

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GUILHERME LANFREDI LOPES VERONEZI NUNES

PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO E DOS VOLUMES DAS FASES
DURANTE A CINÉTICA ENZIMÁTICA DO BIODIESEL ETÍLICO
COM LIPASE LÍQUIDA UTILIZANDO MODELO UNIFAC

SÃO CARLOS - SP

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GUILHERME LANFREDI LOPES VERONEZI NUNES

PREVISÃO DA COMPOSIÇÃO E DOS VOLUMES DAS FASES
DURANTE A CINÉTICA ENZIMÁTICA DO BIODIESEL ETÍLICO
COM LIPASE LÍQUIDA UTILIZANDO MODELO UNIFAC

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientação: Prof. Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro

SÃO CARLOS - SP

2023

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Guilherme Lanfredi Lopes Veronezi Nunes, realizada em 29/06/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro (UFSCar)

Profa. Dra. Marcela Cravo Ferreira (UNICAMP)

Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, em especial a minha mãe, Elaine, pelo apoio e por entenderem minha ausência, vocês me deram a base para que meu sonho se tornasse possível.

À Nayara, pelo apoio, incentivo e companheirismo, seu suporte fez a diferença.

Ao meu orientador Professor Marcelo, por toda orientação, paciência e suporte, seus ensinamentos contribuíram muito para meu crescimento profissional e pessoal. Obrigado pela confiança e incentivo nesses últimos anos.

Aos meus colegas do Laboratório de Desenvolvimento e Automatização de Processos Bioquímicos, em especial a Carlota, por toda paciência, orientação e disponibilidade em me atender. Obrigado por todo conhecimento que me foi passado nesses últimos anos.

Ao Diretor Industrial da Nardini, Severino, pelo apoio e incentivo, o qual se fez tornar este trabalho possível. Obrigado pela confiança.

APOIO FINANCEIRO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e a Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo - Brasil (FAPESP) - Proc. 2016/10636-8.

RESUMO

A produção de biodiesel catalisada por lipases, especialmente por transesterificação de óleos vegetais, vem adquirindo muita importância nas últimas décadas por se tratar de um processo eficiente e sustentável. O principal diferencial deste processo se dá pela possibilidade de utilização de uma matéria prima de baixa qualidade, além de ser um processo de alta eficiência energética, comparado ao processo convencional. As lipases, são enzimas com uma vasta empregabilidade no âmbito industrial, como agentes catalisadores na hidrólise do triacilglicerol, transformando-os em glicerol e ácidos graxos. Adicionalmente, são capazes de catalisar reações de esterificação, transesterificação e interesterificação. Isso permite com que suas atribuições sejam diversas, podendo ser empregadas em setores de alimentos, farmacêuticos, produtos de limpeza, em tratamentos de água e na produção de biodiesel. Durante a síntese enzimática do biodiesel, empregando a lipase líquida, a reação ocorre na interface entre as fases polar e apolar. Ou seja, a taxa de reação varia em função dos volumes polar e apolar. Além disso, a enzima é solúvel apenas na fase polar. Nesse sentido, o estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) durante a síntese enzimática do biodiesel, é importante para uma melhor compreensão desse processo de produção. O objetivo desta pesquisa foi o desenvolvimento de um modelo baseado no equilíbrio líquido-líquido que pudesse descrever a composição e o volume das fases durante a reação enzimática de transesterificação do óleo de soja junto ao etanol. Para isso, utilizou-se o método de contribuição de grupo UNIFAC e avaliou-se variações para sistemas do biodiesel. Como o óleo de soja, biodiesel e ácidos graxos são compostos de cadeias longas e sua estrutura molecular depende de sua composição, neste trabalho foram elaboradas pseudomoléculas baseadas na composição do óleo de soja utilizado e nas estruturas moleculares médias para se definir a contribuição de cada grupo. Por fim, combinou-se um modelo cinético da reação desenvolvido no grupo de pesquisa, com base no mecanismo Ping-Pong Bi-Bi ao modelo de equilíbrio líquido-líquido para aprimorar o conhecimento das fases polar e apolar durante a reação de transesterificação.

Palavras-chave: Biodiesel. Equilíbrio líquido-líquido. UNIFAC.

ABSTRACT

The production of biodiesel catalyzed by lipases, especially by transesterification of vegetable oils, has been gaining importance in recent decades because it is an efficient and sustainable process. The main differential of this process is the possibility of using low quality raw material, in addition to being a highly energy efficient process compared to the conventional one. Lipases are enzymes that are widely used in the industrial field, as catalysts in the hydrolysis of triacylglycerol, transforming them into glycerol and fatty acids. Additionally, they are capable of catalyzing esterification, transesterification and interesterification reactions. This allows its assignments to be diverse, and can be used in the food, pharmaceutical, cleaning products, water treatment and biodiesel production sectors. During the enzymatic synthesis of biodiesel, using liquid lipase, the reaction occurs at the interface between the polar and non-polar phases. That is, the reaction rate varies as a function of polar and non-polar volumes. Furthermore, the enzyme is soluble only in the polar phase. In this sense, the study of the liquid-liquid equilibrium (LLE) during the enzymatic synthesis of biodiesel is important for a better understanding of this production process. The objective of this research was the development of a model based on liquid-liquid equilibrium that could describe the composition and volume of the phases during the enzymatic reaction of transesterification of soybean oil and ethanol. For this, the UNIFAC group contribution method was applied and variations for biodiesel systems were evaluated. As soybean oil, biodiesel and fatty acids are composed of long chains and their molecular structure depends on their composition, in this work pseudomolecules were elaborated based on the composition of the soybean oil used and on the average molecular structures to define the contribution of each group. Finally, a kinetic model of the reaction developed in the research group, based on the Ping-Pong Bi-Bi mechanism, was combined with the liquid-liquid equilibrium model to improve the knowledge of the polar and non-polar phases during the transesterification reaction.

Keywords: Biodiesel. Liquid-liquid equilibrium. UNIFAC.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. Comparação do cronograma CNPE do percentual previsto de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil com percentual realizado	1
FIGURA 2. Comparação entre os preços médios do biodiesel e diesel S-10 sem ICMS	2
FIGURA 3. Importação de metanol para produção de biodiesel no Brasil	3
FIGURA 4. Equação química geral da reação de transesterificação de triglicerídeos.....	8
FIGURA 5. Fluxograma típico de produção do biodiesel com catalisador básico.	9
FIGURA 6. Etapas do mecanismo da reação de transesterificação para síntese do biodiesel	11
FIGURA 7. Modelo de Vergel-De Hass para a hidrólise catalisada com lipase líquida em substrato não solúvel.	13
FIGURA 8. Experimentos 2 e 8 sendo realizados em reatores encamisados com agitadores.	29
FIGURA 9. Mecanismo considerado do modelo cinético.....	33
FIGURA 10. Diagrama de blocos do algoritmo dos modelos completos: empírico e UNIFAC	40
FIGURA 11. Diagrama de blocos da função ODE detalhado para os modelos: empírico e UNIFAC	41
FIGURA 12. Comparação entre: dados experimentais (Exp) experimento 5, 1,5 eq e dados obtidos pelo modelo empírico dos perfis das concentrações mássicas de triglicerídeo (T), Di- (D), Mono- (M) e biodiesel (B) em função do tempo de reação	45
FIGURA 13. Comparação entre: dados experimentais (Exp) experimento 7, 2,0 eq, dados obtidos pelo modelo empírico dos perfis das concentrações mássicas de triglicerídeo (T), Di- (D), Mono- (M) e biodiesel (B) em função do tempo de reação	46
FIGURA 14. Dados obtidos pelo modelo empírico dos perfis do diâmetro (d_s) e área interfacial (A_t) para experimento 5, 1,5 eq. em função do tempo de reação	47
FIGURA 15. Dados obtidos pelo modelo empírico dos perfis do diâmetro (d_s) e área interfacial (A_t) para experimento 7, 2,0 eq. em função do tempo de reação	47
FIGURA 16. Relação entre os volumes não polares (V_{np}) empírico para diferentes GIPs....	48
FIGURA 17. Relação entre os volumes polares (V_p) empírico para diferentes GIPs	48
FIGURA 18. Comparação entre: dados experimentais (Exp) experimento 5, 1,5 eq, dados obtidos pelo modelo empírico (roxo sem asterisco) e dados obtidos pelo modelo UNIFAC (*) dos perfis das concentrações mássicas do triglicerídeo (T), Di- (D), Mono- (M) e biodiesel (B) em função do tempo de reação	50

FIGURA 19. Comparação entre: dados experimentais (Exp) experimento 7, 2,0 eq, dados obtidos pelo modelo empírico (roxo sem asterisco) e dados obtidos pelo modelo UNIFAC (*) dos perfis das concentrações mássicas do triglicerídeo (T), Di- (D), Mono- (M) e biodiesel (B) em função do tempo de reação	50
FIGURA 20. Comparação entre os volumes não polares (Vnp) e volumes polares (Vp) do modelo empírico ao UNIFAC (*) incorporado ao modelo para o experimento 5, 1,5 eq em função do tempo de reação	52
FIGURA 21. Comparação entre os volumes não polares (Vnp) e volumes polares (Vp) do modelo empírico ao UNIFAC (*) incorporado ao modelo para o experimento 7, 2,0 eq em função do tempo de reação	53
FIGURA 22. Comparação entre os diâmetros e área interfacial referentes ao experimento 5, 1,5 eq em função do tempo de reação: obtido empiricamente por Villegas, 2022 e obtido pelo modelo através das concentrações do UNIFAC (*) incorporado ao modelo	54
FIGURA 23. Comparação entre os diâmetros e área interfacial referentes ao experimento 7, 2,0 eq em função do tempo de reação: obtido empiricamente por Villegas, 2022 e obtido pelo modelo através das concentrações do UNIFAC (*) incorporado ao modelo	55
FIGURA 24. Experimento 5, 1,5 eq, concentrações molares dos ácidos graxos (CF), monoglicerídeos (CM), diglicerídeos (CD), triglicerídeos (CT), biodiesel (CB), etanol (Cet), glicerol (CG) e água (CW) nas fases não polares (np) e polares (p)	57
FIGURA 25. Experimento 7, 2.0 eq, concentrações molares dos ácidos graxos (CF), monoglicerídeos (CM), diglicerídeos (CD), triglicerídeos (CT), biodiesel (CB), etanol (Cet), glicerol (CG) e água (CW) nas fases não polares (np) e polares (p)	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Comparação entre os processos de transesterificação para diferentes tipos de catalisadores.....	10
TABELA 2. Principais estudos realizados sobre o ELL utilizando o UNIFAC para biodiesel ou óleos.....	27
TABELA 3. Condições de operação para os ensaios de transesterificação do óleo de soja com etanol, a 35 °C usando a lipase líquida comercial NS-40116.....	29
TABELA 4. Composição mássica do óleo de soja utilizado para a determinação das massas molares médias.	30
TABELA 5. Massa molar média calculada dos componentes do óleo de soja.	31
TABELA 6. Estruturas moleculares dos componentes em função das Equações 35 e 36.	32
TABELA 7. Volumes molares usados para a determinação do volume de cada fase	38
TABELA 8. Constantes cinéticas utilizadas no modelo.....	43
TABELA 9. Construção do perfil molecular dos ácidos graxos pelo UNIFAC.....	44
TABELA 10. Estruturas moleculares dos componentes em função das Equações 39 e 40. ...	44
TABELA 11. Parâmetros de interações de grupos utilizados.....	49

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANP: Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustível

V_p : Volume da fase polar (m^3)

V_{np} : Volume da fase não polar (m^3)

V_t : Volume total (m^3)

LLE: Equilíbrio líquido-líquido

GIP: Parâmetro de interação de grupo

n_i : mol de cada espécie

r_i : taxa da i -ésimo componente (mol/tempo)

r_j : taxa da j -ésima reação (mol/tempo)

k_j : Constante de velocidade da j -ésima reação direita

k_{-j} : Constante de velocidade j -ésima reação inversa.

T: triglicerídeos

D: diglicerídeos

M: monoglicerídeos

G: glicerol

CH ou EtOH: álcool etílico

W: água

BD: ésteres etil de ácido graxos

F: ácidos graxos livres

Ea: enzima dissolvida na fase polar

E: enzima ativa na interface

EX: complexo ácil-enzima

ET: complexo enzima-triglicerídeo

ED: complexo enzima-diglicerídeo

EM: complexo enzima-monoglicerídeo

ECH: complexo enzima-álcool

A_f : área livre na interface

A_e : área ocupada pela enzima na interface

A_T : área interfacial total

d_s : diâmetro da gota.

nA_f : quantidade em mol de enzima que pode ser alocada na área interfacial livre.

nE_a : número de moles da enzima livre dissolvida na fase polar.

ΣnE_i : moles da enzima ativada absorvida na interface

r_i : parâmetro de volume para o componente i ;

Z : número de coordenação;

q_i : parâmetro de área superficial para o componente i ;

φ_i : fração volumétrica do componente i em termos de r_j ;

θ_i : fração de área superficial do componente i em termos de q_i ;

$v_k^{(i)}$: número de grupos do tipo k na molécula i .

v_i : volume molar da espécie i (mol/m³)

SUMÁRIO

I	INTRODUÇÃO	1
II	OBJETIVO	6
2.1.	Objetivo geral	6
2.2.	Objetivos específicos	6
III	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1.	Biodiesel	7
3.2.	Produção o industrial do biodiesel	8
3.3.	Produção enzimática do biodiesel	10
3.4.	Lipases	12
3.5.	Interface	12
3.6.	Aspectos teóricos termodinâmicos	14
3.6.1.	Potencial químico	15
3.6.2.	Equilíbrio de Fases	16
3.6.3.	Fugacidade e coeficiente de fugacidade	17
3.6.4.	Atividade e coeficiente de fugacidade	18
3.6.5.	Equilíbrio líquido-líquido	19
3.7.	Modelos para equilíbrio de fases	19
3.7.1.	UNIFAC– original	20
3.7.2.	Outras formas do UNIFAC	22
3.7.3.	Modelos utilizados no ELL envolvendo biodiesel	24
IV	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1.	Obtenção de dados experimentais para o ajuste do modelo cinético proposto	28
4.2.	Obtenção dos parâmetros cinéticos	30
4.3.	Construção de pseudomoléculas	30
4.4.	Modelo cinético	32

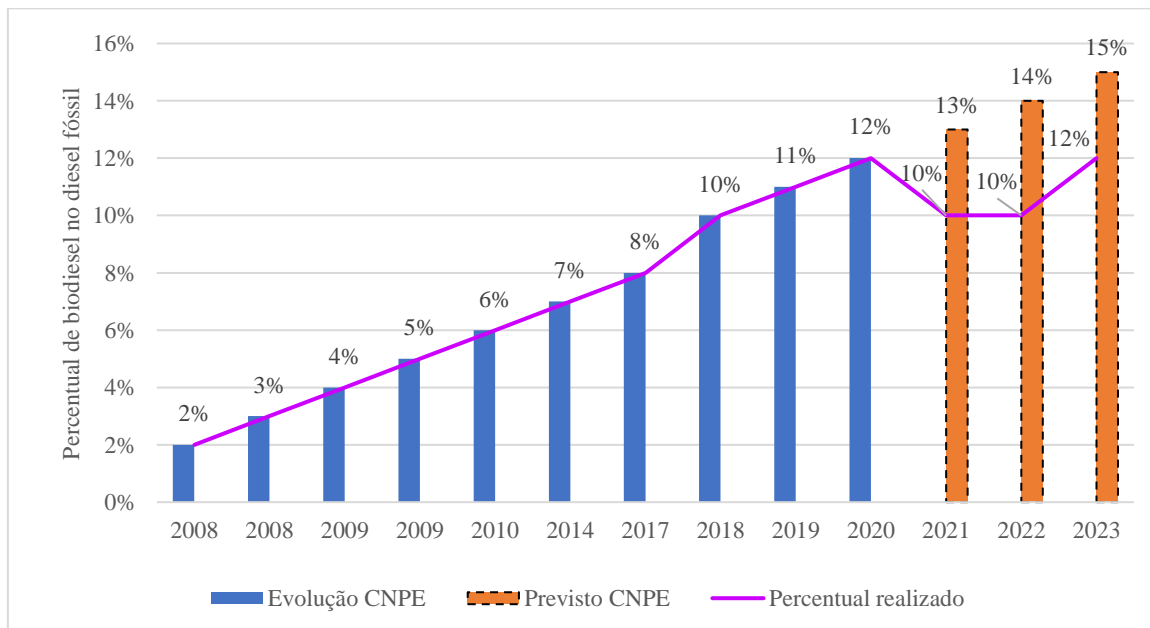
4.4.1.	Equações de velocidade de reação.....	34
4.4.2.	Determinação da área interfacial	36
4.4.3.	Determinação das equações de volume para cada fase do sistema	37
4.5.	Modelo do diâmetro da gota utilizado	38
4.6.	Implantação do UNIFAC ao modelo e detalhamento do algoritmo	39
V	RESULTADOS.....	44
5.1.	Construção das moléculas e grupos	44
5.2.	Modelo empírico desenvolvido	45
5.3.	Seleção dos grupos aplicados ao modelo.....	47
5.4.	Implementação do modelo UNIFAC e ELL ao modelo desenvolvido.....	49
VI	CONCLUSÕES	60
VII	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

I INTRODUÇÃO

A participação global de biocombustíveis na matriz energética têm sido cada vez mais significativa já que muitos países vêm adotando políticas de misturas destes em combustíveis fósseis (NORIEGA *et al.*, 2016). A implementação do biodiesel na matriz brasileira tem sido cada vez mais expressiva, levando a uma redução no consumo de combustíveis fósseis (KNOTHE *et at.*, 2006), indo de encontro com a medida prevista na Resolução 16, de 2018, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que autoriza a ANP a elevar o percentual de biodiesel no diesel combustível até 2023 para 15% (ANP, 2021). Na Figura 1 pode-se observar o crescimento gradativo anual da adição obrigatória do biocombustível ao diesel fóssil.

Em contrapartida, como 72,1% da produção do biodiesel nacional é a partir do óleo de soja com a utilização de catalisadores químicos, o óleo utilizado deve ser refinado ou de boa qualidade (baixo teor de ácidos graxos livres) para que não ocorra a produção acentuada de sabões, o que provocaria um baixo rendimento da reação, além de dificultar o processo de purificação (UDOP, 2022).

FIGURA 1. Comparação do cronograma CNPE do percentual previsto de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil com percentual realizado



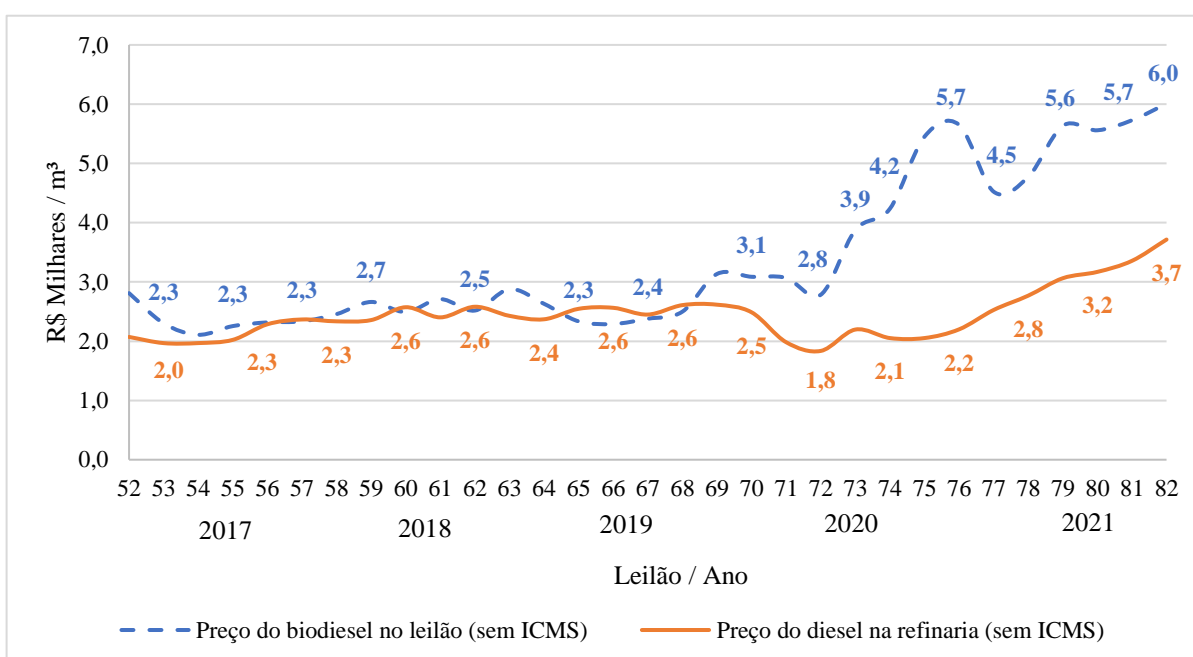
Evolução CNPE: Cronograma de aumento do teor do biodiesel presente no diesel de origem fóssil atual.

Previsto CNPE (2021, 2022 e 2023): Projeção para até 15% conforme a Resolução 16, de 2018 Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) (ANP, 2021).

Atualmente, o percentual de mistura depende de vários fatores, sendo os principais: a elevação de preço das *commodities*, como a soja e seus derivados, do metanol (matéria-prima para a produção do biodiesel), da exportação do grão de soja e da desvalorização cambial da moeda brasileira frente ao dólar. Tais fatores podem impulsionar as exportações de soja e encarecer o valor do biocombustível praticado nacionalmente (EMBRABA, 2021). Atualmente, desde janeiro de 2022, o comércio de biodiesel passou a ser via *spot market*, ou seja, contratos definidos diretamente entre produtores e distribuidores do biocombustível para livre concorrência (CNPE nº 14/2020). Na Figura 2, é possível visualizar uma comparação entre os valores médios do diesel S-10 praticados nas refinarias e do biodiesel praticados em leilões. Destaca-se o leilão 76, onde o preço médio de comercialização do biodiesel, superou em mais de duas vezes o valor do diesel fóssil em refinarias, ambos sem ICMS (ANP, 2022d).

Com o aumento da diferença entre ambos os combustíveis, ocorre conforme publicada a Resolução nº 16/2021 que reduz temporariamente o teor do biodiesel no diesel fóssil de 13% para 10% (UDOP, 2021). Tal redução no teor do biodiesel vai em desencontro com o calendário original do CNPE (Figura 1) e se estende também com os mesmos 10% em 2022, havendo variações pontuais de 10 a 12%. Uma forma de contornar esse cenário seria a viabilização de novas formas de produção, como a utilização de catalisadores enzimáticos, os quais possibilitariam a produção do biodiesel a partir de óleos de descarte, gorduras animais e não estritamente com óleos refinados.

