

Modelagem e simulação da síntese de biodiesel com o auxílio do software Matlab

Modeling and simulation of biodiesel synthesis with the aid of Matlab software

Modelado y simulación de síntesis de biodiesel con ayuda del software Matlab

Lucas Costa da Silva¹, Maria Alexandra de Sousa Rios¹, Fernando Alves de Oliveira Silva Junior²

¹Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

²Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Acarape, Ceará, Brasil.

RESUMO

Introdução: O biodiesel é um combustível renovável que contribui para uma matriz energética mais limpa. Sua produção pode ser otimizada por meio de estudos de simulação e modelagem.

Objetivo: Simular a cinética da transesterificação de óleo vegetal com metanol, visando a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos.

Métodos: Diferentes temperaturas, proporções de álcool e óleo, além da influência de constantes de velocidade, foram exploradas. Um código em Matlab foi desenvolvido para resolver as equações diferenciais da reação e relacionar os parâmetros da transesterificação.

Resultados: As simulações mostraram que a concentração máxima de ésteres metílicos (2,57 mol/L) foi alcançada em 30 minutos a 60 °C, com uma razão álcool:óleo de 6:1. O modelo cinético foi eficaz e corroborou com estudos anteriores.

Conclusão: A pesquisa demonstrou a viabilidade do uso de métodos computacionais, como o Matlab, para otimizar o processo de produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, Transesterificação, Simulação, Modelagem, Matlab.

ABSTRACT

Introduction: Biodiesel is a renewable fuel that contributes to a cleaner energy matrix. Its production can be optimized through simulation and modeling studies.

Objective: The study aimed to simulate the kinetics of the transesterification of vegetable oil with methanol, focusing on the conversion of triglycerides into methyl esters.

Methods: Different temperatures, alcohol-to-oil ratios, and the influence of rate constants were explored. A Matlab code was developed to solve the reaction's differential equations and relate the transesterification process's parameters.

Results: The simulations showed that the maximum concentration of methyl esters (2.57 mol/L) was reached in 30 minutes at 60°C, with an alcohol-to-oil ratio of 6:1. The kinetic model was effective and corroborated previous studies.

Conclusion: The research demonstrated the feasibility of using computational methods, such as Matlab, to optimize the biodiesel production process.

Keywords: Biodiesel, Transesterification, Simulation, Modeling, Matlab.

Correspondência:

Lucas Costa da Silva
Universidade Federal do
Ceará, Fortaleza, Ceará,
Brasil.
Email:
lucascostazeus@live.com

RESUMEN

Introducción: El biodiésel es un combustible renovable que contribuye a una matriz energética más limpia. Su producción puede optimizarse mediante estudios de simulación y modelado.

Objetivo: El estudio tuvo como objetivo simular la cinética de la transesterificación de aceite vegetal con metanol, enfocándose en la conversión de triglicéridos en ésteres metílicos.

Métodos: Se exploraron diferentes temperaturas, proporciones de alcohol a aceite y la influencia de las constantes de velocidad. Se desarrolló un código en Matlab para resolver las ecuaciones diferenciales de la reacción y relacionar los parámetros del proceso de transesterificación.

Resultados: Las simulaciones mostraron que la concentración máxima de ésteres metílicos (2,57 mol/L) se alcanzó en 30 minutos a 60°C, con una proporción alcohol:aceite de 6:1. El modelo cinético fue eficaz y corroboró estudios previos.

Conclusión: La investigación demostró la viabilidad de utilizar métodos computacionales, como Matlab, para optimizar el proceso de producción de biodiésel.

Palabras clave: Biodiésel, Transesterificación, Simulación, Modelado, Matlab.

INTRODUÇÃO

A menor disponibilidade de matérias-primas tem gerado uma constante necessidade de aperfeiçoar processos produtivos, visando reduzir os custos de produção e manter a competitividade dos produtos. No entanto, pausar o processo produtivo para realizar experimentos no equipamento desejado muitas vezes não é economicamente viável, nem seguro. Nesse cenário, a modelagem matemática e a simulação computacional se destacam como ferramentas essenciais, permitindo simular diversas possibilidades de reações químicas e processos produtivos (Molina *et al.*, 2019; Tran *et al.*, 2021; Ganeshan e Rajendran, 2022).

Um exemplo prático dessa necessidade de aprimorar processos produtivos é a produção de softbiodiesel, um resultado da crescente busca por combustíveis de fontes renováveis. O biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, é uma alternativa ao diesel de petróleo, reduzindo o consumo de petróleo e trazendo benefícios ambientais, como menor poluição e redução do efeito estufa (Fonseca *et al.*, 2010). A importância da modelagem e simulação no contexto da produção de biodiesel é evidente, e autores como Nouredini e Zhu (1997) e Komers *et al.*, (2002) têm sido base para diversos estudos subsequentes que envolvem a simulação do processo de produção de biodiesel. Apesar dos estudos destes pesquisadores serem antigos, os dados experimentais obtidos por eles são confiáveis e usados por outros pesquisadores atualmente, pois há escassez de dados e modelos que descrevam a síntese de biodiesel.

Por exemplo, Vicente *et al.* (2005) se concentraram na cinética da metanólise do óleo de girassol, Bortoletto (2020) estudou a cinética da reação de transesterificação do óleo de soja, e Alcantara *et al.* (2020) propuseram um modelo cinético universal para simular a produção de biodiesel em duas etapas a partir de óleo vegetal. Bashiri e Pourbeiram (2016) exploraram a produção de biodiesel por meio da transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de NaOH, utilizando simulação cinética de Monte Carlo todos estes pesquisadores usaram dados experimentais de Nouredini e Zhu (1997) e Komers *et al.*, (2002).

Esses estudos destacam a importância contínua da modelagem e simulação na pesquisa e na melhoria dos processos de produção de biodiesel. Os autores mencionados estão interconectados por meio de seus estudos, todos eles recorrendo a dados experimentais para simular o processo de transesterificação, empregando diferentes *softwares*. A maioria dessas simulações concentra-se em reações feitas em reatores do tipo batelada, amplamente usados na indústria e em ambientes laboratoriais. Tanto as reações em si quanto à natureza desses reatores podem ser descritas por meio de equações diferenciais, sendo conduzidas sob condições experimentais que se assemelham à realidade. Esse enfoque permite o cálculo de valores para variáveis de interesse conforme pode-se notar nos estudos de (Talaghat *et al.*, 2020; Pereira *et al.*, 2022; Ramírez-Lopez e Elizalde, 2023).

Neste trabalho, realizamos a modelagem e simulação de uma reação química em reator batelada, utilizando o Matlab. O *software* dispõe de um ambiente integrado e flexível para modelagem, simulação e visualização de dados. Possui ferramentas com capacidade de solução numérica de equações diferenciais, ajuste de parâmetros, importação de dados, dentre outras. Nosso objetivo principal foi obter o perfil e a conversão das espécies envolvidas na reação ao longo do tempo, e para isso, empregamos o método de solução de Runge-Kutta. Apesar dos avanços significativos, estudos que abordem a modelagem de reações em reatores batelada ainda são limitados, especialmente no contexto de simulações com Matlab, o que motiva a presente pesquisa. Esta modalidade de estudo oferece a capacidade de conduzir experimentações virtuais, o que, por sua vez, possibilita a previsão dos gastos associados a projetos reais. Nesse sentido, acreditamos que a metodologia de modelagem e simulação em reatores batelada merece uma atenção mais ampla e um reconhecimento maior, dadas suas implicações práticas e econômicas significativas.

