

EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ASSOCIADOS À CINÉTICA DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE OLEAGINOSAS EM BIODIESEL

Benjamim Henrique de Lima e Silva ¹
Amanda de Sena Gusmão ²
Suzana Pedroza da Silva ³

RESUMO

O biodiesel, biocombustível alternativo ao diesel de petróleo, é produzido no Brasil majoritariamente por transesterificação alcalina de oleaginosas. Embora parte da literatura trate o processo como pseudo-homogêneo, a miscibilidade parcial óleo/álcool indica um processo ocorrendo em regime heterogêneo. Nesse sentido, a fim de elucidar a transferência de massa de triglicerídeos para fase álcool, misturas de álcool (metanol ou etanol) e óleo (soja ou girassol), foram operadas em condições ótimas de agitação e temperatura. Amostras de álcool foram coletadas em diferentes tempos, transesterificados usando método analítico e analisadas por cromatografia gasosa. Modelo matemático cinético foi desenvolvido e valores coeficientes de transferência de massa volumétricos foram obtidos via ajuste desse modelo aos valores experimentais da variação temporal de concentração. Duas abordagens foram feitas: uma considerando que o coeficiente de transferência de massa volumétrico é constante durante todo o processo, e outra admitindo que essa grandeza varia em função da concentração de triglicerídeo transferido devido alterar propriedades da fase extratora, sendo então o processo dividido em duas etapas: lenta e mais lenta. Essa última abordagem se mostrou mais pertinente, ajustando-se melhor aos dados experimentais. Foram constatadas duas etapas em termos do mecanismo de transferência de massa, uma no intervalo de tempo de 0-30 min, e outra de 30-60 min. Dois valores do coeficiente de transferência volumétrico foram quantificados via ajuste das equações do modelo concebido: Soja/metanol: $K_{TG1} = 1,60 \times 10^{-3} s^{-1}$; $K_{TG2} = 5,17 \times 10^{-4} s^{-1}$; girassol/metanol: $K_{TG1} = 1,87 \times 10^{-3} s^{-1}$; $K_{TG2} = 4,28 \times 10^{-4} s^{-1}$; soja/etanol: $K_{TG1} = 5,45 \times 10^{-3} s^{-1}$; $K_{TG2} = 4,63 \times 10^{-4} s^{-1}$; girassol/etanol: $K_{TG1} = 3,13 \times 10^{-3} s^{-1}$; $K_{TG2} = 3,32 \times 10^{-4} s^{-1}$.

Palavras-chave: Biodiesel, Cinética, Transesterificação, Transferência de massa.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível derivado de matéria orgânica (óleos vegetais, gordura animal, algas etc.) indicado como substituto do óleo diesel, podendo ser usado integralmente

¹Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, henrique.benjamim@gmail.com;

²Graduada em Licenciatura em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE, amandinha-sena@hotmail.com;

³Professora doutora em Engenharia Química, Universidade Federal do Agreste de Pernambuco - UFAPE, suzana.pedroza@ufape.edu.br.

ou em percentuais adicionados ao diesel, e tem como principal aplicação a queima em motores de combustão interna com ignição por compressão (SINGH *et al.*, 2020). Por se tratar de um combustível biodegradável proveniente de fontes renováveis, sua importância destacou-se na última década no cenário energético regido pela nova política de sustentabilidade, uma vez que possui vários benefícios associados ao uso, tais como: produção a partir de fontes renováveis, grande diversidade de matérias-primas, menor toxicidade, menor caráter poluidor e biodegradabilidade (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; ELANGO *et al.*, 2019; THOAI *et al.*, 2019; RAJKUMARA e THANGARAJA, 2019).

O biodiesel é uma mistura de mono-álquil ésteres de ácidos graxos que pode ser produzido normalmente por uma reação de transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeias curtas (principalmente metanol e etanol) em presença de um catalisador, que pode ser um ácido ou uma base de Brønsted-Lowry (FATTAH *et al.*, 2020). O sistema formado pelas fases parcialmente miscíveis em equilíbrio: uma rica em álcool, onde se encontra dissolvido o catalisador e outra rica em triglicerídeos, foi considerado em alguns trabalhos como pseudo-homogêneo, justificado pela agitação vigorosa e efeitos de temperatura (MARJANOVIC *et al.*, 2010). Silva *et al.* (2017), no entanto, consideraram-no heterogêneo alegando que, mesmo sob velocidade de agitação e temperatura otimizadas, observa-se limitações de transferência de massa no início e ao final da reação.