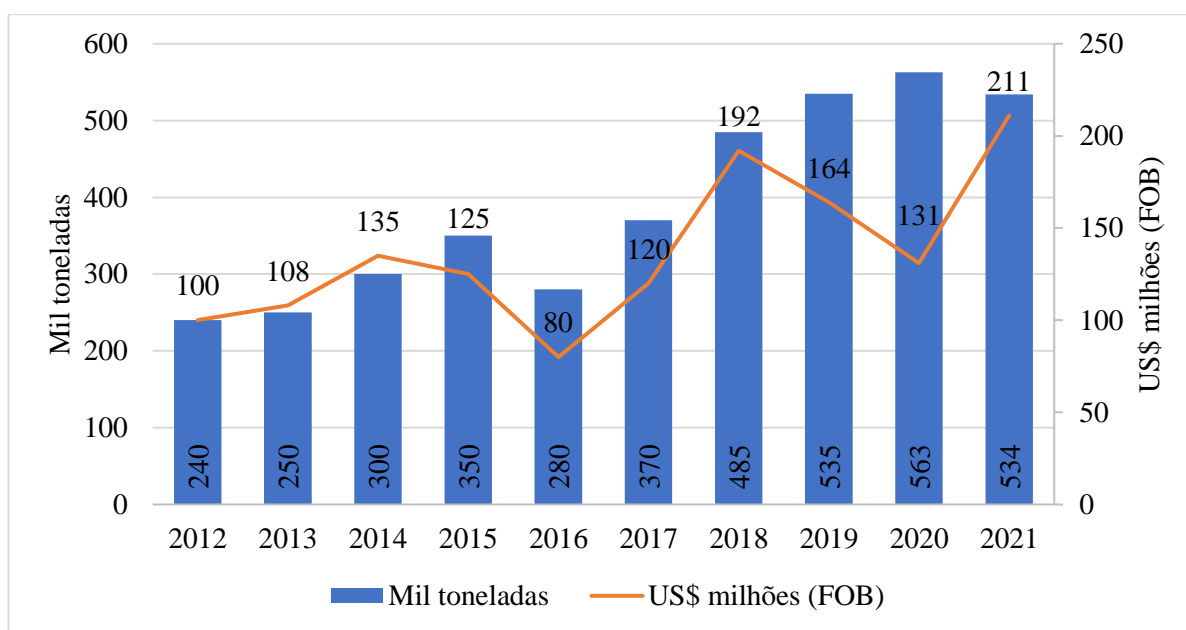
FIGURA 2. Comparação entre os preços médios do biodiesel e diesel S-10 sem ICMS



Fonte: Dados abertos, ANP, 2022d

O biodiesel, composto de monoalquil de ácidos graxos de cadeia longa derivados de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais, tem sua maior produção através da transesterificação de óleos vegetais. Tal reação pode ser realizada por diferentes catalisadores: ácidos, básicos ou enzimáticos. A produção de biodiesel por transesterificação consiste na reação química de um óleo com um álcool, especialmente metanol ou etanol para se obter um éster metílico ou etílico, respectivamente. Predominantemente é utilizado o metanol devido a tecnologia aplicada já dominada no mercado e por possuir um custo menor frente ao etanol, embora o metanol no Brasil possua uma origem totalmente importa, esta realidade sem mantém frente ao etanol. (LEUNG D *et al.*, 2009). Como a produção de biodiesel no Brasil é totalmente por rota metílica, na Figura 3, é possível visualizar a importação de metanol exclusivamente para a produção de biodiesel em função dos anos (ANP, 2022c).

FIGURA 3. Importação de metanol para produção de biodiesel no Brasil



Fonte: Dados abertos, ANP, 2022c

No Brasil, atualmente o preço do litro do metanol anidro frente ao etanol anidro ainda é inferior, o que além da tecnologia de produção dominada, favorece sua utilização (ANP, 2022c; CEPEA, 2022). Um aspecto que mostra que as usinas produtoras de etanol estão atentas na rota utilizada para a produção de biodiesel é a concepção de usinas flex, ou seja, usinas que utilizam do etanol de fabricação própria para a produção de biodiesel, como as usinas da Brasil Ecodiesel e da Barralcool (BIODIESELBR, 2022).

Com o objetivo de maximizar o cenário produtivo do biodiesel via rota etílica no Brasil, a utilização de catalisadores enzimáticos com etanol em escala industrial favorecerá a implementação de projetos para a produção de biodiesel em usinas produtoras de etanol, transformando-as em biorefinarias biodiesel-bioetanol. Com o objetivo principal de aumentar a flexibilidade, diversidade de produção e retorno financeiro de investimentos. Uma vez que as interligações de utilidades, como: água de resfriamento e residual, vapor e ar comprimido já serão existentes. Assim como a própria utilização de biodiesel na frota de caminhões e máquinas agrícolas para colheita de cana-de-açúcar ou milho, atualmente utilizado diesel fóssil (S-10 ou S-500). Além disso, na implementação de novos projetos são aplicadas taxas mais favoráveis de financiamento para investimentos que possuam foco em produção de biocombustíveis como o BNDES (banco nacional do desenvolvimento) através da política RenovaBio, por se tratar de projetos de produção sustentável de biocombustíveis.

Reações enzimáticas em sistemas bifásicos são geralmente realizadas com reagentes hidrofóbicos e enzimas solúveis em água. Para a reação de transesterificação do biodiesel, maximizar a conversão da reação até o equilíbrio (que representa o máximo rendimento), é um dos critérios mais importantes para otimização do processo, seguidamente da ativação da enzima, seletividade do produto e produtividade. O ponto ótimo de operação para um biorreator que opera na condição bifásica é o equilíbrio entre esses critérios (SCILLIPOTI *et al.*, 2017). A cinética global depende muito da área da interface entre as fases líquidas, a qual simultaneamente depende do tamanho da gota e da razão volumétrica entre as fases (VILLEGAS, 2022).

No caso da reação de transesterificação do biodiesel via rota etílica utilizando lipases, o estudo de um modelo que possa visualizar o comportamento das fases durante a reação enzimática, pode proporcionar uma melhor compreensão de sua cinética. A modelagem de processos químicos é uma valiosa ferramenta para entender comportamentos e resultados experimentais. Ao analisar a literatura, podemos observar que poucos são os trabalhos realizados que propõem o estudo do comportamento das fases durante a síntese do biodiesel por lipase líquida. Assim, o foco geralmente se dá pelo estudo termodinâmico durante a separação e purificação do biocombustível. Poucos são os modelos desenvolvidos para visualizar as fases na área interfacial simultaneamente com sua síntese.

Por outro lado, ao longo dos anos, vários modelos cinéticos para descrever a transesterificação enzimática de óleos vegetais vêm sendo desenvolvidos, dos quais o mais

aceito é o modelo de Ping Pong Bi Bi. (VILLEGAS, 2018). Além disso, a grande maioria descreve os processos que utilizam como catalisador lipases imobilizadas, que por sua vez não consideram o comportamento da lipase na interface, sendo assim, são poucos os modelos desenvolvidos para formulações líquidas de lipases, onde a ativação interfacial da lipase é parte essencial do mecanismo (PRICE *et al.*, 2014; FIRDAUS *et al.*, 2016).

Durante a modelagem de reações catalisadas por lipase, nem sempre está claro quais concentrações devem ser usadas na equação cinética, podendo esta ser a concentração na fase aquosa, na fase orgânica ou na interface. Comumente, por simplicidade, utiliza-se a concentração dos componentes no volume reacional total (toda a emulsão). Essa abordagem pode ser utilizada quando se tem uma batelada alimentada, onde a razão entre as fases não altera muito (Price *et al.*, 2014). Em uma reação realizada em modo batelada, conforme o álcool é consumido, a fase polar tende a diminuir alterando a área interfacial disponível afetando a velocidade de reação. Assim, o conhecimento do coeficiente de partição de cada componente pode ajudar a estimar como a quantidade e a composição de cada fase se altera durante a reação.

Modelos termodinâmicos podem ser usados para estimar a composição das fases líquidas, assumindo equilíbrio, durante a síntese do biodiesel. Na literatura esses modelos são mais comumente utilizados para modelar a separação e purificação do biodiesel. Geralmente utilizam-se dos modelos UNIQUAC e NRTL. Tais modelos podem prever o equilíbrio de fases para cada sistema separadamente, porém o número de componentes durante a reação é muito grande e dificulta a obtenção de todos os parâmetros binários de interação (a_{ij}). (MACHADO *et al.*, 2019). No entanto, o uso do modelo de contribuição de grupos UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients) (FREDENSLUND *et al.*, 1975) é uma boa alternativa. Tal modelo permite uma maior flexibilidade no tipo do óleo alimentado ao processo e possibilita elaborar pseudomoléculas para os componentes envolvidos na reação baseado em suas frações molares de participação da molécula, (NORIEGA, *et al.*, 2016; NORIEGA M. A., NARVÀEZ, P. C., 2019).

Esta pesquisa tem como objetivo desenvolver um modelo termodinâmico com utilização do método de contribuição de grupos UNIFAC, para estimar a composição das fases durante a reação de transesterificação do biodiesel pelo modelo cinético desenvolvido e estudado por Villegas (2018) que utiliza etanol, óleo de soja refinado e NS-40116 (formulação líquida da alteração genética de lipase *Thermomyces lanuginosus*) como biocatalisador.

II OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Desenvolver um modelo para estimar o volume e a composição das fases durante a transesterificação do biodiesel através do óleo de soja com etanol utilizando a lipase líquida NS40116, formulação da alteração genética da lipase *Thermomyces lanuginosus* como catalisador.

2.2. Objetivos específicos

1. Buscar os diferentes conjuntos de parâmetros disponíveis na literatura para o método de contribuição de grupos UNIFAC voltados a sistemas contendo os componentes presentes na síntese enzimática de biodiesel.
2. Modelar o equilíbrio líquido-líquido pelo método de contribuição de grupos UNIFAC durante a síntese de biodiesel e avaliar os diferentes modelos.
3. Incorporar o modelo de equilíbrio ao modelo cinético estudado e desenvolvido pelo grupo de pesquisa.

III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel

O biodiesel, segundo ao órgão estadunidense de normatização, ASTM *International* (*American Society for Testing and Materials*), é uma mistura de ésteres monoalquil de ácidos graxos de cadeia longa obtidos a partir da reação química com um álcool na presença ou não de um catalisador, originário de fontes renováveis (de origem vegetal ou animal), a serem usados em motores diesel. Não possui enxofre, diferentemente do diesel comercial S500 e S10 que possuem 500 e 10 ppm respectivamente (ANP, 2013), além de emitir 90% menos fumaça que o diesel mineral. Devido a sua alta miscibilidade, o biodiesel pode ser misturado ao diesel fóssil em quaisquer proporções para serem utilizados em motores do ciclo diesel, inclusive em veículos militares e aeronaves comerciais, misturado ao combustível JP (*jet petroleum*), sem necessidade de adaptações mecânicas (ROMANO, D. S.; SORICHETTI, A. P., 2011; ROCHA *et al.*, 2008). Para controle de qualidade e comercialização do biocombustível, a ASTM criou as especificações internacionais: D6751 para biodiesel puro (B100) e D7467 para misturas (B6 a B20). Para sua obtenção, existem atualmente disponíveis cinco métodos: pirólise, diluição direta, micro emulsão, hidrólise seguida de esterificação e transesterificação.

A nomenclatura muito utilizada comercialmente a respeito da mistura do biodiesel ao diesel fóssil é o indicador “Bx” (*Blend x*), do qual o “x” indica o percentual mássico de biodiesel na mistura. Por exemplo, “B5” indica 5% de biodiesel e 95% de diesel comum, assim como “B100” indica biodiesel puro (ROMANO, D. S.; SORICHETTI, A. P., 2011).

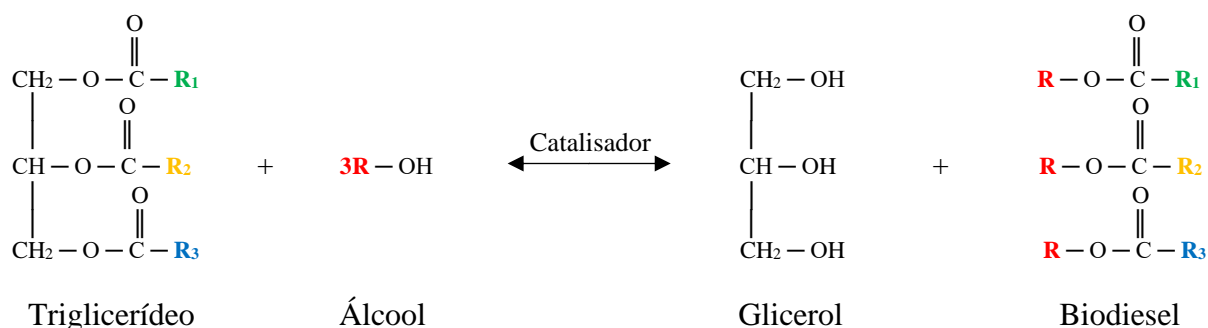
Em contrapartida, o biodiesel possui um poder calorífico menor que o diesel fóssil, resultando em um pequeno aumento no consumo, também possui menor ponto de solidificação, do qual pode se tornar inconveniente em climas frios e por ser biodegradável, não pode ser armazenado por períodos maiores que seis meses. Tais pontos podem ser contornados com sua mistura ao diesel fóssil (ROMANO, D. S.; SORICHETTI, A. P., 2011). Além dos parâmetros citados, o biodiesel possui um número cetano (CN) maior que o diesel fóssil, este é amplamente conhecido por medir a qualidade e o tempo de ignição do diesel fóssil e do biodiesel, corresponde ao percentual volumétrico de cetano e alfa metilnaftaleno. O número cetano depende do tipo de matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel, sendo o número mínimo para a comercialização de 42% a 47% (ASTM D6751).

Ramos *et al.*, 2009 estudaram a influência da composição dos ácidos graxos sobre as propriedades do biodiesel e observaram que quanto maior a cadeia carbônica e mais saturada (ligações simples), maior é o número cetano. Logo, altos números de cetano foram observados para ésteres de ácidos graxos saturados como os ácidos palmíticos (C_{16:0}) e esteáricos (C_{18:0}) e baixo número de cetano aos ésteres dos ácidos linoleico (C_{18:2}) e linolênico (C_{18:3}).

3.2. Produção o industrial do biodiesel

A produção industrial do biodiesel é predominantemente realizada por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool em excesso. Esta reação converte um éster em uma mistura de ésteres de ácidos graxos. Na Figura 4, pode-se observar a equação geral da transesterificação, sendo R1, R2 e R3 hidrocarbonetos de cadeia longa chamadas cadeias de ácidos graxos. O catalisador para a reação pode ser: ácido, básico ou enzimático. A catálise é denominada por homogênea quando a reação é bifásica (o catalisador está solúvel nas fases), e heterogênea quando a reação é trifásica (o catalisador é insolúvel nas fases líquidas).

FIGURA 4. Equação química geral da reação de transesterificação de triglicerídeos.

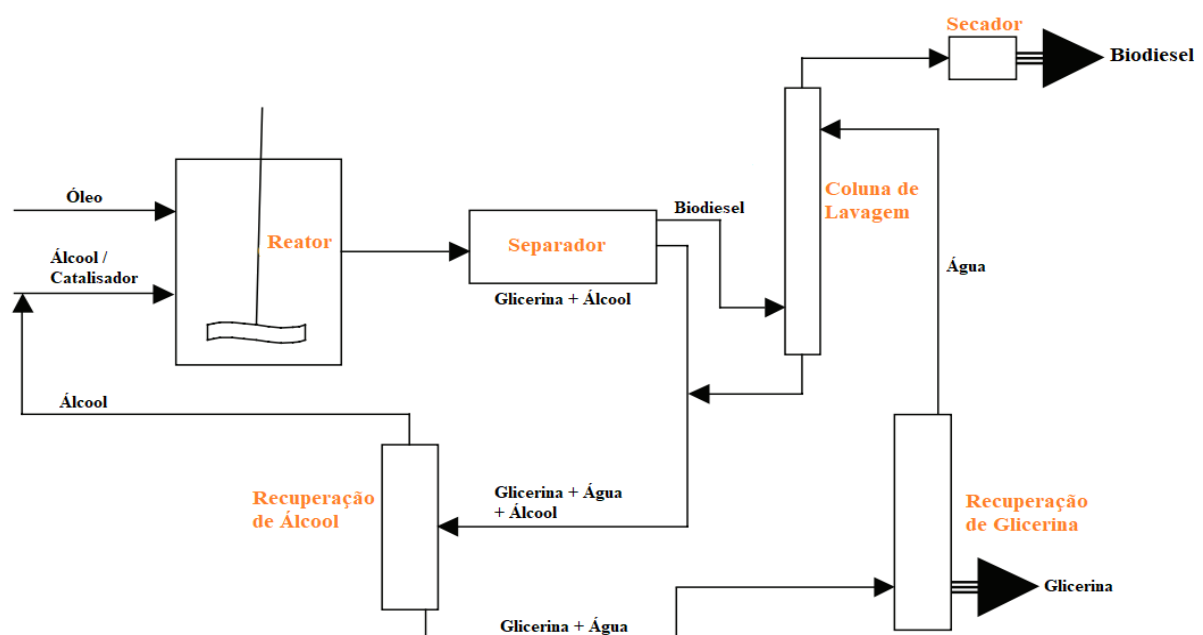


Atualmente, o catalisador mais utilizado nas usinas produtoras de biodiesel é o básico (NaOH ou KOH), no entanto, sua aplicação se limita para óleos que possuem menos de 2,50% de ácidos graxos livres, umidade e teor de fósforo de até 10 ppm (LEUNG *et al.*, 2010). A literatura recomenda, portanto, o pré-tratamento com ácido sulfúrico a fim de reduzir a quantidade de ácidos graxos livres pela reação de esterificação com o álcool utilizado. Com isso, torna-se a produção do biodiesel com catalisadores básicos menos sensível aos altos teores de ácidos graxos livres. Em contrapartida, o processo por catálise ácida é menos encontrado, visto que é mais lento que a catálise alcalina e é geralmente aplicado quando a matéria-prima possui alto teor de ácidos graxos livres, característica de óleos de baixo custo (BHARATHIRAJA *et al.*, 2014).

Para atender os padrões de qualidade do biodiesel é realizada uma purificação, na qual a corrente ao sair do reator, possui uma composição bifásica com: excesso do álcool utilizado e glicerina na parte inferior e mono-, di-, triglicerídeos e ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) na parte superior. A separação das fases ocorre por decantação. A fase contendo o biodiesel é submetida a uma coluna de lavagem com água acidificada que neutralizará a mistura de ésteres. Sequencialmente, outras duas lavagens são realizadas com água desmineralizada até a remoção de traços de glicerina, álcool e catalisador. Finalmente, os traços de água proveniente das lavagens são removidos por um processo de secagem, até que sejam atingidas as especificações do combustível para comercialização, conforme ASTM D6751 (ROMANO, D. S.; SORICHETTI, A. P., 2011).

Paralelamente, a fase inferior da corrente de saída do reator contendo o álcool em excesso, glicerina e o catalisador, é purificada com foco na recuperação do álcool utilizado e não somente para a glicerina, já que esta possui uma qualidade inferior para venda. Para plantas de baixa escala de produção, esse processo muitas vezes não é viável. O álcool então recuperado é retornado à corrente de entrada do reator, já a glicerina com água (corrente de fundo da purificação) é submetida a outra separação (glicerina e água). Com isso, a água removida é utilizada para a lavagem do biodiesel antes do processo de secagem. Na Figura 5 é mostrado um fluxograma típico do processo de produção de biodiesel com catalisador básico, conforme descrito acima.

FIGURA 5. Fluxograma típico de produção do biodiesel com catalisador básico.



3.3. Produção enzimática do biodiesel

Embora os processos de catálise alcalina (mais utilizados atualmente) apresentem bons resultados econômicos e eficientes, a catálise enzimática possui inúmeras vantagens em comparação à catálise básica ou ácida (Tabela 1). Como o fato de nenhum pré-tratamento da matéria-prima ser necessário, pois a atividade do catalisador não é afetada pela presença de água ou de ácidos graxos livres, possibilitando assim, a utilização de óleos de baixa qualidade, sem formação de subprodutos, realizando a reação em condições mais amenas de temperatura.

Durante a catálise com lipase, o glicerol pode ser facilmente recuperado sem precisar de outros processos complexos, o mesmo ocorre para o catalisador, devido a maior facilidade de recuperação do biocatalisador comparado aos catalisadores químicos. Além do apelo ambiental pelos biocatalisadores serem biodegradáveis e não tóxicos como os processos convencionais. Devido às vantagens empregadas no processo de fabricação de biodiesel com enzimas, vem sendo desenvolvidas formulações estáveis de lipases líquidas (VILLEGAS, 2018).

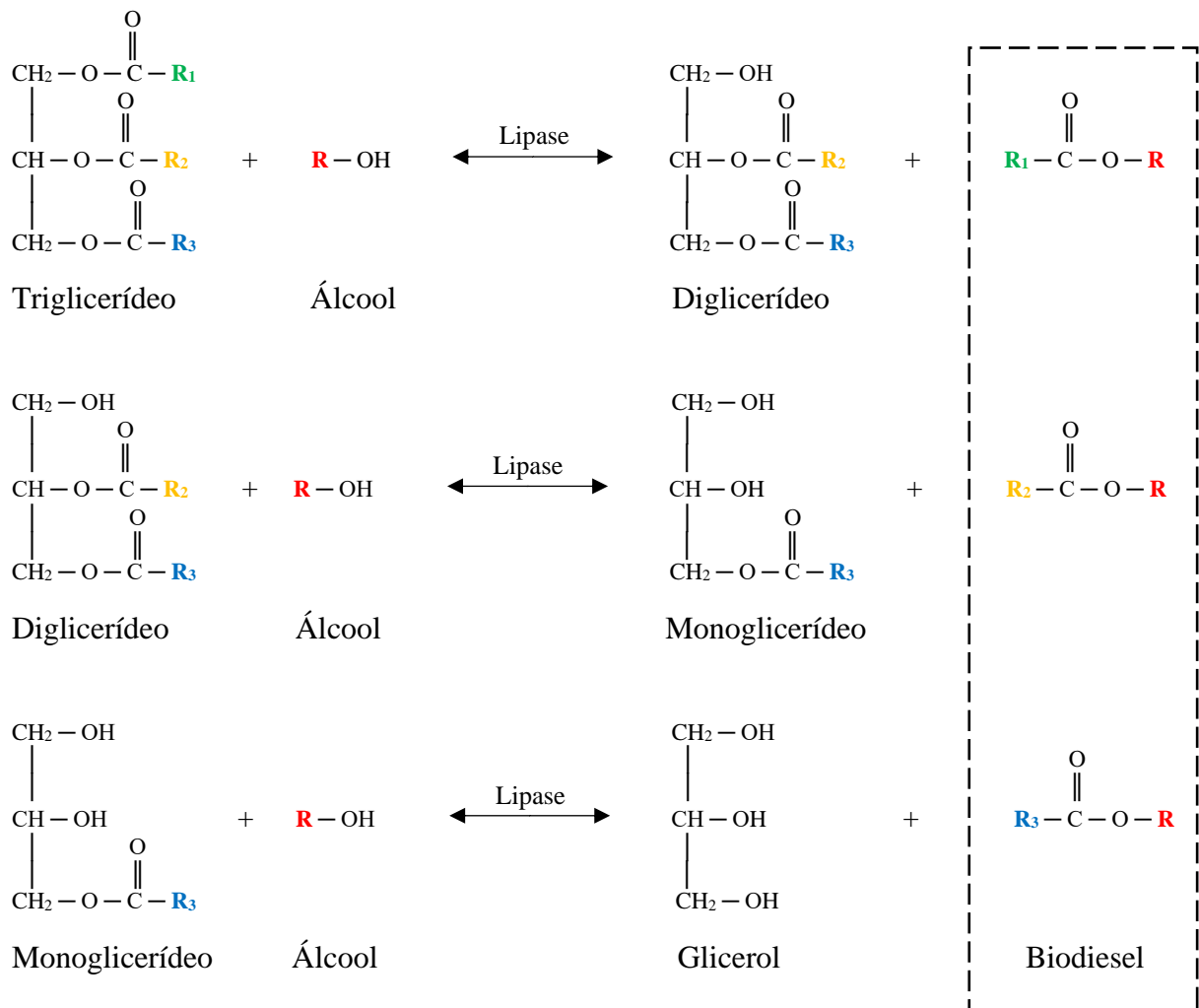
TABELA 1. Comparação entre os processos de transesterificação para diferentes tipos de catalisadores.

Parâmetro	Transesterificação catalítica para a produção do biodiesel		
	Catálise ácida	Catálise alcalina	Catálise enzimática
Temperatura de reação	55 a 80°C	60 a 70°C	30 a 40°C
Presença de ácidos graxos livres no óleo	Esterificação	Saponificação	Formação de biodiesel
Presença de água na matéria-prima	Hidrólise e saponificação	Hidrólise e saponificação	Não influencia
Recuperação e qualidade do glicerol	Difícil, baixa qualidade	Difícil, baixa qualidade	Fácil, alta qualidade
Recuperação do catalisador	Difícil	Difícil ou inviável	Fácil
Purificação do éster	Lavagem contínua	Lavagem contínua	Nenhum
Catalisador	H ₂ SO ₄ ou HCl	KOH ou NaOH	Lipase
Produtividade do processo	Alto	Alto	Baixo
Custo de produção do catalisador	Econômico	Econômico	Relativamente caros

Fonte: Adaptado de VILLEGAS, 2018.