USO DE REATORES BATELADA NA SÍNTESE DE BIODIESEL

Um reator em batelada, Figura 1, é usado para operação em pequena escala, para testar novos processos que não tenham sido desenvolvidos completamente e para processos que sejam difíceis de converter em operações contínuas. Tem vantagens de se obter altas conversões deixando o reagente no reator por um longo período de tempo e apresenta desvantagens como altos custos de operação

e dificuldade de operação em larga escala (Fogler 2002; Fonseca *et al.*, 2010; Petry *et al.*, 2017; Carota *et al.*, 2020; Jafari e Dariush, 2020; Kumar *et al.*, 2021; Pantano *et al.*, 2022; Tanamool *et al.*, 2024; Carvalho *et al.*, 2024; Mirzayanti *et al.*, 2024).

Uma das principais vantagens deste tipo de reator é a sua flexibilidade, permitindo que diferentes reações possam ser conduzidas no mesmo equipamento. Além disso, o reator batelada também é fácil de operar e pode ser utilizado para experimentos de baixa e média escala. No entanto, uma das principais desvantagens deste reator é que ele pode ser menos eficiente do que outros tipos de reatores, especialmente em processos contínuos. O tempo de produção pode ser maior em relação aos reatores contínuos, o que pode afetar a produtividade e o rendimento do processo.

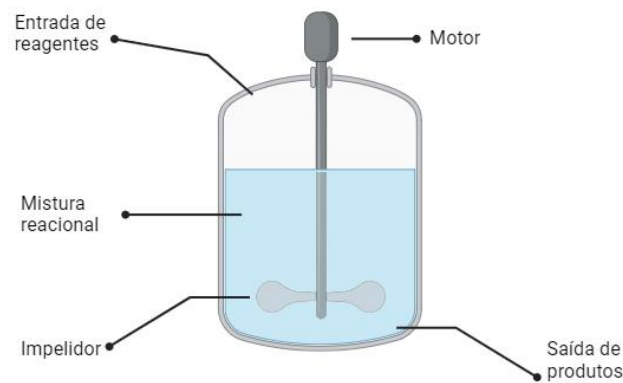


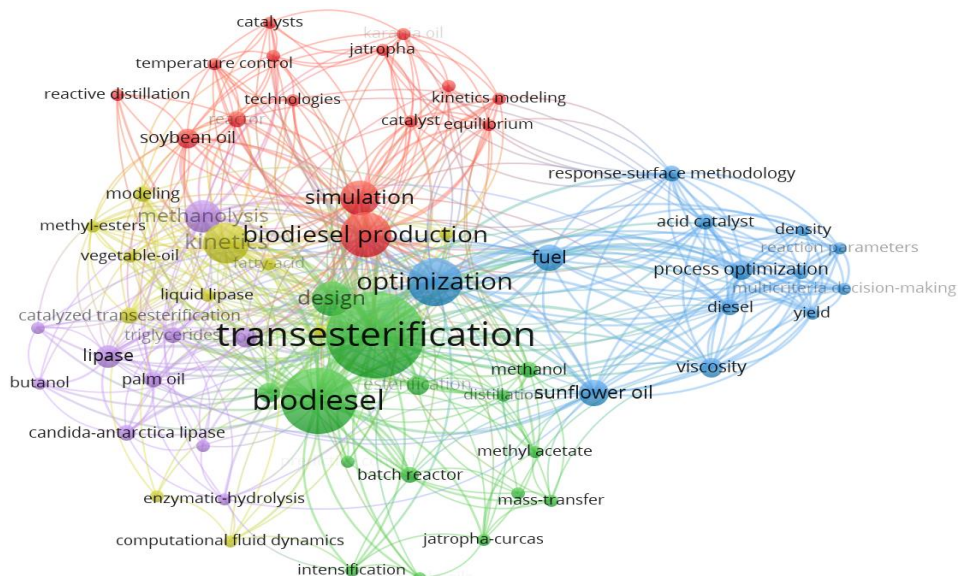
Figura 01: Representação de reator do tipo batelada.

Em uma das maiores e mais conhecidas bases de dados do mundo, a *Web of Science* (WoS), a produção científica relacionada a esse tipo de reator associado à reação de transesterificação ainda é escassa. Em uma busca na base de dados, usando os termos "*simulation*" and "*biodiesel production*" and "*transesterification and batch reactor*", foram encontradas apenas 41 publicações, sendo que na busca não foram aplicados filtros de pesquisa tais como: idioma, países, afiliações, editoras, tipo de documento, ano de publicação etc. Na Tabela 1 encontram-se os artigos mais citados sobre este assunto e também os respectivos autores encontrados entre 2019 e 2023.

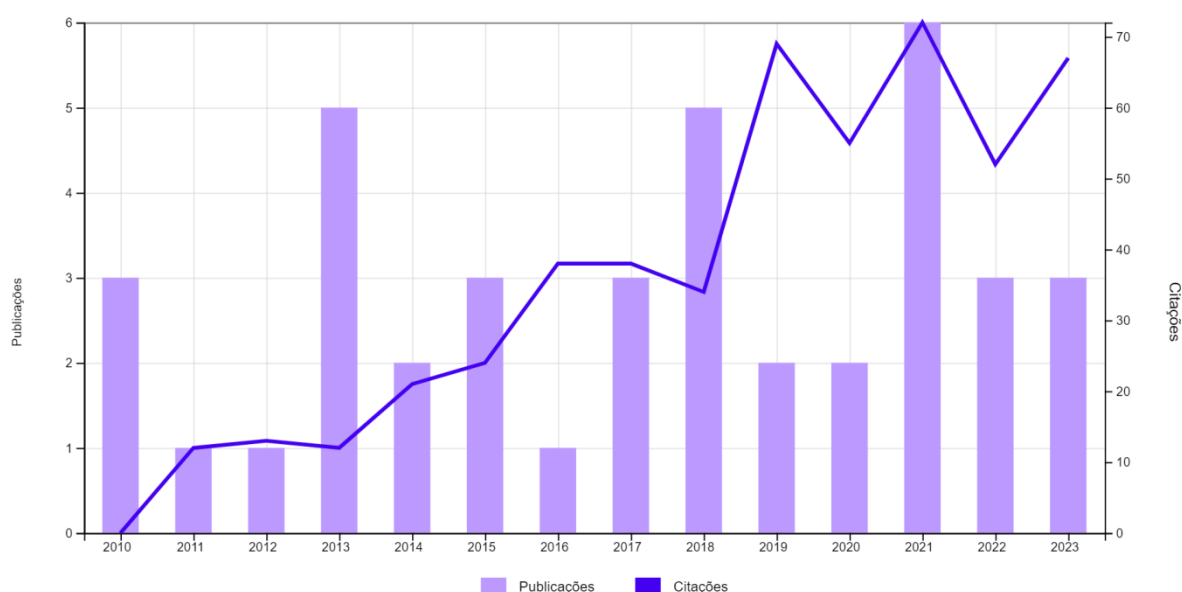
Tabela 01: Artigos mais citados sobre a temática de síntese de biodiesel em reator batelada entre 2019 e 2023 conforme dados da *Web of Sciene*.

