

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

Felipe Kenji Pereira Hiromitsu

**SIMULAÇÃO DA CINÉTICA EM UM BIORREATOR EM BATELADA PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL CATALISADA POR LIPASES IMOBILIZADAS.**

ARARAQUARA

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

Felipe Kenji Pereira Hiromitsu

**SIMULAÇÃO DA CINÉTICA EM UM BIORREATOR EM BATELADA PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL CATALISADA POR LIPASES IMOBILIZADAS.**

**Trabalho de conclusão de curso como
requisito para graduação em Engenharia
Química**

**Orientador: Prof. Dr. Gustavo Nakamura
Alves Vieira**

ARARAQUARA

2022

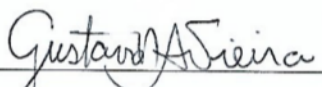
Felipe Kenji Pereira Hiromitsu

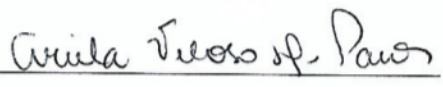
Simulação da cinética em um biorreator em batelada para produção de biodiesel
catalisada por lipases imobilizadas

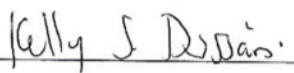
**Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Instituto de Química de
Araraquara da UNESP, como parte das
exigências para a obtenção do título em
Bacharel em Engenharia Química.**

Araraquara, 05 de agosto de 2022.

Banca examinadora:


Prof. Dr. Gustavo Nakamura Alves Vieira (orientador)
Instituto de Química de Araraquara – UNESP


Prof. Dr. Ariela Veloso de Paula
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara – UNESP


Prof. Dr. Kelly Johana Dussán Medina
Instituto de Química de Araraquara – UNESP

RESUMO

Os avanços na biotecnologia, como na genética e engenharia de proteínas, abriram uma nova era de aplicações de enzimas em muitos processos industriais, bem como experiências de iniciativas de P&D (pesquisa e desenvolvimento). As lipases estão entre as que foram viabilizadas para aplicação industrial em diversos setores, entre eles a produção de biodiesel em que as lipases atuam como catalisador da reação de transesterificação. Esta reação é reversível e resulta em altos rendimentos desde que otimizados os parâmetros experimentais como temperatura, quantidade de catalisador, razão molar álcool:óleo, entre outros. Buscando opções para o método convencional de produção de biodiesel sob catálise básica, um grande número de trabalhos vem sendo feitos demonstrando a possibilidade de produção do biodiesel a partir da catálise enzimática por lipases. O mecanismo da reação segue o modelo Ping-Pong Bi Bi e a simulação foi executada a partir da descrição cinética de transesterificação catalisada por lipases imobilizadas de óleo de palma refinado preparada por Cheirsilp et. al. (2008). A partir dessas observações, esse trabalho teve por objetivo aplicar a ferramenta de computação gratuita *Scilab* na simulação para demonstrar, entender e explicar a cinética da reação de transesterificação catalisada por lipases a partir do modelo de Cheirsilp et. al. (2008), além da experimentação com outros dados de entrada para explicar a inibição competitiva do álcool e a reação com o óleo de macaúba, de caráter mais ácido. O interesse de se estudar a aplicação de um óleo com maior teor de ácidos graxos livres (AGLs) como o óleo de macaúba é a dificuldade de ser processado pela rota química convencional, isto é, transesterificação por catálise básica, por conta da ocorrência de reações paralelas de saponificação. Para a rota química, é necessário que seja aplicada a hidroesterificação ou a estereo-transesterificação para processar óleos com maior teor de acidez. Apesar da diferença de acidez inicial, foi possível entender a partir da simulação realizada que o perfil da reação não foi alterado em relação ao óleo refinado, evidenciando a possibilidade de produção do biodiesel a partir de óleos menos refinados, de menor valor agregado e procura, utilizando a transesterificação por catálise enzimática.

ABSTRACT

The advances in biotechnology, such as genetics and protein engineering, opened up a new era of enzyme applications in industrial processes, as well as R&D (research and development) initiatives. The lipases are among the enabled for industrial application in different sector, such as the biodiesel production in which lipases act as a catalysts in the transesterification reaction. This is a reversible reaction that results in high yields as long as the experimental parameters are optimized; those are temperature, catalyst concentration, molar alcohol-to-oil molar ratio. For this reason and to pursue alternatives for the conventional basic catalysis, a great number of works have been demonstrating the advantages of this method. The reaction mechanism follows the Ping-Pong Bi Bi model and the simulation was implemented from the palm oil transesterification kinetic description prepared by Cheirsilp et. al. (2008). Considering these observations, the objective of this work was the application of the open source software Scilab to demonstrate, understand and explain the kinetics of the transesterification reaction catalyzed by lipases following the model proposed by Cheirsilp et. al. (2008). Different scenarios were also tested through the simulation tool, an alcohol excess scenario was simulated to observe and explain the competitive inhibition of the enzyme, and the transesterification using macauba oil, with higher acidity, was also simulated. The interest in studying usage of oil with a higher content of free fatty acids (FFAs) such as macauba oil is due to the difficulty in processing it through the conventional basic catalysis transesterification on account of the occurrence of parallel saponification reaction. For the chemical route, it is necessary to apply hidroesterification or estereo-transesterification to process oils with a higher content of FFAs. Despite the initial acidity difference, it was possible to simulate its reaction on the bioreactor and the results were similar to refined oil, this is evidence of the possibility to carry out the transesterification by enzymatic catalysis through application of less refined oils, of lower added value and demand, using transesterification catalyzed by immobilized lipases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Separação da matriz energética mundial em 2019.	18
Figura 2 – Demanda de energia global do setor de transporte.	19
Figura 3 – Descrição de energia renovável utilizada no setor de transporte e demanda de etanol e biodiesel no ano de 2020.	19
Figura 4 – Perfil de consumo do biodiesel no Brasil (2005-2020).	22
Figura 5 – Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em Abril de 2020.	23
Figura 6 – Reação por etapas de um triglicerídeo a mono-álquil ésteres de ácido graxo	26
Figura 7 – Representação das reações de saponificação e formação de ácidos graxos livres na transesterificação básica	27
Figura 8 - Mecanismo de reação Ping-Pong Bi Bi para as lipases imobilizadas na produção de biodiesel a partir de triglicerídeos.	33
Figura 9 – Esquema conceitual do ‘mecanismo de reação 3’.	35
Figura 10 – Fluxograma Sequencial de atividades deste trabalho.	37
Figura 11 – Comprovação da reprodutibilidade do modelo proposto por Cheirsilp et. al., 2008, por comparação do caso estequiométrico (1:3).	41
Figura 12 – Óleo de palma como doador acila no caso estequiométrico (1:3).	42
Figura 13 – Óleo de palma como doador acila, comparação entre as proporções 1:1, 1:3 e 1:6, óleo:álcool.	43
Figura 14 – Excesso de etanol para o caso óleo de palma como doador acila.	44
Figura 15 – Rendimento com excesso de etanol para o caso óleo de palma como doador acila.	44
Figura 16 – Óleo de macaúba como doador acila (1:3).	46
Figura 17 - Óleo de macaúba como doador acila (1:3) – ampliado.	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	Revisão bibliográfica	17
2.1	Contexto Geral	17
2.2	Biodiesel	20
2.2.1	Histórico	20
2.2.2	Introdução do Biodiesel na Matriz Energética do Brasil	21
2.2.3	Conceito e Propriedades do Biodiesel	23
2.2.4	Transesterificação	25
2.3	Simulação do processo	31
2.3.1	Mecanismo de reação – Catálise Enzimática	32
2.3.2	Modelagem Cinética	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Usando óleo de palma (dendê) como doador acila	39
3.2	Usando óleo de macaúba como doador acila	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Usando óleo de palma (dendê) como doador acila	41
4.2	Usando óleo de macaúba como doador acila	45
5	CONCLUSÃO	49
6	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis vêm sendo estudados como alternativa aos combustíveis convencionais desde as duas crises do petróleo da década de 70. Nesse período foram criados, por exemplo, os programas Pro-Óleo e Pro-Álcool no Brasil. O primeiro foi abandonado, assim como outros programas de incentivo a combustíveis alternativos da época, na segunda metade da década de 80, com a estabilização do preço do petróleo (BRASIL, 2014). O Pró-Álcool foi o que obteve maior sucesso no Brasil, principalmente por conta da tecnologia dos motores “flex”, que funcionam tanto a gasolina como a álcool, esse programa foi o principal responsável pela popularização do etanol (ALISSON, 2016).

A necessidade de buscar fontes renováveis e menos poluentes de energia surgiu a partir da preocupação com problemas ambientais como o aquecimento global, além da iminente escassez futura dos combustíveis fósseis (UNITED NATIONS, 2021). Pensando nisso, um dos setores que mais se utiliza desses recursos é o transportes. Em 2018, a origem de 35% do consumo mundial de energia foi o setor de transporte, de cargas e passageiros (IEA, 2020).

Pensando em substituir o petróleo no setor de transportes, as opções que se demonstram mais viáveis, sobretudo para o caso brasileiro, são o etanol, derivado da cana-de-açúcar, e o biodiesel, produzido a partir de oleaginosas como a soja.

O biodiesel é definido como um éster alquílico de ácidos graxos, obtidos a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos e alcoóis. Por apresentar propriedades bastante semelhantes ao diesel convencional, o biodiesel vem sendo utilizado com pouca ou nenhuma modificação nos motores de combustão interna (CASTIGLIONI, 2009). A mistura destes combustíveis também pode apresentar vantagens devido ao aumento da lubricidade, proporcionando maior vida útil do motor (APROBIO, 2017).

No Brasil, a utilização do biodiesel é prevista pela legislação, que desde 2005 autorizou a substituição de até 2% de mistura de biodiesel no diesel convencional, também conhecido como B2. Atualmente a mistura varia entre o B10 e o B12, de acordo com a produção semestral do biocombustível (RODRIGUES, 2021).

Atualmente, na indústria, o biodiesel é produzido predominantemente pela rota química, principalmente pela catálise básica (AL-ZUHAIR et. al., 2007). Vários são os problemas relacionados a este método, principalmente relacionados à necessidade de uma matéria-prima mais refinada para evitar a ocorrência de reações paralelas, e ao custo da remoção de resíduos no produto final. Nesse contexto, a catálise enzimática, apesar do custo

mais elevado do catalisador, aparece como uma alternativa efetiva para diminuir algumas dessas desvantagens (SHIMADA et. al., 2002).