A transesterificação com a utilização de um álcool, é um processo que se resume em três reações reversíveis (Figura 6). Durante o primeiro passo, o triglicerídeo (TAG) é convertido em diglicerídeo (DAG). Assim, no segundo passo DAG é convertido em monoglicerídeo (MAG) e no terceiro, MAG é convertido em glicerol. A cada passo é liberada uma molécula de éster de ácido graxo, totalizando para cada mol de TAG, três mols de ésteres de ácido graxo.

FIGURA 6. Etapas do mecanismo da reação de transesterificação para síntese do biodiesel



Fonte: Adaptado de PRICE *et al.*, 2014; VILLEGAS, 2018.

3.4. Lipases

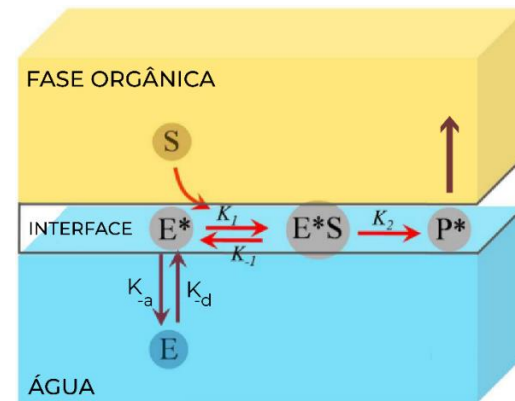
As lipases são enzimas que catalisam a formação ou hidrólise de lipídios (gorduras e óleos). A definição atualmente aceita é que lipases são carboxil-esterases que catalisam a hidrólise e a síntese de acilgliceróis de cadeia longa. Essas enzimas são classificadas como hidrolases de éster de acil glicerol. Suas massas moleculares estão normalmente entre 19 e 60 kDa. No entanto, a maioria das lipases tem massas moleculares de cerca de 30-40 kDa (GÜZEL, 2012).

Ao analisar as estruturas tridimensionais das lipases, é mostrado que há a existência de um componente estrutural oligopeptídico helicoidal, conhecido como “*lid*”, que cobre o sítio ativo como uma tampa. O componente básico do *lid* é uma ou mais hélices alfas ligadas à estrutura principal da lipase por uma estrutura flexível. Durante a interação da enzima com a fase hidrofóbica, (ou em solvente orgânico), a tampa expõe o sítio local e a lipase torna-se ativa. Este comportamento é conhecido como “ativação interfacial” (CASTILLO *et al.*, 2015).

3.5. Interface

O mecanismo da reação está diretamente relacionado a área interfacial, conforme é ilustrado na Figura 7. Durante os últimos anos, vários modelos cinéticos com o foco no mecanismo interfacial vêm sendo estudados, buscando uma combinação de ambos os fenômenos: ativação interfacial e adsorção interfacial da enzima. O modelo de Verger-de Haas’ se baseia em uma simples adaptação do modelo de Michaelis-Menten-Henri que por sua vez aplica-se somente a enzimas e substratos solúveis e presentes na mesma fase (RUSLI *et al.*, 2020). A modificação prevê que a taxa de reação depende da área interfacial específica onde ocorre a adsorção enzimática (Figura 7). Sendo o primeiro passo a adsorção da lipase em água (E) até a interface óleo-água (PRICE *et al.*, 2014), levando-a para um estado de energia mais favorável da lipase (E*). A enzima presente na interface, liga-se com a molécula de substrato (S) formando o complexo enzima-substrato (E* S). Depois de dois processos catalíticos, o produto (P*) é gerado e solubilizado na fase orgânica (REIS *et al.*, 2009).

FIGURA 7. Modelo de Vergel-De Hass para a hidrólise catalisada com lipase líquida em substrato não solúvel.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, *et al.*, 2017.

A utilização de lipase líquida para a produção do biodiesel implica que sempre haverá uma fase polar presente na reação, uma vez que a enzima não pode ser dissolvida na fase orgânica. Isso também facilita a separação da enzima da fase polar (glicerol e álcool) após a reação, possibilitando seu reuso. Assim como a adição de água se faz imprescindível para manter a estrutura da lipase ativa, o excesso de álcool pode inibir a enzima, além de acelerar sua inativação. Logo, a atividade catalítica não está distribuída em todo o volume, mas sim restrita apenas na interface, limitando assim a taxa de reação para a área interfacial disponível (NORDBLAD, *et al.*, 2014).

A área interfacial é inversamente proporcional ao tamanho da gota, podemos imaginar que para uma mesma razão de volume polar / apolar, menores gotas resultam em uma área interfacial maior. Além disso, a área interfacial total também é proporcional ao volume da fase dispersa (fase polar para a produção do biodiesel). A seguir, serão detalhadas equações que correlacionam a área interfacial, diâmetro da gota e os volumes: polar e apolar.

Maiores taxas de reação são atingidas devido ao aumento da superfície de contato, conseqüentemente gotas maiores limitam a reação por possuírem, em seu conjunto, uma menor área interfacial disponível comparado a menores diâmetros da gota, tal relação pode ser observada através da medição do tamanho das gotas na emulsão óleo-água (RUSLI, *et al.*, 2020). Um fator que afeta o tamanho de gota é a velocidade de agitação. O aumento na agitação gera um decréscimo no tamanho da gota e conseqüentemente um aumento na área interfacial. (VILLEGAS, 2018). A composição das fases também afeta o tamanho das gotas. Por exemplo, moléculas tensoativas produzidas durante a transesterificação, como o mono- e diglicerídeos, podem se posicionar na interface e estabilizar as gotas, impedindo que elas coalesçam.

Villegas (2022) constatou experimentalmente que o aumento da velocidade de agitação no reator para experimentos realizados com baixa concentração de enzima, o diâmetro das gotas tende a ser menor e conseqüentemente, maior será a área interfacial e o rendimento da reação. Inicialmente, ao se adicionar a lipase, o diâmetro se incrementa proporcionalmente a quantidade de enzimas, diminuindo a área interfacial disponível.

3.6. Aspectos teóricos termodinâmicos

Uma fase de um sistema é por definição uma porção homogênea da matéria que o compõe. Sendo homogêneo o significado de que todas as propriedades são uniformes ao longo da fase. Não necessariamente a fase é contínua, é comum a existência de fases dispersas dentro de um mesmo sistema. Como na emulsão formada por óleo-água-álcool, onde a fase dispersa é uma mistura de água e álcool (fase polar) e a fase contínua é o óleo de soja (fase não polar).

O equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isso implica uma igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças. Tais propriedades podem ser temperatura, pressão e a composição de cada fase (como a fração molar de cada componente). Segundo os critérios de equilíbrio estabelecidos por Gibbs no século XIX, em um sistema multifásico, multicomponente, em equilíbrio, a temperatura e pressão são uniformes em todo o sistema e o potencial químico de cada componente é igual em todas as fases, Equações (1), (2), e (3). Isto significa dizer que dadas T e P, a energia livre de Gibbs do sistema em equilíbrio (G), incluindo todas as fases, é mínima (VAN NESS *et al.*, 2007).

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T \quad (1)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P \quad (2)$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = (i = 1, 2 \dots n) \quad (3)$$

Sendo α e β as fases em equilíbrio e μ_i o potencial químico do componente i ($i = 1, 2, n$).

3.6.1. Potencial químico

O potencial químico (μ), por ser uma propriedade termodinâmica não mensurável, são estabelecidas relações que permitam determinar o potencial químico de uma substância em função de propriedades possíveis de serem medidas, como: pressão, temperatura, volume, capacidade calorífica e composição (número de mols de cada componente). Para isso, parte-se da equação fundamental da termodinâmica em termos da energia livre de Gibbs em sistemas abertos a temperatura e pressão constantes, no qual o potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar, Equação (4).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4)$$

A definição de potencial químico, nG se torna uma função do número de mols das espécies químicas presentes, sendo uma função de T e P, Equação (5).

$$d(nG) = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (5)$$

Do qual o somatório refere-se às espécies presentes, e o subscrito n_j indica que todos os números de mols são constantes. No entanto, ao considerar que as relações fundamentais entre propriedades termodinâmicas em fases homogêneas, as duas primeiras derivadas parciais da Equação (5) podem ser substituídas por (nV) e $-(nS)$. Além disso, o termo que multiplica a variação do número de mols pode ser substituído pelo potencial químico μ_i , Equação (4). Logo, encontra-se a Equação (6), que representa a relação fundamental entre as propriedades para sistemas de fluidos monofásicos com massa constante ou variável e com composição também constante ou variável.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (6)$$

3.6.2. Equilíbrio de Fases

O estado estável de um sistema fechado é estabelecido pela minimização da energia de Gibbs (G) com temperatura e pressão constantes. Considerando um sistema que contenha as duas fases “ α ” e “ β ”, podemos obter um critério de equilíbrio através da Equação (7)

$$d(nG) = \sum_{i=1} \mu_i dn_i = d(nG)^\alpha + d(nG)^\beta = \sum_{i=1} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (7)$$

Onde μ_i^α é o potencial químico do componente “ i ” na fase “ α ” e μ_i^β é o potencial químico do componente “ i ” na fase “ β ”. O número de mols do sistema em questão pode ser representado pela Equação (8):

$$dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta \quad (8)$$

Uma vez em equilíbrio, quaisquer variações diferenciais não implicam em alterações na função de Gibbs do sistema, portanto o critério de equilíbrio pode ser representado pela Equação (9).

$$d(nG)_{T,P} = 0 \quad (9)$$

Se considerarmos um sistema fechado, a variação do número de mols é nula, ou seja, $dn_i = 0$. Portanto, a Equação (10) é válida.

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (10)$$

Substituindo a Equação (9) na Equação (10) e na Equação (7), chega-se à Equação (11)

$$\sum_{i=1} (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (11)$$

Como $dn_i^\alpha \neq 0$, obtém-se o critério de equilíbrio, mostrado na Equação (12) onde N é o número de componentes da mistura.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta (i = 1, \dots, N) \quad (12)$$

Este critério é utilizado como ponto de partida na modelagem de diversos tipos de equilíbrio de fases, como líquido-vapor e líquido-líquido.

3.6.3. Fugacidade e coeficiente de fugacidade

O conceito de fugacidade foi primeiramente introduzido por G. N. Lewis no início do século XX, uma vez que para grandes variações sofridas por μ_i , a baixas pressões torna-se pouco prático o uso direto desta propriedade. Com o objetivo de expandir para gases reais, a Equação (13) pode ser aplicada para a variação isotérmica da energia de Gibbs de um gás ideal.

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = RT d[\ln(p_i)]_T \quad (13)$$

Em seguida, ao aplicar o conceito de fugacidade (f_i) para a equação acima, obtém-se a Equação (14).

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = RT d[\ln(f_i)]_T \quad (14)$$

A origem do conceito de fugacidade vem da Equação (15), válida para espécies puras no estado de gás ideal, onde G_i^{gi} é a energia de Gibbs do componente i no estado de gás ideal e $\delta_i(T)$ é uma constante de integração a temperatura constante.

$$G_i^{gi} = \delta_i(T) + RT \ln P \quad (15)$$

Para um fluido real, pode-se escrever a Equação (16) análoga à Equação (15), onde a pressão é substituída pela fugacidade do componente i , f_i , termo corretivo para pressão devido a não idealidade do sistema, que possui unidades de pressão. A fugacidade no estado padrão de gás ideal da espécie pura i é igual à sua pressão, ou seja, $f_i^{gi} = P$.

$$G_i = \delta_i(T) + RT \ln f_i \quad (16)$$

Finalmente, chega-se na Equação (17) pela subtração da Equação (15) na Equação (16).

$$G_i - G_i^{gi} = RT \ln \frac{f_i}{P} \quad (17)$$

Onde $G_i - G_i^{gi}$ é a energia de Gibbs residual, G_i^R , e a razão adimensional, $\frac{f_i}{P}$, pode ser chamada de coeficiente de fugacidade, reconhecida pelo símbolo ϕ_i .

3.6.4. Atividade e coeficiente de fugacidade

A relação entre potencial químico e fugacidade pode ser expressa pela Equação (18).

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \quad (18)$$

Assim, o sobrescrito “0” refere-se ao estado padrão ou de referência adotado, sendo \hat{f}_i e f_i^0 , as fugacidades do componente “i” na mistura e no estado padrão, respectivamente. A razão das fugacidades $\frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$, da Equação (18) foi definida como atividade, Equação (19). Ela expressa quão ativa a substância está na solução em relação ao estado de referência adotado.

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (19)$$

A fugacidade de referência pode ser escolhida independentemente para cada componente “i” da solução. De acordo com o comportamento do Raoult, a fugacidade de referência pode ser dada como uma função de T e P do componente puro, isto é, $f_i^0 = f_i(T, P, i \text{ puro})$.

Assim, considerando a Equação (20) para baixas pressões e componentes não associáveis, f_i^0 pode ser aproximado à pressão de saturação do componente i , P_i^{sat} , isto é, fazendo o coeficiente de fugacidade de saturação ϕ_i^{sat} , igual a 1 (vapor saturado \cong gás ideal) e desprezando o fator de Poynting, que representa a correção da pressão sobre a fugacidade, a Equação (21) pode ser escrita.

$$f_i = P_i^{sat} \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \frac{f_i}{f_i^{sat}} = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (20)$$

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^l}{f_i^0} = \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat}}{P_i^{sat}} = \gamma_i x_i \quad (21)$$

A Equação (21) representa a atividade do componente i (a_i) em função da fração molar e coeficiente de atividade (γ_i) desse componente. Analisando esta equação, observa-se que para uma solução ideal, onde $\gamma_i = 1$, a atividade é igual à própria concentração (x_i). O coeficiente de atividade refere-se às não idealidades das soluções (fase líquida e sólida), A referência normalmente é a solução de Raoult ou a de Henry.

Tomando como base a solução ideal de Raoult, assume-se que os componentes interagem entre si de forma similar quando comparadas às interações quando eles estão sozinhos ou puros. Contudo, as misturas apresentam forças intermoleculares facilmente diversificadas e é o coeficiente de atividade quem vai levar em consideração estas interações.

3.6.5. Equilíbrio líquido-líquido

Partindo do critério do equilíbrio das fases para as fases α e β e introduzindo o coeficiente de atividade do componente (i) para ambas as fases, obtém-se a Equação (22).

$$x_i \gamma_i f_i^\alpha = x_i \gamma_i f_i^\beta = x_i \gamma_i f_i^n \quad (22)$$

Ao adotar-se que todos os componentes são líquidos puros à temperatura e pressão do sistema, podemos estabelecer o mesmo estado de referência para todos os componentes do sistema. De maneira que $f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta} = f_i^{puro}$, para todos os componentes, chegando à Equação (23).

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (23)$$

3.7. Modelos para equilíbrio de fases

Para a aplicação dos conceitos acima citados, em certas ocasiões é necessário realizar estimativas dos coeficientes de atividades para misturas onde nenhum ou poucos dados de equilíbrio estejam disponíveis. Tais estimativas podem ser feitas com a utilização de modelos

com energia livre de Gibbs em excesso, dos quais são muito utilizados para estimar as composições do equilíbrio de fases.

Vários modelos como o UNIQUAC e NRTL vem sendo desenvolvidos e aprimorados a fim de representarem cada vez melhor os resultados experimentais obtidos, ao se estimarem os coeficientes de atividade, nem sempre os parâmetros para ácidos graxos e seus ésteres equivalentes são conhecidos. Portanto, métodos de contribuição de grupos, como ASOG e UNIFAC vão de encontro com essa necessidade. Para ambos os modelos, é admitido que uma mistura não consista em moléculas, mas sim de grupos funcionais.

O modelo termodinâmico para o cálculo do coeficiente de atividade por contribuição de grupos foi inicialmente proposto em 1923 por Langmuir, mas a sugestão deste modelo só foi efetivamente posta em prática com o desenvolvimento sistemático do modelo ASOG (*Analytical Solution of Groups*) por Derr e Deal (1969). Os modelos de contribuição de grupos como ASOG e UNIFAC e suas modificações possuem uma parte combinatorial e uma parte residual. A parte combinatorial leva em consideração diferenças na forma e tamanho entre as moléculas na mistura e pode ser identificada como uma contribuição entrópica. Já a parte residual considera as interações energéticas entre os grupos que compõem as moléculas e pode ser identificada como contribuição entálpica.

3.7.1. UNIFAC– original

O modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) foi estabelecido a partir dos estudos realizados por Frednslund *et al* (1975). A ideia principal do modelo é combinar o conceito de solução por contribuição de grupos para a parte residual, com o modelo UNIQUAC já existente para a parte combinatorial.

Tanto o modelo UNIQUAC quanto o UNIFAC representam os coeficientes de atividade como a soma de uma parte combinatorial ($\ln \gamma_i^C$), que é idêntica para os dois casos, e uma residual ($\ln \gamma_i^R$), conforme a Equação (24).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (24)$$

A parte combinatorial do modelo UNIFAC é representada pela Equação (25), sendo seguidas pelas Equações (26) – (29).

$$\ln \gamma_i^C = \left(\ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} \right) - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right) \quad (25)$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (26)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (27)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (28)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (29)$$

Dos parâmetros combinatoriais relacionados às Equações (26) – (29):

- ✓ r_i representa o parâmetro de volume para o componente i ;
- ✓ q_i representa o parâmetro de área superficial para o componente i ;
- ✓ φ_i representa a fração volumétrica do componente i em termos de r_j ;
- ✓ θ_i representa a fração de área superficial do componente i em termos de q_j ;
- ✓ $v_k^{(i)}$ representa o número de grupos do tipo k na molécula i ;
- ✓ Z representa o número de coordenação.

Os valores dos parâmetros de grupos R_k e Q_k são tabelados na literatura (MAGNUSSEN *et al.*, 1981; FREDENSLUND *et al.*, 1975), sendo os parâmetros dos componentes puros r_i e q_i (ou r_j e q_j), respectivamente as medidas moleculares de volumes de Van der Waals e áreas superficiais.

A parte residual do modelo ($\ln \gamma_i^R$), é dada pelo conceito de soluções por grupos, conforme mostrado na Equação (30).

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{\text{grupos}} v_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (30)$$

Onde Γ_k representa o coeficiente de atividade da parte residual e $\Gamma_k^{(i)}$ representa o coeficiente de atividade residual do grupo k numa solução referência contendo unicamente moléculas do tipo i . Os coeficientes de atividade residuais Γ_k são dados pela Equação (31).

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{m k} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{m k}}{\sum_n \theta_n \Psi_{n m}} \right] \quad (31)$$

Em que θ_m é a função de área do grupo m , que pode ser calculada pela Equação (32).

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (32)$$

Com X_m sendo a fração molar do grupo m na mistura, conforme Equação (33).

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_m^{(i)} x_i} \quad (33)$$

O termo $\Psi_{m n}$ que aparece na Equação (30) são parâmetros de interação energética entre os grupos m e n , dados pela Equação (34).

$$\Psi_{m n} = \exp \left(- \frac{U_{m n} - U_{n n}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{m n}}{T} \right) \quad (34)$$

Parâmetros de interação de grupos $a_{m n}$ podem ser avaliados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. Observa-se que $a_{m n}$ possui unidade em Kelvin e $a_{m n} \neq a_{n m}$. Assim, os parâmetros são obtidos a partir de um banco de dados utilizando uma grande quantidade de resultados experimentais.

3.7.2. Outras formas do UNIFAC

O modelo UNIFAC-original apesar de ser muito utilizado em diversas aplicações, apresenta algumas limitações no seu uso. Estas limitações são de alguma maneira inerente ao método, e que tem provocado diversas modificações. Algumas destas limitações são:

- ✓ Efeitos de proximidade não são levados em conta;
- ✓ UNIFAC é incapaz de distinguir entre alguns tipos de isômeros;

- ✓ Aplicações para baixas pressões;
- ✓ O intervalo de temperatura está limitado dentro da faixa de 275 a 425K;
- ✓ Gases não condensáveis e componentes supercríticos não estão incluídos;
- ✓ Os parâmetros do ELL são diferentes dos parâmetros ELV;
- ✓ Polímeros e eletrólitos não estão inclusos.

Visando contornar e minimizar as limitações do UNIFAC-original, diversos autores têm proposto modificações e ajustes ao modelo, dos quais surgiram algumas variações, como WU e Sandler (1991), que mostraram que a insensibilidade a alguns tipos de isômeros pode ser eliminada através de uma escolha mais criteriosa dos grupos usados para representar as moléculas.

MAGNUSSEN *et al.*, (1981) propuseram o método UNIFAC-LLE, sendo este uma variação do UNIFAC-original onde os parâmetros de interação de grupo foram calculados ajustando dados de equilíbrio líquido-líquido (LLE). Foram determinados 512 parâmetros binários representando interações entre 32 grupos diferentes. Tais grupos e parâmetros são utilizados até os dias de hoje como valores padrões para a determinação do LLE.

Wedlich e Gmehling (1987) desenvolveram por último o UNIFAC-Dortmund onde o termo combinatorial é expresso em função da temperatura, Equação (37). Esta modificação promoveu algumas melhorias em relação ao original, dentre elas os cálculos relacionados aos coeficientes de atividade em diluição e a previsão de dados equilíbrio líquido-vapor (LOHMANN, *et al.*, 2001). Além disso, o modelo utiliza uma forma de Staverman-Guggenheim modificada, de acordo com sugestões de KIKIC *et al.* (1980), conforme Equações (35) e (36).

Em seguida, com o objetivo de minimizar os efeitos causados por condições em baixas e altas temperaturas, Gmehling *et al.* (2002) introduziram ou revisaram 47 parâmetros de interação para a aplicação da Equação 32 (UNIFAC-Dortmund).

$$\ln \gamma_i^C = \left(\ln \frac{\varphi_i'}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i'}{x_i} \right) - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right) \quad (35)$$

$$\varphi'_i = \frac{x_i r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j x_j r_j^{\frac{3}{4}}} \quad (36)$$

$$\Psi_{m n} = \exp\left(-\frac{a_{m n} + b_{m n} T + c_{m n} T^2}{T}\right) \quad (37)$$

3.7.3. Modelos utilizados no ELL envolvendo biodiesel

Vários modelos de sistemas que estudam o equilíbrio líquido-líquido envolvendo o biodiesel, ácidos graxos, glicerol e álcool estão disponíveis na literatura, sendo sua grande maioria entre o sistema ternário entre éster de ácidos graxos, glicerol e álcool. A primeira avaliação ELL foi realizada por BATISTA *et al.*, 1999, do qual analisou-se a mistura do óleo de milho, ácidos graxos e etanol através de dados experimentais obtidos e ajustados. Os modelos termodinâmicos escolhidos foram UNIFAC-original (MAGNUSSEN *et al.*, 1981), UNIFAC-ADJ (modelo ajustado experimentalmente por BATISTA *et al.*) e ASOG, obtendo desvios médios de 10,16%, 1,31% e 1,32% respectivamente. Então Basso *et al.*, 2012, avaliou o ELL do óleo de crambe em um sistema composto por glicerol-ácidos graxos-biodiesel, utilizando o modelo NRTL (Non Random Two-Liquid), UNIFAC-original e UNIFAC-ADJ, obtendo desvios dos dados experimentais de até 0,82%, 3,97% e 3,17% respectivamente (BASSO *et al.*, 2012).

Dentre as variações estudadas acima, a literatura sugere que ao ser analisado o equilíbrio líquido-líquido utilizando o modelo UNIFAC-original, devem ser realizados ajustes aos parâmetros como: r_i , q_i , R_k e Q_k . Caso isso não seja feito, os resultados estarão sujeitos a um alto desvio frente aos dados experimentais (HIRATA *et al.*, 2013). Para sistemas contendo biodiesel com ácidos graxos, glicerol e álcool, um dos desvios reportados é o fato da fração mássica de monoglicerol na fase apolar ser subestimada e na fase polar sobrestimada (BESSA *et al.* 2016).