Título do artigo	Autores	Citações
<i>Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production</i>	Kumar <i>et al.</i> (2013)	75
<i>Analysis of a reactive extraction process for biodiesel production using a lipase immobilized on magnetic nanostructures</i>	Dussan <i>et al.</i> (2010)	47
<i>Modeling and simulation of batch kinetics of non-edible karanja oil for biodiesel production: A mass transfer study</i>	Aniya <i>et al.</i> (2015)	30
<i>A Simple Pseudo-Homogeneous Reversible Kinetic Model for the Esterification of Different Fatty Acids with Methanol in the Presence of Amberlyst-15</i>	Bancrero <i>et al.</i> (2018)	27
<i>Reactive distillation for biodiesel production from soybean oil</i>	Simasatitkul <i>et al.</i> (2011)	27
<i>Numerical simulations of biodiesel synthesis in microchannels with circular obstructions</i>	Santana <i>et al.</i> (2015)	25
<i>Mechanistic Modeling of Biodiesel Production Using a Liquid Lipase Formulation</i>	Price <i>et al.</i> (2014)	25

Dentre os artigos consultados a Figura 2 mostra as principais palavras-chave e suas interligações, tendo especial destaque as palavras transesterificação e biodiesel. O cluster azul é formado por palavras recentemente encontradas nas publicações, indicando com isto tendências de pesquisas.



A busca pela produção científica relacionada à simulação de reações em reatores, incluindo o batelada, tem sido crescente de 2012 a 2023, conforme mostra a Figura 3. As barras representam o número de publicações e a linha o perfil de citações. É notável a percepção da importância de pesquisas experimentais fazendo uso de simulações para mitigar gastos de recursos laboratoriais por parte dos pesquisadores (Alismaeel *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2018; Metawea *et al.*, 2018; Zapata *et al.*, 2018; Iyyappan *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2019; Ahmad *et al.*, 2019; Tan *et al.*, 2019; Sonkar *et al.*, 2020; De *et al.*, 2020; Tran *et al.*, 2021; Scarponi *et al.*, 2021; Miriam *et al.*, 2021; Bačić *et al.*, 2021; Borrero-de-Acuña *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2023).



Em conformidade com a Tabela 1, a Figura 4 traz as correlações entre os autores dos documentos mais citados sobre a temática deste estudo. Em suma, a pesquisa da *Web of Science* focou na busca dos termos em todos os campos dos artigos, incluindo título, palavras-chave, corpo do texto, resumo, referências, afiliação, editora e ano de publicação. Percebe-se que de fato são poucos os artigos que se referem aos reatores batelada em experimentos reais ou simulados. Dentre os 41 artigos, estes são os mais citados. Percebe-se poucas relações entre os trabalhos e muito pesquisadores trabalham isolados, sendo isto algo determinante para o atual estado da pesquisa.

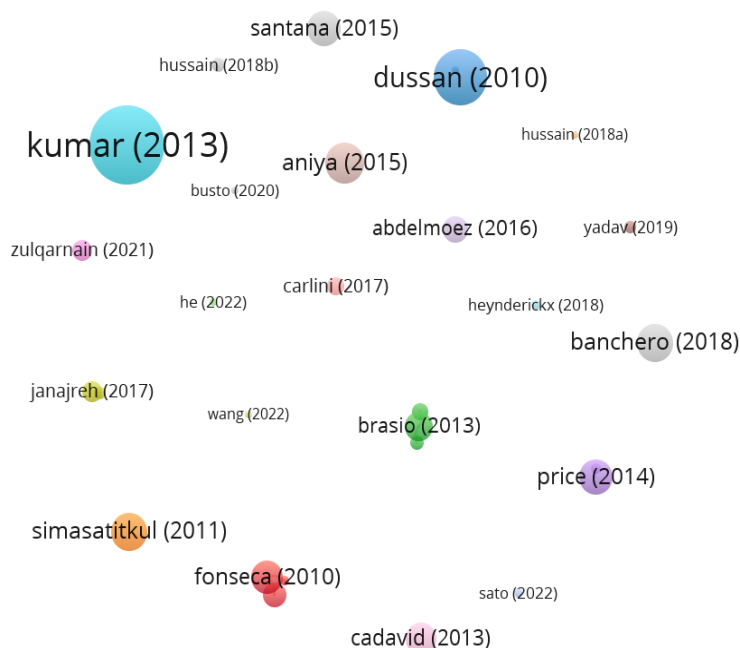


Figura 04: Autores dos artigos mais citados sobre a produção científica relacionada à simulação de reações químicas em reator batelada.

Muitos dos estudos mencionados na Figura 4 não estão diretamente relacionados à temática deste artigo. Alguns abordam o uso de reatores em batelada, enquanto outros tratam da transesterificação. Embora tenhamos conduzido uma busca específica de artigos em uma base de dados respeitável, como a WoS, observa-se uma correlação limitada entre esses estudos encontrados e os termos de pesquisas usados na busca. Mesmo os trabalhos mais recentes de autores destacados na Figura 4, como Heynderickx (2018), Sardella *et al.* (2019), Yusoff *et al.* (2021) e Rasheed *et al.* (2023), não exploram adequadamente a relação entre reatores em batelada e a transesterificação. Essa lacuna sugere a necessidade de investigar esse tema, que tem relevância tanto para o meio acadêmico quanto para a indústria. É importante mencionar que os reatores em batelada e a transesterificação são as opções mais adotadas para a síntese de biodiesel.

A seguir veremos os primeiros equacionamentos em relação ao reator batelada. Conforme descrito por Fogler (2002) um reator batelada não tem entrada nem saída de reagentes ou produtos enquanto a reação está ocorrendo. O balanço geral molar resultante para a espécie j , conforme a Equação (1) é

$$\frac{dN_j}{dt} = \int r_j dV \quad (1)$$

Considerando o rearranjo isomérico da espécie A em um reator em batelada $A \rightarrow B$.

No decorrer da reação, o número de mols de A diminui e o número de mols de B aumenta. O tempo t_1 necessário para reduzir o número inicial de mols de N_{A0} para um número final desejado N_{A1} . Aplicando a Equação (1) para isomerização

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V \quad (2)$$

Com alguns ajustes, $dt = \frac{dN_A}{r_A V}$, e integrando com os limites de tempo indicados na integral obtemos a Equação (3)

$$t_1 = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{dN_A}{-r_A V} \quad (3)$$

Portanto, a Equação (3) se trata da forma integral do balanço molar em um reator batelada. Ela fornece o tempo necessário para reduzir o número de mols de N_{A0} para N_{A1} , bem como, para formar N_{B1} mols de B .

Na maioria dos reatores em batelada, quanto mais tempo o reagente permanecer no reator, mais

ele será convertido em produto, até que o equilíbrio seja atingido ou até que o reagente seja totalmente consumido. A conversão X é uma função do tempo que os reagentes passam no reator. Se N_{A0} for um número de mols de A inicialmente no reator, então o número total de mols de A que reagiriam depois de um tempo t é $N_{A0}X$, conforme a Equação (4) (Fogler, 2002; Petry *et al.*, 2017).

$$[\text{Mols consumidos de } A] = [N_{A0}] \times [X] \quad (4)$$

Logo, o número de mols de A que permanecem no reator depois de um tempo t , N_A , pode ser expresso em termos de $[N_{A0}] \times [X]$:

$$N_A = N_{A0} - [N_{A0}] \times [X]$$

O número de mols de A no reator depois de uma conversão X ter sido atingida é dado pela Equação (5)

$$N_A = N_{A0}(1 - X) \quad (5)$$

Quando não há variações espaciais na velocidade de reação, o balanço molar para a espécie A para um sistema em batelada é dado pela Equação (1). Considerando a reação do tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$ o reagente A está desaparecendo, por conseguinte, multiplicamos ambos os lados da Equação (2) por -1 para obtermos o balanço molar para o reator batelada na forma

$$-\frac{dN_A}{dt} = -r_A V$$

A velocidade de desaparecimento de A , $-r_A$, nessa equação deve ser dada por uma lei de velocidade dada pela expressão $-r_A = kC_A C_B$.