As lipases são as enzimas que atuam como catalisador para a produção de biodiesel. Seu destaque é a catálise de reações de hidrólise, alcoólise, esterificação e transesterificação (MARCHETTI et al, 2007).

Devido ao alto custo da enzima, é importante a utilização da enzima imobilizada, isto é, enzima fisicamente confinada ou localizada em um espaço definido com retenção de sua atividade catalítica, e que possam ser utilizadas repetidas vezes, continuamente (JEGANNATHAN et al., 2008). A enzima imobilizada permite a recuperação e reutilização do catalisador, reduzindo o custo de produção em até 70% (JEGANNATHAN et. al., 2011).

É estudada a possibilidade de se utilizar óleos menos refinados, com menor valor agregado e demanda. A catálise enzimática é uma alternativa para fazer essa mudança e tem sido estudada para tal.

Uma ferramenta poderosa para entender sistemas reais quando não há possibilidade de operação, ou mesmo quando o objetivo é testar modelos e situações diferentes para compreender a visão geral de um sistema de forma rápida sem perder o foco do trabalho, é a simulação (TWI, 2022). Para entender o sistema envolvido na produção de biodiesel catalisado por lipases imobilizadas, o software *Scilab* foi a ferramenta escolhida por ser uma alternativa gratuita ao software científico de computação numérica *MATLAB*., com o objetivo de promover a acessibilidade.

A cinética da reação foi descrita por Cheirsilp et. al., 2008, para o óleo de palma refinado, e foi baseada nessa descrição que a simulação foi feita, para demonstrar e entender como funciona o mecanismo cinético da reação de transesterificação. Além disso, os cenários de excesso de álcool e de mudança do reagente óleo foram também simulados para enriquecer a discussão e a compreensão do modelo.

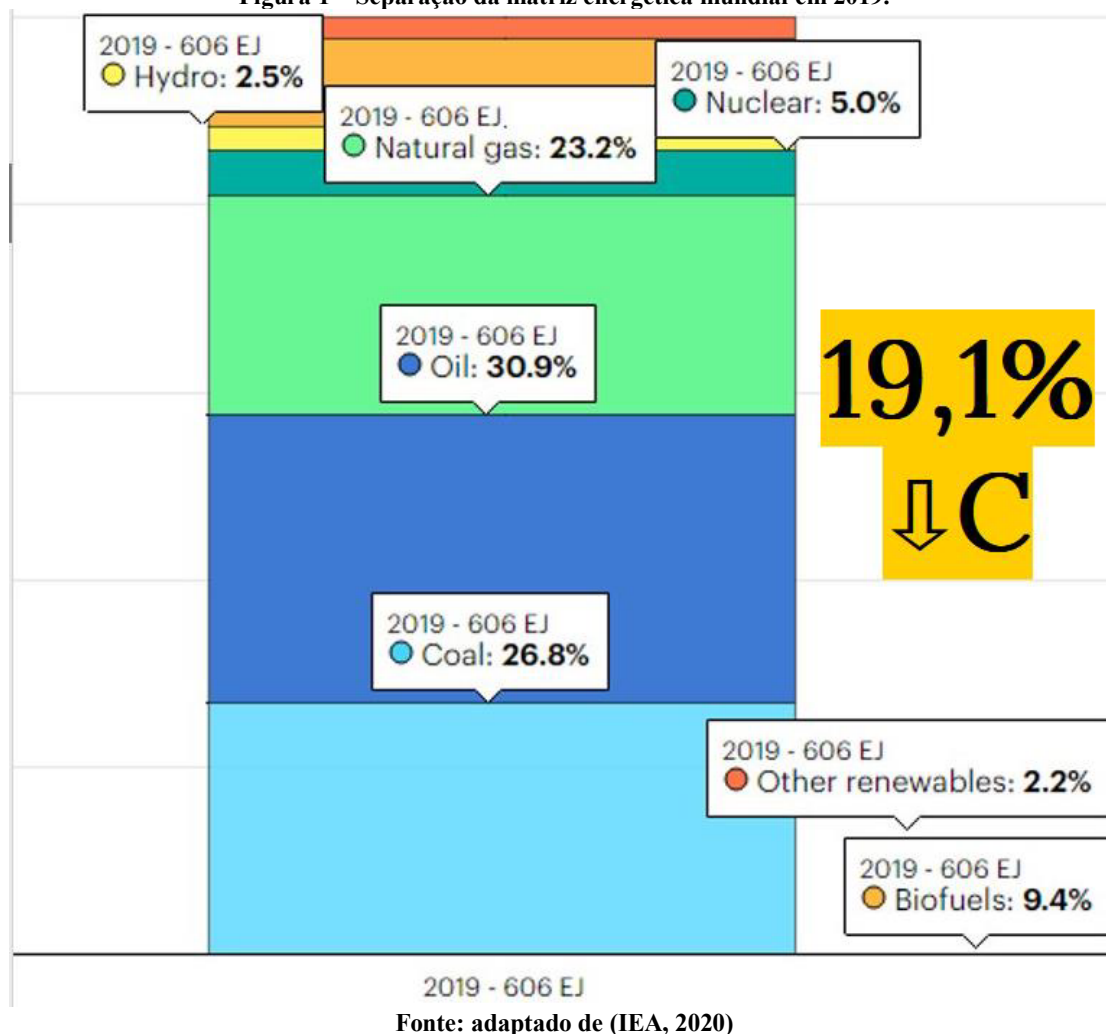
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contexto Geral

A emergência de se lidar com o aquecimento global tem sido gradativamente reconhecida. No ano de 2015, os líderes de mais de 190 países estipularam medidas para diminuir a temperatura global sob o Acordo de Paris. A decisão, que foi afirmada com 195 assinaturas, determina a redução da temperatura do planeta a 2 °C, preferencialmente 1,5 °C, acima dos níveis conhecidos para a sociedade pré-industrial, com o prazo para atingir esse resultado até o final de 2030. As condições para atingir esse resultado, contudo, são pessimistas. Para tanto é necessário alcançar emissão líquida zero de gases do efeito estufa, sobretudo do gás carbônico (CO₂), em menos de 10 anos, visto que a vigência do acordo partiu do ano de 2020 (ROGELJ et. al., 2018). As ferramentas que existem para auxiliar nesse desafio envolvem duas alternativas, diminuir a emissão de CO₂ ou remover o gás da atmosfera.

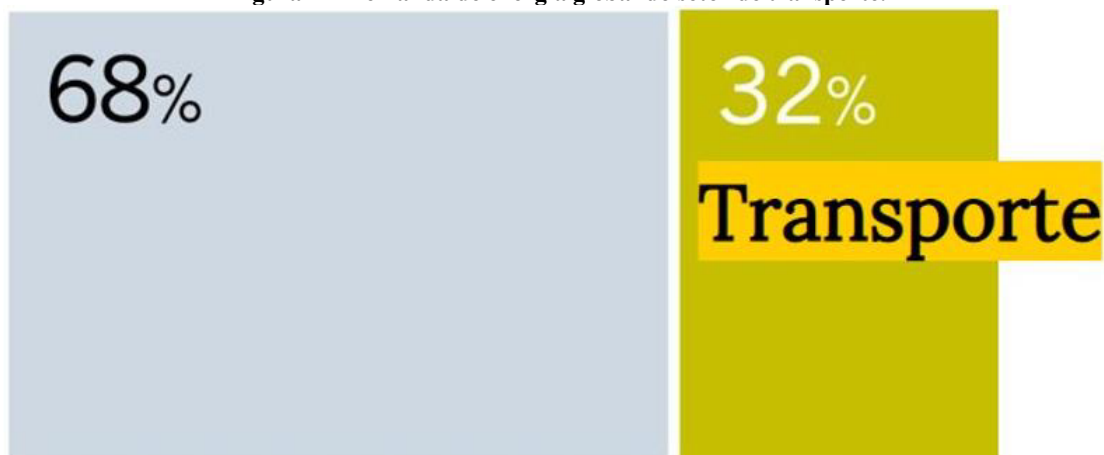
Buscando diminuir a emissão de CO₂, é de extrema importância a discussão sobre os combustíveis fósseis. Esses são os principais culpados da alta emissão de gases do efeito estufa, e, infelizmente, também compõem o fator de emissão mais complexo de ser eliminado, porque são responsáveis por grande parte da produção de energia no mundo. No ano de 2019, o petróleo representava 30,9% do Consumo Primário de Energia, para o carvão mineral era 26,8% e para o gás natural, 23,2%. Apenas 19,1% do consumo foi relacionado a fontes de baixa emissão (IEA, 2020), como pode ser observado na Figura 1. Sabe-se que estes recursos são indispensáveis para o mundo atualmente, então para diminuir o uso das fontes não renováveis na produção energética, devem ser apontadas e estudadas alternativas que possam substituí-lo em suas diversas aplicações.

Figura 1 – Separação da matriz energética mundial em 2019.