Vários estudos têm proposto e demonstrado que a transesterificação é uma reação cujo mecanismo consiste de uma região inicial controlada pela transferência de massa entre as fases dos reagentes, seguida por outra região controlada pela cinética e, por último, uma região controlada pela transferência de massa entre os produtos biodiesel e glicerol (NOUREDDINI e ZHU, 1997). Vários modelos cinéticos foram propostos e investigados a fim de se descrever as contribuições dos efeitos de transferências de massa e da cinética da reação, porém pouco se tem estudado sobre a transferência de massa em sistema não reativo.

O conhecimento do comportamento desses sistemas, no entanto, é muito importante para o processo reativo, pois a transferência de massa é um fator que influencia diretamente sobre seu rendimento, haja visto que atua fornecendo um dos reagentes no início da reação e na posterior purificação dos produtos (NOUREDDINI e ZHU, 1997; SILVA *et al.*, 2017).

O presente trabalho investigou os efeitos de transferências de massa entre as fases parcialmente miscíveis óleo (soja e girassol) e álcool (etanol e metanol) em sistema não reativo associando-os à reação de transesterificação. Através de dados experimentais e formulação de modelo matemático cinético, valores de coeficientes de transferência de massa volumétricos e

de coeficientes de partição entre fases foram encontrados e associados ao comportamento da transferência de massa do sistema heterogêneo transesterificação alcalina de oleaginosas em biodiesel, segundo as vias metílica e etílica.

MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

As etapas de transferência de massa do processo de transesterificação de oleaginosas envolvem como fatos principais considerando que o triglicerídeo se transfere para a fase álcool, onde se encontra o catalisador para reagir, produzindo ésteres e glicerol; e a posterior separação do biodiesel e do glicerol (SILVA *et al.*, 2017).

Destacando-se as etapas de transferência de massa para os triglicerídeos, tem-se: 1) transferência de massa dos triglicerídeos da fase óleo para a interface da fase álcool, componente utilizado em excesso; 2) dissolução dos triglicerídeos nesta interface e; 3) transferência de massa desta interface para o seio da fase álcool.

A quantificação dos efeitos de transferência de massa, entre os reagentes e considerando as etapas mencionadas, é feita através da formulação e aplicação do balanço de massa ao processo, Equação (1).

$$\alpha_{OL/A} k_{TG/A} (C_{TG/A-I} - C_{TG/A}) = \frac{dC_{TG/A}}{dt} \quad (1)$$

As condições iniciais indicam que em $t = 0$, $C_{TG/A}(0) = 0$. Na prática, $C_{TG/A-I} \approx \frac{C_{TG/OL}}{\alpha_{TG}}$.

Sendo $C_{TG/OL}$ a concentração de triglicerídeo no seio do óleo; $C_{TG/OL-I}$, concentração de triglicerídeo na interface da fase óleo; C_{TG-A-I} , concentração de triglicerídeo dissolvido na interface da fase álcool; $C_{TG/A}$, concentração de triglicerídeo no seio do álcool; $\alpha_{OL/A}$ é a área interfacial específica; α_{TG} é o coeficiente de partição do triglicerídeo na interface óleo-álcool dado pela relação de equilíbrio termodinâmico; e $k_{TG/A}$, o coeficiente de transferência de massa de triglicerídeos no óleo e no álcool, respectivamente.

A Equação 1 compõe o modelo matemático que descreve o perfil das evoluções da concentração dos componentes ao longo do processo de mistura e transferência de massa. Esse modelo é ajustado com base nos balanços de massa experimentais, que fornecem as concentrações dos componentes em amostras tomadas em diferentes tempos de operação.

METODOLOGIA

As operações foram realizadas em um reator batelada aberto com as seguintes condições: proporção molar ($R_{A:O}$) 6:1 para álcool (metanol e etanol) e óleo (soja e girassol); velocidade de agitação (N) de 600 rpm e temperatura (T) de 40 °C. As misturas não reativas compostas por: etanol / óleo de soja; etanol / óleo de girassol; metanol / óleo de soja; e metanol / óleo de girassol foram agitadas por: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 minutos.