HIRATA *et al.* (2013) reajustou os parâmetros do UNIFAC-original usando um banco de dados líquido-líquido de sistemas para desacidificação de ácidos graxos e também estudou a introdução de novas moléculas para estudar o ELL de sistemas contendo triglicerídeos, introduzindo os grupos $\text{CH}_{5/3}$ e $\text{CH}_{5/3}\text{OCO}$ com o intuito de simplificar a construção molecular dos óleos utilizados. Cada molécula de TAG foi escrita em função dos

ácidos graxos composta por três unidades hipotéticas de $\text{CH}_{5/3}\text{OCO}$, correspondendo a 1/3 do glicerol por molécula. Para a obtenção dos parâmetros r_i e q_i do grupo $\text{CH}_{5/3}\text{OCO}$, foi realizada a interpolação dos grupos correspondentes, “ CH_4 ”, “ CH_3 ”, “ CH_2 ” e “ CH ” e somados aos valores de “ COO ”. Como resultado, a média absoluta dos desvios dos dados experimentais expressas em termos dos pseudocomponentes foi de até 14,15% na fase apolar e 15,89% na fase polar (UNIFAC-original) para até 3,73% e 1,61% respectivamente, originando o modelo ajustado UNIFAC-HIR.

Em seguida, BESSA *et al.* (2016) expandiu o banco de dados proposto por Hirata, *et al.*, 2013 incorporando sistemas contendo componentes para a produção de biodiesel com ênfase no ELL associado a reações de esterificação e transesterificação. Bessa *et al.*, estudaram a implantação de um novo grupo OH ligado a uma cadeia carbônica de glicerol, dando origem a uma molécula dominada “OHgly”, presente no mono- e diglicerídeos. Com a justificativa de que para o modelo UNIFAC, quando a molécula possui grupos polares ligados a moléculas iguais ou não, são modeladas da mesma forma. Entretanto, o modelo não leva em conta efeitos da proximidade que ocorrem quando dois ou mais grupos são fortemente polares a mesma molécula ou moléculas adjacentes. O modo de contornar essa limitação seria definir um grupo funcional específico para certa classe de compostos. Assim, o comportamento do novo grupo considerado é diferente do grupo OH, dado pelo efeito de fortes ligações polares entre os grupos hidroxil a átomos de carbono ao glicerol e acilglicerol. Os resultados obtidos por Bessa *et al.* para um sistema de biodiesel, óleo de girassol, diacilglicerol, monoacilglicerol e etanol foram de 4,27% para o UNIFAC-original, 6,50% para UNIFAC-HIR e 3,66% com os dados ajustados, originando ao modelo ajustado UNIFAC-BESS.

Em 2019, Machado *et al.*, avaliaram um dos problemas reportados por (MAGNUSSEN *et al.*, 1981), referente ao tópico “*propanol problem*”. Como o 1-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) que é representado por subgrupos CH_3 , CH_2 e OH , dos quais o ajuste desses parâmetros na tabela de parâmetros do UNIFAC depende de diversas outras moléculas que apresentam esses subgrupos. Magnussen *et al.*, inclusive atribuíram P1 e P2 para 1-propanol e 2-propanol, respectivamente, com a ideia de uma molécula única para contornar o problema. O mesmo efeito pode ser visto hoje para o metanol (CH_3OH), grupo principal 6, subgrupo 15, do qual representa um grupo e subgrupo próprio. Portanto, Machado *et al.*, avaliaram o ELL para sistemas ternários de biodiesel-glicerol-etanol e ácidos graxos-glicerol-etanol, com o objetivo de criarem uma molécula única como sendo “EtOH”. Então, compararam os resultados obtidos

com os modelos UNIFAC-original proposto por Magnussen, *et al.*, e UNIFAC-BESS, proposto por Bessa, *et al.*, obtendo valores para o óleo de soja de 21,07% e 4,68%, respectivamente, e 0,98% ao próprio modelo proposto.

Em 2020, Souza, *et al.*, avaliaram o equilíbrio líquido-líquido do sistema de biodiesel a partir do óleo de palma para dois diagramas ternários contendo glicerol-etanol-ácidos graxos e o outro contendo ácidos graxos-água-etanol. Os desvios dos dados experimentais obtidos foram de até 13,17% (UNIFAC-original), até 2,18% (UNIFAC-HIR) e de até 5,59% (UNIFAC-BESS). Foi também observado que o desvio de todos os modelos abordados acima diminui à medida que a fração mássica de água aumenta, sendo os resultados acima para o etanol anidro (isento de água), 3,82%, 0,74% e 2,24% para 6% m/m de água e 1,24%, 0,62% e 0,75% para 12% m/m de água, respectivamente aos modelos.

A diminuição do desvio entre dados experimentais em comparação aos resultados dos modelos mostrou ter uma relação diretamente proporcional com o aumento da fração mássica de água, independentemente do modelo utilizado (SOUZA, *et al.*, 2020), tal informação vem de encontro com o estudo da composição das fases da transesterificação do biodiesel com lipase líquida, uma vez que a presença de água é requerida para garantir a atividade da enzima (NORDBLAD, *et al.*, 2014).

Em seguida, em 2021 Bacicheti *et al.*, 2021, com o foco em desacidificação de óleos vegetais, avaliaram o equilíbrio líquido-líquido através da comparação de dados experimentais referente a sistemas ternários contendo óleos vegetais, ácidos graxos, etanol e água com a proposta de aprimorar os GIPs já desenvolvidos por Machado *et al.*, 2019, mantendo o grupo EtOH. Bacicheti *et al.*, 2021 obtiveram resultados por mínimos quadrados com a utilização do óleo de soja de 4,74% para UNIFAC-original, 10,18% para GIPs desenvolvidos por Machado, 1,34% UNIFAC-HIR e 0,60% para o próprio ajuste desenvolvido.

De forma geral, vários autores vêm desenvolvendo ajustes e implementando grupos ao UNIFAC com o principal objetivo de minimizar o erro em representar o equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo principalmente óleos vegetais e biodiesel. A Tabela 2 apresenta um resumo dos principais trabalhos desenvolvidos e suas contribuições até o momento.

TABELA 2. Principais estudos realizados sobre o ELL utilizando o UNIFAC para biodiesel ou óleos

Referência	Implantação	Maior erro do modelo
Hirata, <i>et al.</i> , 2013	Grupo CH _{5/3} OCO	Fase apolar de 14% para 3,7% Fase polar de 16% para 1,6%
Bessa <i>et al.</i> , 2016	Grupo OHgly	UNIFAC-original: 4.3% UNIFAC-HIR: 6.5% UNIFAC-BESS: 3.7%
Machado <i>et al.</i> , 2019	Grupo EtOH	UNIFAC-original: 21% UNIFAC-HIR: 4.7% Modelo proposto: 1.0%
Bacicheti <i>et al.</i> , 2021	Reajustados os parâmetros obtidos por Machado para H ₂ O e EtOH	Óleo de soja: UNIFAC-original: 4.74% Machado: 10.18% Noriega e Narváez: 18.73% UNIFAC-HIR: 1.34% Modelo proposto: 0.60%

IV MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizado por VILLEGAS, 2022 experimentos em modo batelada para reações de transesterificação com etanol anidro, óleo de soja, água e lipase líquida para a produção do biodiesel (subitem 4.1). Bem como a elaboração de um modelo e ajuste cinético, dos quais serão a base para a elaboração deste trabalho.

4.1. Obtenção de dados experimentais para o ajuste do modelo cinético proposto

Para cada ensaio realizado, foram usados 75 g de óleo de soja combinados em quantidades específicas de etanol, água e lipase (Tabela 3). A quantidade de etanol utilizada foi definida em unidade equivalente (eq), na qual um equivalente é a quantidade estequiométrica requerida para que os ácidos graxos presentes no óleo reajam para formar o biodiesel (PRICE *et al.*, 2014). A quantidade de água e de lipase foram estabelecidas em percentagem mássica relativa à quantidade de óleo de soja utilizada (% m/m óleo).

Doze experimentos foram realizados em diferentes condições de operação (Tabela 3). Foi realizado o acompanhamento das reações para o recolhimento de amostras de 0,50 mL em tempos estabelecidos. Para garantir a separação das duas fases, cada amostra foi centrifugada a 1450 RPM a 5°C por 5 minutos. Em seguida, a fase não polar foi tratada para a realização de análises cromatográfica e a fase polar, na qual possui a lipase solubilizada, foi descartada. Através da Figura 8, podem ser observados dois experimentos sendo realizados simultaneamente: experimentos 2 e 8.

TABELA 3. Condições de operação para os ensaios de transesterificação do óleo de soja com etanol, a 35 °C usando a lipase líquida comercial NS-40116.

Experimento	Etanol (eq.)	Lipase (%m/m _{óleo})	Velocidade de agitação (rpm)
1	1,5	0,5	800
2	1,5	1,0	800
3	1,5	2,0	800
4	1,5	0,5	1200
5	1,5	1,0	1200
6	1,5	2,0	1200
7	2,0	0,5	800
8	2,0	1,0	800
9	2,0	2,0	800
10	2,0	0,5	1200
11	2,0	1,0	1200
12	2,0	2,0	1200

Fonte: VILLEGAS, 2022.

FIGURA 8. Experimentos 2 e 8 sendo realizados em reatores encamisados com agitadores



Fonte: do autor.

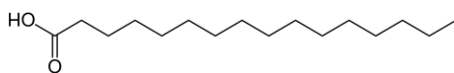
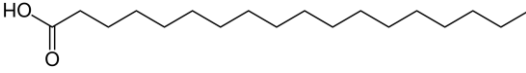
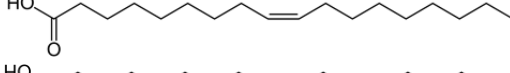
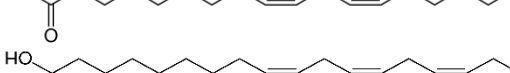
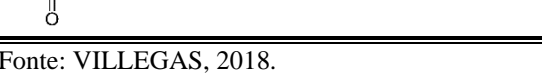
4.2. Obtenção dos parâmetros cinéticos

Para a implementação do modelo cinético foi utilizado o software Matlab Mathworks®. As equações do modelo foram resolvidas através da função ode15s, os parâmetros cinéticos foram estimados pela minimização da soma quadrada dos erros entre os valores simulados e os dados experimentais para a concentração de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres etílicos de ácidos graxos. O intervalo de confiança para os parâmetros estimados foi calculado a partir da linearização dos modelos ao redor da solução.

4.3. Construção de pseudomoléculas

Como óleos vegetais e biodiesel são misturas de triglicerídeos e alquil ésteres, respectivamente, a literatura sugere a modelagem do óleo de soja como uma pseudomolécula através da composição média da participação de cada ácido graxo (NORIEGA, *et al.*, 2016; BASSO, *et al.*, 2013; BATISTA, *et al.*, 1999; NORIEGA M. A., NARVÀEZ, P. C., 2019). A composição de cada ácido graxo que compõe o óleo de soja refinado foi analisada através do HPLC por VILLEGAS, 2018 (Tabela 4), da qual servirá de base para a elaboração das pseudomoléculas.

TABELA 4. Composição mássica do óleo de soja utilizado para a determinação das massas molares médias.

Estrutura molecular	Tipo do ácido	Composição mássica	Composição molar
	Palmitico (C _{16:0})	10,0%	11,3%
	Esteárico (C _{18:0})	5,0%	5,1%
	Oleico (C _{18:1})	23,0%	23,6%
	Linoleico (C _{18:2})	51,0%	52,7%
	Linolênico (C _{18:3})	7,0%	7,3%

Fonte: VILLEGAS, 2018.

O cálculo da massa molar média foi realizado conforme a Equação (38), uma adaptação da metodologia utilizada por Komers *et al.*, (2001), onde x_i é a fração mássica de cada ácido graxo contida no óleo e MM_i é a massa molecular de cada ácido graxo. A partir da massa molar média, \overline{MM} dos ácidos graxos livres no óleo de soja, os demais componentes

como: tri-, di-, monoglicerídeos e os ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) são diretamente calculados a partir desta média (Tabela 5).

$$\overline{MM}(F) = \frac{\sum_{i=0}^n (x_i \cdot MM_i)}{(\sum_{i=0}^n x_i)} \quad (38)$$

TABELA 5. Massa molar média calculada dos componentes do óleo de soja.

Componente	Massa molar média (g/mol)
Ácidos graxos livres	278.49
Triglicerídeos	873.56
Diglicerídeos	613.07
Monoglicerídeos	352.58
Ésteres etílicos do ácido graxo	306.49

Fonte: Adaptado de VILLEGAS, 2018.

Para introduzir o óleo, biodiesel e os ácidos graxos ao modelo UNIFAC, se faz necessário a criação de uma pseudomolécula com a estrutura conforme Tabela 6, onde m , n e b são parâmetros característicos que representam o número de “CH₂”, “CH=CH” e “OH”, respectivamente para cada componente. Os grupos que serão utilizados para compor as estruturas das moléculas são: “CH₃”, “CH₂”, “CH”, c “CH₂COO”, “COOH” e “H₂O”. Os parâmetros m e n serão calculados conforme as Equações (39) e (40), sendo y_i a fração molar do ácido graxo (Tabela 4), m_i a quantidade de “CH₂”, presente em cada ácido graxo, n_i a quantidade de “CH=CH” presente em cada ácido graxo e o parâmetro b caracterizado pelo tipo de álcool utilizado na síntese, metanol ou etanol.

$$m = \sum_{i=1}^s y_i m_i \quad (39)$$

$$n = \sum_{i=1}^s y_i n_i \quad (40)$$

O cálculo dos parâmetros m e n possibilitarão eventualmente a obtenção dos valores para R_k e Q_k que são os parâmetros para os componentes i de: volume e área superficial, respectivamente para o modelo UNIFAC (MAGNUSSEN *et al.*, 1981).

TABELA 6. Estruturas moleculares dos componentes em função das Equações 35 e 36.

Componente	Estrutura molecular por grupos
Ácido Graxo	$(CH_3)(CH_2)_m(CH = CH)_nCOOH$
Triglicerídeo	$(CH_3)_3(CH_2)_{(3m+2)}(CH = CH)_{3n}(CH)(CH_2COO)_3$
Diglicerídeo	$(CH_3)_2(CH_2)_{(2m+2)}(CH = CH)_{2n}(CH)(CH_2COO)_2OH$
Monoglicerídeo	$(CH_3)(CH_2)_{(m+2)}(CH = CH)_n(CH)(CH_2COO)(OH)_2$
Biodiesel	$(CH_3)(CH_2)_m(CH = CH)_n(CH_2COO)(CH_2)_b(CH_3)$
Álcool	$(CH_3)(CH_2)_bOH$
Glicerol	$(CH_2)_2(CH)(OH)_3$

Fonte: Adaptado de NORIEGA M. A., NARVÀEZ, P. C., 2019.

4.4. Modelo cinético

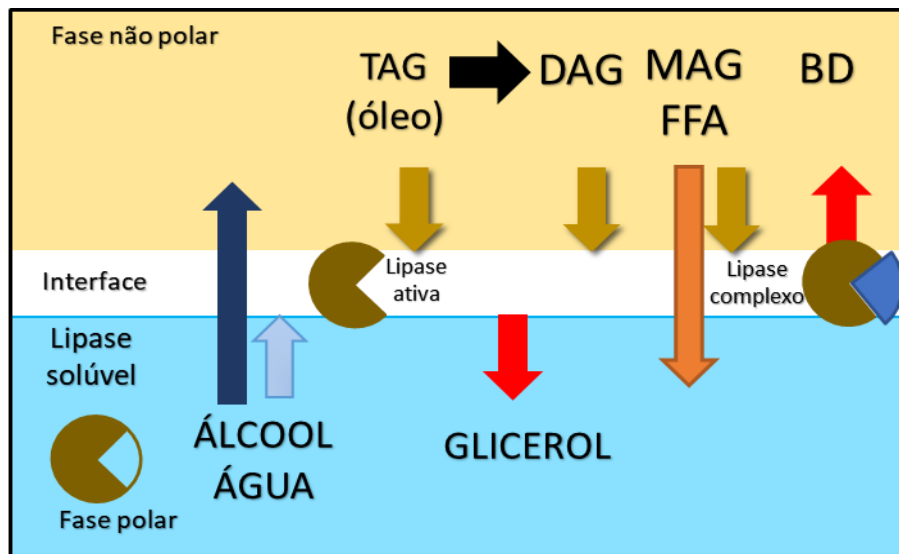
O modelo cinético utilizado foi o desenvolvido por Villegas (2022) e é baseado em modelos propostos na literatura, principalmente nas premissas assumidas por PRICE *et al.*, 2014 e nos resultados obtidos pelo grupo de pesquisa inclusive nos resultados obtidos nesta dissertação. O modelo tem o objetivo de representar a cinética da síntese do biodiesel em batelada por transesterificação enzimática com lipase líquida para etanólise de óleo de soja com etanol.

Para a modelagem do processo, as hipóteses consideradas de acordo com mecanismos cinéticos propostos anteriormente com base nos principais modelos já desenvolvidos (VILLEGAS, 2022, PRICE J. M. et al, 2014, FIRDAUS M.Y. *et al.*, 2016). Através da Figura 9, é lustrado o mecanismo, conforme hipóteses abaixo:

- ✓ A lipase é solúvel na fase polar, portanto a enzima deve se difundir da fase polar e ser adsorvida na interface;
- ✓ A enzima ativada (E) ocupará os espaços disponíveis na interface, assumindo que a lipase é uma molécula rígida que ocupa uma área específica na interface;
- ✓ A área ocupada pela enzima na interface (A_e) tem um valor de $2,98 \times 10^7$ m²/mol, supõe-se que essa área independe da forma que a enzima esteja (complexada ou não);
- ✓ Assume-se que haja abundante área interfacial em relação à quantidade de enzimas de tal forma que haja apenas a formação de monocamadas de enzimas na interface;

- ✓ A reação prossegue através do modelo cinético de Ping-Pong Bi-Bi;
- ✓ Todas as reações são reversíveis;
- ✓ A inibição do álcool é competitiva;
- ✓ A migração do grupo acil é desprezada;
- ✓ Transferência de massa até a interface é instantânea, portanto, as concentrações de substratos e dos produtos quanto na interface quanto nas fases são as mesmas (transferência de massa instantânea).

FIGURA 9. Mecanismo considerado do modelo cinético



Fonte: Villegas, 2022

Em contraste com as hipóteses adotadas anteriormente por Price (2014), no modelo utilizado nesta dissertação, assume-se que a enzima esteja apenas na fase polar. Além disso, os componentes apolares estão apenas na fase não polar devido a sua baixa solubilidade na fase polar. Uma outra característica do modelo utilizado que difere dos presentes na literatura é a variação do volume total (V_t) e o volume de cada fase (V_{np} , V_p) durante a reação. No modelo de Price, *et al.*, 2014, a concentração de cada componente, inclusive da enzima, depende do volume total do sistema e também não são consideradas as variações na densidade durante o tempo de reação.

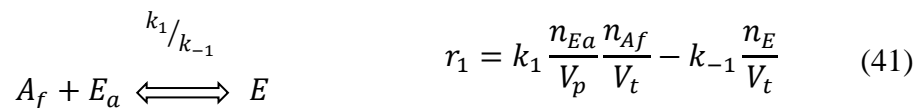
Estas considerações são importantes para modelar um reator descontínuo onde a razão entre os volumes de fase muda consideravelmente durante a reação. Quando se considera uma batelada alimentada controlada – caso utilizado por Price *et al.*, 2014 – a variação no volume da fase polar pode ser desprezada e esses últimos efeitos podem ser agrupados nos parâmetros cinéticos durante a identificação do sistema.

4.4.1. Equações de velocidade de reação

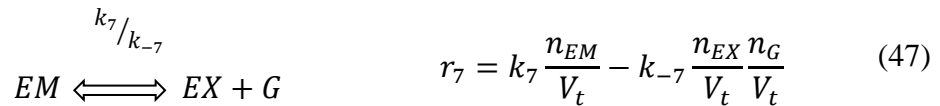
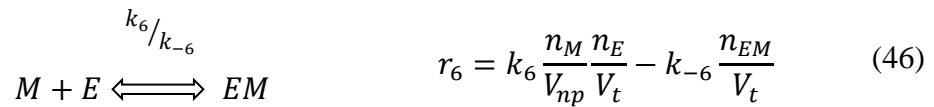
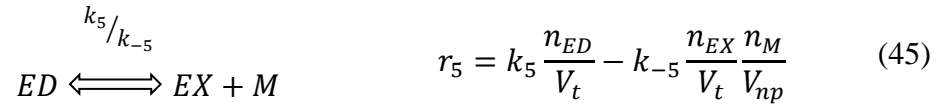
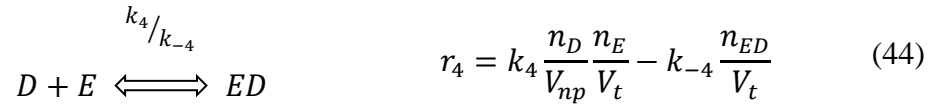
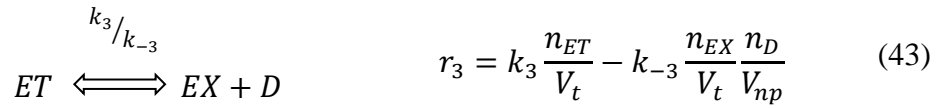
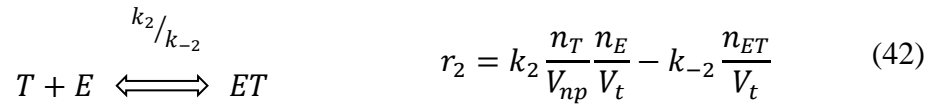
Os componentes envolvidos na reação de transesterificação enzimática são: os triglicerídeos (T) que reagem para formar os diglicerídeos (D), seguindo aos monoglicerídeos (M) e finalmente o glicerol (G), enquanto, os ésteres etílicos dos ácidos graxos (BD) e os ácido graxos livres (F) se formam simultaneamente através da presença do etanol (CH).

As reações químicas envolvidas na transesterificação enzimática são descritas abaixo nas Equações (41) a (50) junto as suas respectivas equações da velocidade. Para todas as equações de velocidade no modelo foram considerados que: V_p = Volume da fase aquosa (polar), V_{np} = Volume de óleo (fase apolar), n_i = moles de cada espécie, r_i = taxa do i-ésimo componente (mol/tempo), k_i = constante de velocidade da i-ésima reação direta e k_{-i} = constante de velocidade i-ésima reação inversa.

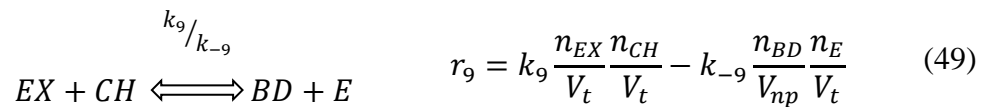
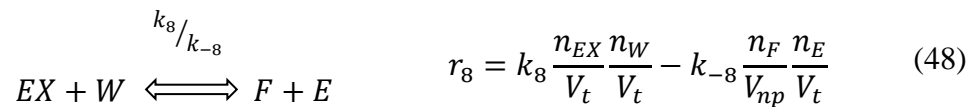
A primeira equação foi considerada a adsorção na interface da enzima livre (A_f) dissolvida inicialmente na fase polar, ou seja, corresponde à ativação interfacial. Sendo n_{Af} o número de mols de enzimas que teoricamente poderiam ser colocadas na superfície livre da interface. Na Equação (41), foi estabelecida uma relação entre a quantidade de enzima livre n_{Ea} dissolvida na fase polar (V_W), a área livre na interface (n_{Af}) e o número de enzimas ativas na interface (n_E).



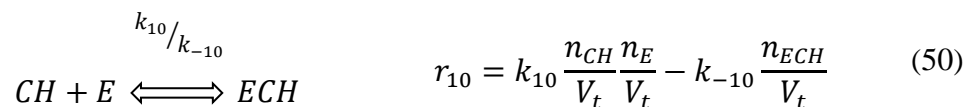
O modelo segue o mecanismo de Ping-Pong Bi-Bi, sugerindo a produção de glicerol (G) como produto, da produção do éster (BD) e da recuperação da enzima (E). As Equações (42) – (47) correspondem às reações entre os substratos (T, D e M) junto a enzima ativada (E), para formar o complexo enzima-substrato (ES), Equações (42), (44) e (46). Para então formar o complexo acil-enzima (EX) e gerar os produtos (D, M e G), Equações (43), (45) e (47). É importante ressaltar que nas reações abaixo, a velocidade depende das concentrações dos componentes apolares na fase não polar, já para os componentes polares (água etanol e glicerol) as velocidades dependem de sua concentração em todo o volume do reator. Isso ocorre devido à solubilidade não desprezível desses componentes na fase apolar.