Nos reatores em batelada, um dos interesses é determinar o tempo que devemos deixar os reagentes no reator de modo a atingir certa conversão X . Para tanto, escrevemos o balanço molar, Equação (2), em termos de conversão, diferenciando a Equação (5) em relação ao tempo.

$$\frac{dN_A}{dt} = 0 - N_{A0} \frac{dX}{dt}$$

Combinando essa expressão com a Equação (1) obtemos

$$-N_{A0} \frac{dX}{dt} = r_A V$$

Para um reator em batelada, a expressão de projeto na forma diferencial é dada pela Equação (6)

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (6)$$

As formas diferenciais dos balanços molares do reator em batelada, Equações (2) e (6), são frequentemente usadas na interpretação dos dados de velocidade de reação e para reatores com efeitos térmicos, respectivamente. Reatores em batelada são usados na indústria para reações em fase gasosa e em fase líquida (Fogler 2002, Petry *et al.*, 2017).

MÉTODOS

Nesta seção, descrevemos as etapas seguidas para realizar a simulação da reação de transesterificação em um reator batelada, utilizando o código Matlab desenvolvido para este estudo. A licença institucional pela Universidade Federal do Ceará para uso do *software* é (41057177). O objetivo foi escrever um código genérico que pudesse ser utilizado em pesquisas sobre síntese de biodiesel com a finalidade de estimar as concentrações de reagentes e produtos da transesterificação em função do tempo. Portanto, nos baseamos no trabalho de Fonseca *et al.* (2010) que propôs as Equações (8), (9), (10), (11), (12) e (13) que modelam a reação de transesterificação de óleo vegetal. Além disso, conforme pode ser observado na revisão de literatura, este estudo inclui a análise de métricas obtidas da WoS em relação ao reator batelada e à reação de transesterificação. Os dados obtidos foram tratados no *software* livre VOSviewer usado para gerar redes bibliométricas. Essa abordagem permitiu uma compreensão abrangente do panorama atual no campo científico, facilitando a identificação de lacunas na pesquisa, ajudando também a encontrar os artigos que foram usados como fonte de dados para a simulação.

A relação estequiométrica necessária para a transesterificação envolve a utilização de 1 mol de

triglicerídeo (T) e 3 mols de álcool (AL) para gerar 3 mols de éster alquílico de ácidos graxos (EM) e 1 mol de glicerol (G). A reação é representada na Equação (7). Geralmente, considera-se que a transesterificação ocorre em três etapas consecutivas reversíveis. Inicialmente, o triglicerídeo (T) é transformado sequencialmente em diglicerídeo (D) e monoglicerídeo (M), resultando na produção de 3 mols de éster (EM) durante esse processo e glicerol (G). Cada uma dessas etapas possui sua própria taxa de reação característica. O metanol (álcool empregado) atua como agente de transesterificação. As constantes de velocidade direta são representadas por k_1 , k_3 e k_5 , enquanto as constantes de velocidade reversa são denotadas por k_2 , k_4 e k_6 (Freedman *et al.*, 1986; Vicente *et al.*, 2005; Komers *et al.*, 2002).



$$\frac{dT}{dt} = -k_1 T[AL] + k_2 [D][EM] \quad (8)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_1 [T][AL] - k_2 [D][EM] - k_3 [D][AL] + k_4 [M][EM] \quad (9)$$

$$\frac{dM}{dt} = k_3 [D][AL] - k_4 [M][EM] - k_5 [M][AL] + k_6 [G][EM] \quad (10)$$

$$\frac{dG}{dt} = k_5 [M][AL] - k_6 [G][EM] \quad (11)$$

$$\frac{dE}{dt} = k_1 [T][AL] - k_2 [D][EM] + k_3 [D][AL] - k_4 [M][EM] + k_5 [M][AL] - k_6 [G][EM] \quad (12)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 [T][AL] + k_2 [D][EM] - k_3 [D][AL] + k_4 [M][EM] - k_5 [M][AL] + k_6 [G][EM] \quad (13)$$

Estas são as equações cinéticas que descrevem as taxas de reação das diferentes espécies químicas envolvidas na transesterificação e representam a taxa de variação das concentrações das espécies em função do tempo. No caso, T são os triglicerídeos, D os diglicerídeos, M os monoglicerídeos, EM são os ésteres metílicos, AL o álcool, no caso metanol e G é a glicerina. As constantes de taxa ($k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$), cujos valores estão na Tabela 2, foram usadas com base em dados da literatura, Nouredдини e Zhu (1997) e representam as taxas de reação específicas para cada etapa do processo de transesterificação.

Tabela 02: Taxas de reação do processo de transesterificação de trabalhos anteriores.

Constantes (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	Nouredдини e Zhu (1997)	Narváez <i>et al.</i> (2007)	Karmee <i>et al.</i> (2006)
k_1	0,050	0,049	0,0286
k_2	0,110	0,112	0,0144
k_3	0,215	0,226	0,0058
k_4	1,228	0,133	0,0213
k_5	0,242	0,122	0,0111
k_6	0,007	0,016	0,0005

Outro componente que desempenha um papel fundamental na modelagem da cinética química é a Equação de Arrhenius, Equação (14), pois descreve a influência da temperatura na taxa de reação. Ela é uma parte crucial da cinética química e tem várias implicações.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (14)$$

Onde:

- ✓ k é a taxa de reação.
- ✓ A é a constante de Arrhenius, que representa a frequência de colisões efetivas entre as moléculas reagentes.
- ✓ E_a é a energia de ativação, que é a barreira de energia mínima que as moléculas reagentes devem superar para que a reação ocorra.

- ✓ R é a constante dos gases ideais, aproximadamente igual a 8.314 J/(mol·K).
- ✓ T é a temperatura em Kelvin.

Em suma, a Equação (14) explica por que as reações químicas são mais rápidas em temperaturas mais altas e como a energia de ativação e a frequência de colisões efetivas são fatores críticos na determinação da velocidade das reações. Isso é fundamental para entender e prever o comportamento das reações químicas em diversas aplicações científicas e industriais.

Definiram-se as concentrações iniciais de todas as espécies químicas (T, D, M, G, EM e AL) com base nas condições experimentais desejadas. Além disso, especificou-se o tempo de reação total de 60 minutos e as demais condições do reator, como a temperatura de 60 °C, a razão óleo/metanol de 6:1, e o uso de NaOH como catalisador com uma concentração de 0,2% em peso. As demais condições operacionais foram simuladas de forma a explorar os diferentes resultados possíveis que a modelagem matemática poderia oferecer. Estas condições foram determinadas conforme a Tabela 3.

Tabela 03: Condições operacionais para o estudo da reação de transesterificação (Autoria Própria).

Álcool (AL0)	Óleo (T0)	Temperatura (°C)
6	1	40
6	1	50
6	1	60
3	1	40
3	1	50
3	1	60

Considerando todas as informações anteriores foi possível simular o processo de transesterificação, escreveram-se as equações diferenciais no código Matlab, assim como as demais especificações. Utilizamos o método numérico ode45, apropriado para resolver equações diferenciais de primeira ordem. Este método no Matlab é baseado no método de Runge-Kutta de quarta e quinta ordem. Ele usa uma abordagem adaptativa para resolver equações diferenciais, ajustando o tamanho do passo com o objetivo de manter o erro dentro de um limite aceitável. Para exemplificar, consideremos uma equação diferencial ordinária (ODE) simples de primeira ordem, dada por:

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0$$

onde queremos determinar o valor de y em diferentes pontos ao longo de t . O método de Runge-Kutta de quarta ordem aproxima a solução para o próximo valor de y em $t_{n+1} = t_n + h$, onde h é o tamanho do passo. A fórmula para y_{n+1} é dada por:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

onde os valores intermediários k_1, k_2, k_3 e k_4 são calculados como:

$$\begin{aligned} k_1 &= f(t_n, y_n), \\ k_2 &= f\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right), \\ k_3 &= f\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right), \\ k_4 &= f(t_n + h, y_n + hk_3). \end{aligned}$$

Esses valores k_1, k_2, k_3 e k_4 representam diferentes aproximações da inclinação da função em pontos intermediários entre t_n e t_{n+1} . Com esses valores, o método calcula uma média ponderada, resultando em uma aproximação mais precisa de y_{n+1} .