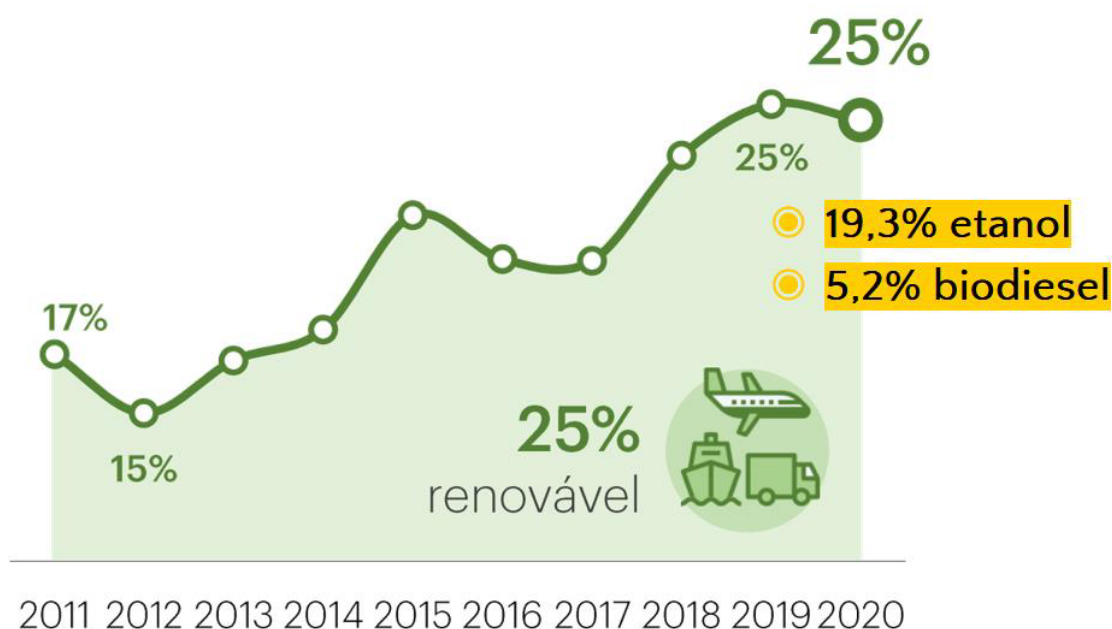
O setor de transporte é um exemplo em que o petróleo é aplicado com muito sucesso há uma centena e meia de anos. Em 2020, a origem de 32% do consumo mundial de energia foi o setor de transporte, de cargas e passageiros (REN21, 2021), como pode ser observado na Figura 2. No caso dos Estados Unidos (EUA), em 2020, 26% foi utilizado para esse fim, sendo 93% originada de combustível fóssil, não renovável (EIA, 2021). Ainda no Brasil, também em 2020, 31,2% do consumo teve origem no setor, com uma participação petroquímica menor, cerca de 75%, devido à inclusão de etanol, 19,3% em transporte, e do biodiesel, 5,2%, como combustíveis (EPE, 2021), como pode ser observado na Figura 3. Espera-se reduzir os valores de participação do petróleo na matriz energética para a redução de emissão de gases de efeito estufa. Nesse contexto, a produção e implementação de biocombustíveis é uma das alternativas utilizadas para esse fim.

Figura 2 – Demanda de energia global do setor de transporte.



Fonte: adaptado de (REN21, 2021).

Figura 3 – Descrição de energia renovável utilizada no setor de transporte e demanda de etanol e biodiesel no ano de 2020.



Fonte: adaptado de (EPE, 2021).

Entre os biocombustíveis o biodiesel pode ser mais importante que o etanol, pois é o substitutivo do diesel, direcionado aos transportes coletivo e de cargas por rodovias, ferrovias e hidrovias, que devem ser impulsionados para melhorar a situação de emissões de carbono. O transporte individual de passageiros representa 44,4% do total de emissões de CO₂ mundial (IEA, 2019) e, mesmo com a inclusão do etanol na matriz energética, esse número é preocupante. O transporte coletivo é a alternativa mais eficiente para a redução das emissões como um todo nesse setor. Para atingir a meta do acordo ambiental de 2015 torna-se,

portanto, indispensável a inclusão cada vez maior do biodiesel na matriz energética para alcançar esse objetivo.

A principal forma de produção de biodiesel é a transesterificação, que consiste na reação entre um triacilglicerol (triglicerídeo) com um álcool, normalmente metanol, formando ésteres graxos de alquila e glicerol. Esta reação pode ser acelerada por catálise química ou enzimática (DA SILVA, 2010).

O estudo da aplicação de lipases na produção de biocombustíveis será o foco desse estudo pela possibilidade da diversificação de óleos aplicáveis na produção do bioproduto. A catálise enzimática por lipases permite a utilização de matérias-primas com acidez e umidade elevadas, incluindo a possibilidade da utilização de óleos residuais, como o óleo de fritura (JEGANNATHAN et. al., 2011). Esse pode ser um passo essencial para a produção de biodiesel em larga escala, não depender do óleo puro e refinado, de grande valor agregado e desejado por outros setores industriais; e a catálise enzimática promete auxiliar nessa transição.

2.2 Biodiesel

2.2.1 Histórico

Por volta da década de 20, com o fim da Primeira Guerra Mundial, foram iniciadas pesquisas em busca de novas fontes de energia, combustíveis que pudessem ser utilizados. Nessa época os olhos foram voltados aos óleos vegetais, foi constatado rapidamente que eles não poderiam ser utilizados crus, por conta de sua alta viscosidade e baixa capacidade de combustão, que causavam alguns problemas como excessivos depósitos de carbono no motor e a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores (RAMOS et al., 2017). O trabalho que melhor se aproxima do processo atual foi o da patente belga 42287 solicitada em 1937 por Chavanne (CHAVANNE, 1937). Nesta patente é descrito o processo de obtenção de um combustível de etil-ésteres a partir da transesterificação de óleo de palma com etanol. Na patente, um teste em 1938 do combustível em um ônibus urbano também é apresentado (KNOTHE & RAZON, 2016).

Os biocombustíveis só passaram a ser considerados como uma alternativa viável aos combustíveis fósseis principalmente após acontecimentos da década de 70, em que o petróleo passou de US\$ 1,80 o barril, em 1970, para US\$20, em 1979, devido aos dois grandes Choques do Petróleo. Foram esses o Embargo da Opep durante a guerra do Yom Kippur, em 1974, e a Revolução Iraniana, que teve início em 1979 (PRESSE, 2008). Contudo, a

constatação de que óleos vegetais são capazes de mover motores Diesel ocorreu ainda no início da utilização dos motores. O próprio Rudolf Diesel (1858-1913), inventor dos motores que levam seu nome, foi um pioneiro e atestou o sucesso do uso de óleo de amendoim como combustível. O caso aconteceu durante a Exposição Mundial de Paris, em 1900. “A companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor diesel com óleo de amendoim. Essa experiência foi tão bem sucedida que apenas alguns dos presentes perceberam as circunstâncias em que a experiência havia sido conduzida. O motor, que havia sido construído para consumir petróleo, operou com óleos vegetais sem qualquer modificação”, registra o histórico do combustível realizado pelos autores do Manual de Biodiesel (KNOTHE et al., 2006). O motor funcionou, na época, com o mesmo desempenho do observado para o combustível fóssil, isso deu esperança para a utilização futura do biocombustível em automóveis. O desenvolvimento dessa promessa ocorre ainda no século XXI, motivando buscas e pesquisas de tecnologias modernas para que essa alternativa ganhe cada vez mais espaço na matriz energética mundial.

No Brasil, um dos relatos mais antigos sobre a produção do biodiesel surgiu de uma coincidência nas indústrias Matarazzo, de iniciativa privada. O grupo buscava produzir óleo comestível a partir de grãos de café, para retirar as impurezas impróprias ao consumo humano foi utilizado etanol, que, ao reagir com o óleo de café, produziu éster etílico, ou seja, biodiesel (BRASIL, 2014).

A primeira iniciativa governamental surge com a Crise do Petróleo. Além do mais conhecido Próálcool, criado em 1975, que buscava intensificar a produção de álcool combustível, etanol, para substituir a gasolina, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, ou Pró-Óleo, foi criado também em 1975 e seu objetivo era fazer o mesmo para a produção de óleos vegetais e biodiesel, para que o custo de produção deste se tornasse competitivo com o do diesel. O plano previa mistura de 30% de óleo vegetal ao óleo diesel, com possível substituição integral a longo prazo. Contudo, com a queda e estabilização do preço do petróleo o projeto foi abandonado em 1986 (BRASIL, 2006).

2.2.2 Introdução do Biodiesel na Matriz Energética do Brasil

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), lançado em dezembro de 2004, foi essencial para a introdução do biodiesel na matriz energética do Brasil, pois foi responsável pelo incentivo à produção do biocombustível, procurando também apoiar a participação da agricultura familiar no processo de produção. As principais diretrizes do programa são: “implantar um programa sustentável, promovendo a inclusão produtiva da

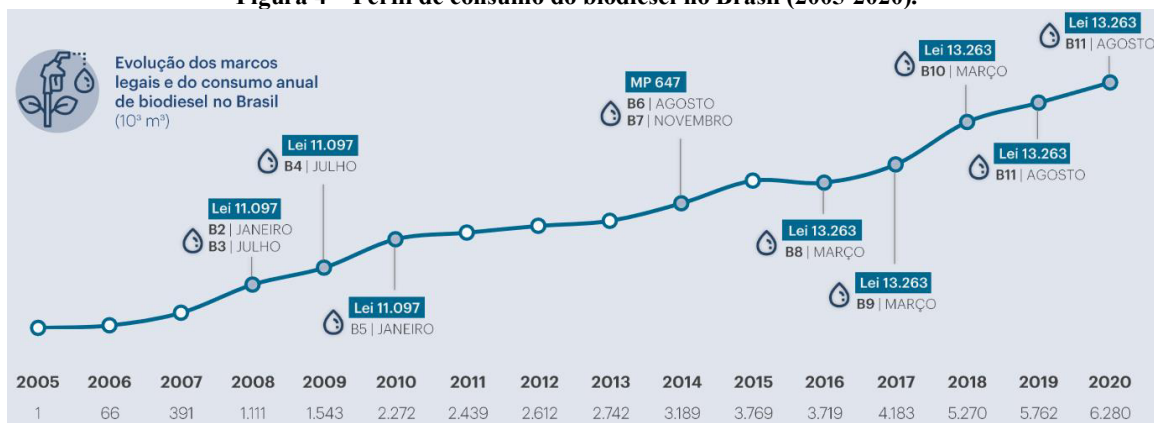
agricultura familiar; garantir preços mínimos, qualidade e suprimento; e produzir o biodiesel a partir de diferentes matérias-primas, fortalecendo as potencialidades regionais” (BRASIL, 2019).

A legislação favoreceu também esse processo destacando o Decreto nº 5.297, em 2004, que instituiu o Selo Biocombustível Social, concedido a produtores de biodiesel para promover a inclusão social da agricultura familiar. A Lei nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005, foi responsável por estipular a introdução do biodiesel na matriz energética, em que foi determinado o prazo de 8 anos para alcançar porcentagem mínima de 5% do biocombustível no diesel mineral, em outras palavras a meta era atingir o B5 no diesel. Esse objetivo foi alcançado e, por meio de medidas provisórias, essa porcentagem foi aumentando aos poucos até que se sentiu a necessidade da criação da nova e vigente Lei nº 13.263, de 2016. Essa lei estipulou novas estratégias e colocou o B10 como objetivo, que também já foi alcançado. No ano de 2020 a Agência Nacional do Petróleo (ANP) reduziu o percentual de biodiesel acrescentado no diesel fóssil para 10% em alguns meses, devido a demanda reduzida da pandemia da Covid-19 e o risco de desabastecimento nesse ano, contudo o percentual se manteve em 11% durante o ano de 2019; e durante alguns meses ainda em 2020 (EPE, 2021).