O complexo acil-enzima reage com o etanol (CH) para formar os ésteres etílicos dos ácidos graxos (biodiesel), Equação (49), ou com água (W) para formar ácidos graxos livres, Equação (48), regenerando a enzima ativada na interface (Mecanismo Ping Pong Bi-Bi). O uso de lipase líquida requer a adição de água para sua ativação, levando à geração de ácidos graxos livres em uma reação de hidrólise indesejada, Equação (48).



Finalmente, a produção dos ésteres na transesterificação está relacionada com a concentração do álcool no sistema, sendo limitada pela adição em excesso deste, mas o álcool pode prejudicar a formação do complexo enzima-substrato (AL ZUHAIR et al, 2005) ou pode também acelerar a inativação da enzima (AL ZUHAIR et al, 2007). Por isso, a inibição da enzima pelo álcool é considerada no modelo conforme Equação (50).



As taxas de reação, Equações (41) - (50) são fornecidas em números de mols por tempo volume total do reator ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^3$).

4.4.2. Determinação da área interfacial

A mistura inicial da reação de transesterificação é formada por uma emulsão água-álcool-óleo, onde a fase dispersa é uma mistura de água e álcool (fase polar) e a fase contínua é dada pelo óleo de soja fase não polar). Assim, a área interfacial total do sistema é definida como a área total de contato entre as duas fases, ou seja, a soma das áreas das gotículas que formam a fase dispersa. No modelo, a área interfacial é definida como uma função da fase dispersa (VILLEGAS, 2022). Para a reação de transesterificação, a fase com o menor volume é a polar. Assim, a área interfacial total do sistema é definida pela Equação (51).

$$A_T = \frac{6}{d_s} \min(V_p, V_{np}) \quad (51)$$

Onde A_T é considerada a área total de contato entre as duas fases (somatório das áreas de todas as gotas que formam a fase dispersa), N o número de gotas e d_s o diâmetro das gotas. Uma vez que a enzima ativada (E) ocupa os espaços disponíveis na interface, a área interfacial livre é definida como a diferença entre a área total e a ocupada pela enzima adsorvida em todas as formas. Outras considerações foram realizadas para determinar como as Equações (52) e (53).

$$A_f = A_T - A_e \sum n_{Ei} \quad (52)$$

$$n_{Af} = \frac{A_f}{A_e} = \frac{A_T}{A_e} - \sum n_{Ei} \quad (53)$$

No qual A_f representa a área livre na interface, A_e a área ocupada pela enzima na interface, que segundo (PRICE *et al.*, 2014) esse valor corresponde a $2,98 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{mol}$, sendo essa a área interfacial requerida para adsorver 1 mol de enzima na interface, e n_{Ei} o número total de enzimas na interface, assumiu-se que estas em todas as suas formas ocupam a mesma área na interface. Portanto, n_{Af} foi definido como sendo a quantidade em mol de enzima que pode ser teoricamente alocada na área interfacial livre.

Para a determinação do número de mols de enzimas adicionado à reação, Equação (54) e (55) foram consideradas através de um balanço de massa para enzimas totais do sistema.

$$n_{E0} = n_{Ea} + \sum n_{Ei} \quad (54)$$

$$\sum n_{Ei} = n_E + n_{ET} + n_{ED} + n_{EM} + n_{EX} + n_{ECH} \quad (55)$$

Onde n_{E0} são o número de mols de enzimas adicionadas à reação e n_{Ea} são o número de mols de enzimas livre dissolvida na fase polar e $\sum n_{Ei}$ é o total de mols de enzimas ativas adsorvidas na interface, complexada ou não.

4.4.3. Determinação das equações de volume para cada fase do sistema

Para a determinação do volume de cada fase, foi assumido que o volume total da emulsão seria igual ao volume de uma solução ideal, sendo n_i o número de mols do componente i e v_i o volume molar do componente i , conforme Equação (56).

$$V^{id} = \sum n_i v_i \quad (56)$$

O volume total é a soma dos volumes de ambas as fases, Equação (57) e a razão de volume entre as duas fases (V_p/V_{np}) é dependente da composição de cada fase durante a reação, ou seja, do equilíbrio entre as fases. Assim, a razão entre o volume polar e o volume total (V_p/V_t) é uma função que depende da composição no sistema total. Sendo um modelo dependente do volume de cada fase, para estimar os volumes, Villegas, 2021, desenvolveu um modelo empírico para descrever (V_p/V_t) em função da composição, Equação (58). O volume molar de cada componente usado no modelo pode ser observado na Tabela 7.

$$V_t = V_p + V_{np} \quad (57)$$

$$\frac{V_p}{V_t} = 4,94 \times 10^{-9} \left(\frac{n_{CH}}{V_t} \right)^2 + 1,24 \times 10^{-4} \left(\frac{n_T}{V_t} \right) + 8,63 \times 10^{-2} - 5,38 \times 10^{-8} \left(\frac{n_M}{V_t} \right) \left(\frac{n_{CH}}{V_t} \right) \quad (58)$$

TABELA 7. Volumes molares usados para a determinação do volume de cada fase

Fase polar		Fase não polar	
Composto	v_i (mol/m ³)	Composto	v_i (mol/m ³)
Água	$1,82 \times 10^{-5}$	Ácidos graxos	$3,16 \times 10^{-4}$
Glicerol	$7,30 \times 10^{-5}$	Triglicerídeos	$9,73 \times 10^{-4}$
Etanol	$5,83 \times 10^{-5}$	Diglicerídeos	$6,88 \times 10^{-4}$
		Monoglicerídeos	$3,95 \times 10^{-4}$
		Biodiesel	$3,47 \times 10^{-4}$

Fonte: VILLEGAS, 2022

4.5. Modelo do diâmetro da gota utilizado

A emulsão óleo-água é comumente produzida em reatores com agitador, durante a agitação, a área interfacial e o tamanho das gotículas possuem uma relação inversamente proporcional. Conforme mencionado anteriormente, o tamanho das gotículas foi determinado experimentalmente por VILLEGAS, 2022 através da coleta e análise de amostras a emulsão durante a reação por microscópio.

Os dados coletados experimentalmente por VILLEGAS, 2022 foram ajustados com um modelo de potência que possibilita a extrapolação quando os diâmetros são muito pequenos. Modelo anterior Equação (59) e modelo otimizado Equação (60).

$$d_s = \frac{C_T^{1,0122} \times (V_p/V_t)^{0,8260}}{RPM^{0,2656} \times (\%Lipase)^{0,0770}} \quad (59)$$

$$d_s = \frac{C_T^{1,0122} \times (V_p/V_t)^{0,8260}}{RPM^{0,2656}} \quad (60)$$

A Equação (60) pode ser usada para prever o diâmetro da gota na reação de transesterificação enzimática do óleo de soja com etanol utilizando formulação de lipase líquida. O diâmetro experimental utilizado para ajustar o modelo varia de $4,09 \pm 0,12$ a $67,08 \pm 1,78$ μm , sendo aplicável para velocidades de agitação de 800 a 1200 RPM, conteúdo de lipase de 0,5 - 2,0% em peso, 1,5 - 2,0 eq, etanol e 10% em peso de água a temperatura constante de 35°C. É importante ressaltar que qualquer mudança nos parâmetros que envolvem a Equação

(60), implicará uma alteração e no diâmetro médio e conseqüentemente na área interfacial disponível durante a reação.

4.6. Implantação do UNIFAC ao modelo e detalhamento do algoritmo

Primeiramente o modelo termodinâmico UNIFAC foi implementado em Matlab® e em seguida validado com êxito através do software Aspen Properties® V11. O algoritmo foi construído de forma que permitisse a adição de múltiplos componentes (tri, di, monoglicerídeos, ácidos graxos, biodiesel, água, etanol e glicerol). Abaixo é possível visualizar o diagrama de blocos para ambos os algoritmos (UNIFAC e empírico), assim como suas diferenças (Figura 10 e Figura 11).

FIGURA 10. Diagrama de blocos do algoritmo dos modelos completos: empírico e UNIFAC

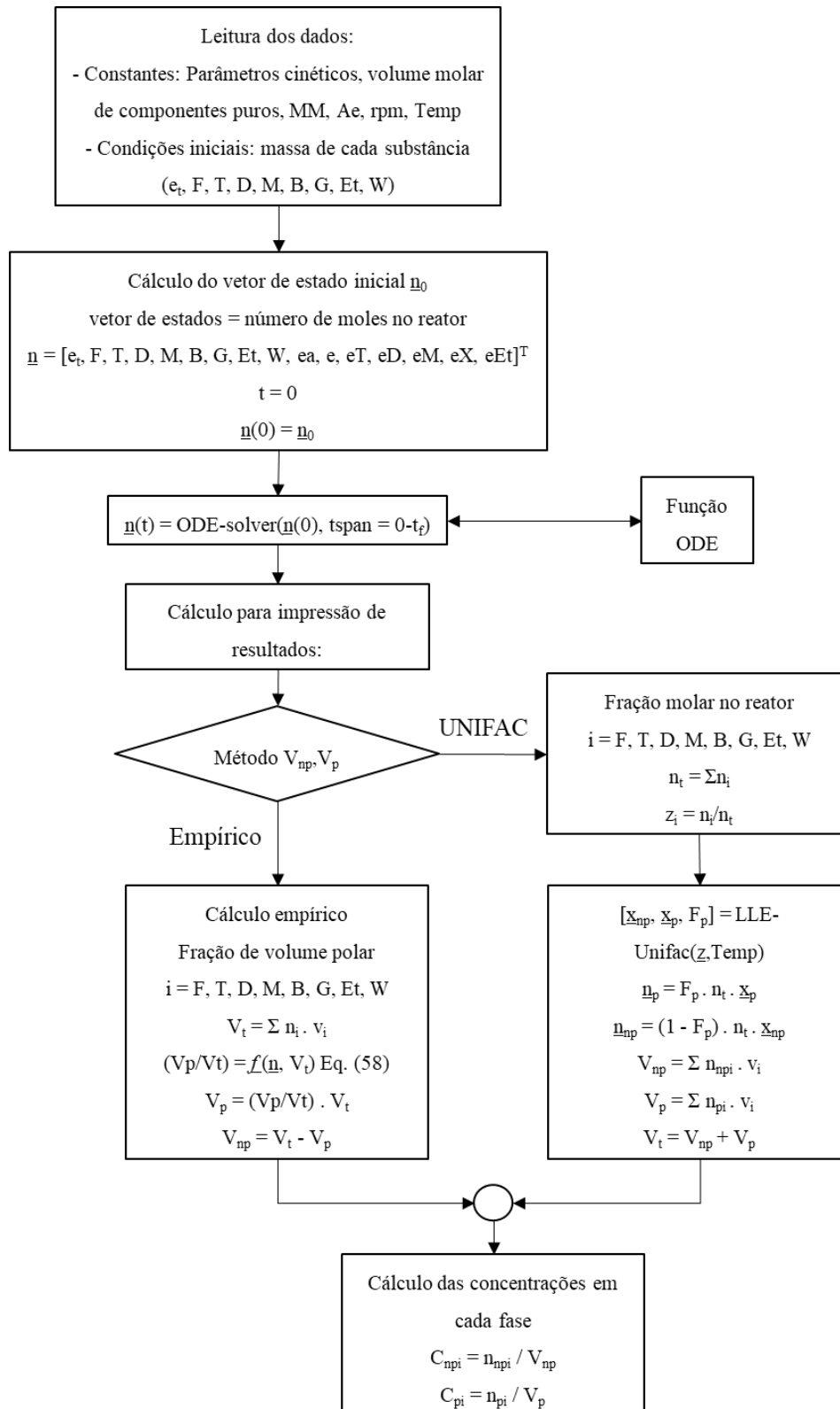
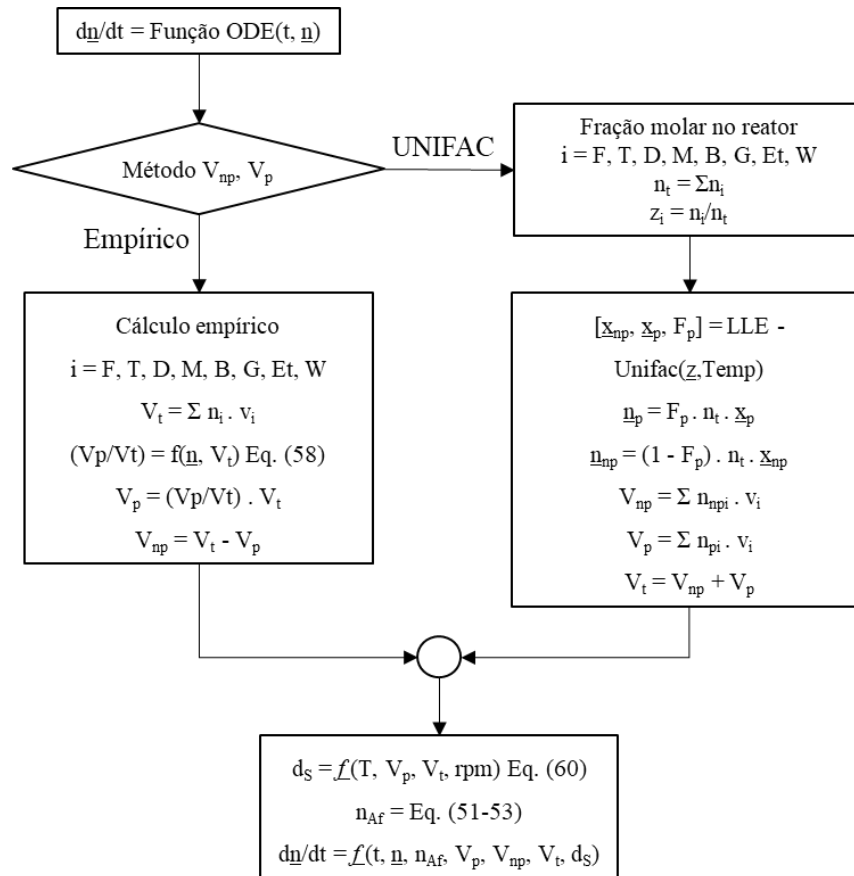


FIGURA 11. Diagrama de blocos da função ODE detalhado para os modelos: empírico e UNIFAC



Para o detalhamento do equilíbrio líquido-líquido, primeiramente se faz necessário o detalhamento das equações de equilíbrio baseado no número de mols de cada componente e em seguida no número de mols de cada componente em cada fase (polar e apolar).

$$Z_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (61)$$

Inicialmente, através da Equação (61), Z_i define a fração molar do composto i . Analogamente, são obtidas as Equações (62) e (63) onde x_i^{np} é a fração molar de i na fase np (não polar), n_i^{np} o número de mols de i na fase np e n_{np} o número de mols totais na fase np . O mesmo se aplica para p (fase polar).

$$x_i^{np} = \frac{n_i^{np}}{n_{np}} \quad (62)$$

$$x_i^p = \frac{n_i^p}{n_p} \quad (63)$$

Dessa forma, a somatória do número de mols do composto i nas fases np e p devem ser iguais a n_i , Equação (64). Assim, ao substituir as Equações (62) e (64), obtém-se a Equação (65).

$$n_i = n_i^{np} + n_i^p \quad (64)$$

$$Z_i = \frac{n_i^{np}}{n_T} + \frac{n_i^p}{n_T} \quad (65)$$

Em seguida, F^{np} e F^p são definidas como a fração molar total nas fases apolar e polar, respectivamente. Contudo, a somatória das fases deve ser igual a 1,0, Equações (66) e (67).

$$F^{np} = \frac{n_{np}}{n_T} \quad (66)$$

$$F^{np} + F^p = 1 \quad (67)$$

Finalmente, através da substituição das Equações (62) e (63) na Equação (64), são obtidas as Equações (68), (69) e (70) que serão utilizadas no diagrama (Figura 10).

$$x_i^{np} \cdot F^{np} + x_i^p \cdot F^p = Z_i \quad (68)$$

$$x_i^{np} = \frac{Z_i - x_i^p \cdot F^p}{(1 - F^p)} \quad (69)$$

$$x_i^p = \frac{Z_i - x_i^{np} \cdot F^{np}}{(1 - F^{np})} \quad (70)$$

Uma vez implementado ao ELL, o algoritmo foi inserido ao modelo cinético elaborado pelo grupo de pesquisa em função de cada experimento realizado por VILLEGAS, 2018 (Tabela 3), utilizando os valores das constantes cinéticas apresentadas na Tabela 8 para as reações.

TABELA 8. Constantes cinéticas utilizadas no modelo

Parâmetro	Constante	Parâmetro	Constante
$k_1 \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	11,971	$k_6 \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	16,848
$k_{-1} \left(\frac{L}{min} \right)$	0,05623	$k_{-6} \left(\frac{L}{min} \right)$	$5,9136 \times 10^9$
$k_2 \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	816,13	$k_7 \left(\frac{L}{min} \right)$	$1,154 \times 10^8$
$k_{-2} \left(\frac{L}{min} \right)$	88158	$k_{-7} \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	166,47
$k_3 \left(\frac{L}{min} \right)$	$2,761 \times 10^6$	$k_8 \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	42,899
$k_{-3} \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	$1,2306 \times 10^6$	$k_{-8} \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	19,802
$k_4 \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	2427,5	$k_9 \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	90,716
$k_{-4} \left(\frac{L}{min} \right)$	$2,4904 \times 10^6$	$k_{-9} \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	3,6683
$k_5 \left(\frac{L}{min} \right)$	$3,3804 \times 10^6$	$k_{10} \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	$3,4228 \times 10^6$
$k_{-5} \left(\frac{m^3}{mol \cdot min} \right)$	99703	$k_{-10} \left(\frac{L}{min} \right)$	4,1538

Fonte: VILLEGAS, 2022.

A execução das simulações no Matlab® foram divididas em duas etapas: experimentos 1,5 eq (1 – 6) e 2,0 eq (7 – 12), ambas elaboradas para rodarem em um computador laptop Avell® com processador Intel(R) Core(TM) i7-9750H CPU @ 2.60GHz com uma memória RAM de 16.384 MB, em média o tempo para concluir cada simulação foi de aproximadamente 24 horas.

V RESULTADOS

5.1. Construção das moléculas e grupos

Para a construção de moléculas a serem introduzidas ao UNIFAC (Tabela 9) primeiramente foi necessária a obtenção do perfil molar dos ácidos graxos. Para isso, partiu-se da divisão de grupos conforme UNIFAC-original (MAGNUSSEN *et al.*, 1981) para cada molécula de cada ácido graxo presente na composição mássica do óleo de soja utilizado nos experimentos por VILLEGAS, 2022 (Tabela 4).

TABELA 9. Construção do perfil molecular dos ácidos graxos pelo UNIFAC

Grupo funcional	Palmítico	Estearico	Oleico	Linolênico	Linoleico
CH3	1	1	1	1	1
CH2	14	16	14	10	12
COOH	1	1	1	1	1
CH=CH	0	0	1	3	2

Conforme proposto por NORIEGA M. A., NARVÀEZ, P. C., 2019, os valores de m , n (Equações 34 e 35) e b são obtidos em função do perfil molar do óleo de soja, do qual m , é a média molar de CH_2 e n de $CH=CH$. Toda a construção molecular dos componentes serão baseadas em ambas as médias conforme Tabela 10, os valores obtidos foram de: 11,85, 1,96 e 1,00 (etanol), respectivamente.

TABELA 10. Estruturas moleculares dos componentes em função das Equações 39 e 40.

Componente	Estrutura molecular por grupos
Ácido Graxo	$(CH_3)(CH_2)_{11,85}(CH = CH)_{1,96}COOH$
Triglicerídeo	$(CH_3)_3(CH_2)_{(37,54)}(CH = CH)_{5,89}(CH)(CH_2COO)_3$
Diglicerídeo	$(CH_3)_2(CH_2)_{(25,70)}(CH = CH)_{3,93}(CH)(CH_2COO)_2OH$
Monoglicerídeo	$(CH_3)(CH_2)_{(13,85)}(CH = CH)_{1,96}(CH)(CH_2COO)(OH)_2$
Biodiesel	$(CH_3)(CH_2)_{11,85}(CH = CH)_{1,96}(CH_2COO)(CH_2)(CH_3)$
Álcool	$(CH_3)(CH_2)OH$
Glicerol	$(CH_2)_2(CH)(OH)_3$

Fonte: Adaptado de NORIEGA M. A., NARVÀEZ, P. C., 2019.

5.2. Modelo empírico desenvolvido

O modelo cinético acoplado a modelos empíricos para o cálculo da fração de volume polar e para o diâmetro das gotas desenvolvido por VILLEGAS, 2022 foi utilizado como base de comparação e referência do modelo termodinâmico implantado. Este modelo será nomeado de modelo “empírico” por utilizar um modelo empírico para V_p/V_t . O desenvolvimento do modelo empírico se deu pelas Equações (56) a (60) e Tabela 7, onde foi assumido que o volume total é a soma dos volumes molares ponderados pela fração molar de cada componente no reator. Dentre todos os experimentos realizados por VILLEGAS, 2022 (Tabela 3), dois deles foram escolhidos como principais para a elaboração dos resultados deste trabalho: Experimento 5 e 7, uma vez que ambos possuem condições totalmente diferentes entre si: Concentrações diferentes de etanol (1,5 – 2,0 eq), lipase (0,5% - 1,0%) e agitação (800 – 1200 RPM), respectivamente. Os resultados obtidos por VILLEGAS, 2018 dos experimentos 5 e 7 podem ser visualizados abaixo, Figura 12 e Figura 13.