Como observado nas equações de (8) a (13) na simulação da transesterificação, temos várias ODEs simultâneas representando as taxas de reação entre os reagentes como triglicerídeos e álcool e os produtos intermediários e finais monoésteres e glicerol. O método de quarta e quinta ordem adaptativo do ode45 é especialmente útil aqui porque ele ajusta o tamanho do passo com base na variação das concentrações dos compostos ao longo da reação, proporcionando uma solução precisa sem aumentar excessivamente o tempo de cálculo.

Portanto, o código calcula as concentrações das espécies em função do tempo, representando a evolução da reação. Os resultados da simulação foram representados graficamente. Nos gráficos estão

apresentadas as concentrações de T, D, M, G, EM e AL em função do tempo, permitindo uma visualização clara da dinâmica da reação. Conforme as Tabelas (2) e (3) foram feitas diversas simulações para estudar a influência das temperaturas, relação metanol:óleo e constantes de taxas distintas na reação de transesterificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros resultados da simulação mostram a evolução das concentrações das espécies químicas ao longo de um período de 60 minutos, temperatura de 60 °C e estão em consonância com as conclusões de Noureddini e Zhu (1997). As concentrações iniciais das espécies de AL e T foram definidas como 6:1, e as constantes de taxa do trabalho de Noureddini e Zhu (1997) foram utilizadas.

Os gráficos apresentados na Figura 5 ilustram o comportamento das concentrações das espécies ao longo do tempo. Os dados indicam uma diminuição nas concentrações de triglicerídeo (T) e álcool (AL) e um aumento nas concentrações de diglicerídeo (D), monoglicerídeo (M), glicerol (G) e éster metílico (EM) durante o período de reação. Essas mudanças refletem a conversão das espécies químicas conforme a transesterificação prossegue. A análise dos resultados está em conformidade com as reações químicas esperadas de acordo com as equações cinéticas e a estequiometria fornecida.

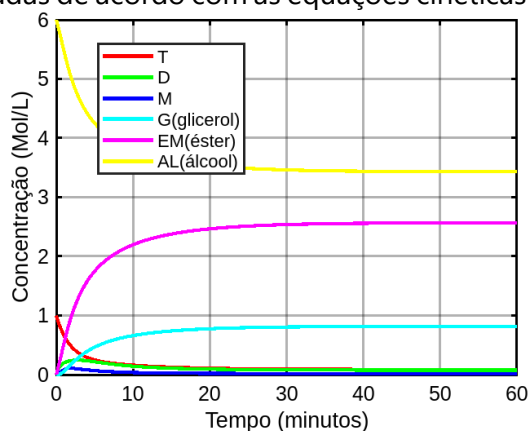


Figura 05: Gráfico da simulação das concentrações de triglicerídeos (T), diglicerídeos (D), monoglicerídeos (M), metanol (AL), ésteres metílicos (EM) e glicerol (G) em função do tempo.

O modelo de simulação demonstrou ser eficaz na previsão do comportamento da reação de transesterificação. As equações cinéticas e as constantes de taxa utilizadas no código Matlab produziram uma simulação dinâmica da reação. Podemos comparar visualmente a semelhança dos resultados obtidos com os dados de Noureddini e Zhu (1997), Figura 6.

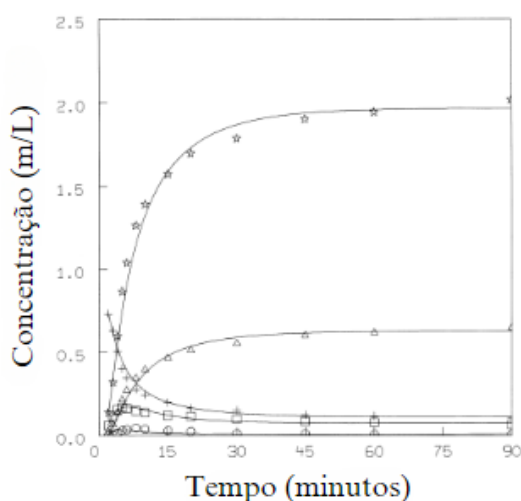


Figura 06: Curvas de modelagem cinética e pontos experimentais para composição da mistura reacional durante a transesterificação do óleo de soja. (+) Triglicerol; (☆) ésteres metílicos; (■) diglicerídeos; (●) monoglicerídeos; (▲) glycerol, conforme Noureddini e Zhu (1997).

Além disso, investigamos a sensibilidade dos resultados a variações nas constantes de taxa, conforme os dados da Tabela 2. Essas análises destacam a importância de ajustar as condições experimentais e as constantes de taxa para otimizar o processo de transesterificação. Os resultados desta simulação têm implicações significativas na produção de biodiesel. A transesterificação é um passo fundamental na produção desse biocombustível renovável. Compreender como as concentrações de espécies químicas evoluem ao longo do tempo é essencial para otimizar o projeto e a operação de reatores em escala industrial, buscando maior eficiência e redução de custos.

Reconhecemos que o modelo de simulação se baseia em simplificações e suposições. A cinética da transesterificação pode variar com a fonte de óleo vegetal, a qualidade dos reagentes e as condições do reator. Portanto, é importante considerar essas limitações ao aplicar os resultados a situações práticas específicas.

Na Figura 7 podemos notar as curvas de concentração de ésteres metílicos (EM) de uma simulação de 60 minutos com temperaturas variando de 40 a 60 °C. Nota-se o papel que a equação de Arrhenius desempenha na modelagem da cinética química, pois descreve a influência da temperatura na taxa de reação. A Equação (14) descreve o fato de que a maioria das reações químicas ocorre mais rapidamente à medida que a temperatura aumenta. Isso ocorre porque, a temperaturas mais altas, as moléculas têm mais energia cinética e colidem com maior frequência e com maior energia, o que aumenta a probabilidade de reações bem-sucedidas. Portanto, como podemos notar a temperatura de 60 °C promove maior produção de biodiesel, fato este também notado nos resultados de Stanescu *et al.* (2023).

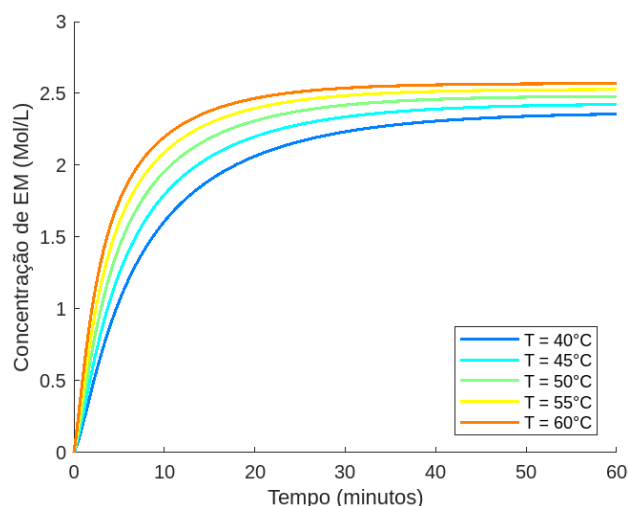


Figura 07: Perfil de concentração de EM para temperaturas de 40 a 60 °C.