Ao final de cada intervalo de tempo, a agitação foi cessada. Deixou-se as fases separarem-se por 5 minutos. Em seguida amostras foram coletadas usando-se uma micropipeta eppendorf. A fim de se quantificar os triglicerídeos transferidos para a fase álcool, as amostras foram transesterificadas pelo método analítico de Hartman e Lago (1973) e analisadas por cromatografia gasosa.

A partir das concentrações dos ésteres totais de cada amostra e da estequiometria do processo, foi possível traçar um perfil cinético da transferência de massa dos triacilgliceróis dentro da fase álcool.

Para obtenção dos valores experimentais dos coeficientes de partição para as fases álcool / óleo em cada sistema, volumes de 100,0 mL de óleo (soja ou girassol) foram transferidos para reator batelada aberto contendo álcool (27 mL de metanol ou 40 mL de etanol) e aquecidos até a temperatura de 40 °C. Em seguida, o sistema foi agitado por 30 minutos com velocidade de rotação de 600 rpm e deixado em repouso por 5 minutos para separação das fases. Alíquotas de 5 mL de amostra das fases álcool e óleo foram coletadas; transesterificadas pelo método de Hartman e Lago (1973) e analisadas por cromatografia gasosa.

As análises das amostras por cromatografia gasosa foram realizadas usando heptadecanoato de metila em hexano, 0,24 mg/mL, como padrão interno. Gás hidrogênio (5mL/min) foi utilizado como fase móvel, razão de split de 1/20, em um cromatógrafo a gás, marca CG, modelo CG-Master, dotado de detector de ionização de chama; coluna capilar (megabore) de sílica fundida contendo um filme com 0,25 μ m de polietilenoglicol (Carbowax 20 M), com 30 m de comprimento e 0,54 mm de diâmetro. A programação foi isotérmica com as seguintes condições de operação: temperatura do forno: 180 °C; temperatura do detector: 230 °C e temperatura do vaporizador: 200 °C.

A massa molar média do óleo foi calculada usando uma média ponderada das massas molares dos ácidos graxos que o compõe, Equação 2. O peso de cada ácido na Equação é sua

percentagem na composição, que foi determinada transesterificando-se o óleo, pelo método de Hartman e Lago (1983), e analisando por cromatografia gasosa.

$$MM_{OLEO} = 3 \cdot \left(\sum_i x_i (MM_i - MM_H) \right) + [(MM_{glicerol} - 3 \cdot MM_{OH})] \quad (2)$$

Onde MM indica massa molar; o índice i indica os ácidos graxos individuais; e os índices H e OH , o elemento químico hidrogênio e o radical hidroxila, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, tem-se a composição centesimal dos ácidos graxos dos óleos utilizados obtidos para os óleos de girassol e soja. Os valores concordaram com aqueles reportados por Knothe e Razon (2017). Os valores médios das massas molares dos óleos foram determinados, sendo $871,4 \pm 1,4$ para o óleo de soja, e $877,6 \pm 1,3$ para o óleo de girassol.

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos nos óleos utilizados

Ácidos Graxos	Girassol (%)	Soja (%)
C16:0	6,54	12,96
C18:0	3,20	4,20
C18:1	41,76	26,39
C18:2	48,09	50,40
C18:3	0,35	6,00

C16:0 – éster do ácido palmítico; C18:0 – éster do ácido esteárico; C18:1 éster do ácido oleico; C18:2 – éster do ácido linoleico; C18:3 – éster do ácido linolênico.

Fonte: Os Autores (2019)