FIGURA 12. Comparação entre: dados experimentais (Exp) experimento 5, 1,5 eq e dados obtidos pelo modelo empírico dos perfis das concentrações mássicas de triglicerídeo (T), Di- (D), Mono- (M) e biodiesel (B) em função do tempo de reação

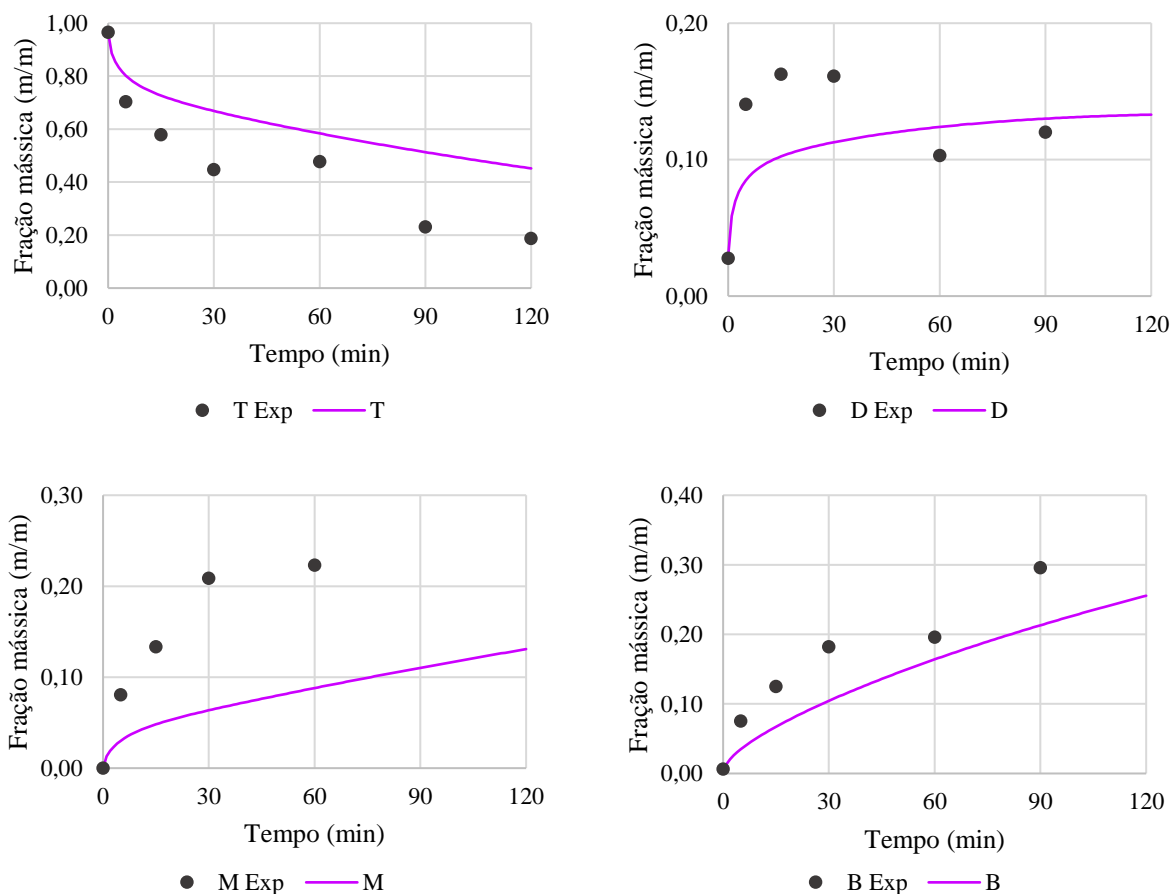
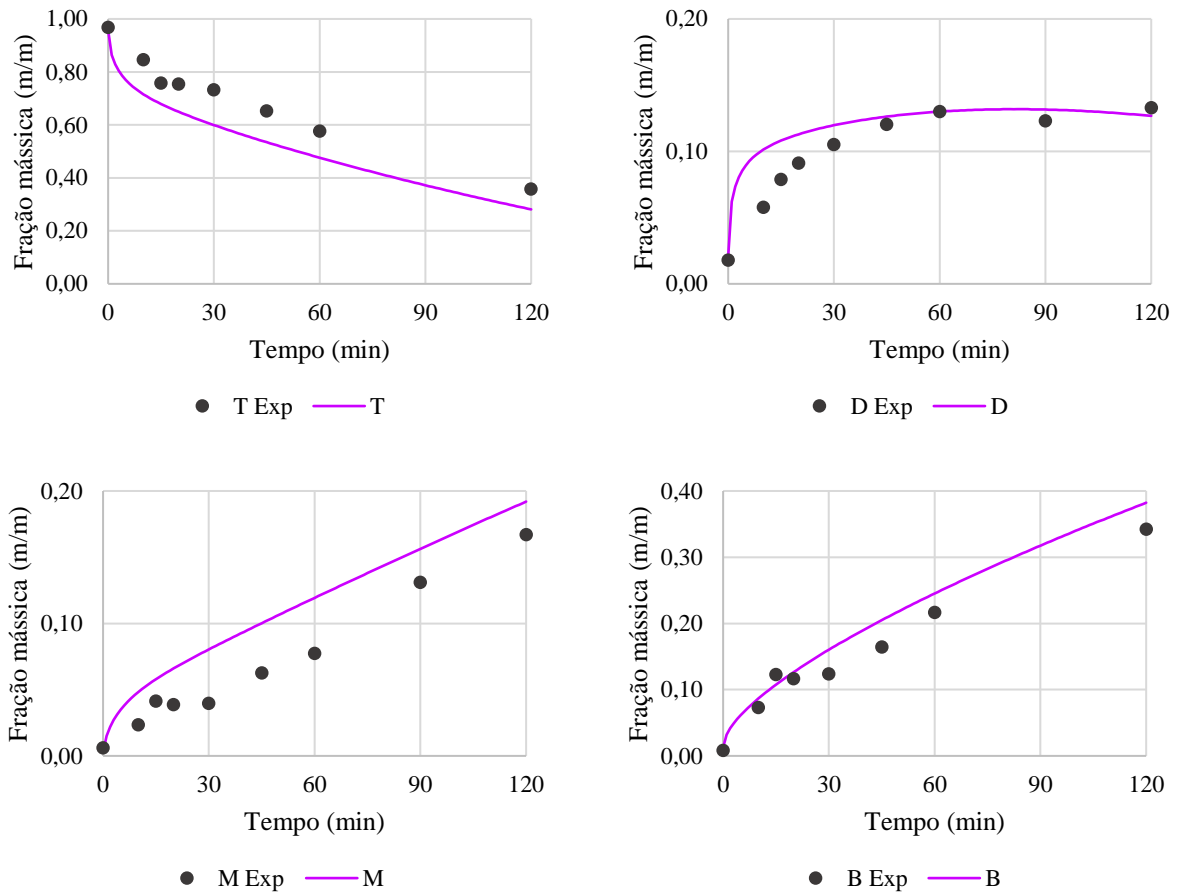


FIGURA 13. Comparação entre: dados experimentais (Exp) experimento 7, 2,0 eq, dados obtidos pelo modelo empírico dos perfis das concentrações mássicas de triglicerídeo (T), Di- (D), Mono- (M) e biodiesel (B) em função do tempo de reação



Assim como os dados cinéticos, VILLEGAS, 2022 elaborou um modelo empírico para obtenção do diâmetro da gota e área interfacial em sistemas de óleo de soja-etanol-água Equações (60) e (51), respectivamente, onde foram levados em consideração fatores como: velocidades de agitação de 500 a 1200 RPM, fração de volume de etanol (equivalente a 1,5 a 2,0 eq, etanol com 10% m/m de água) e temperatura 35°C, os resultados obtidos são representados nas Figura 14 e Figura 15 abaixo.

FIGURA 14. Dados obtidos pelo modelo empírico dos perfis do diâmetro (d_s) e área interfacial (A_t) para experimento 5, 1,5 eq. em função do tempo de reação

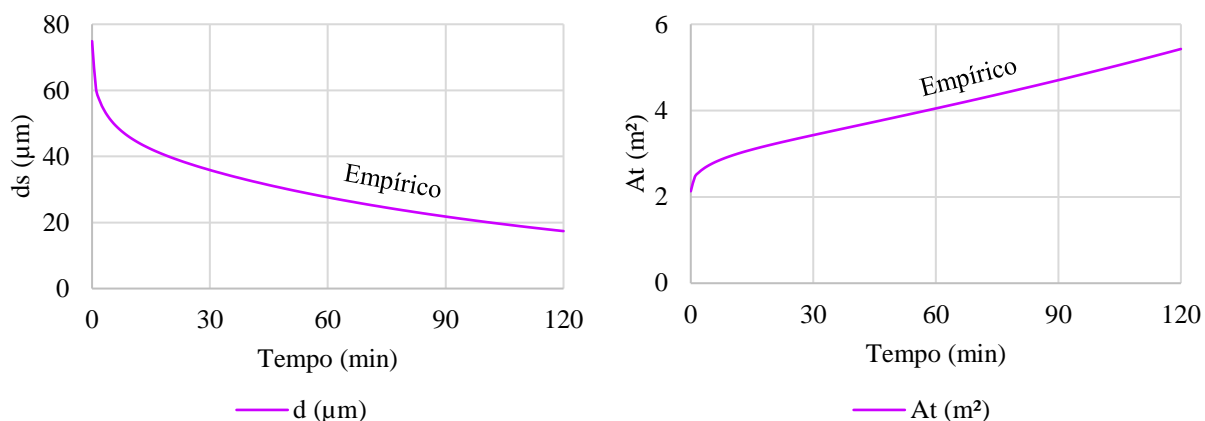
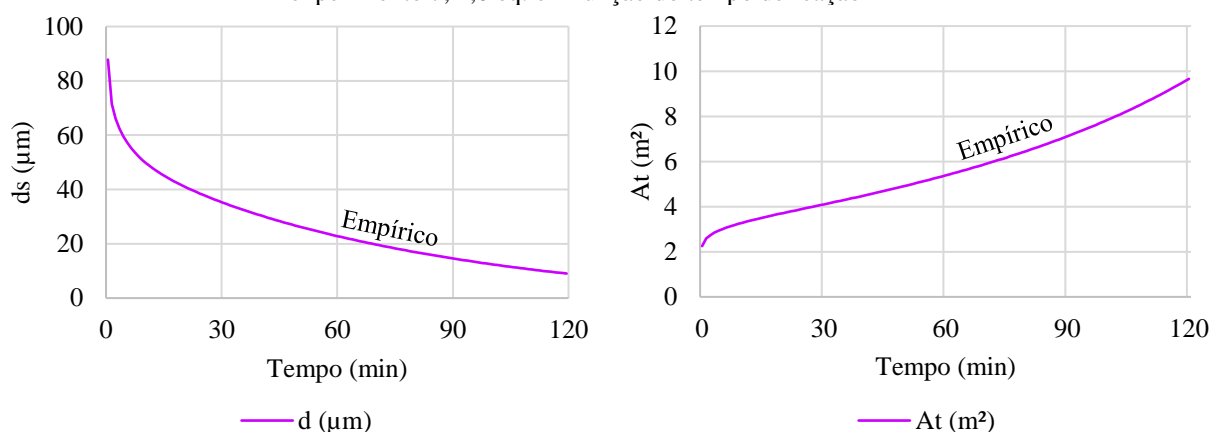
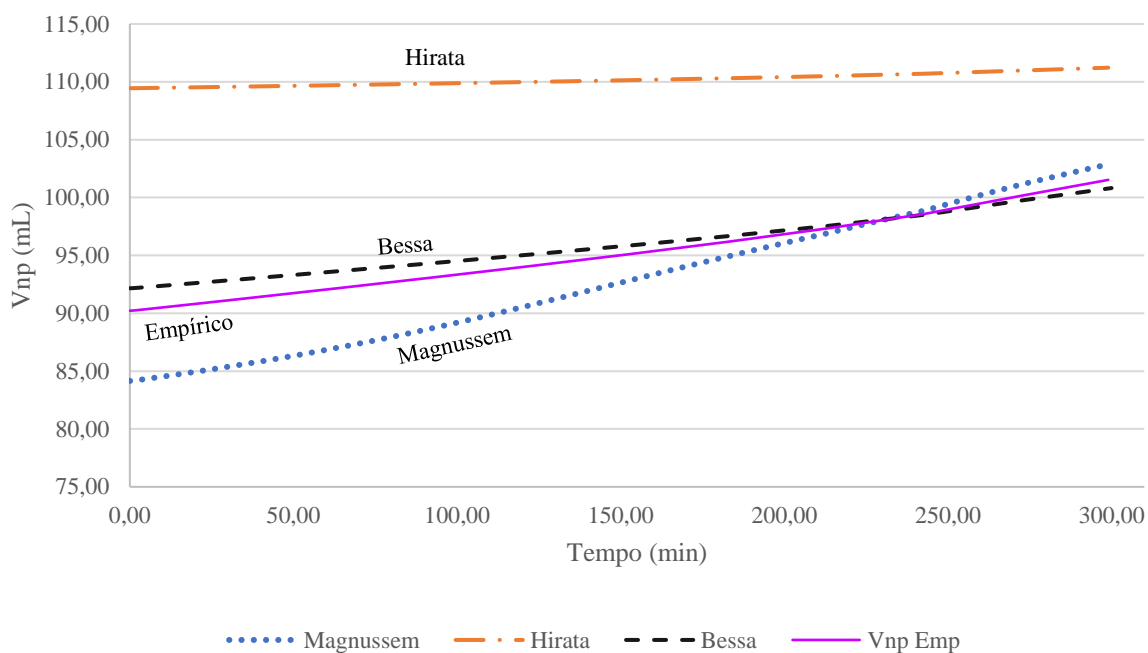
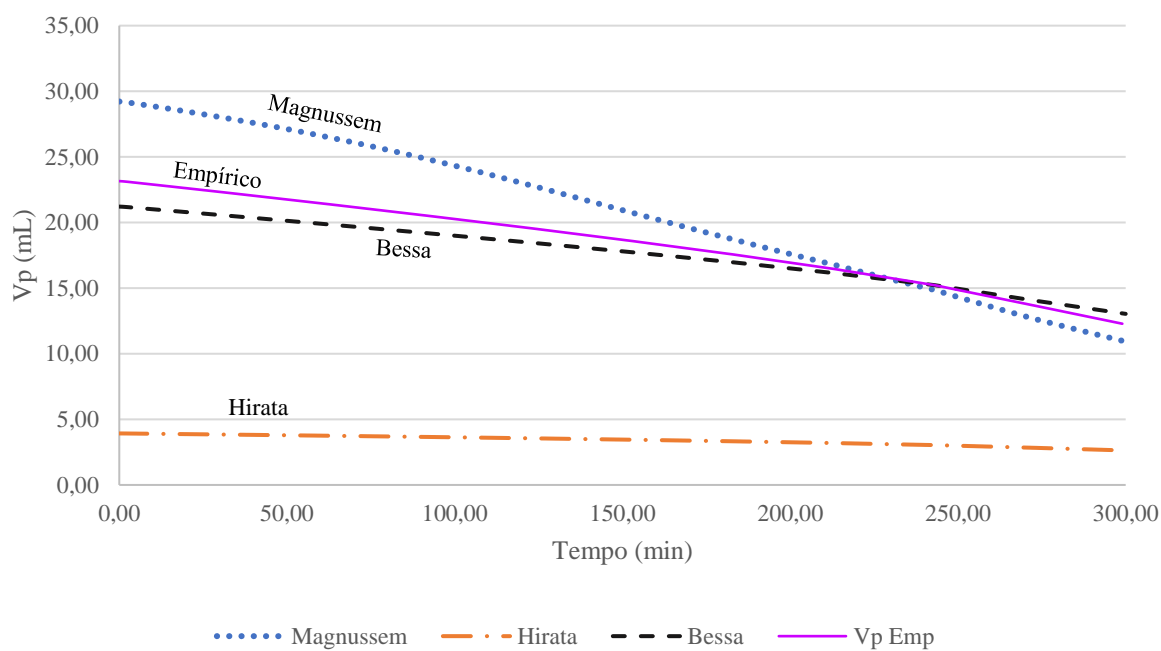


FIGURA 15. Dados obtidos pelo modelo empírico dos perfis do diâmetro (d_s) e área interfacial (A_t) para experimento 7, 2,0 eq. em função do tempo de reação



5.3. Seleção dos grupos aplicados ao modelo

Os parâmetros de interações de grupos utilizados pelo UNIFAC (GIPs) aplicados ao modelo foram de: MAGNUSSEN *et al.*, 1981, Hirata, *et al.*, 2013 e Bessa, *et al.*, 2016, pois dos trabalhos presentes na literatura citados acima, estes possuem integralmente os mesmos grupos que foram empregados neste trabalho (“CH₃”, “CH₂”, “CH”, “CH=CH”, “OH”, “CH₂COO”, “COOH” e “H₂O”). Uma vez definidos os parâmetros de interações, grupos e moléculas, foi realizada a comparação das fases apolar e polar do modelo desenvolvido pelo grupo de pesquisa (V_{np} Emp e V_p Emp) com o UNIFAC para diferentes GIPs, conforme obtidos nas Figura 16 e Figura 17.

FIGURA 16. Relação entre os volumes não polares (V_{np}) empírico para diferentes GIPs**FIGURA 17.** Relação entre os volumes polares (V_p) empírico para diferentes GIPs

Como pode ser observado, dos GIPs utilizados na simulação o que melhor representou os volumes polares e apolares em função do modelo cinético foi de Bessa. No entanto, Magnussem por ser o modelo UNIFAC-original teve uma boa representação visto que este não possui qualquer ajuste ao tema de pesquisa. Já Hirata, por possuir um foco somente na desacidificação de gorduras, óleos vegetais, ácidos graxos (Hirata, *et al.*, 2013), teve seus parâmetros de interações de grupos (GIPs) ajustados em função destes, o que levou a uma

menor representatividade referente ao modelo cinético apesar da inclusão dos grupos $\text{CH}_{5/3}$ e $\text{CH}_{5/3}\text{OCO}$ com o intuito de simplificar a construção molecular dos óleos utilizados.

Como já mencionado anteriormente, Bessa assim como Hirata utilizaram da flexibilidade do UNIFAC e implantaram um novo grupo (OHgly), que possibilitou minimizar os efeitos de proximidade referente ao grupo OH em apresentar interações específicas diferentemente de outros álcoois, devido ao efeito do grupo hidroxila possuir ligações polares fortemente ligadas a átomos de carbono consecutivos nas moléculas de glicerol. De acordo com a literatura, um dos principais motivos deste efeito está relacionado ao *steric hindrances* que pelo glicerol possuir três grupos OH ligados a átomos de carbono adjacentes, dificulta a capacidade de prever o comportamento deste (Kang, *et al.*, 2015) uma vez que isomericamente dificulta a transferência dos elétrons durante as reações.

Assim como os perfis de volumes obtidos (Figura 16 e Figura 17), Bessa, *et al.*, 2016 obteve resultados similares ao comparar modelos com biodiesel utilizando Magnussem, Hirata e o próprio, sendo os resultados obtidos dos desvios médios gerais de: 4,27%, 6,50% e 3,66% respectivamente.

5.4. Implementação do modelo UNIFAC e ELL ao modelo desenvolvido

Uma vez o UNIFAC e o ELL implantados ao modelo cinético, foram utilizados para as simulações os GIPs de Bessa, *et al.*, 2016 como referência de parâmetros de interações (Tabela 11) por possuírem uma melhor representatividade do modelo frente ao modelo empírico. Os resultados obtidos pela implantação do modelo termodinâmico e o ELL foram comparados com os resultados empíricos obtidos pelo modelo desenvolvido pelo grupo de pesquisa e aos resultados experimentais obtidos por VILLEGAS, 2018 (Tabela 3), dos quais foram divididos entre duas simulações: 1,5 e 2,0 eq (Figura 18 e Figura 19, respectivamente).

TABELA 11. Parâmetros de interações de grupos utilizados.

Grupos	CH	C=C	OH	H ₂ O	COOC	COOH	OHgly
CH	0,00	239,32	714,56	2045,36	560,42	14,88	1092,77
C=C	470,13	0,00	954,33	328,14	49,03	4709,13	69,93
OH	73,52	212,36	0,00	19,65	172,62	-417,57	0,00
H ₂ O	230,67	207,51	-90,08	0,00	-11,22	30,79	23,26
COOC	-462,69	508,21	243,03	616,17	6289,17	0,00	-25,02
COOH	445,72	1040,51	24,00	-63,41	0,00	306,77	0,00
OHgly	414,99	1274,1	0,00	57,25	-146,14	-952,41	0,00

Fonte: BESSA *et al.* (2016)

FIGURA 18. Comparação entre: dados experimentais (Exp) experimento 5, 1,5 eq, dados obtidos pelo modelo empírico (roxo sem asterisco) e dados obtidos pelo modelo UNIFAC (*) dos perfis das concentrações mássicas do triglicerídeo (T), Di- (D), Mono- (M) e biodiesel (B) em função do tempo de reação

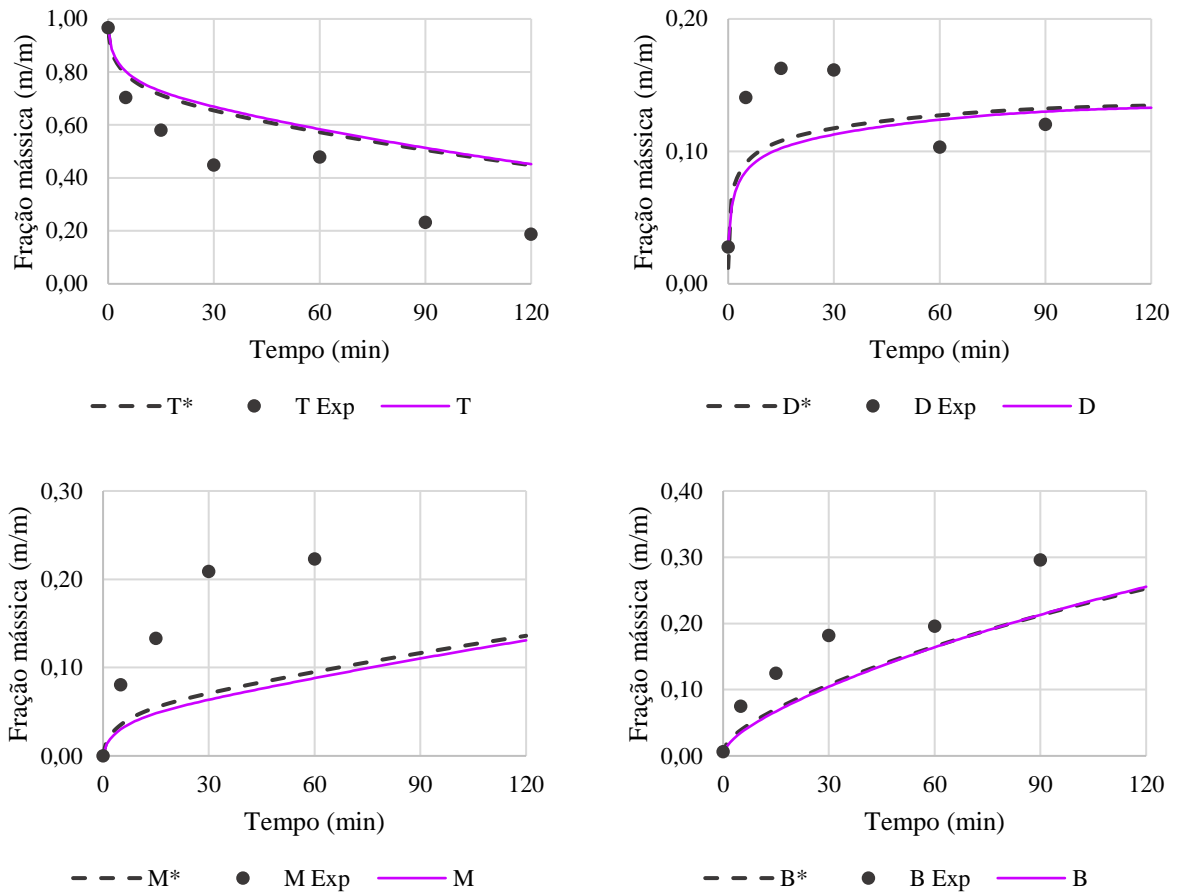
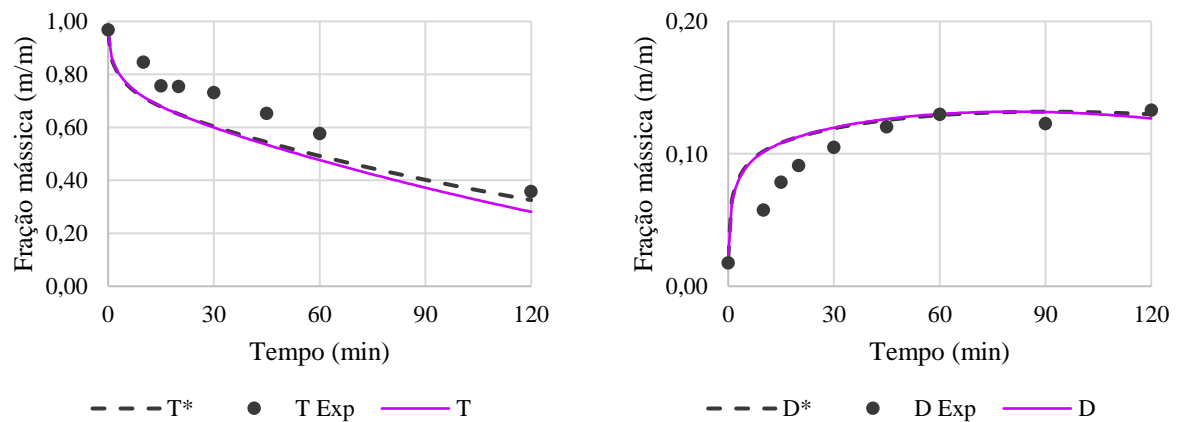
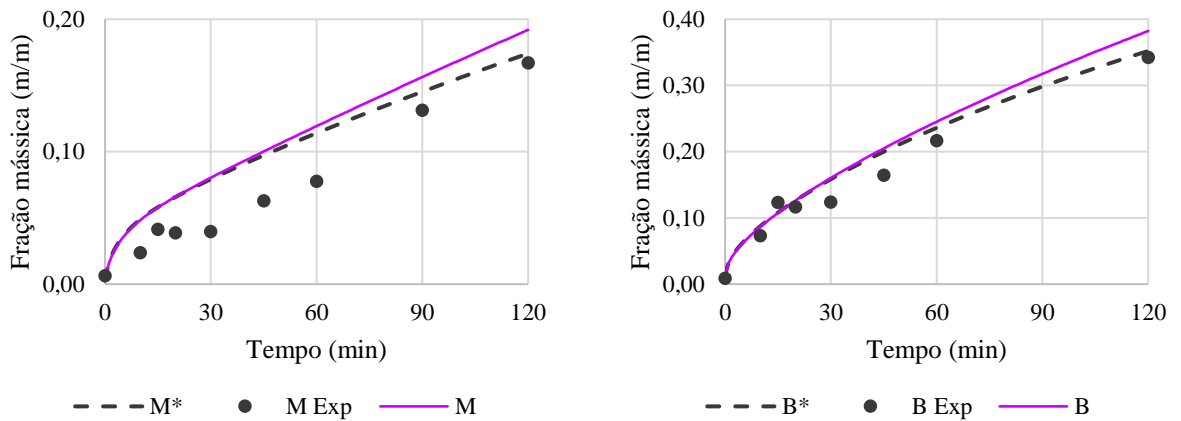


FIGURA 19. Comparação entre: dados experimentais (Exp) experimento 7, 2,0 eq, dados obtidos pelo modelo empírico (roxo sem asterisco) e dados obtidos pelo modelo UNIFAC (*) dos perfis das concentrações mássicas do triglicerídeo (T), Di- (D), Mono- (M) e biodiesel (B) em função do tempo de reação





Em comparação com os resultados empíricos obtidos pelo modelo de VILLEGAS, 2022 (linha contínua cor magenta sem asterisco) os resultados obtidos pelo modelo (*) foram muito similares, levando a uma alta confiabilidade e representatividade da implantação do UNIFAC frente aos dados do modelo empírico desenvolvido, o que possibilita a visualizar o comportamento cinético de cada componente durante as reações.