Em 2021 a busca é utilizar o B13 como em março de 2020, durante o 78º Leilão de Biodiesel da ANP (L78). Com o leilão L81 de Agosto de 2021 sendo publicado com B12 após 2 bimestres inteiros com B10, o cenário é otimista para o retorno do B13 e, quem sabe, novos recordes de substituição do biodiesel no diesel do petróleo (RODRIGUES, 2021).

Na Figura 4 é ilustrado como se desenvolveu o percentual de biodiesel acrescentado ao diesel mineral, conforme explicado, assim como o valor do consumo final do biocombustível em 10^3 m^3 .

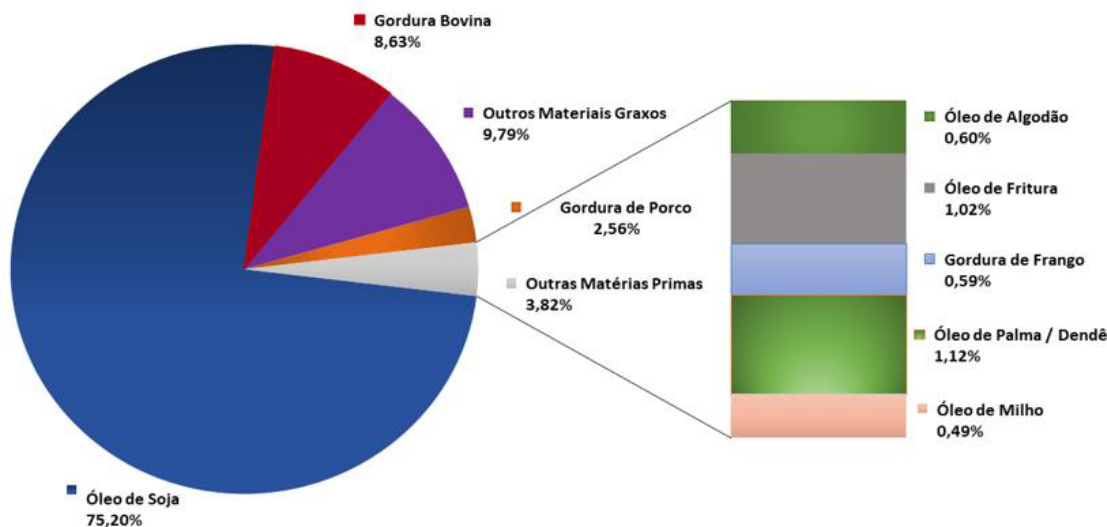
Figura 4 – Perfil de consumo do biodiesel no Brasil (2005-2020).



Fonte: (EPE), 2021.

O Brasil é o 3º maior produtor de biodiesel no mundo e representa 13,7% da produção mundial (REN21, 2021). A Figura 5 mostra a predominância do óleo de soja, 75,20%, na produção nacional de biodiesel. Outro destaque é a gordura animal que, somando gorduras bovina, suína e de frango, representa quase 12% da produção do biocombustível.

Figura 5 – Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em Abril de 2020.



Fonte: (ANP, 2020).

2.2.3 Conceito e Propriedades do Biodiesel

De acordo com o Artigo 4º da Lei nº 11.097 o biodiesel é definido como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” (BRASIL, 2005).

Em linhas gerais, o biodiesel pode ser definido como um biocombustível formado por uma mistura de mono-álquil ésteres de ácidos graxos, obtido comercialmente por transesterificação de lipídios (GERPEN & HE, 2014). De modo simples, a transesterificação é uma reação química entre óleos vegetais, como o óleo de soja, ou gordura animal, como gordura bovina ou suína, e álcool, normalmente metanol ou etanol, geralmente na presença de um catalisador (BARDHAN et. al., 2022).

Em relação ao diesel mineral, a viscosidade do biodiesel é maior, maior ponto de fulgor, em torno de 130 °C para o biodiesel e 64 °C para o diesel mineral, e ocorre maior tendência a gelificação em períodos de inverno, dependendo da matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel. Por exemplo, o biodiesel produzido a partir de sementes de canola

pode gelificar a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que o produzido a partir do sebo de boi começaria a gelificar em $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ (APROBIO, 2017). No geral é indispensável a utilização de aditivos que contribuam para a correção do elevado ponto de névoa, ou ponto de fluidez, do biocombustível.

O poder calorífico do biodiesel, $37,27\text{ MJ/L}$, é cerca de 9% inferior ao diesel convencional e não possui enxofre e compostos aromáticos em sua composição. A ausência de enxofre é um destaque do biocombustível, propriedade importante para a lubricidade de um combustível. Esta propriedade explica por que o biocombustível é utilizado como aditivo ao óleo diesel de ultrabaixo teor de enxofre (*Ultra-Low Sulfur Diesel, ULSD*) como excelente alternativa aos ésteres na melhoria da lubricidade (APROBIO, 2017). Essa propriedade também é importante para o controle da emissão de dióxido de enxofre, SO_2 , que pode formar tanto trióxido de enxofre, SO_3 , e posteriormente ácido sulfúrico, H_2SO_4 , quanto ácido sulfuroso, H_2SO_3 , ao reagir com o oxigênio e a água da atmosfera, este composto. Esses poluentes, apesar de não contribuírem com o efeito estufa previamente discutido nesse trabalho, estão entre os principais causadores da chuva ácida, ao lado dos óxidos de nitrogênio, NO_x (BUTLER, 2017). Entre os efeitos da chuva ácida estão a mudança do pH da água doce, lar de várias espécies aquáticas, responsável por potencializar o desequilíbrio de ecossistemas aquáticos e, por consequência, de outras espécies dependentes desses ecossistemas, como os pássaros; além de suas consequências negativas em nutrientes essenciais para a qualidade do solo. Exemplos importantes são o cálcio, que é despojado do solo (SCHABERG, 2010), e o alumínio, que aumenta em concentração e dificulta a absorção de água pela raiz das plantas (GAZEY, 2018).

Uma característica importante a ser considerada é o fator econômico. Enquanto o litro de diesel mineral foi vendido para as distribuidoras por R\$ 2,66 em Abril de 2021 (LISBOA, 2021), cada m^3 de biodiesel custou aos distribuidores, em média, R\$ 6.872,25 durante o 81º Leilão de Biodiesel, ou seja, R\$ 6,87/L (RODRIGUES, 2021). Essa diferença é passada para o consumidor final, o que eleva o preço do diesel e dificulta o aumento da porcentagem de substituição do diesel convencional pelo biodiesel. Para alcançar um cenário de ampla utilização do B100, 100% de biodiesel como combustível, o primeiro passo é tornar o custo desse recurso mais competitivo com o preço do diesel fóssil. Existem outros desafios, por exemplo os motores movidos a diesel não são preparados para funcionar com B100. O biocombustível é semelhante ao diesel mineral, porém apresenta algumas diferenças que podem danificar o motor. Em um teste feito em uma frota de ônibus em Curitiba (VEDANA, 2010), a manutenção dos motores se mostrou um problema, formou-se um depósito viscoso no fundo dos reservatórios dos ônibus e também nos tanques de estocagem do

biocombustível, a formação de “borra”, comum em motores movidos a diesel, se mostrou mais intensa com o biodiesel, ele também apresenta um efeito higroscópio acentuado, principalmente nos dias mais frios do ano. Como o combustível é biodegradável, a concentração superior a 500 ppm de água é suficiente para que seja favorecida a proliferação de bactérias, prejudicando a qualidade do biodiesel (VEDANA, 2010). Esses fatores mostram que a manutenção dos motores, assim como dos equipamentos de armazenamento e de transporte do biodiesel deve ser otimizada para que os desafios não limitem a substituição completa do diesel mineral.

2.2.4 Transesterificação

A reação de transesterificação consiste na transformação de ésteres em outros ésteres, por reação com um grupo alcóxi em excesso, normalmente sob catálise básica ou ácida. Para tal, utiliza-se um doador/aceptor do grupo acila, que pode ser um álcool ou um éster (TAHER et al., 2011). A transesterificação com álcool é a mais comum para a produção de biodiesel e pode também ser chamada de alcoólise, que consiste em um processo similar a uma hidrólise, em que o álcool faz o papel da água nessa reação. Alcoóis apropriados incluem metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Os mais utilizados dentre esses são metanol e etanol, em especial o metanol, devido a seu baixo custo e características que auxiliam na velocidade de reação (FUKUDA et al., 2001). Como exemplo pode-se citar seu tamanho reduzido, que tem vantagem na reação com as moléculas de triglicerídeos de longas e ramificadas cadeias, em que o efeito estérico tem um grau elevado.