Como evidenciado, a temperatura mais elevada demonstra ser crucial para a otimização da produção de biodiesel. Na Figura 8, pode-se observar que o pico de produção ocorre entre os 20 e 30 minutos de reação, quando a temperatura atinge 60 °C. Isso sugere que o processo de transesterificação é rápido, com a reação alcançando um estado de equilíbrio em aproximadamente 30 minutos. Os trabalhos de modelagem e simulação de Souza *et al.* (2019) e Stanescu *et al.* (2023) demonstram que a reação ocorre em um tempo que podemos considerar rápido. Esse padrão de comportamento encontra respaldo em estudos anteriores conduzidos por Nouredini e Zhu (1997), Karmee *et al.* (2006), Narváez *et al.* (2007), o que solidifica a validade da modelagem e simulação.

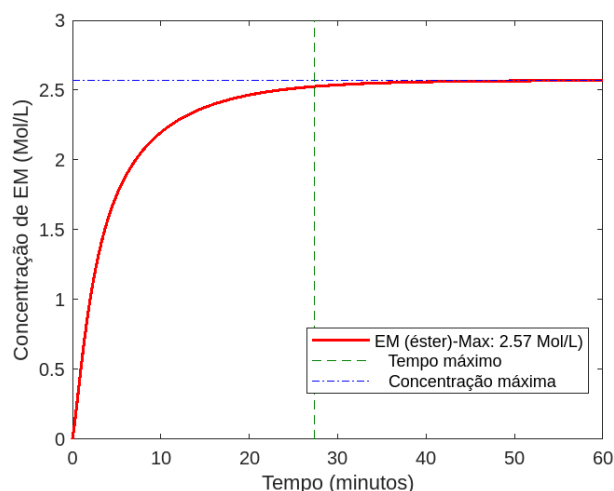


Figura 08: Máximo valor de EM para temperatura de 60 °C e tempo reacional de 60 minutos.

Neste estudo investigamos a influência da razão álcool:óleo (RAO). Este é um fator crítico na síntese de biodiesel, influenciando a estequiometria da reação, a pureza do produto, a formação de subprodutos e os custos do processo. A otimização da RAO é essencial para equilibrar eficiência de produção e custos. Na Figura 9, destaca-se que a melhor produção de ésteres metílicos (EM) a 60°C ocorreu com uma RAO de 6:1.

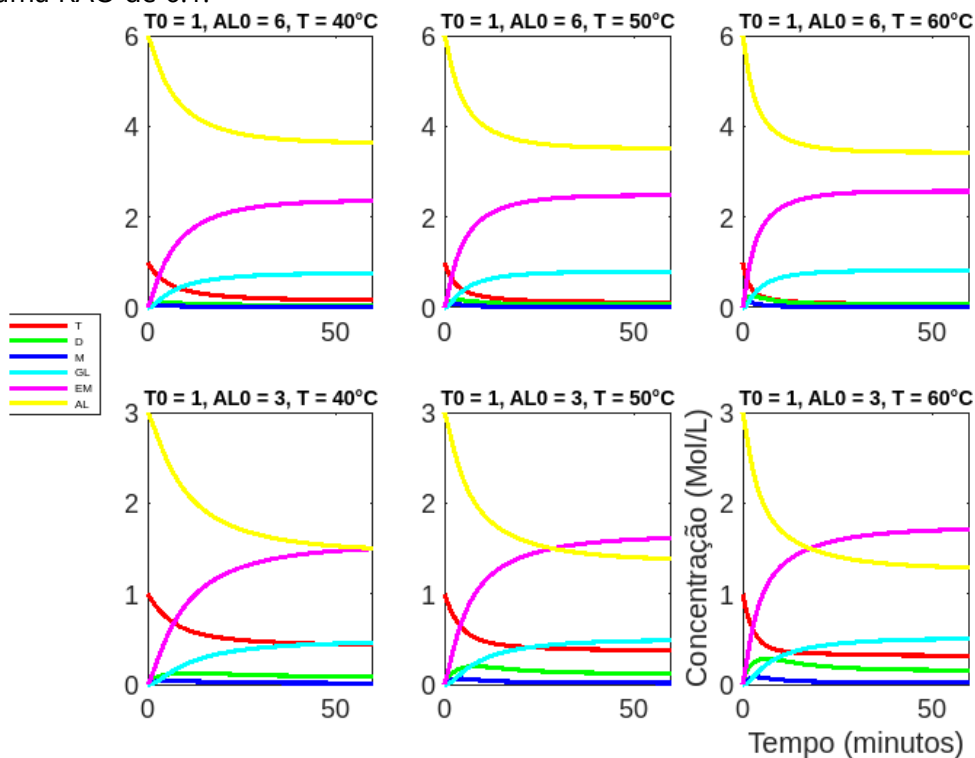


Figura 09: Concentrações dos reagentes e produtos em função do tempo para diferentes condições iniciais (AL0 = concentração inicial de álcool, T0 = concentração inicial de triglicerídeos) e temperaturas.

Além dos resultados que foram obtidos com as constantes de taxa de Nouredдини e Zhu (1997), foram feitas simulações com as demais constantes de taxa da Tabela 2. As condições para simulação foram: relação álcool: óleo de 6:1, temperatura de 60 °C e tempo de reação de 60 minutos. Os resultados podem ser vistos na comparação dos gráficos da Figura 10.

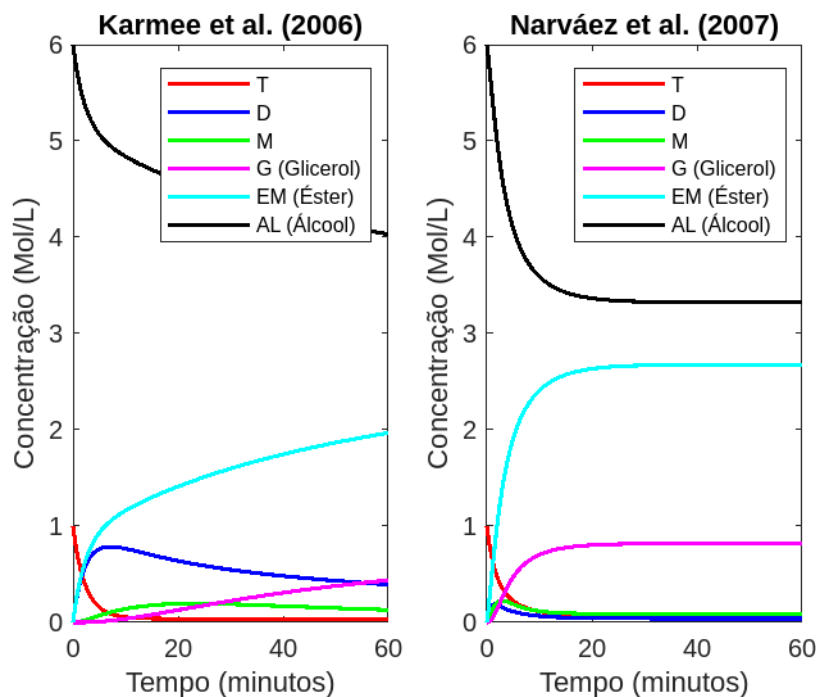


Figura 10: Concentrações dos reagentes e produtos da transesterificação com uso das constantes de taxa de Narváez *et al.* (2007), Karmee *et al.* (2006).

