de separação do etanol ao final, visto que esse álcool não leva a

uma separação de fases do produto final. No entanto, o resultado de acidez final não estava adequado com a norma da Resolução 42 da ANP, que estipula uma acidez máxima de 0,8 mg/g. Assim sendo, optou-se por mudar o álcool reacional para metanol. Os resultados obtidos foram mais promissores pelo fato de o metanol provocar uma separação no produto reacional final. Além disso, enquanto na razão 20 com etanol a acidez final foi de, aproximadamente, 8 mg/g, verificou-se que, com metanol, essa acidez caiu para cerca de 2,8 mg/g, conforme apresentado na Tabela 7. Por outro lado, o aumento da razão molar do etanol não levou a uma queda significativa da acidez final, conforme apresentado também na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados de acidez e rendimento para o metanol.

Razão molar	Acidez	Rendimento
20,0	2,8±0,3	100,0
30,0	2,7±0,3	100,0

Visando diminuir a acidez do produto final para atender aos limites da norma, efetuou-se uma neutralização química do produto reacional com NaOH. Essa alternativa também mostrou-se inviável, em virtude da formação intensa de emulsão, conforme apresentado na Fig. 16. Em vista disso, verifica-se a necessidade de se investir em uma nova estratégia para atender ao limite da norma. Uma possível saída está em efetuar mais um passo reacional com a utilização de um co-solvente. Essa estratégia está em andamento no momento, ainda não tendo resultados conclusivos.

Foto: Marcos Enê Chaves Oliveira.



Fig. 16. Amostra emulsificada após neutralização com NaOH.

Deve-se ressaltar ainda que o fato de se utilizar uma razão molar elevada com etanol apresentou também a vantagem de não ser necessário utilizar uma lavagem do produto final. Isso foi verificado pelo fato de que a acidez final com lavagem ou sem lavagem foi a mesma e também pelo rendimento final ser de 100 %, conforme apresentado na Tabela 7.

Na Fig. 17, apresentam-se uma amostra do biodiesel produzido, à esquerda, contraposta ao resíduo graxo do POME à esquerda. Enquanto o resíduo do POME encontra-se em estado sólido, o biodiesel produzido encontra-se em estado líquido e com uma viscosidade em torno de 7 centiStokes (*Viscosímetro Cannon Fensk*), de acordo com a norma da ANP.

Foto: Marcos Enê Chaves Oliveira.



Fig. 17. Amostras de biodiesel e óleo residual do POME.

Conclusões

Considerando o trabalho desenvolvido com o óleo de palma bruto e o resíduo graxo do POME, obteve-se as seguintes conclusões:

- A análise de glicerina livre em amostras de óleo utilizando a metodologia desenvolvida é viável, embora não se possa extrapolar as análises para amostras de biodiesel como hipotetizado anteriormente.
- O modelo simplificado desenvolvido para as equações cinéticas de transesterificação apresentou elevada simplicidade e adequação tanto a resultados experimentais quanto a resultados de outros modelos.
- O programa desenvolvido para a simulação das equações foi validado e apresenta-se como uma ferramenta importante para avaliação e otimização de processos de transesterificação.
- A transesterificação de óleo de palma bruto nas condições estudadas levou a um baixo rendimento reacional não viável em condições reais de processo e carecendo de avanços quer seja no pré-condicionamento do material ou no uso de co-solventes ou outros catalisadores.

- A esterificação do óleo residual do POME mostrou-se viável tanto com etanol quanto com metanol graças aos altos rendimentos observados. Entretanto, faz-se necessário envolver mais um passo reacional para a diminuição da acidez do produto final.
- O metanol para esterificação do resíduo apresenta-se vantajoso em relação ao etanol pelo fato de haver a separação de fases do produto final e também por não ser necessário lavar esse produto final.

Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, são colocados os seguintes itens:

1. Desenvolver uma metodologia para obtenção das constantes cinéticas da reação de transesterificação para óleos vegetais amazônicos. Ressalta-se que este passo já está em andamento com o envolvimento de um aluno de doutorado da Universidade Federal do Pará (UFPA).
2. Analisar o efeito de co-solventes e outros catalisadores na produção de biodiesel tanto de óleo de palma bruto quanto de óleo residual do POME.
3. Desenvolver um instrumental de análise química no Laboratório de Agroindústria ou no contexto da parceria com a UFPA para quantificar os reagentes e produtos reacionais das reações de transesterificação. Sugere-se que tais análises sejam feitas por cromatografia gasosa ou líquida.