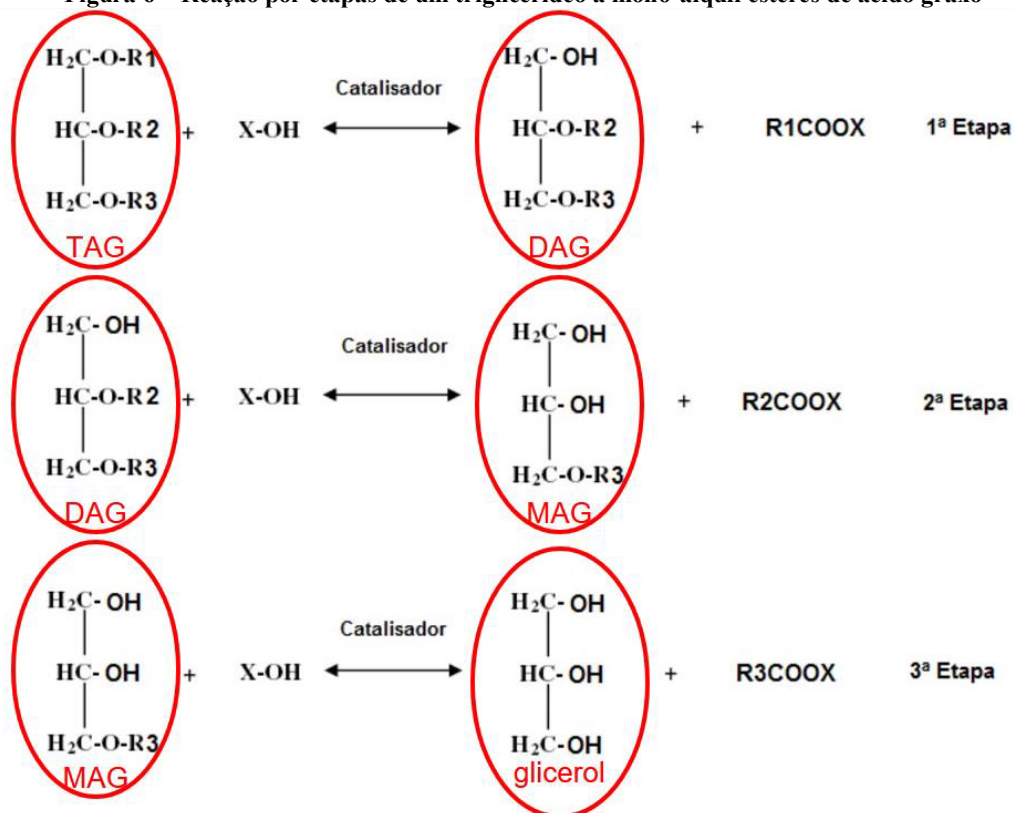
Os triacilglicerídeos (TAGs) encontrados em óleos ou gordura animal devem passar por transesterificação para que essas moléculas longas e ramificadas possam ser transformadas em moléculas menores e lineares, similares em tamanho às encontradas no diesel fóssil (TAHER et al., 2011).

Dispondo do metanol como exemplo, na transesterificação do biodiesel o metanol se liga a cada grupo acila do TAG, formando, portanto, três moléculas de mono-alquil éster e uma do glicerol. Utilizando um éster como aceptor do grupo acilo ocorre a formação de triacilglicerol ao invés de glicerol. A mistura de mono-alquil ésteres, produto da reação, compõe o biodiesel (CASTIGLIONI, 2009).

A transesterificação normalmente é realizada com ação de um catalisador, que pode ser químico, ácido ou básico; ou enzimático, utilizando lipases. O papel do catalisador é aumentar a taxa de alcoólise dos TAGs para produzir biodiesel e glicerol, sendo este um subproduto. A reação catalisada ocorre em uma sequência de três etapas (Figura 6): o TAG é

primeiramente convertido a diacilglicerol (DAG) e um éster de ácido graxo, depois o DAG é convertido em monoacilglicerol (MAG) fornecendo um éster de ácido graxo adicional, e então o MAG é convertido em glicerol, fornecendo o terceiro e último éster de ácido graxo.

Figura 6 – Reação por etapas de um triglicerídeo a mono-álquil ésteres de ácido graxo



Fonte: (CASTIGLIONI, 2009).

Nessa reação, estequiometricamente são necessários três moles de álcool para cada mol de triglicerídeo, contudo na prática o álcool é adicionado em excesso para que o equilíbrio favoreça a formação de produto (CASTIGLIONI, 2009).

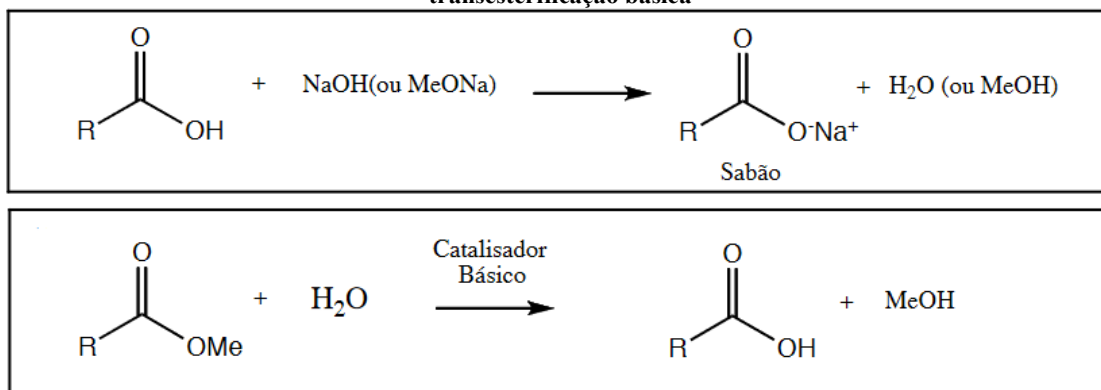
2.2.4.1 Catálise Química

A catálise química para a transesterificação pode ser de caráter alcalino ou ácido. Dentre eles a catálise ácida é menos popular, principalmente devido à necessidade de se utilizar ácidos fortes e corrosivos, entre os mais utilizados estão os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico; e também devido à velocidade de reação ser consideravelmente inferior quando comparada à catálise básica, até 4000 vezes mais lenta (FUKUDA et al., 2001). O maior tempo de reação também encoraja a utilização de uma concentração maior de álcool e ácido para essa catálise, e o resultado é o aumento do custo da produção. Marchetti et al. (2007) citam a utilização de catalisador 1 mol% de ácido sulfúrico com razão molar 30:1, metanol:óleo de soja, a 65 °C obtendo uma conversão de 99% após 50 h.

A catálise básica, portanto, é a mais utilizada industrialmente para a produção de biodiesel. Entre os catalisadores mais comuns para essa aplicação estão incluídos hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de sódio (CH₃ONa). Sua principal vantagem é a conveniência, a reação pode ocorrer a baixas condições de temperatura, em torno de 60-70 °C, e pressão; a reação também entrega uma conversão de até 98% para uma razão molar de 6:1, metanol:óleo vegetal (FUKUDA et al., 2001), e em menos tempo, cerca de 30 minutos para uma concentração molar de 0,5% de CH₃ONa, por exemplo (SCHUCHARDT, 1998).

O grande desafio da transesterificação por catálise básica está na seleção do óleo vegetal. Este não pode apresentar alta concentração de ácidos graxos livres, AGLs ou FFAs (do inglês “free fatty acids”), a concentração deve ser menor que 0,5% (FREEDMAN et al., 1984; FUKUDA et al., 2001); e deve ser praticamente anidro. Freedman et al. (1984) discutem que mesmo uma concentração de 0,3% de água na mistura reduz o rendimento de glicerol, consumindo o catalisador. Isso acontece porque, na presença de uma base forte, os AGLs podem ser saponificados, consumindo o catalisador e produzindo sais de ácidos graxos (sabão) e água, ambos produtos indesejados. A água também promove a formação de AGLs, que podem desativar o catalisador e então produzir sabão, como já descrito. Na Figura 7 são representadas as equações que descrevem as reações de saponificação e de formação de AGLs (GAMBA, 2009; SCHUCHARDT, 1998).

Figura 7 – Representação das reações de saponificação e formação de ácidos graxos livres na transesterificação básica



Fonte: (GAMBA, 2009).

A quantidade normal de AGLs no óleo de cozinha usado é cerca de 2-6% m/m (MARCHETTI et al., 2007; YUNUS et al., 2019), além de apresentar água na mistura, proveniente dos alimentos que passaram pelo processo de fritura. Estuda-se utilizar esse resíduo residencial para a produção do biodiesel, contudo, pela transesterificação sob catálise básica isso não é possível, pois necessita de um óleo refinado anidro. Na rota química de

transesterificação faz-se necessário, portanto, utilizar um processo de refino como, por exemplo, a esterificação utilizando catálise ácida e metanol, em que os AGLs são esterificados a biodiesel (TAHER et al., 2011), para então continuar com o processo alcalino convencional. Uma alternativa ainda na rota química é a metodologia de hidroesterificação, isto é, uma hidrólise seguida de uma esterificação do óleo vegetal, a qual produz AGLs e glicerol na primeira etapa e, após remoção do glicerol por centrifugação, na segunda etapa é obtido o biodiesel por esterificação. Nesta última reação o AGL é reagente, possibilitando a utilização de matéria-prima rica em óleos com acidez elevada (PUPO, 2011).

A eliminação de sais de ácidos graxos, catalisador residual e glicerol exige várias etapas eficientes de lavagem para a purificação dos ésteres (CASTIGLIONI, 2009). Esse processo, além de elevar o custo do biodiesel, também é nocivo ao meio ambiente. O elevado consumo de água somado à grande quantidade de efluente industrial em pH inadequado são os destaques nessa questão. Além disso, adição de ácido é essencial para a neutralização do catalisador, gerando um volume ainda maior de rejeitos aquosos. É conveniente que a neutralização anteceda a etapa de lavagem para reduzir a formação de emulsões da base com a água desta etapa, que aumentam a viscosidade da mistura e dificultam a remoção do glicerol (FREEDMAN et al., 1984).

No processo de transesterificação química, como mostrado, a produção de biodiesel apresenta algumas desvantagens, como a difícil recuperação do glicerol, a remoção do catalisador do produto e o tratamento de efluentes líquidos. Outro fator inconveniente é a baixa seletividade, conduzindo a reações secundárias indesejáveis. Esse fator está relacionado à interferência da água e de AGLs na reação, que limita a seleção de matérias-primas a serem convertidas a biodiesel. Uma alternativa a ser discutida é a utilização do processo de catálise enzimática, por meio de lipases, que promete guardar-se desses problemas (CASTIGLIONI, 2009).

2.2.4.2 Catálise Enzimática

Há um grande interesse em produzir biodiesel utilizando biocatalisadores, pois nesse caso a operação pode ocorrer a baixas temperaturas e um produto de alta pureza é obtido. A transesterificação enzimática pode ser realizada a temperaturas de 35 a 45 °C, em meio aquoso ou em solventes orgânicos (TAHER, 2011). Enzimas não promovem a formação de sabões na presença de água e podem catalisar a esterificação de TAGs e AGLs em uma única etapa. Essa catálise produz um biodiesel com elevada pureza, que facilita a etapa de lavagem do produto; tarefa esta que é um desafio na rota química, sobretudo para a catálise básica. Contudo, a transesterificação enzimática também inclui algumas desvantagens. Pode-se citar como principais a velocidade de reação mais lenta e possível inativação da enzima por

metanol (AL-ZUHAIR et al., 2007), e o preço elevado do biocatalisador em comparação com o catalisador químico. Para escala industrial, a enzima pode custar cerca de US\$ 1000/kg comparado com US\$ 0,62/kg para o hidróxido de sódio (FJERBAERK, 2009). A despesa mais elevada com o catalisador reflete no custo de produção do biodiesel, Jegannathan et al. (2011) mostraram que o custo de produção de biodiesel por catálise alcalina pode ser cerca de \$1.247,96/ton menor do que o processo catalisado por lipases imobilizadas.