A Figura 10 evidencia a capacidade da simulação em representar de forma precisa a reação de transesterificação, considerando tanto seus reagentes quanto os produtos. Neste contexto, torna-se nítida a influência das constantes de taxa sobre o sistema em estudo. As constantes desempenham um papel central na cinética das reações químicas, exercendo impactos significativos em diversos aspectos. Elas afetam diretamente a velocidade da reação, sua sensibilidade à temperatura, a ordem da reação e a seletividade na formação de produtos. A capacidade de modificar essas constantes oferece a oportunidade de aperfeiçoar o desempenho de um processo químico, sendo, portanto, um aspecto essencial na reação de transesterificação. Conforme observado na Figura 10, as constantes propostas por Narváez *et al.* (2007) demonstram um desempenho superior na produção de ésteres metílicos (EM) em comparação com as constantes de Karmee *et al.* (2006).

CONCLUSÃO

A simulação da reação de transesterificação em um reator batelada proporcionou insights valiosos sobre a evolução das concentrações das espécies químicas ao longo do tempo. O Matlab se destacou como uma ferramenta de significativa utilidade na resolução das equações diferenciais que modelam a reação, as quais seriam de difícil solução por métodos analíticos. O método empregado para resolver essas equações neste código é conhecido como ode45, uma função do Matlab voltada para a resolução numérica de sistemas de equações diferenciais ordinárias com um método de passo variável de quinta ordem. Os resultados obtidos estão em plena conformidade com as previsões teóricas e têm aplicações diretas na produção de biodiesel. O modelo de simulação, aliado às constantes de taxa e condições iniciais definidas, revelou-se uma ferramenta eficaz para prever o avanço da transesterificação. Essa compreensão pode desempenhar um papel crucial no desenvolvimento e na otimização de processos industriais de produção de biodiesel, visando maior eficiência e menor impacto ambiental. Entretanto, ressaltamos a importância de uma análise cuidadosa das condições experimentais e das características dos reagentes na aplicação prática. Este estudo estabelece uma base sólida para futuras pesquisas e aplicações industriais no campo da produção de biocombustíveis.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Ceará por conceder a licença institucional do Matlab, ao Grupo de Especialidades Químicas e Inovações Tecnológicas (GRINTEQUI) pela aprendizagem prática sobre a síntese de biodiesel que motivou a redação deste trabalho.

Esta pesquisa recebeu suporte financeiro do CNPq (402757/2023-8, 310037/2023-9); FUNCAP (PS1-00186-00255.01.00/21); FINEP e CAPES (código de financiamento 001).

REFERÊNCIAS

- AHMAD, Tanweer et al. Optimization of process variables for biodiesel production by transesterification of flaxseed oil and produced biodiesel characterizations. **Renewable Energy**, v. 139, p. 1272-1280, 2019. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.renene.2019.03.036>.
- ALCANTARA, A.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; DORADO, M. P. Universal Kinetic Model to Simulate Two-Step Biodiesel Production from Vegetable Oil. **Energies**, v. 13, n.11, p. 2994, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/en13112994>.
- ALISMAEEL, Ziad T. et al. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. **Fuel**, v. 234, p. 170-176, 2018. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.fuel.2018.07.025>.
- ANIYA, V. K.; MUKTHAM, R. K.; ALKA, K.; SATYAVATHI, B. Modeling and simulation of batch kinetics of non-edible karanja oil for biodiesel production: a mass transfer study. **Fuel**, v. 161, p. 137-145, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.042>.
- BAČIĆ, Matea et al. Continuous integrated process of biodiesel production and purification—the end of the conventional two-stage batch process?. **Energies**, v. 14, n. 2, p. 403, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14020403>.
- BANCHERO M.; GOZZELINO G. A Simple Pseudo-Homogeneous Reversible Kinetic Model for the Esterification of Different Fatty Acids with Methanol in the Presence of Amberlyst-15. **Energies**, v. 11, n.7, p. 1843, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/en11071843>.
- BASHIRI, H.; POURBEIRAM, N. Biodiesel production through transesterification of soybean oil: A kinetic Monte Carlo study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 10-15, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.029>.
- BORRERO-DE ACUÑA, José Manuel et al. Fed-batch mcl-polyhydroxyalkanoates production in *Pseudomonas putida* KT2440 and Δ phaZ mutant on biodiesel-derived crude glycerol. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, p. 642023, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.642023>.
- BORTOLETTO, G. de C. Cinética da reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel via catálise homogênea. 2020. Disponível em: <https://repositorio.unifesp.br/handle/11600/58707>. Acesso em: 2 nov. 2023.
- CAROTA, Eleonora et al. Mixed glycerol and orange peel-based substrate for fed-batch microbial biodiesel production. **Heliyon**, v. 6, n. 9, 2020. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.heliyon.2020.e04801>.
- CARVALHO, Suelen Conceição de et al. Mathematical modeling of the reactions involved in biodiesel production from waste oils and fats in a batch reactor. **Biofuels**, p. 1-5, 2024. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1080/17597269.2024.2386485>.
- DE, Rijju; BHARTIYA, Sharad; SHASTRI, Yogendra. Constrained iterative learning control of batch transesterification process under uncertainty. **Control Engineering Practice**, v. 103, p. 104580, 2020. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.conengprac.2020.104580>.

DUSSAN, K. J.; CARDONA, C. A.; GIRALDO, O. H.; GUTIÉRREZ, L. F.; PÉREZ, V. H. Analysis of a reactive extraction process for biodiesel production using a lipase immobilized on magnetic nanostructures. **Bioresource technology**, v. 101, n. 24, p. 9542-9549, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.044>.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3ª ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002.

FONSECA, F. A. S.; VIDAL-VIEIRA, J. A.; RAVAGNANI, S. P. Transesterification of vegetable oils: Simulating the replacement of batch reactors with continuous reactors. **Bioresource technology**, v. 101, n. 21, p. 8151-8157, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.077>.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil 1. **Journal of the American oil chemists' society**, v. 63, p. 1375-1380, 1986. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02679606>.

GANESHAN, P.; RAJENDRAN, K. Dynamic simulation and optimization of anaerobic digestion processes using Matlab. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 126970, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126970>.

HEYNDERICKX, P. H. Acquisition of nonlinear kinetics from linear relations: Application on homogeneous transesterification reactions, **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 41-51, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.027>.

IYYAPPAN, J. et al. Malic acid production from biodiesel derived crude glycerol using morphologically controlled *Aspergillus niger* in batch fermentation. **Bioresource technology**, v. 269, p. 393-399, 2018. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.biortech.2018.09.002>.

JAFARI, Dariush; ESFANDYARI, Morteza. Optimization of temperature and molar flow ratios of triglyceride/alcohol in biodiesel production in a batch reactor. **Biofuels**, 2020. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1080/17597269.2017.1358945>.

KARMEE, S. K.; CHANDNA, D.; RAVI, R.; CHADHA, A. Kinetics of base-catalyzed transesterification of triglycerides from Pongamia Oil. **Journal of the American oil chemists' society**. v. 83, p. 873-877, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-006-5040-z>.

KOMERS K.; SKOPAL, F.; STLOUKAL, R.; MACHEK, J. Kinetics and mechanism of the KOH—catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, n. 11, p. 728-737, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200211\)104:11%3C728::AID-EJLT728%3E3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200211)104:11%3C728::AID-EJLT728%3E3.0.CO;2-J).

KUMAR, Lalit R. et al. Microbial lipid and biodiesel production from municipal sludge fortified with crude glycerol medium using pH-based fed-batch strategy. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105032, 2021. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jece.2021.105032>.

KUMAR, R.; TIWARI, P.; GARG, S. Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production. **Fuel**, v. 104, p. 553-560, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.002>.

LIU, Lin et al. Biodiesel production from microbial granules in sequencing batch reactor. **Bioresource technology**, v. 249, p. 908-915, 2018. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.biortech.2017.10.105>.