SIMULAÇÃO CONSIDERANDO COEFICIENTES VOLUMÉTRICOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA CONSTANTES

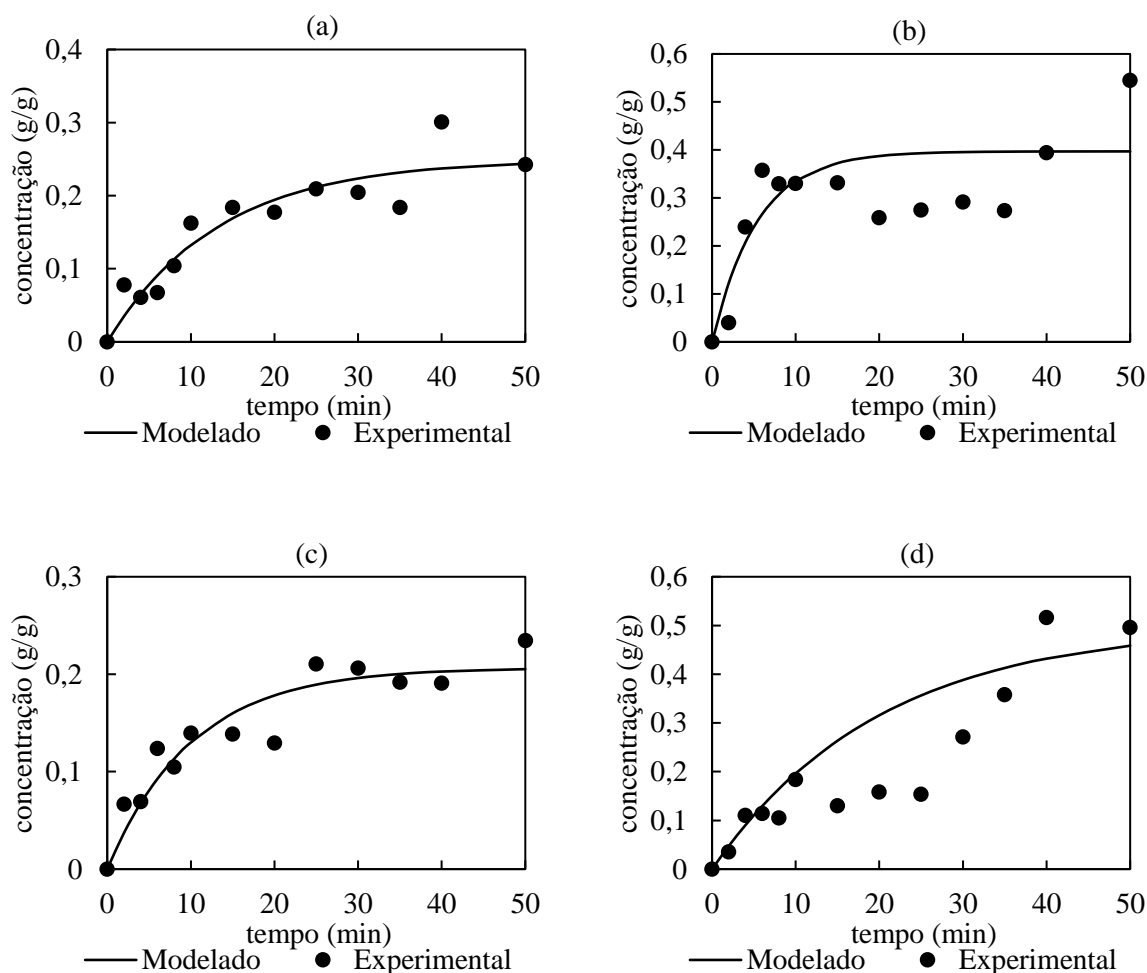
Diferentes proposições de modelos cinéticos para a transesterificação de óleos vegetais admitiram que o coeficiente de transferência de massa volumétrico, K_{TG} , do triglicerídeo incorporado se mantém constante durante todo o processo de evolução (ISLAM e BUNDY; 2012; YUSUFF et al., 2014). Seguindo essa abordagem, valores de coeficiente volumétrico de transferência de massa ($K_{TG} = a_{OL/A} k_{TG/A}$) e coeficiente de partição (α) foram estimados,

via ajuste da Equação 1 a dados experimentais, usando regressão não linear, método de Levenberg –Marquardt efetuado no Matlab®.

Embora as curvas para concentração obtidas por simulação indiquem a direção de evolução dinâmica das concentrações, notou-se um pobre ajuste entre os dados experimentais e modelados, Figura (1), refletido nos valores dos coeficientes de correlação R^2 , que ficaram entre 0,75 - 0,94.

Os coeficientes de transferência de massa volumétricos, K_{TG} , e os valores dos coeficiente de partição, α_{TG} , estimados, bem como os coeficientes de partição obtidos experimentalmente, α_{exp} , estão listados na Tabela 2.