Na Tabela 1 pode-se observar uma comparação geral entre a catálise alcalina e a biocatálise a partir de diversos fatores.

Tabela 1 – Comparação entre os métodos de catálise básica e catálise enzimática para produção de combustível biodiesel

	Catálise Básica	Catálise Enzimática
Temperatura de Reação	60-70 °C	35-45 °C
Presença de AGLs	Saponificação	Formação de Metil-Ésteres
Presença de água	Interferência na reação	Sem influência significativa
Rendimento de metil-ésteres	Normal	Maior
Recuperação do glicerol	Complexo	Simplex
Purificação de metil-ésteres	Diversas etapas de lavagem	Poucas etapas de lavagem
Custo do catalisador	Baixo	Relativamente elevado

Fonte: adaptado de (FUKUDA et al., 2001)

A catálise enzimática das reações é essencial para os sistemas vivos. Sem catálise, as reações necessárias para digerir os alimentos, enviar sinais através dos nervos ou contrair um músculo simplesmente não ocorrem com uma velocidade útil (KRISE, 2021). O papel da enzima é fornecer um ambiente específico onde uma dada reação é energeticamente mais favorável. A reação catalisada enzimaticamente se distingue pela sua característica de ocorrer no interior dos limites de uma cavidade na enzima chamada sítio ativo. A molécula que se liga ao sítio ativo e sofre ação da enzima é chamada substrato. O complexo enzima-substrato é fundamental para a ação da enzima. Ele é também o ponto de partida para os tratamentos matemáticos que definem o comportamento cinético das reações catalisadas por enzimas, bem como para as descrições teóricas dos mecanismos enzimáticos (LEHNINGER et al., 2014).

A enzima de interesse para a produção de biodiesel são as lipases, utilizadas usualmente para a catálise de algumas reações como hidrólise, alcoólise e acidólise, contudo

recentemente foi descoberta a aplicabilidade dessas como catalisador para reações de transesterificação e esterificação (MARCHETTI et al, 2007). A classificação delas pode ser dividida em lipases extracelulares, enzimas recuperadas do meio de cultura do microorganismo e então purificadas, ou lipases intracelulares, em que a enzima permanece no interior da célula ou na parede celular (ROBLES-MEDINA et al., 2009). Entre os principais microorganismos utilizados para a produção de lipases estão *Mucor miehei*, *Rhizopus oryzae*, *Candida antarctica* e *Pseudomonas cepacia* (ROBLES-MEDINA et al., 2009). Em termos de regiosseletividade, lipases podem ser divididas em três tipos (ANTCZAK et al., 2009): (i) sn-1,3-específicas: hidrólise da ligação éster nas posições R1 e R3 do TG, (ii) sn-2-específicas: hidrólise da ligação éster na posição R2 do TG, (iii) não específicas: não distinguem entre posições do TAG. Fjerkbaek et al. (2009) estabelecem que as lipases utilizadas para a produção de biodiesel devem ser não estereoespecíficas para que todos TAG, DAG e MAG sejam convertidos a alquil-ésteres, ou seja, biodiesel.

É de expressivo interesse que as enzimas sejam imobilizadas para a sua utilização como catalisador (SOUZA et. al., 2017). Enzimas imobilizadas podem ser definidas como enzimas fisicamente confinadas ou localizadas em um espaço definido com retenção de sua atividade catalítica, e que possam ser utilizadas repetidas vezes, continuamente (JEGANNATHAN et al., 2008). Dito isto, as vantagens de se utilizar a enzima nessa forma em comparação com a forma livre da enzima incluem: torna-se trivial a separação de substrato e produto, tornando desnecessária a adição de operações unitárias para recuperação do catalisador, a enzima pode ser reutilizada várias vezes na forma imobilizada, e a atividade das lipases se torna mais estável, com alta tolerância a alterações de temperatura e de pH (ZHANG et al., 2012), dependendo do processo de imobilização. Jegannathan et. al. (2011) mostraram que, para um sistema de transesterificação de óleo de palma com etanol, o custo de produção de biodiesel por lipases imobilizadas foi menor (\$ 2414,63/ton) do que o processo catalisado por lipases solúveis (\$ 7821,37/ ton).

São variados os métodos de imobilização utilizados para a produção de biodiesel pela rota bioquímica. Entre eles adsorção, imobilização covalente, aprisionamento, encapsulamento e cross-linking são os mais usuais.

Uma das técnicas mais comuns de imobilização é a adsorção. Ela envolve a ligação das lipases na superfície do suporte por forças fracas, como forças de Van der Waals ou Força de dispersão de London, interações iônicas e ligações de hidrogênio (JEGANNATHAN et al., 2008; RODRIGUEZ-ABETXUKO et. al., 2020).

A técnica de imobilização por adsorção é especialmente bem-sucedida para as lipases. A maioria das espécies de lipases possui uma espécie de “tampa” de peptídeo cobrindo seu

sítio ativo. Quando a enzima é aderida a interfaces hidrofóbicas, essa “tampa” se altera para seu estado aberto, aumentando a atividade da enzima em até 50% se comparada a seu estado natural (RODRIGUEZ-ABETXUKO et. al., 2020).

A popularidade desse método de imobilização se deve a sua simplicidade. A preparação do suporte e da imobilização são simples, e os custos associados são baixos. A técnica também não envolve substâncias químicas tóxicas (JESIONOWSKI et. al., 2014).

Duas espécies de lipases estão entre as mais frequentes para essa técnica, especialmente para escala industrial. Uma delas é a lipase *Candida Antartica* imobilizada em resina acrílica, também conhecida pelo seu nome comercial Novozym 435. Essa pode catalisar processos com óleo vegetal e óleo de cozinha com conversão maior que 90%. A outra é a lipase *Candida sp.99-125* imobilizada em membrana têxtil barata. A lipase têxtil imobilizada permite a catalisação para produção de biodiesel com gordura animal, óleo vegetal e óleo residual usado, fornecendo rendimento até maior que 87% (TAN et. al., 2010).

2.3 Simulação do processo

A simulação parte de um modelo que imita a operação de um sistema existente ou proposto, fornecendo evidências para tomada de decisões a partir da possibilidade de serem testados diferentes cenários e mudanças de processo (TWI, 2022).

Simulações podem ser utilizadas para melhorar performance, otimizar um processo, melhorar segurança, testar teorias, treinamento de funcionários e até mesmo para entretenimento em vídeo games. Modelar sistemas cientificamente expande o conhecimento e visão do usuário em relação aos efeitos de diferentes condições e planos de ação (TWI, 2022).

A chave para qualquer simulação é a informação utilizada para construir o modelo de simulação, e os protocolos para verificação e validação dos modelos ainda está em pesquisa, sendo refinada, especialmente para a simulação computacional (TWI, 2022).

Neste trabalho o *Scilab* foi utilizado para montar uma simulação procurando demonstrar, entender e explicar a cinética da reação de transesterificação catalisada por lipases a partir do modelo de Cheirsilp et. al. (2008), além de testar diferentes cenários para discussão.

O *Scilab* é um software científico para computação numérica semelhante ao MATLAB que fornece um poderoso ambiente computacional aberto para aplicações científicas. Distribuído gratuitamente via Internet desde 1994, com mais de 100.000

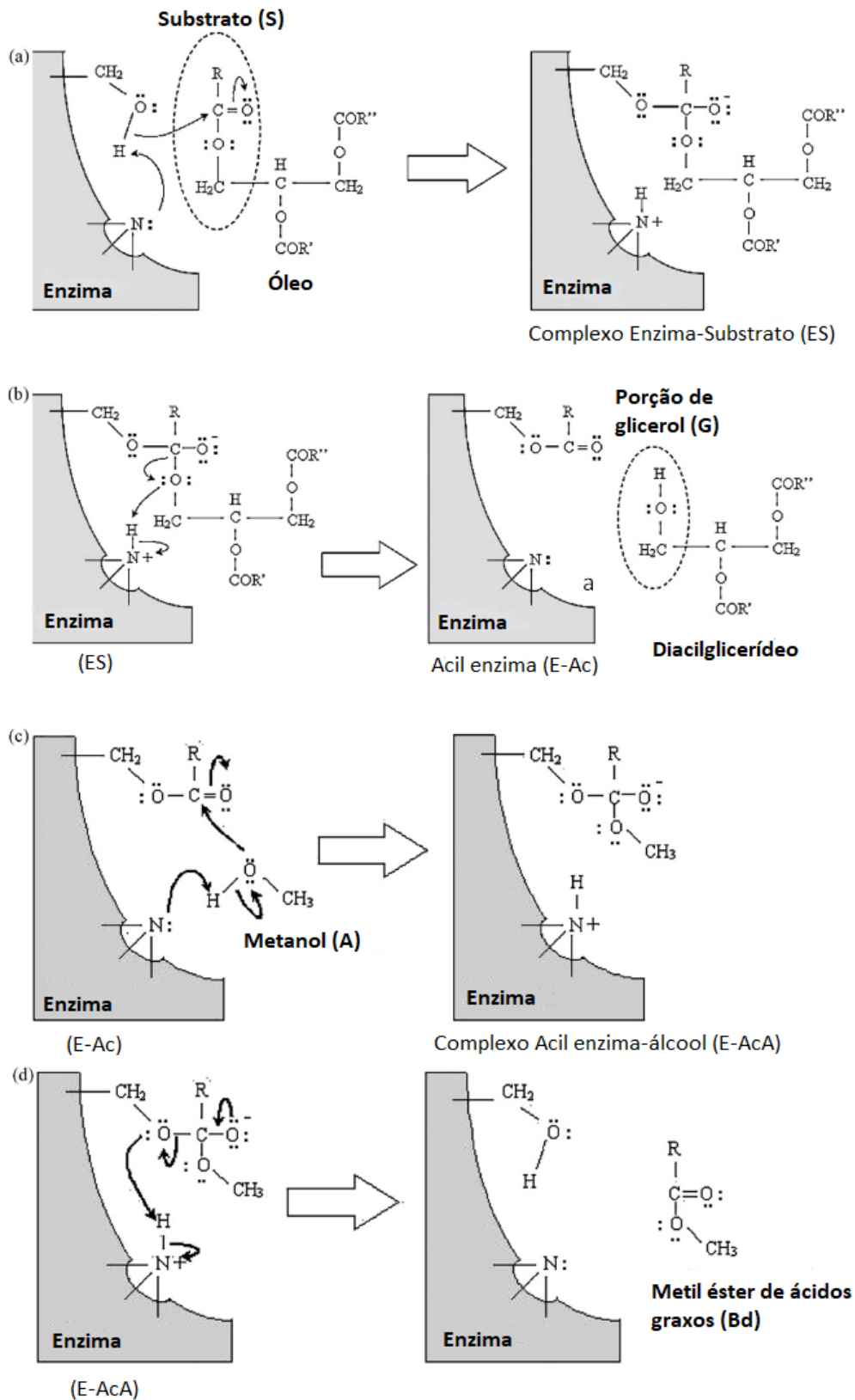
downloads mensais em todo o mundo, o *Scilab* é atualmente usado em diversos ambientes industriais e educacionais pelo mundo (SCILABORG, 2022).