Os volumes polares e apolares foram também obtidos pelo modelo UNIFAC. Para isso, assumiu-se que o volume em excesso em cada fase era desprezível. Ao comparar o UNIFAC ao modelo empírico, é possível visualizar nas Figura 20 e Figura 21 o aumento da fase apolar e diminuição da fase polar ao longo do tempo de reação. Contudo, o UNIFAC prevê uma menor variação desses volumes em relação ao modelo empírico. Através das Figuras 21 e 22, é possível visualizar para ambos os experimentos a representação do modelo UNIFAC e do modelo empírico para o diâmetro da gota (d_s) e para a área interfacial (A_T) em função do tempo de reação.

FIGURA 20. Comparação entre os volumes não polares (V_{np}) e volumes polares (V_p) do modelo empírico ao UNIFAC (*) incorporado ao modelo para o experimento 5, 1,5 eq em função do tempo de reação

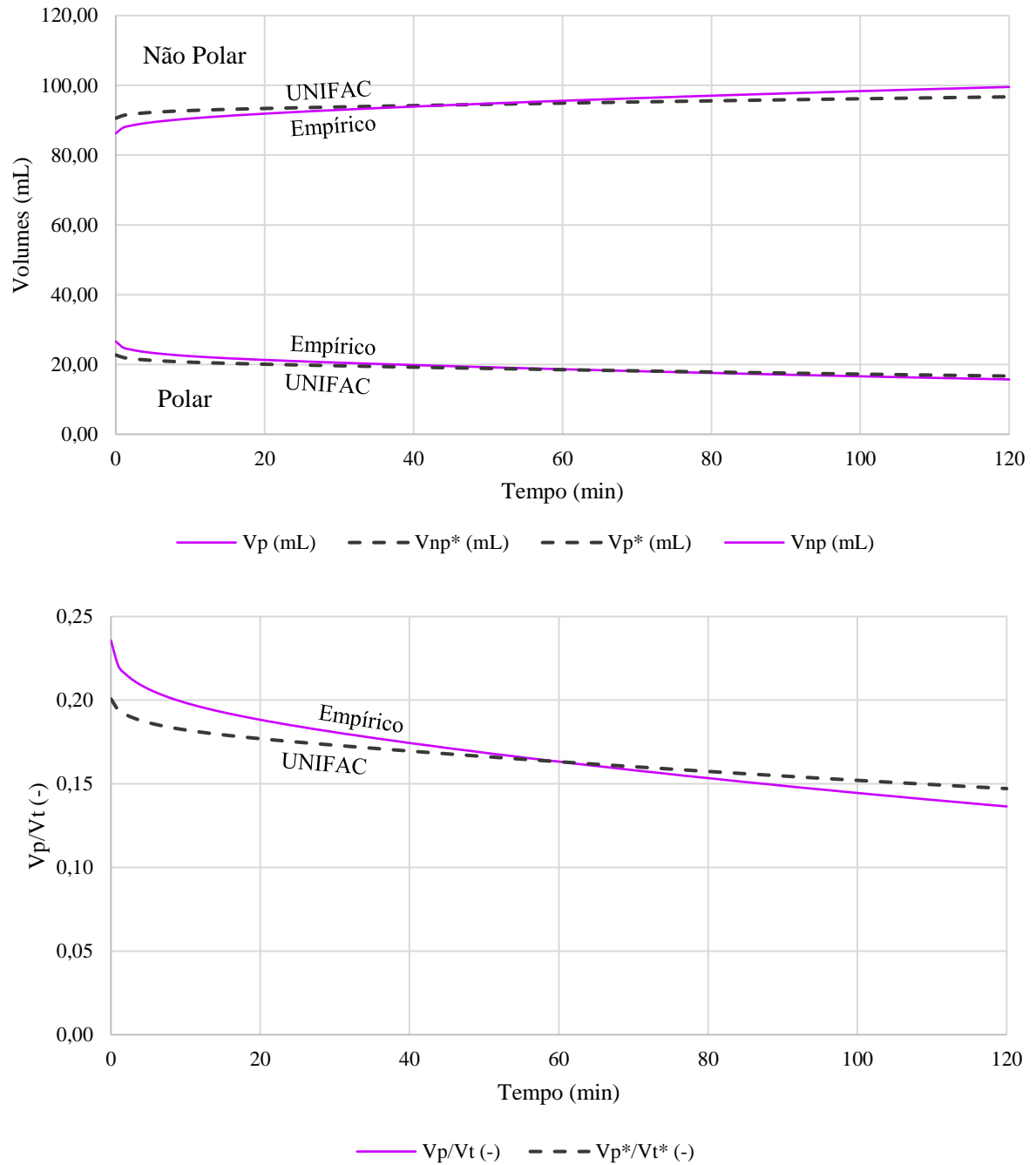
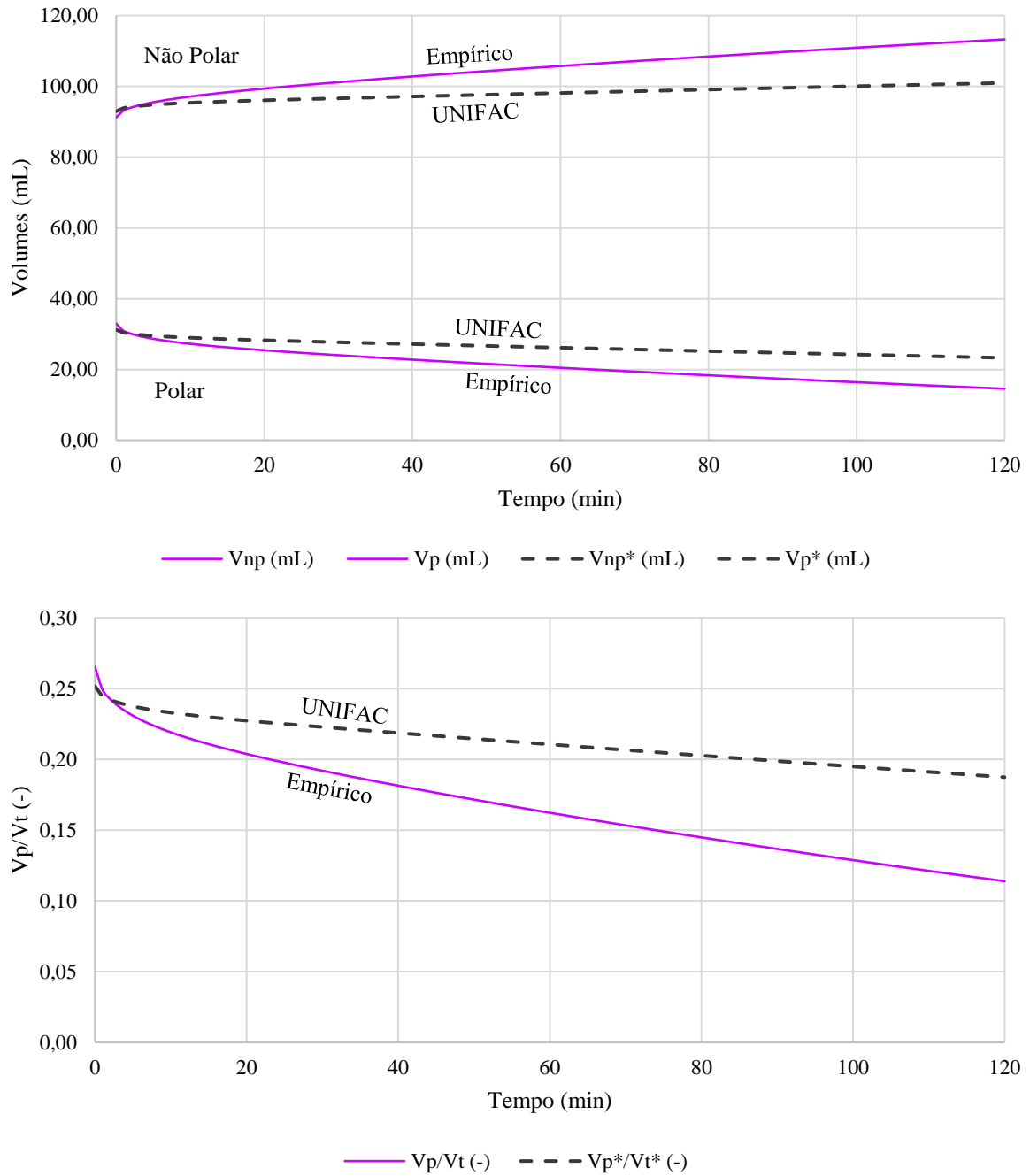


FIGURA 21. Comparação entre os volumes não polares (V_{np}) e volumes polares (V_p) do modelo empírico ao UNIFAC (*) incorporado ao modelo para o experimento 7, 2,0 eq em função do tempo de reação

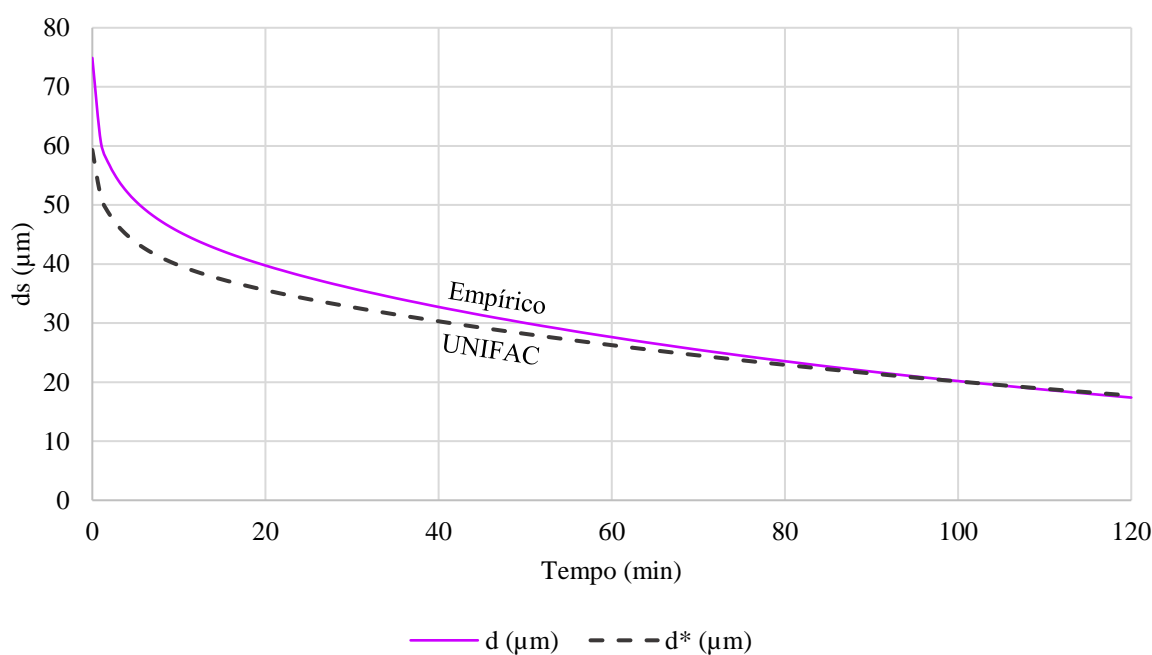


Durante a reação, ocorrem mudanças composicionais no meio que afetam a relação entre as fases, alterando assim, a área interfacial. Di e monoglicerídeos, que são produzidos durante a reação, tem características surfactantes, ou seja, reduzem a tensão superficial, levando à formação de gotas menores (REIS et al., 2009). Observa-se que à medida que o diâmetro da gota diminui, isto implica em uma maior área interfacial.

Neste caso, o modelo utilizando o UNIFAC novamente mostra um leve distanciamento ao modelo empírico. Porém, esses desvios, parecem não afetaram significativamente os resultados do modelo cinético para a fração mássica dos componentes na fase apolar (Figura 18 e Figura 19). Assim, o modelo UNIFAC pode ser uma alternativa ao modelo empírico durante o cálculo dos volumes de cada fase (V_p e V_{np}). A vantagem do uso do UNIFAC é possibilidade de utilizar esse modelo cinético (que depende dos volumes polar e não polar) em regiões de extrapolação do modelo empírico, levando uma maior segurança em prever reações em condições não ajustadas. Entretanto, um problema a ser atacado é o tempo de processamento durante a simulação ao avaliar o equilíbrio a cada instante. O tempo para cada simulação foi de aproximadamente 24h, o que impossibilita utilizar o modelo UNIFAC para reajustar os parâmetros cinéticos. Uma alternativa seria desenvolver um metamodelo (surrogate model) que permitisse reduzir o tempo computacional.

Vale a pena relembrar, porém, que o modelo cinético utilizando UNIFAC ainda utiliza o modelo empírico para o cálculo do diâmetro da gota. Assim, modelos empíricos para o diâmetro devem ter validade para uma ampla região das condições do reator para que seja possível utilizar o modelo cinético proposto.

FIGURA 22. Comparação entre os diâmetros e área interfacial referentes ao experimento 5, 1,5 eq em função do tempo de reação: obtido empiricamente por Villegas, 2022 e obtido pelo modelo através das concentrações do UNIFAC (*) incorporado ao modelo



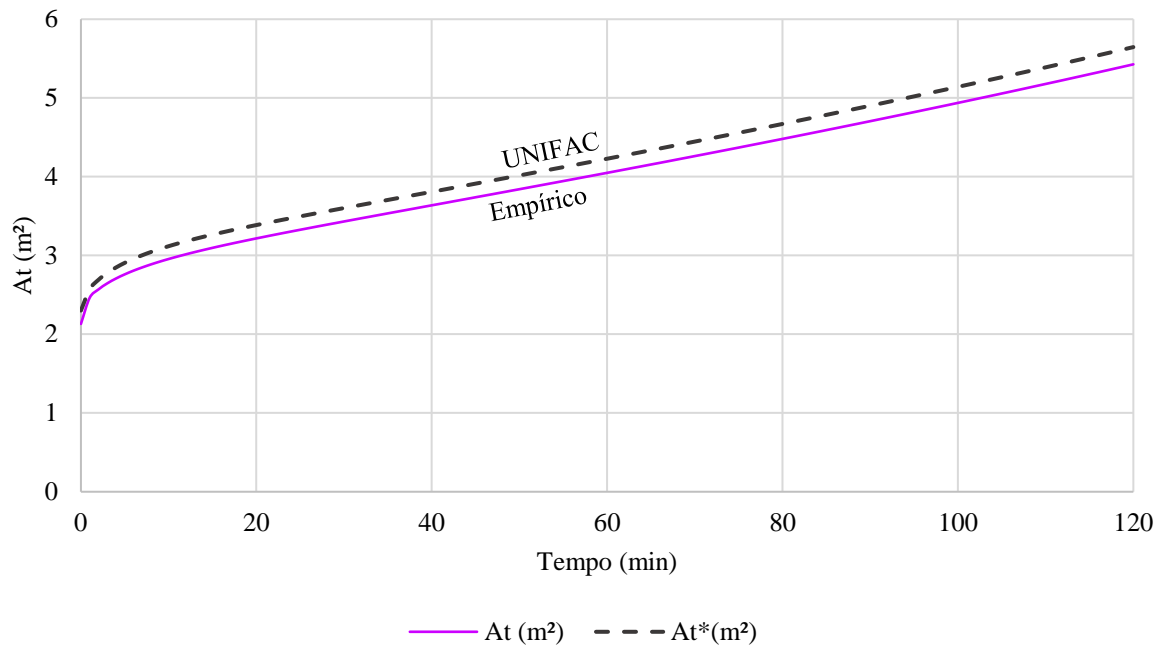
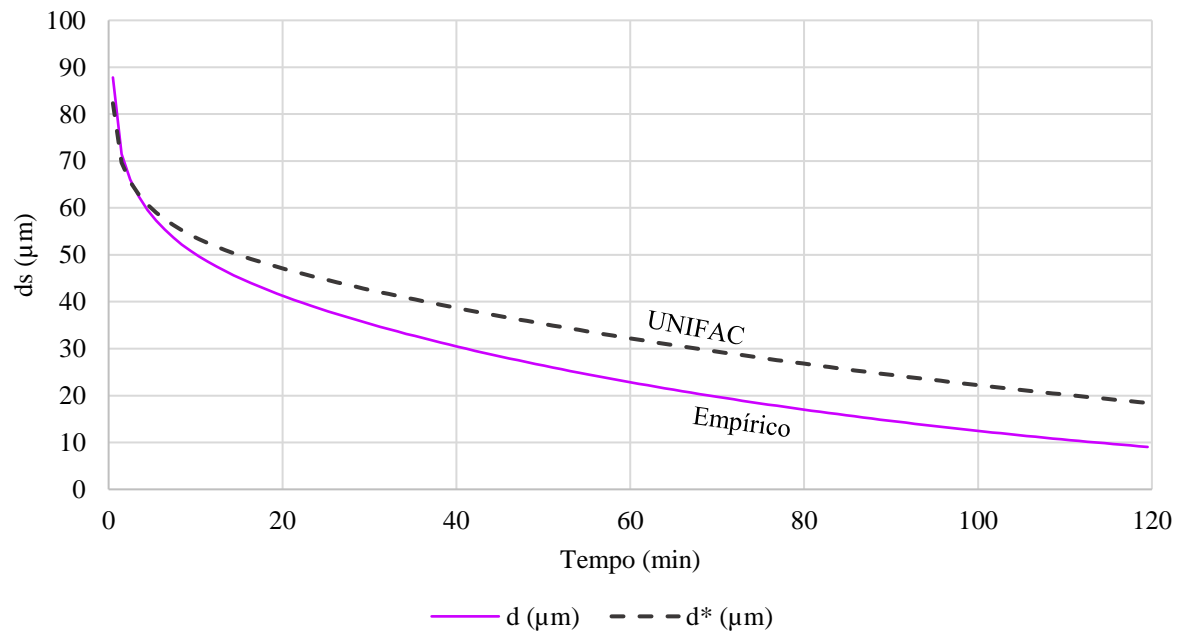
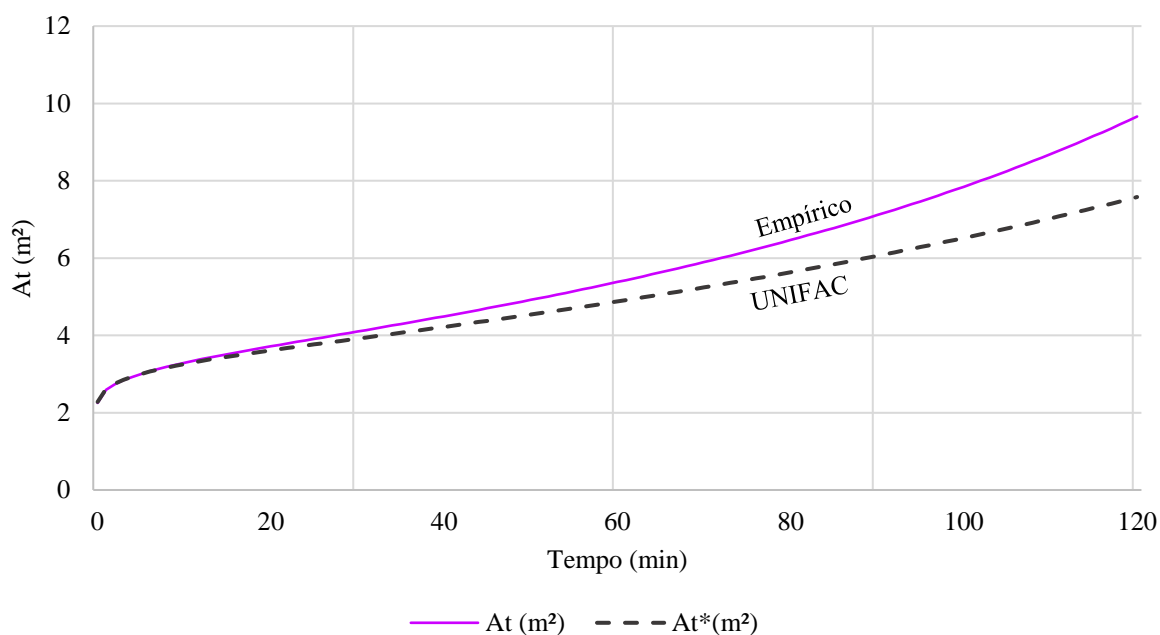


FIGURA 23. Comparação entre os diâmetros e área interfacial referentes ao experimento 7, 2,0 eq em função do tempo de reação: obtido empiricamente por Villegas, 2022 e obtido pelo modelo através das concentrações do UNIFAC (*) incorporado ao modelo





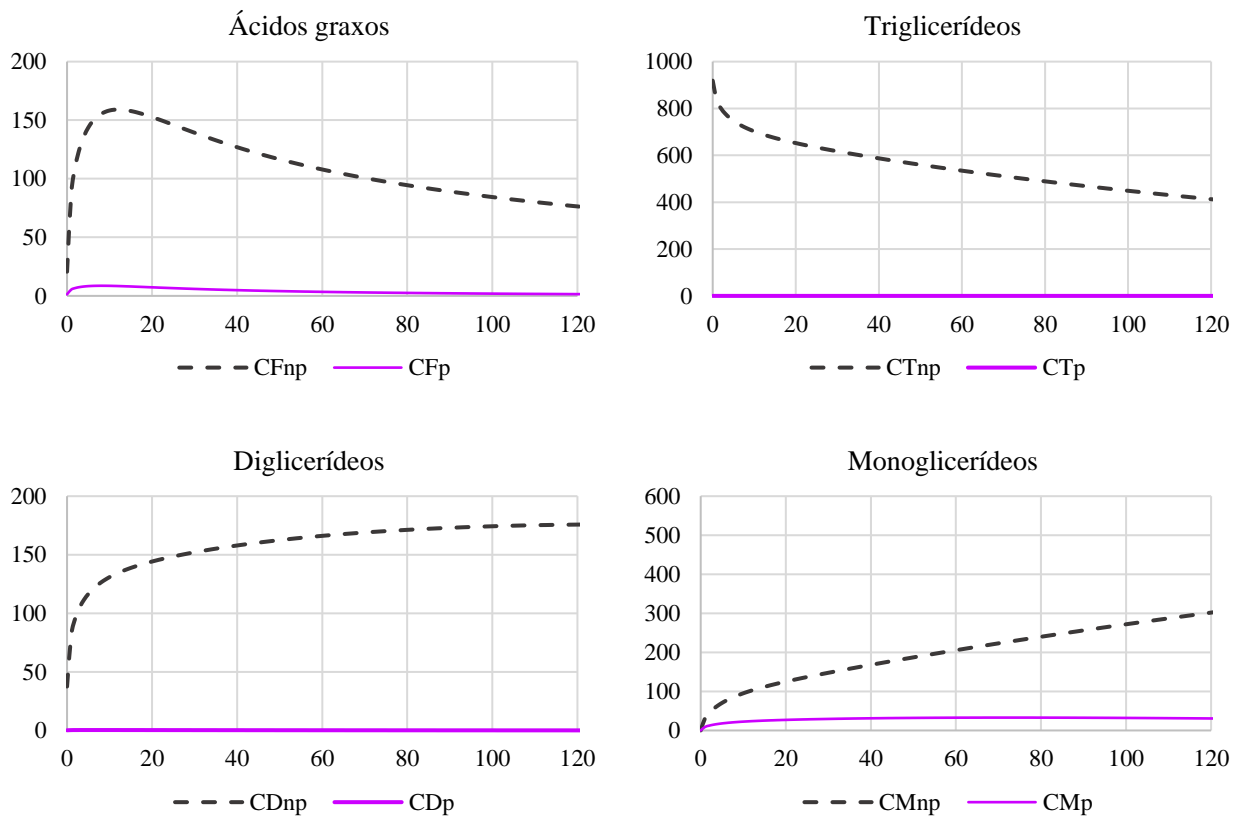
Uma outra vantagem do uso do modelo UNIFAC, é a possibilidade de inferir o perfil da composição de cada fase durante a reação. É possível visualizar nas Figura 24 e Figura 25 a composição das fases polar e apolar para cada componente das reações (experimentos 5 e 7). Observa-se o UNIFAC prediz que tri-, di- e biodiesel se situam quase que totalmente na fase apolar, assim como a água e o glicerol se situam na fase polar. O ácido graxo tem uma leve solubilidade na fase polar. Já o monoglicerídeo embora mais solúvel na fase apolar, desde o início e ao longo de todo o tempo de reação, parece estar em ambas as fases. A presença do álcool claramente altera a solubilidade dos monoglicerídeos, afetando sua interação com a enzima e permite a entrada deste na fase polar. Esta alteração, poderia explicar a diferença entre a velocidades de reação da hidrólise e alcoólise dos monoglicerídeos. É importante notar que o monoglicerídeo é um composto com atividade interfacial que pode acabar se alocando na interface. Podendo ainda reduzir as afinidade da lipase pela interface, diminuindo a velocidade de reação (REIS *et al.*, 2009). Esse fenômeno, porém, não pode ser predito pelo UNIFAC, o qual assume composição homogênea na fase.