Figura 1 - Evolução dinâmica das concentrações do triglicerídeo experimentais e modeladas no sistema de transferência: a) soja/metanol; b) soja/etanol; c) girassol/metanol; e d) girassol/etanol



Condições: RA:O = 6:1; T = 40°C; N = 600rpm – Coeficiente volumétrico de transferência de massa constante.

Fonte: Os Autores (2019)

Tabela 2 - Coeficientes volumétricos de transferência de massa e coeficientes de partição estimados para os triglicerídeos – Modelagem considerando K_{TG} constante

Parâmetros	Soja/Metanol	Girassol/Metanol	Soja/Etanol	Girassol/Etanol
$K_{TG1} (s^{-1})$	$1,26 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$8,33 \times 10^{-4}$
$\alpha_{TG} (s^{-1})$	44,8	50,2	25,2	20,0
$\alpha_{exp} (g \cdot g^{-1})$	50,0	58,4	24,6	24,7

Condições: RA:O = 6:1; T = 40°C; N = 600rpm. K_{TG} é o coeficiente volumétrico de transferência de massa; α , o coeficiente de distribuição entre fases.

Fonte: Os Autores (2019).

Os valores dos coeficientes de distribuição entre fases indicaram que a fase óleo é favorecida na distribuição dos triglicerídeos. Isso certamente decorre na miscibilidade baixa entre os dissolvidos apolares e a fase extratora polar. O metanol, por ser mais polar que o etanol, mostrou esse efeito mais acentuadamente.

SIMULAÇÃO CONSIDERANDO COEFICIENTES VOLUMÉTRICOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA VARIÁVEIS

Outra abordagem a ser adotada para os sistemas é considerar a variação na composição da fase álcool, devido ao caráter extrativo do processo. Analisando os perfis experimentais das variações da concentração em cada sistema (Figura 1), observa-se, para os sistema com etanol, um aumento na concentração dos triglicerídeos transferidos até próximo de 10 minutos. Após este período, observa-se que há uma tendência à estabilização dos níveis das curvas, indicando que a concentração se aproxima da condição de equilíbrio.

Os aspectos constatados envolvendo uma sequência de variações das concentrações ao longo do tempo de operação, são indicativos da ocorrência de mudança no mecanismo de transferência de massa. Uma análise desse mecanismo pode ser elaborada através das quantificações do coeficiente de transferência de massa. O coeficiente de transferência de massa, k , ($m \cdot s^{-1}$) pode ser calculado, segundo o conceito da teoria dos filmes, pela razão entre o coeficiente de difusão, D_{AB} , e um valor empírico espessura camada limite, δ : $k = D_{AB}/\delta$ (WELTY *et al.*, 2008).

A difusividade do meio, D_{AB} , contudo, depende de sua viscosidade e decresce quando essa propriedade aumenta (LIKOZAR e LEVEC, 2014). A Equação de Wilke-Chang – $D_{AB} = 7,4 \times 10^{-6} T [\psi_B M_B]^{1/2} (\mu_B^{-1} V_A^{-6})$ – relaciona, para sistemas líquido-líquido, a

dependência de tal propriedade com as viscosidades dos componentes constituintes da mistura. Nessa equação, T é a temperatura; μ_B é a viscosidade da fase solvente; ψ_B , parâmetro de associação para o solvente; M_B , a massa molar do solvente e V_A é o volume molar do soluto.

Como o óleo é muito mais viscoso que o álcool, é de se esperar que à medida que os triglicerídeos se transferem para aquela fase, ocorra alterações nas condições de viscosidade do solvente, dificultando a transferência de massa na sequência.

Isso faz o coeficiente de transferência de massa, uma função da concentração do óleo transferido: $k = f(C)$, em que k e C são, de forma generalizada, respectivamente, o coeficiente de transferência de massa e a concentração do soluto. Essa função depende das propriedades das substâncias envolvidas e de seus teores no álcool.

Considerou-se que em todos os sistemas, a concentração dos triglicerídeos na fase álcool cresceu até o tempo de 10 minutos e depois estabilizou-se mantendo os valores próximos de concentrações ao longo do tempo ou crescendo de forma suave até em torno de 30 minutos, e, em seguida, voltou a crescer no restante do tempo.