METAWEA, Rodaina et al. Process intensification of the transesterification of palm oil to biodiesel in a

- batch agitated vessel provided with mesh screen extended baffles. **Energy**, v. 158, p. 111-120, 2018. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.energy.2018.06.007>.
- MIRIAM, LR Monisha et al. Algal oil extraction-cum-biodiesel conversion in a novel batch reactor and its compatibility analysis in IC engine at various CRs. **Fuel**, v. 293, p. 120449, 2021. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.fuel.2021.120449>.
- MIRZAYANTI, Yustia Wulandari et al. Performance of In-Situ Stirring Batch Reactor Transesterification of *Nannochloropsis* sp Microalgae into Biodiesel. **International Journal of Technology**, v. 15, n. 4, 2024. DOI: <https://doi.org/10.14716/ijtech.v15i4.6678>.
- MOLINA, R.; ORCAJO, G.; MARTINEZ, F. KBR (Kinetics in Batch Reactors): a Matlab-based application with a friendly Graphical User Interface for chemical kinetic model simulation and parameter estimation. **Education for Chemical Engineers**, v. 28, p. 80-89, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ece.2018.11.003>.
- NARVÁEZ, P. C.; RINCÓN, S. M.; SÁNCHEZ, F. J. Kinetics of palm oil methanolysis. **Journal of the American oil chemists' society**, v. 84, p. 971-977, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1120-y>.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 11, p. 1457-1463, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2>.
- PANTANO, M. Nadia et al. Evolutionary algorithms and orthogonal basis for dynamic optimization in L2 space for batch biodiesel production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 177, p. 354-364, 2022. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.cherd.2021.11.001>.
- PEREIRA, Ana S. et al. Bio-oil production for biodiesel industry by *Yarrowia lipolytica* from volatile fatty acids in two-stage batch culture. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 106, n. 8, p. 2869-2881, 2022. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s00253-022-11900-7>.
- PETRY, F.; DURIGON, G.; SILVA, M. B. Reator em batelada e aplicações em processos industriais. **Anuário Pesquisa e Extensão Unoesc Videira**, v. 2, p. e16266-e16266, 2017. DOI: <https://orcid.org/0000-0003-2428-8080>.
- PRICE, J.; HOFMANN, B.; SILVA, V. T.; NORDBLAD, M.; WOODLEY, J. M.; HUUSOM, J. K. Mechanistic modeling of biodiesel production using a liquid lipase formulation. **Biotechnology Progress**, v. 30, n. 6, p. 1277-1290, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/btpr.1985>.
- RAMÍREZ-LÓPEZ, R.; ELIZALDE, I. Numerical simulation of a heterogeneous catalytic batch reactor to produce biodiesel from vegetable oil. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 136, n. 2, p. 637-651, 2023. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11144-023-02369-0>.
- RASHEED, O.; KELANI, Z. A.; DIPESH P. Mechanistic model-based control of biodiesel production processes: a review of needs and scopes, **Chemical Engineering Communications**, v. 210, p. 274-290, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986445.2021.2012463>.
- SANTANA, H. S.; JÚNIOR, J. L. S.; TARANTO, O. P. Numerical simulations of biodiesel synthesis in microchannels with circular obstructions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 98, p. 137-146, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.10.011>.
- SARDELLA, M. F.; SERRANO, M. E.; CAMACHO, O.; SCAGLIA, G. J. E. Design and Application of a

Linear Algebra Based Controller from a Reduced-Order Model for Regulation and Tracking of Chemical Processes under Uncertainties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 33, p. 15222-15231, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01257>.

SCARPONI, P. et al. C. vulgaris growth batch tests using winery waste digestate as promising raw material for biodiesel and stearin production. **Waste Management**, v. 136, p. 266-272, 2021. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.wasman.2021.10.014>.

SILVA, M. G. et al. Esterification of oleic acid in a semi-batch bubble reactor for biodiesel production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 299-308, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20180185>.

SIMASATITKUL, L.; SIRICHARNSAKUNCHAI, P.; PATCHARAVORACHOT, Y.; ASSABUMRUNGRAT, S.; ARPORNWICHANOP, A. Reactive distillation for biodiesel production from soybean oil. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 649-655, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0440-z>.

SONKAR, S.; DEB, D.; MALLICK, N. Outdoor cultivation of the green microalga *Chlorella minutissima* in mini pond system under batch and fed-batch modes integrating low-dose sequential phosphate addition (LDSPA) strategy for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 138, p. 105596, 2020. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.biombioe.2020.105596>.

SOUZA, T. P.; SILVA, R. J.; MELO, J. C.; TSCHOEKE, I. C.; SILVA, J. P.; PACHECO, J. G.; SILVA, J. M. Modelagem cinética da transesterificação de óleo de algodão com etanol. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 128, n. 7, p. 07-722, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01661-2>.

STANESCU, R. C.; LEAHU, C. I.; SOICA, A. Aspects Regarding the Modelling and Optimization of the Transesterification Process through Temperature Control of the Chemical Reactor. **Energies**, v. 16, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/en16062883>.

TALAGHAT, M. R.; MOKHTARI, S.; SAADAT, M. Modeling and optimization of biodiesel production from microalgae in a batch reactor. **Fuel**, v. 280, p. 118578, 2020. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.fuel.2020.118578>.

TAN, Chung Hong et al. Exploring the potency of integrating semi-batch operation into lipid yield performance of *Chlamydomonas* sp. Tai-03. **Bioresource technology**, v. 285, p. 121331, 2019. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.biortech.2019.121331>.

TANAMOOL, Varavut; ENMAK, Prayoon; KAEWKANNETRA, Pakawadee. Batch Fermentation of Salt-Acclimatizing Microalga for Omega-3 Docosahexaenoic Acid Production Using Biodiesel-Derived Crude Glycerol Waste as a Low-Cost Substrate. **Fermentation**, v. 10, n. 2, p. 86, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/fermentation10020086>.

TRAN, N. N.; GELONCH, M. E.; LIANG, S.; XIAO, Z.; SARAFRAZ, M. M.; TIŠMA, M.; FEDERSEL, H-J.; LEY, S. V.; HESSEL, V. Enzymatic pretreatment of recycled grease trap waste in batch and continuous-flow reactors for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, p. 131703, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131703>.

TRAN, Nam Nghiep et al. Enzymatic pretreatment of recycled grease trap waste in batch and continuous-flow reactors for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, p. 131703, 2021. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.cej.2021.131703>.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. Kinetics of sunflower oil methanolysis. **Industrial**
Revista Ciência et Praxis, 2024, v. 19, n. 34, jul/dez, p.225-243, ISSN: 1983-912X

& Engineering Chemistry Research, v. 44, n. 15, p. 5447-5454, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie040208j>.

YANG, Xiaoguang et al. Improved production of 1, 3-propanediol from biodiesel-derived crude glycerol by *Klebsiella pneumoniae* in fed-batch fermentation. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 25-36, 2018. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.cej.2018.05.042>.

YUSOFF, M. H. M.; AYOUB, M.; NAZIR, M. H.; SHER, F.; ZAHID, I.; AMEEN, M. Solvent extraction and performance analysis of residual palm oil for biodiesel production: Experimental and simulation study, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105519>.

ZAPATA, Betty Y. López et al. Different approaches for the dynamic model for the production of biodiesel. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 536-550, 2018. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.cherd.2018.01.048>.

ZHANG, Jun et al. High-Level Production of Recombinant Lipase by Fed-Batch Fermentation in *Escherichia coli* and Its Application in Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oils. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 195, n. 1, p. 432-450, 2023. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s12010-022-04146-6>.