Referências

BONDIOLLI, P.; BELLA, L. D. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, n.3, p. 153-157, mar. 2005.

BOYCE, E.; DIPRIMA, C. **Equações diferenciais elementares e problemas de valores de contorno**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977, 400 p.

DIASAKOU, M.; LOULOUDEI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetic of non-catalytic transesterification of soybean oil. **Fuel**, v. 77, n. 12, p. 1297-1302, oct. 1998.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. Transesterification Kinetic of Soybean Oil. **JAACS**, v. 63, n. 10, p. 1375-1384, oct. 1986.

MENANI, R. (Org.). **Anuário Brasileiro do Biodiesel**. Monte Alto: Letra Boreal, 2007, 224 p.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. **JAACS**, v. 74, n. 11, p. 1457-1463, nov. 1997.

PAIXÃO, C. B.; OLIVEIRA, M. E. C.; FRANCA, L. F. **Construção de um reator para estudo da cinética de transesterificação de óleos vegetais em escala de laboratório**. 2006. 38 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Pará, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Belém, Pará.

SOLOMON, S.; QUIN, D.; MANNING, M. (Coord.). **A report accepted by working group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change but not approved in detail**. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-ts.pdf>. Acesso em: 30 out. 2007.

Literatura recomendada

MARRCHETTI, J. M.; MIGUEL V. U.; ERRAZU A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300-1322, 2007.

Anexo 1

Atividades gerais

Além das atividades relacionadas ao projeto de probatório, o pesquisador desenvolveu um conjunto de outras atividades inerentes à sua atividade como pesquisador. Uma descrição sucinta dessas atividades é apresentada na Tabela a seguir.

Atividade	Descrição
Cursos de capacitação	<p>Dois cursos de capacitação na área de atuação do pesquisador foram organizados e ministrados:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tecnologia de Óleos e Gorduras. • Tecnologia de Biodiesel.
Viagens	<p>Os cursos foram ministrados para alunos da escola agrotécnica de Castanhal.</p> <p>Foram efetuadas viagens para diferentes municípios do Pará para acompanhamento das ações de Agroenergia. Os municípios visitados foram:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Altamira. • Baião. • Jacundá. • Goianésia. • Tucuruí. • Paragominas. • Novo Repartimento. • Redenção. • Pau D'arco. • Santa Maria das Barreiras. • Concórdia do Pará. • Tomé-açu. • Barcarena. • Abaetetuba. • Moju.
Palestras técnicas	<p>Foram ministradas 11 palestras técnicas sobre Agroenergia em eventos locais nos municípios visitados e em Belém.</p>
Artigos completos em anais de congresso	<p>Um artigo completo sobre o tema de pesquisa desenvolvido no projeto de probatório foi submetido e aceito para publicação no congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel (RBTB), realizado em 29 de novembro de 2007, em Brasília, DF.</p>

Continua...

Continuação.

Atividade	Descrição
Resumos em anais de congresso	Foram publicados dois resumos em anais de congressos relacionados ao tema do projeto de probatório.
Orientação de estagiários	Durante o período, o pesquisador orientou três estagiários e um treinamento em atividades de pesquisa relacionadas ao projeto de probatório. Essas orientações ainda estão em andamento.
Elaboração de projetos	O pesquisador, juntamente com sua equipe, elaborou um projeto para o Macro Programa 2, no tema “ Produção Sustentável de Óleo Vegetal para Biodiesel na Amazônia”, e também participou da elaboração de um projeto para o estudo do pinhão-manso em função de uma demanda da Faepa. Além disso, foram elaborados dois projetos para a estruturação do Parque Tecnológico da UFPA no contexto da Agroenergia e da Agroindústria.
Participação em banca de defesa de dissertação	O pesquisador participou de banca de mestrado na Universidade Federal do Pará, na defesa do trabalho “Estudo da Transesterificação da Gordura do Murumuru para Produção de Biodiesel”, do aluno José Pedro, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.



Amazônia Oriental

**Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**



CGPE 7503