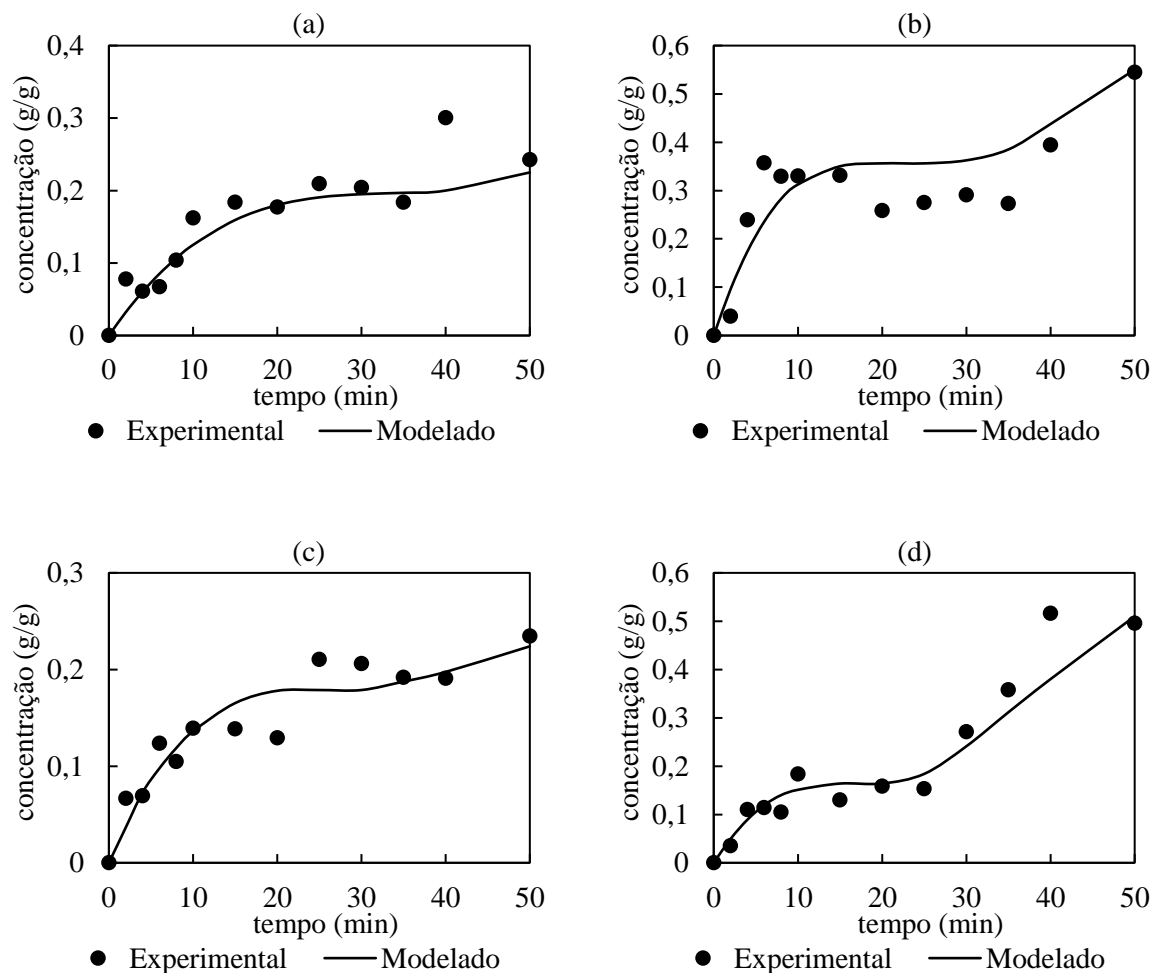
Dessa observação, é razoável considerar que a transferência de massa ocorre com valores de coeficiente volumétrico de transferência de massa diferentes nesses intervalos, assim como proposto por Silva *et al.* (2017). Destarte, a equação do modelo foi aplicada e ajustada para os intervalos de tempo: 0-30 min e 30-50 min, obtendo-se, assim, dois valores para os coeficientes volumétricos de transferência de massa. A Figura 2 mostra as curvas de evolução da concentração experimental e modelada em função do tempo para cada sistema.