Uma diferença da transesterificação etanólica e metanólica é o fato de o álcool etílico possuir uma solubilidade parcial no óleo de soja e que é favorecida por uma cadeia carbônica maior que o metanol (GALVÃO *et al.*, 2014). O UNIFAC prevê a migração de boa parte do etanol para a fase orgânica. Isso também é evidente quando é feita a mistura inicial do etanol com o óleo ocorrendo uma redução da fase polar. Além disso, segundo a literatura, o álcool também afeta a solubilidade dos ácidos graxos e o glicerol, aumentando sua atividade química e permitindo sua presença na fase oposta ou na interface (FIRDAUS *et al.*, 2016). No caso do glicerol, sua presença

afeta a atividade da água, favorecendo sua solubilidade na fase não polar, apresentando baixa atividade hidrolítica (FIRDAUS *et al.*, 2016).

Este fato mostra uma diferença em uma das hipóteses utilizadas previamente pela literatura, evidenciado que nem todo óleo se situa por inteiro na fase orgânica (não polar). Foi constatado experimentalmente por Villegas (2022) que nem toda a parte orgânica se situa em uma única fase durante a reação, o que altera diretamente a área interfacial e afeta a quantidade de enzimas ativas na interface.

FIGURA 24. Experimento 5, 1,5 eq, concentrações molares dos ácidos graxos (CF), monoglicerídeos (CM), diglicerídeos (CD), triglicerídeos (CT), biodiesel (CB), etanol (Cet), glicerol (CG) e água (CW) nas fases não polares (np) e polares (p)



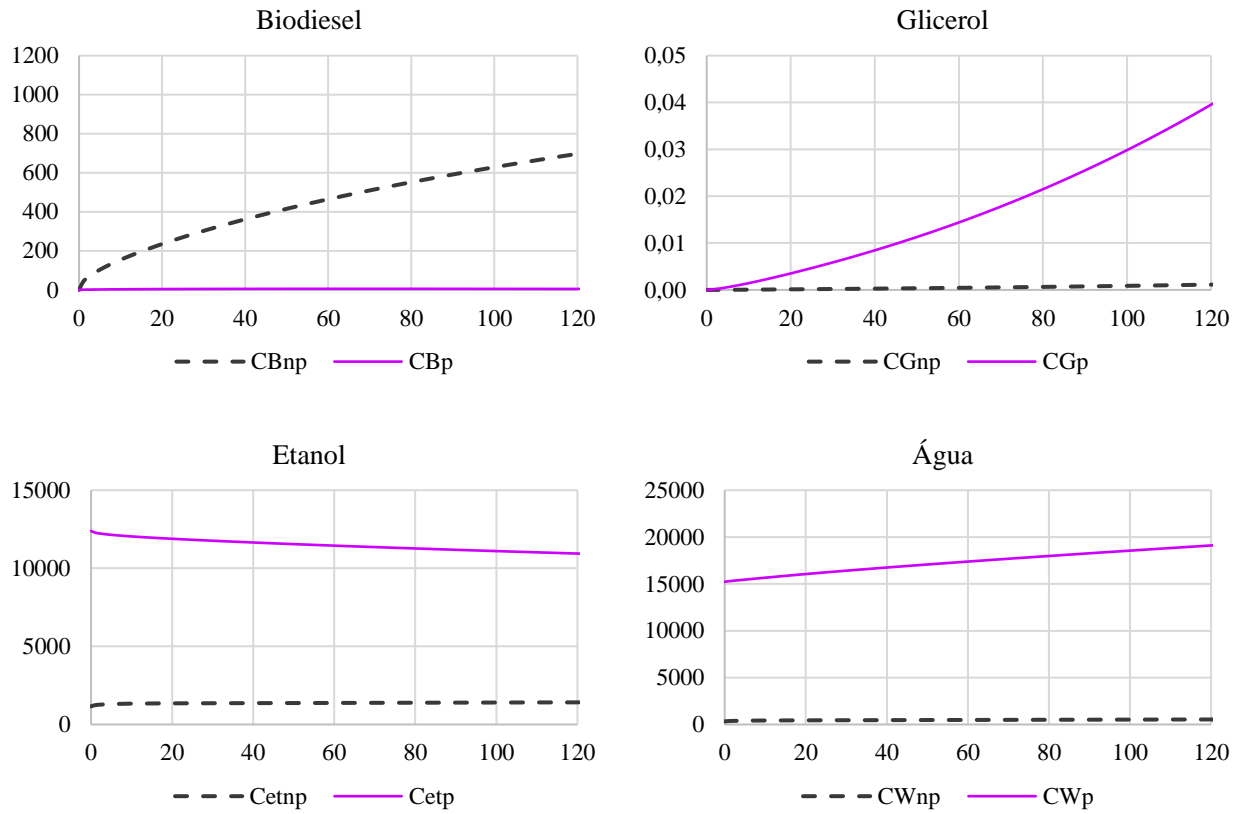
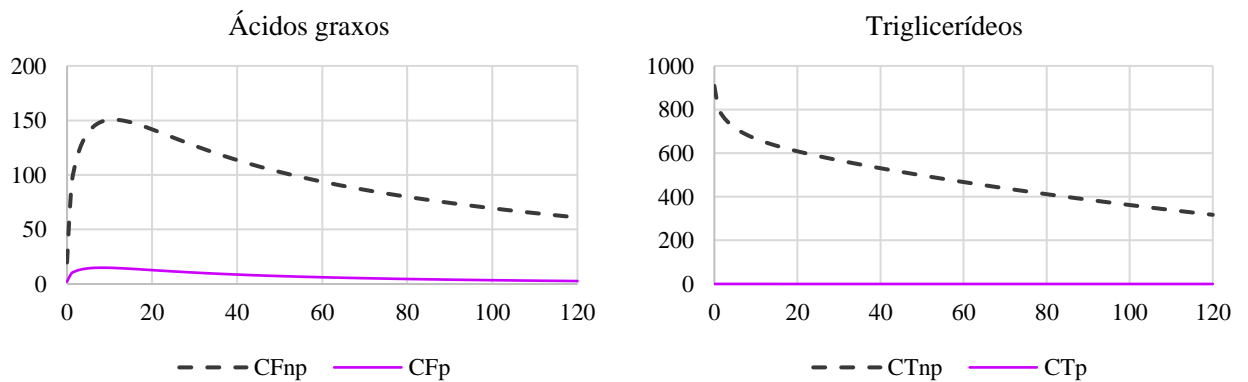
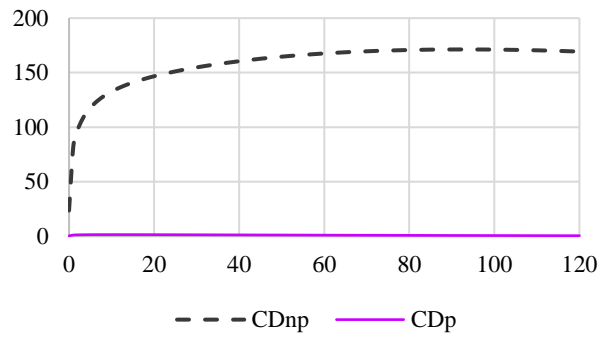


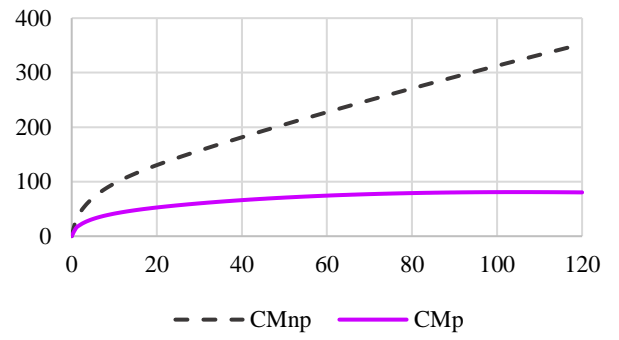
FIGURA 25. Experimento 7, 2.0 eq, concentrações molares dos ácidos graxos (CF), monoglicerídeos (CM), diglicerídeos (CD), triglicerídeos (CT), biodiesel (CB), etanol (Cet), glicerol (CG) e água (CW) nas fases não polares (np) e polares (p)



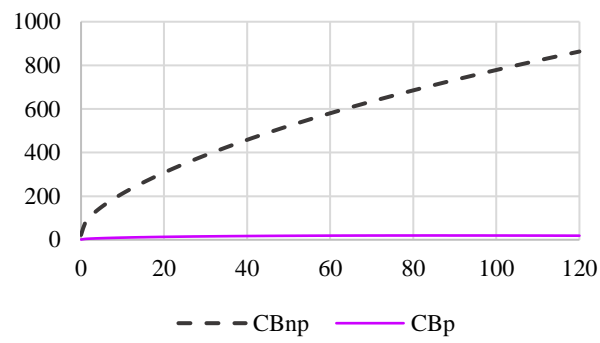
Diglicerídeos



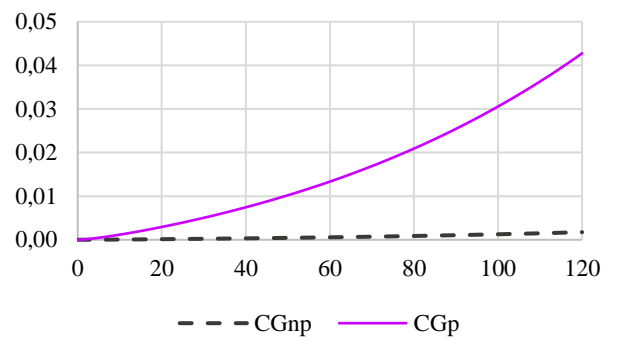
Monoglicerídeos



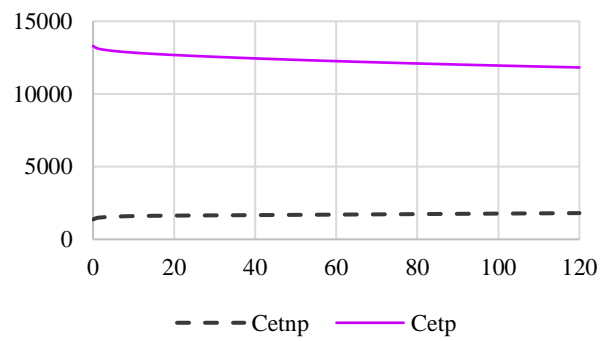
Biodiesel



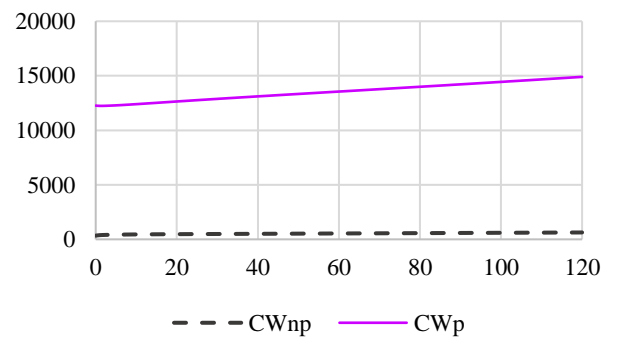
Glicerol



Etanol



Água



VI CONCLUSÕES

Durante este trabalho, vários modelos baseado no UNIFAC foram avaliados para a descrição/inferência do equilíbrio líquido-líquido durante a transesterificação enzimática do biodiesel. Embora poucos sejam os trabalhos desenvolvidos na literatura que possuam todos os parâmetros de interações de grupos (GIPs) abordados neste modelo, a utilização dos GIPs de BESSA *et al.*, 2016 possibilitaram uma representação ainda melhor do modelo, através da implementação do grupo “OHgly” visando contornar o problema de representação do glicerol.

O modelo de BESSA foi incorporado a um modelo cinético que vem sendo desenvolvido pelo grupo (Villegas, 2022) para calcular os volumes de cada fase (polar e apolar), sendo eles parâmetros importantes do modelo cinético proposto. Essas informações eram obtidas por modelo empírico desenvolvido por Villegas (2022). Considerando os resultados apresentados, o modelo UNIFAC escolhido associado ao modelo cinético, pôde representar de forma satisfatória o comportamento do modelo empírico associado ao cinético. Isso permite utilizar o UNIFAC para a inferência dos volumes de cada fase. Porém, o tempo computacional (aproximadamente 24 horas) para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido durante a simulação dinâmica do reator se mostra inviável caso se queira reajustar os parâmetros cinéticos utilizando o modelo UNIFAC. O desenvolvimento de um metamodelo baseado no UNIFAC para o cálculo do volume polar e apolar em função da composição do reator poderia reduzir o tempo de processamento consideravelmente e possibilitaria o uso do UNIFAC como parte do modelo cinético.

A incorporação do modelo UNIFAC acoplado ao cinético possibilitou estimar as composições de cada componente ao longo da reação. O modelo mostrou uma grande sensibilidade da solubilidade do monoglicerídeo na fase polar com a variação na quantidade de etanol utilizado na reação. Essas informações podem ser úteis para melhor entender a reação e em futuros desenvolvimentos de modelos para a descrição da reação.

Por fim, podemos concluir que a criação de uma ferramenta que nos permita avaliar, controlar e otimizar a síntese do biodiesel por transesterificação enzimática através do comportamento de todos os componentes (T, D, M, BD, FA, Et, W, G) em função do tempo de reação, nos possibilita o aprimoramento do controle operacional e desenvolvimento de um algoritmo que auxiliará no design, controle e dimensionamento de reatores para síntese enzimática do biodiesel.

VII SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que o tempo de processamento durante a simulação para avaliar o equilíbrio a cada instante leva de 24 a 48 horas, dependentemente do hardware utilizado, isto impossibilita utilizar o modelo UNIFAC para reajustar estatisticamente os parâmetros cinéticos. Uma alternativa para contornar este tempo é de desenvolver um metamodelo (*surrogate model*) que permitisse reduzir o tempo computacional, com o objetivo de realizar o ajuste estatísticos dos dados cinéticos obtidos, a fim de termos valores mais próximos dos experimentais.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. **Boletim mensal do biodiesel**: março 2021. Brasília, 2021. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3. Acesso em: outubro. 2021.

BACICHETI, M. O. J.; MACHADO G. D.; CABRAL V. F.; Liquid–liquid equilibrium calculations of systems containing vegetable oil + fatty acids + ethanol + water using new parameters for the unifac subgroups of ethanol and water. **Fluid Phase Equilibria**. v. 548, p. 113182, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113182>. Acesso em: março, 2022.

BASSO, R. C.; MEIRELES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C.; Liquid–liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**. v. 333, p. 55-62, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.07.018>. Acesso em: outubro, 2021.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, G. C.; GONÇALVES, B. C.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids, and Ethanol. **J. Chem. Eng.** v. 44, p. 1365-1369, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jc9900169>. Acesso em: outubro. 2021.

BESSA, L. B. A.; FERREIRA, M. C.; ABREU, C. R. A.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. A New UNIFAC Parameterization for the Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium of Biodiesel Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 425, p. 98–107, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.05.020>. Acesso em: novembro. 2021.

BHARATHIRAJA, B.; CHAKRAVARTHY, M.; KUMAR, R. R.; YUVARAJ, D.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; KUMAR, P. R.; PALANI, S. Biodiesel production using chemical and biological methods - A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 368–382, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.084>. Acesso em: outubro. 2021.

Biodieselbr, **Etanol x Metanol: disputa inflamável**: Dez 2012. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/revista/003/etanol-metanol-disputa>. Acesso em: junho. 2023.

CASTILLO, E.; GODOY, C. L.; SANDOVAL, G. Medium-engineering: a useful tool for modulating lipase activity and selectivity. **Biocatalyst**, v. 1, p. 178-188, 2015. DOI 10.1515/boca-2015-0013. Acesso em: outubro. 2021.

FIRDAUS, M. Y.; BRASK, J.; NIELSEN, P. M.; GUO, Z.; FEDOSOV, S. Kinetic model of biodiesel production catalyzed by free liquid lipase from *Thermomyces lanuginosus*. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. v. 133, p. 55–64, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2016.07.011>. Acesso em: outubro. 2021.

FREDENSLUND, A.; RUSSELL, L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **Aiche Journal**, v. 21, n. 6, 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>. Acesso em: outubro. 2021.

GMEHLING, J; WITTING, R; LOHMANN, J; JUH, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 41, p. 1678-1688, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie0108043>. Acesso em: novembro. 2021.

GÜZEL, G. Sustainable biocatalytic biodiesel production a thermodynamic analysis. **Aarhus University, Department of Engineering**. Tese de doutorado, 2012.

HIRATA, G. F.; ABREU, C. R. A.; BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid–liquid equilibrium of fatty systems: A new approach for adjusting UNIFAC interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, p. 379-391, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.004>. Acesso em: novembro. 2021.

KANG, W. J.; DIKY, K; FRENKEL, M. New Modified UNIFAC Parameters using Critically Evaluated Phase Equilibrium Data. **Fluid Phase Equilibria**, v. 388, p. 128-141, 2015. Disponível em: dx.doi.org/doi:10.1016/j.fluid.2014.12.042. Acesso em: junho, 2022.

KIKIC, I.; ALESSI, P.; RASMUSSEN, P.; FREDSLUNG, A. On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 58, n. 2, 1980, p. 253–58. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450580218>. Acesso em: novembro. 2021.

KOMERS, K.; STLOUKAL, R.; MACHEK, J.; SKOPAL, F. Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH 3. Analysis of composition of actual reaction mixture. **European Journal**

of **Lipid Science and Technology**. v. 103, p. 363-371, 2001. Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1438-9312\(200106\)103:6%3C363::AID-EJLT363%3E3.0.CO;2-3](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1438-9312(200106)103:6%3C363::AID-EJLT363%3E3.0.CO;2-3). Acesso em: outubro. 2021.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M, K, H.; A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, 2010, v. 87, p. 1083 – 1095, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909004346>. Acesso em: outubro. 2021.

LOHMANN, J.; JOH, R.; GMEHLING, J. From UNIFAC to Modified UNIFAC (Dortmund). **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 40, p. 957-964, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie0005710>. Acesso em: novembro. 2021.

MACHADO, G, D.; CASTIER, M.; VOLL, A. P.; CABRAL, V. F.; CARDOZO-FILHO, L.; ARANDA, D. A. G. Ethanol and methanol Unifac subgroup parameter estimation in the prediction of the liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems. **Fluid phase equilibria**. v. 488, p. 79-86, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.01.012>. Acesso em: outubro. 2021.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibriums. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 2, 1981, p. 331–39. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i200013a024>. Acesso em: outubro. 2021.

NORDBLAD, M.; SILVA, V. T. L.; NIELSEN, M. P.; WOODLEY, J. M. Identification of Critical Parameters in Liquid Enzyme-Catalyzed Biodiesel Production: Liquid Enzyme-Catalyzed Biodiesel Production. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 111, n. 12, 2014, pp. 2446–53. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bit.25305>. Acesso em: novembro. 2021.

NORIEGA, M. A.; NARVÀEZ, P. C.; IMBACHI, A. D.; CADAVID, J. G.; HABERT, A. C. Liquid-liquid equilibrium for biodiesel-glycerol-methanol or ethanol systems using UNIFAC correlated parameters. **Energy**. v. 111, p. 814-849, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.031>. Acesso em: outubro. 2021.

NORIEGA, M. A.; NARVÀEZ, P. C. UNIFAC correlated parameters for liquid-liquid equilibrium prediction of ternary systems related to biodiesel production process. **Fuel**. v. 249,

p. 365–378, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.124>. Acesso em: outubro. 2021.

REIS, P.; HOLMBERG, K.; WATZKE, H.; LESER, M. E.; MILLER, R. Lipases at interfaces: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 147-148, p. 237-250, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001868608001000?via=ihub>. Acesso em outubro. 2021.

ROMANO, D. S.; SORICHETTI, A. P., 2011. Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization. **Springer**. v. 1, 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-84996-519-4>, DOI 10.1007/978-1-84996-519-4. Acesso em: outubro. 2021.

RUSLI, S.; GRABOWSKI, J.; DEWS, A.; KRAUME, M. A Multi-Scale Approach to Modeling the Interfacial Reaction Kinetics of Lipases with Emphasis on Enzyme Adsorption at Water-Oil Interfaces. **Process**, v. 8, p. 1082, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr8091082>. Acesso em: outubro. 2021.

SCILLIPOTI, J.; NIOI, C.; CAMY, A.M.S.; CONDORET, J.S. Prediction of conversion at equilibrium for lipase esterification in two-phase systems. **Biochemical Engineering Journal**. v. S1369-703X. n. 16, p. 30275-3, 2016. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.bej.2016.10.012>. Acesso em: outubro. 2021.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª Edição, 2007, Editora: LTC, Rio de Janeiro. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 7 ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

SOUZA, M. F.; HIRATA, G. F.; BATISTA, E. A. C. Evaluation of Kinetics and Thermodynamic Parameters for Simulation of Palm Oil Biodiesel Production. **Fluid Phase Equilibria**, v. 525, p. 112792, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112792>. Acesso em: novembro. 2021.

UDOP. **Boletim mensal do biodiesel**: abril 2021. Araçatuba, 2-21. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2021/04/12/governo-confirma-reducao-da-mistura-do-biodiesel-no-diesel-de-13-para-10.html>. Acesso em: outubro. 2021.

VILLEGAS AGUILAR, M. C. V. Modelagem fenomenológica da síntese enzimática de biodiesel etanólico utilizando lipase solúvel. **UFSCar**. Dissertação de mestrado, 2018.

VILLEGAS AGUILAR, M. C. V. Estudo e modelagem da reação de transesterificação para a síntese de biodiesel etílico catalisada com lipase livre. **UFSCar**. Tese de doutorado, 2022.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^{oo} . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 7, 1987, p. 1372–81. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie00067a018>. Acesso em: novembro. 2021.