2.3.1 Mecanismo de reação – Catálise Enzimática

Entender a cinética da transesterificação catalisada por lipases imobilizadas é essencial para aprofundar a otimização do processo, investigar os mecanismos de reação e simular a cinética da reação. O sistema reacionário é considerado, na maioria dos estudos cinéticos, fase pseudo-homogênea e o efeito de transferência de massa é normalmente desconsiderado (ZHAO et al., 2015). Similar à hidrólise e a processos de esterificação com lipases como catalisador, a transesterificação pseudo-homogênea é geralmente modelada pelo mecanismo Ping-Pong Bi Bi (AL-ZUHAIR et al., 2007; ZHAO et al., 2015).

O mecanismo de reação Ping-Pong Bi Bi para as lipases imobilizadas foi utilizado por Al-Zuhair et al. (2007) para descrever a cinética de reação envolvida na síntese do biodiesel. O mecanismo consiste nos seguintes passos (Figura 8). (a) Adição nucleofílica para formar o complexo enzima-substrato, em que o nucleófilo é o oxigênio do grupo hidroxila (-OH) da enzima. (b) Próton é transferido do ácido conjugado da amina do resíduo de um dos aminoácidos presentes no sítio ativo da enzima, resíduo caracterizado geralmente pela tríade catalítica Ser-His-Asp/Glu (COSTA, 1999), para o átomo de oxigênio do grupo alcóxi do substrato, em que “uma parte de glicerol” é formada. Se o substrato inicial era um TAG, um DAG será formado, se o substrato inicial era um DAG, então um MAG será formado, e finalmente se um MAG era o substrato inicial, então será formado o glicerol. (c) O átomo de oxigênio de uma molécula de metanol é adicionado ao átomo de carbono da carbonila ($-C=O$) do intermediário acil enzima para formar o complexo acil enzima-álcool. Por fim, (d) o átomo de oxigênio do complexo acil enzimático é eliminado e um próton é transferido do ácido conjugado da amina, resultando em metil éster de ácidos graxos, ou seja, biodiesel.

Figura 8 - Mecanismo de reação Ping-Pong Bi Bi para as lipases imobilizadas na produção de biodiesel a partir de triglicerídeos.



Fonte: adaptado de (AL-ZUHAIR, 2007)

Os passos do mecanismo também podem ser descritos por meio das equações (1)-(6):



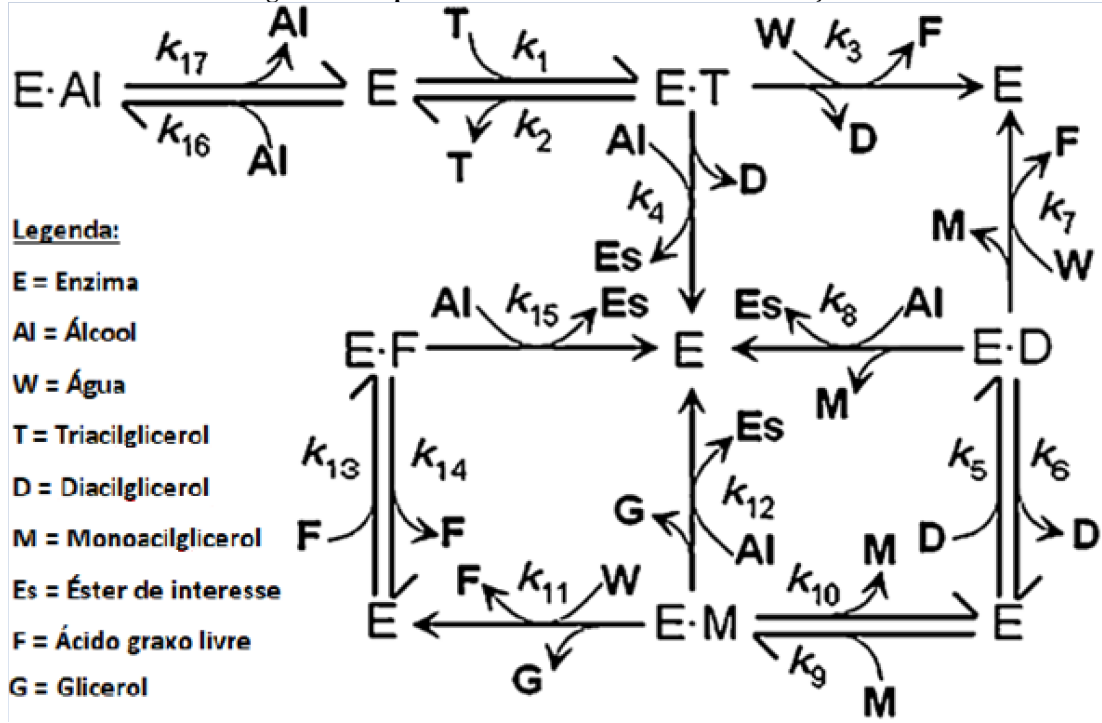
Cheirsilp et. al. (2008) realizaram um experimento de produção de biodiesel a partir de 5 g de óleo de palma, de composição 96,07% TAG e 3,93% DAG, e 0,29, 0,58 e 0,87 g de etanol para obter razão molar de etanol para óleo de dendê de 1, 2 e 3, respectivamente. A quantidade de água adicionada foi de 10% da massa de óleo de palma. Foi utilizado 0,2 g de lipase PS imobilizada em Accurel EP-100.

O modelo proposto pelos autores foi o escolhido para o desenvolvimento desse trabalho por conta da variedade de detalhes apresentada, especialmente em relação à cinética da reação. Apesar do artigo ser da década passada, a necessidade de uma descrição cinética aprofundada, com mecanismo, equações e valores de parâmetros, para a simulação e para a discussão foi o fator determinante para a escolha desse modelo, visto que os parâmetros cinéticos de uma reação química específica podem ser difíceis de serem encontrados, pois exigem a realização de experimentos e medidas rigorosas (TAN et. al., 2010). E esse certamente foi o caso para a reação de transesterificação catalisada por lipases imobilizadas.

Os autores propõem um modelo para descrever o mecanismo geral para a produção de biodiesel. Esse modelo foi chamado de ‘mecanismo 3’ e inclui, além do mecanismo de reação Ping-Pong Bi Bi, que explica a transformação direta de TAG a Biodiesel; as reações paralelas, como a inibição da enzima pelo álcool. O ‘mecanismo 3’ parte de três hipóteses básicas: (1) a resistência a transferência de massa é insignificante e, portanto, desprezada; (2) os ácidos graxos liberados a partir do triglicerídeo podem ser agrupados e tratados como um único constituinte, aquele que prevalece no perfil de ácidos graxos; (3) a inibição da enzima pelo álcool segue um mecanismo de inibição competitiva. O mecanismo 3 ainda segue outras hipóteses, buscando tanto a simplificação dos mecanismos 1 e 2 descritos pelos mesmos autores quanto a aproximação à realidade. São elas: (4) a descomplexação da enzima na reação de hidrólise ocorre de forma rápida, sendo que não é necessária uma etapa de reação

para descrevê-la; (5) a transesterificação ocorre diretamente por alcoólise do triacilglicerol ao invés de duas etapas simultâneas de hidrólise e esterificação. Para auxiliar na compreensão os autores também apresentam o esquema conceitual (Figura 9), o qual representa o mecanismo de reação proposto.

Figura 9 – Esquema conceitual do ‘mecanismo de reação 3’.



Fonte: adaptado de (CHEIRSILP et. al., 2008).