Os valores dos coeficientes de correlação dos ajustes, R^2 , calculados em termos das concentrações dos componentes triglicerídeo estiveram entre 0,93-0,98. Sabe-se a que, como o etanol é menos polar que o metanol, ele interage de forma mais eficiente com as moléculas de triglicerídeos. Porém, em reação, essas interações podem diminuir a mobilidade desse catalisador no meio reacional, uma vez que também interage mais com os produtos que o metanol e essas interações podem competir com as moléculas de triglicerídeo nas primeiras camadas internas das gotas do álcool.

A Tabela 3 dispõe os valores dos coeficientes volumétricos de transferência de massa e coeficientes de partição obtidos no presente trabalho em condições não reativas. Os valores obtidos para o coeficiente volumétrico de transferência de massa concordam em ordem com os encontrados na literatura (GALVÃO *et al.*, 2013). Verificou-se, contudo, que as ordens de grandezas dos coeficientes volumétricos de transferência de massa estimados nesse trabalho

foram de níveis diferentes daqueles estimados na literatura para sistemas reativos (POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011; YUSSUY *et al.*, 2014).

Figura 2 - Perfil das concentrações dos triglicerídeos experimentais e modeladas, considerando K_{TG} constante



Condições: RA:O = 6:1; T = 60°C; N = 600rpm. a) soja/metanol; b) soja/etanol; c) girassol/metanol; e d) girassol/etanol.

Fonte: Os Autores (2019)

Para explicar essa contradição aparente, é preciso considerar as diferenças entre os sistemas puramente de transferência e os de transesterificação. Leva-se em conta que o coeficiente de transferência de massa varia durante a evolução do processo, principalmente com a viscosidade e com a área interfacial. No processo de transesterificação, alguns autores, como Likozar e Levec (2014), têm afirmado que inicialmente o processo é limitado pela transferência de massa, mas que depois de algum tempo as gotas de álcool, principalmente do metanol,

diminuem de tamanho, o que aumenta suas áreas interfaciais, e são dissolvidas através da emulsão alcóxido/óleo, aumentando a transferência de massa.

Tabela 3 - Coeficientes volumétricos de transferência de massa – Modelagem considerando K_{TG} variável.

Parâmetros	Soja/Metanol	Girassol/Metanol	Soja/Etanol	Girassol/Etanol
$K_{TG1} (s^{-1})$	$1,60 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3}$	$5,45 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-3}$
$K_{TG2} (s^{-1})$	$5,17 \times 10^{-4}$	$4,28 \times 10^{-4}$	$4,63 \times 10^{-4}$	$3,32 \times 10^{-4}$
$\alpha_{TG} (g \cdot g^{-1})$	45,8	49,2	22,9	20,0

Condições: RA:O = 6:1; T = 60°C; N = 600rpm. Condições: RA:O = 6:1; T = 40°C; N = 600rpm. K_{TG} é o coeficiente volumétrico de transferência de massa; α , o coeficiente de distribuição entre fases.

Fonte: Os Autores (2019)

Para o etanol, autores (SILVA *et al.*, 2017; YUSSUY *et al.*, 2014) ressaltam que do ponto de vista do mecanismo de reação intrínseco o efeito do álcool na cinética da reação, utilizando catalisadores homogêneos básicos, é uma evolução mais rápida. Essa evolução rápida gera produtos, subprodutos e intermediários que alteram a viscosidade do meio para níveis mais elevados do que usando o metanol, por isso se obtém coeficientes volumétricos de transferência de massa baixos na etapa inicial. Porém, com o tempo, suas gotas também diminuem de tamanho, aumentando a área interfacial de transferência e, conseqüentemente, o coeficiente volumétrico de transferência de massa. Esse tempo é maior que para o etanol, pois por ter uma estrutura maior, as forças de Van der Waals são mais intensas nas superfícies das moléculas entre si, fazendo com que as gotas possuam maior tensão superficial. Junta-se a isso, o fato de o metanol ser mais reativo que o etanol.

Os coeficientes de partição entre fases estimado pelo modelo concordaram em ordem de grandeza com aqueles encontrados experimentalmente (Tabela 3), servindo de parâmetro para compatibilização do modelo concebido.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesse trabalho foram coerentes com o fato de que ao longo do tempo, os triglicerídeos transferidos alteram as propriedades da fase extratora álcool tais como densidade e viscosidade, dificultando e tornando a transferência mais lenta. Isso foi demonstrado quantitativamente através da diminuição da ordem de grandeza dos coeficientes

de transferência de massa entre a primeira e segunda etapa em cada sistema estudado. A diferença de ordem entre esses valores concordou com a hipótese de que inicialmente a transferência ocorre lenta e, em seguida, devido ao aumento da viscosidade do meio, mais lenta.

Os valores de coeficientes de partição entre as fases óleo-álcool estimados concordaram com aqueles obtidos experimentalmente, servindo de parâmetro para compatibilização do modelo concebido.

Para complementação do trabalho a fim de se conhecer mais detalhadamente os processos de transferência de massa durante a produção de biodiesel, muitos estudos ainda se fazem necessários. Dentre eles, destaca-se:

- Abordagem com acompanhamento da variação da área interfacial e do coeficiente de transferência de massa ao longo do processo.
- Estudo do coeficiente volumétrico de transferência de massa como função contínua do tempo de transferência de massa, levando-se em conta a variação das propriedades da fase álcool, tais como viscosidade e densidade, ao longo do processo.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento à **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP** e à **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 28**, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- CHOZHAVENDHAN, S., SINGH, M. V. P., FRANSILA, B., KUMAR, R. P., & DEVI, G. K. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1–2, p. 1-6, Feb-Abr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002>
- ELANGO, R. K.; SATHIASIVAN, K.; MUTHUKUMARAN, C.; THANGAVELU, V.; RAJESH, M.; TAMILARASAN, K. Transesterification of castor oil for biodiesel production: process optimization and characterization. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1162-1168, Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.039>.
- FATTAH, I. M. R.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MOFIJUR, M.; SILITONGA, A. S.; RAHMAN, S. M. A.; AHMAD, A. State of the Art of Catalysts for Biodiesel Production. **Frontiers Energy Research.**, v. 19, June 2020. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00101>.

GALVÃO, A. C.; COPETTI, M.; MAGRO, C. D.; ILTCHENCO, S., ROBAZZA, W. S. Extração do óleo da polpa do abacate com Metanol e Etanol a diferentes temperaturas. **Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas – UFSM**. v. 35, n. 2, p. 304-310, 2013.

ISLAM, M. S.; BUNDY, C. Kinetics of rapeseed oil methanolysis in presence of KOH catalyst – Studied with gas chromatography. **International Journal of Science and technology**, v. 2, n. 10, p. 762-768, Oct. 2012.

LIKOZAR, B; LEVEC, J. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. **Applied Energy**. v.123, n. 15, p. 108–120, June 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.046>.

MARJANOVIC, A. V., STAMENKOVIC, O. S., TODOROVIC, Z. B., LAZIC, M. L., & VELJKOVIC, V. B. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 665-671, Mar. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.025>

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soyabean oil. **Journal of the American Oil Chemist Society**, v. 74, n. 11, p.795-804, Nov. 1997. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2>.

POLJANŠEK, I., & LIKOZAR, B. (2011) Influence of Mass Transfer and Kinetics on Biodiesel Production Process. In M. El-Amin (Ed.), *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications*. InTech [online]. <http://doi.org/10.5772/15715>

RAJKUMARA, S.; THANGARAJA, J. Effect of biodiesel, biodiesel binary blends, hydrogenated biodiesel and injection parameters on NO_x and soot emissions in a turbocharged diesel engine. **Fuel**, v. 240, p.101-118, Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.141>.

SILVA, S. P.; SALES, D. C. S.; ABREU, C. A. P.; SCHULER, A. R. P.; ABREU, C. A. M. Kinetics of the biphasic liquid–liquid transesterification of vegetable oils into biodiesel. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 123, n. 2, p. 529–542, Apr. 2018. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-017-1322-8>.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; SHARMA, P. K.; JHALANI, A. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, 116553, Febr 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>.

THOAI, D. N.; TONGURAI, C.; PRASERTSIT, K.; KUMAR, A. Review on biodiesel production by two-step catalytic conversion. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 18, p. 10-23, Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101023>.

YUSUFF, A.S.; EKWONU, M.C.; AJALA, I.I., A.A. ADEYI; AWOFOLAJU, T.T. Modelling and Simulation of Transesterification Reaction in a Batch Reactor. **Journal of bioprocessing and chemical engineering**. Jan. 2014. <http://doi.org/10.5281/zenodo.1000295>.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G.; **Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer**. 5 ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008.