2.3.2 Modelagem Cinética

Cheirsilp et. al. (2008) desenvolvem as equações de velocidade do ‘mecanismo 3’, partindo das hipóteses apresentadas e do esquema conceitual da Figura 9. Essas equações são apresentadas a seguir:

$$\frac{d[TAG]}{dt} = -(V_{mT}[W] + V_{eT}[A])[TAG][E^*] \quad (7)$$

$$\frac{d[DAG]}{dt} = ((V_{mT}[W] + V_{eT}[A])[TAG] - (V_{mD}[W] + V_{eD}[A])[DAG])[E^*] \quad (8)$$

$$\frac{d[MAG]}{dt} = ((V_{mD}[W] + V_{eD}[A])[DAG] - (V_{mM}[W] + V_{eM}[A])[MAG])[E^*] \quad (9)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = (V_{mM}[W] + V_{eM}[A])[MAG][E^*] \quad (10)$$

$$\frac{d[AGL]}{dt} = ((V_{mT}[TAG] + V_{mD}[DAG] + V_{mM}[MAG])[W] - V_{eEs}[FFA][A])[E^*] \quad (11)$$

$$\frac{d[W]}{dt} = -(V_{mT}[TAG] + V_{mD}[DAG] + V_{mM}[MAG])[W][E^*] \quad (12)$$

$$\frac{d[Es]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = (V_{eT}[TAG] + V_{eD}[DAG] + V_{eM}[MAG] + V_{eEs}[FFA])[A][E^*] \quad (13)$$

A variável $[E^*]$ apresentada nas Equações (7)-(13) é

$$[E^*] = \frac{mE}{1 + K_{mT}[TAG] + K_{mD}[DAG] + K_{mM}[MAG] + K_{mF}[AGL] + \left(\frac{A}{K_I}\right)} \quad (14)$$

em que V_{mT} , V_{mD} e V_{mM} são constantes de velocidade da reação de hidrólise para TAG, DAG e MAG, respectivamente. E são definidas por:

$$V_{mT} = \frac{k_3 k_1}{k_2}, V_{mD} = \frac{k_7 k_5}{k_6}, V_{mM} = \frac{k_{11} k_9}{k_{10}}$$

enquanto que V_{eT} , V_{eD} , V_{eM} e V_{eEs} são as constantes de velocidade da reação de etanolise para TAG, DAG, MAG e AGL, respectivamente. Elas são definidas como:

$$V_{eT} = \frac{k_4 k_1}{k_2}, V_{eD} = \frac{k_8 k_5}{k_6}, V_{eM} = \frac{k_{12} k_9}{k_{10}}, V_{eEs} = \frac{k_{15} k_{13}}{k_{14}}$$

finalmente, as constantes de equilíbrio de descomplexação da enzima K_{mT} , K_{mD} , K_{mM} e K_{mF} ; e a constante de inibição pelo álcool K_I são:

$$K_{mT} = \frac{k_1}{k_2}, K_{mD} = \frac{k_5}{k_6}, K_{mM} = \frac{k_9}{k_{10}}, K_{mF} = \frac{k_{13}}{k_{14}}, K_I = \frac{k_{17}}{k_{16}}$$

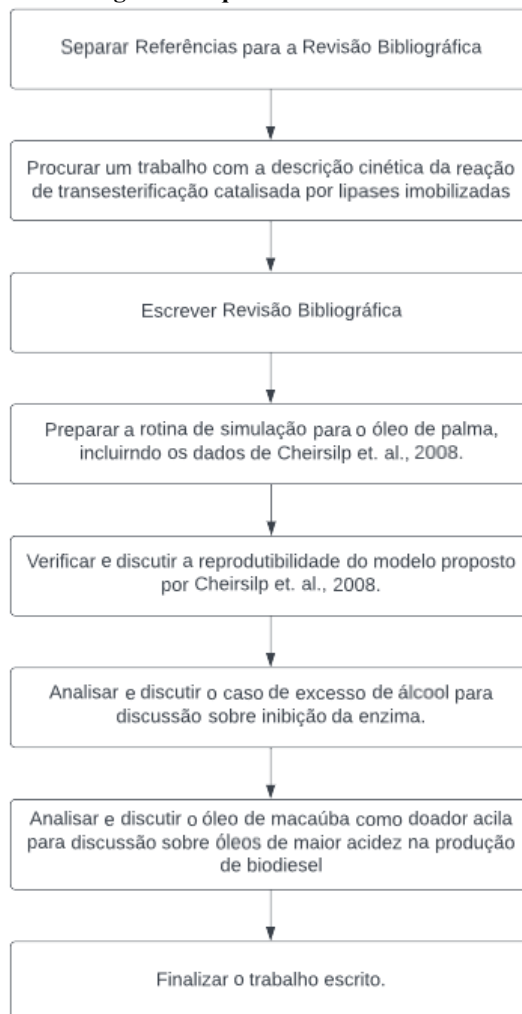
A inibição que ocorre aqui é a inibição competitiva da lipase pelo álcool. A inibição enzimática por moléculas pequenas serve como um importante mecanismo de controle de sistemas biológicos. Isso é frequentemente aplicado como estratégia para a pesquisa de fármacos e fornece uma visão do funcionamento do mecanismo de atividade enzimática, por exemplo, identificando resíduos críticos para a catálise (MAZZEI, 2016).

Na inibição competitiva o inibidor se liga à enzima independentemente da presença de substrato, em um equilíbrio reversível do tipo $E + I \rightleftharpoons EI$. O inibidor competitivo é estruturalmente semelhante ao substrato e se aloca no mesmo sítio ativo da enzima, impedindo a ligação do substrato e, portanto, diminuindo a proporção de moléculas da enzima ligadas ao substrato. Sob essas condições, o substrato pode superar o inibidor ou a inibição pode ser aliviada em concentrações maiores de substrato (MAZZEI, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho seguiu os passos indicados no fluxograma da Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma Sequencial de atividades deste trabalho.



Fonte: O Autor, 2022.

Nas equações de velocidade apresentadas por Cheirsilp et. al. (2008), existem 12 parâmetros desconhecidos, que são as constantes de velocidade de reação, e de equilíbrio. Os autores estimam o valores dessas constantes ajustando as equações do modelo com os dados experimentais obtidos variando a concentração de etanol. Os valores obtidos pelos autores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros das equações de velocidade do ‘mecanismo 3’.

Parâmetros	Valores
Constantes de velocidade ($\text{mmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	
V_{mT}	$7,619.10^{-2}$
V_{mD}	$8,128.10^{-2}$
V_{mM}	$1,951.10^{-1}$
V_{eEs}	1,383
V_{eT}	2,751
V_{eD}	1,176
V_{eM}	0,965
Constantes de Equilíbrio (g/mmol)	
K_{mT}	$2,891.10^{-2}$
K_{mD}	$2,322.10^{-2}$
K_{mM}	$1,974^{-2}$
K_{mF}	$1,121.10^{-2}$
Constante de Inibição (mmol/g)	
K_I	0,882

Fonte: adaptado de (CHEIRSILP et. al., 2008).

A partir dos dados obtidos por esses autores, este trabalho utilizou o “Solucionador de Equações Ordinárias”, comando *ode* do *Scilab* para elaborar uma simulação de produção do biodiesel em larga escala em diferentes situações, alterando condições iniciais como a concentração de etanol e a natureza do óleo utilizado como reagente. A seguir são apresentadas as hipóteses utilizadas na simulação: (1) O material trata-se de um Reator Descontínuo Agitado, de mistura perfeita, para que o foco seja apenas a cinética e ao invés do projeto de um reator com dimensões especificadas; (2) A massa molar de ácido graxo livre é uma média igual à massa molar do ácido graxo de maior concentração na amostra, normalmente o oleico (MONCADA, 2019); (3) Para converter a %AGL em índice de acidez, basta multiplicar o valor encontrado por 1,99 (CALERA, 2018; BAHANI et. al., 2014); (4) Os dados de entrada, isto é, a cinética e os parâmetros da reação, se mantêm para óleos diferentes.

As rotinas confeccionadas pelo autor e utilizadas neste trabalho podem ser encontradas nos apêndices A, B e C, ao final do documento.

3.1 Usando óleo de palma (dendê) como doador acila

A primeira situação segue o cenário proposto no trabalho de Cheirsilp et. al. (2008). O óleo utilizado foi óleo de palma 96,07% TAG e 3,93% DAG com 10% de umidade m/m em relação ao óleo. E foi utilizado 0,2 g de lipase PS imobilizada em Accurel EP-100.

As propriedades dos reagentes e do meio reacional para o caso estequiométrico 1:3, TAG:Álcool, são apresentadas nas tabelas Tabela 3 e Tabela 4, respectivamente.

Tabela 3 – Propriedades dos Reagentes com Óleo de Palma como doador acila.

Representação	Descrição	Valor
MMO	Massa molar do óleo de palma	854,30 g/mol
MMA	Massa molar de etanol	46,06 g/mol
MMF	Massa Molar AGL (oleico)	282,47 g/mol
wF0	Fração mássica de AGLs no óleo	0
wM0	Fração mássica de MAG no óleo	0
wD0	Fração mássica de DAG no óleo	0,0393
wT0	Fração mássica de TAG no óleo	0,9607

Fonte: (CHEIRSILP et. al., 2008); (DERAWI et. al., 2014).

Tabela 4 - Propriedades do Meio Reacional com Óleo de Macaúba como doador acila (1:3).

Representação	Descrição	Valor
mO	Massa de óleo inicial (Base de Cálculo)	1000 g
CO0	Concentração Inicial Óleo de Macaúba	1,01 mmol/g
FFA0	Concentração Inicial AGLs	0,00 mmol/g
CT0	Concentração Inicial TAG	0,95 mmol/g
CD0	Concentração Inicial DAG	0,06 mmol/g
CM0	Concentração Inicial DAG	0,00 mmol/g
CA0	Concentração Inicial Álcool	3,02 mmol/g
CW0	Concentração Inicial Água	4,78 mmol/g
mE	Massa de Enzima	0,2 g

Fonte: O Autor, 2022.

3.2 Usando óleo de macaúba como doador acila

Na segunda situação, segue-se o mesmo modelo cinético e altera-se o óleo. Como comentado, utiliza-se da hipótese de que os parâmetros cinéticos são mantidos mesmo ao trocar a matéria-prima para que seja possível fazer a comparação dos resultados obtidos.

Os dados de entrada para o caso estequiométrico 1:3, TAG:Álcool são apresentados nas tabelas Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5 - Propriedades dos Reagentes com Óleo de Macaúba como doador acila.

Representação	Descrição	Valor
MMO	Massa molar do óleo de macaúba	859,07 g/mol
MMA	Massa molar de etanol	46,06 g/mol
MMF	Massa Molar AGL (oleico)	282,47 g/mol
wF0	Fração mássica de AGLs no óleo	0,4662
wM0	Fração mássica de MAG no óleo	0,0474
wD0	Fração mássica de DAG no óleo	0,1683
wT0	Fração mássica de TAG no óleo	0,3182

Fonte: (MONCADA, 2019).

Tabela 6 - Propriedades do Meio Reacional com Óleo de Macaúba como doador acila (1:3).

Representação	Descrição	Valor
mO	Massa de óleo inicial (Base de Cálculo)	1000 g
CO0	Concentração Inicial Óleo de Macaúba	1,00 mmol/g
FFA0	Concentração Inicial AGLs	0,66 mmol/g
CT0	Concentração Inicial TAG	0,15 mmol/g
CD0	Concentração Inicial DAG	0,12 mmol/g
CM0	Concentração Inicial DAG	0,07 mmol/g
CA0	Concentração Inicial Álcool	3,01 mmol/g
CW0	Concentração Inicial Água	4,79 mmol/g
mE	Massa de Enzima	0,2 g

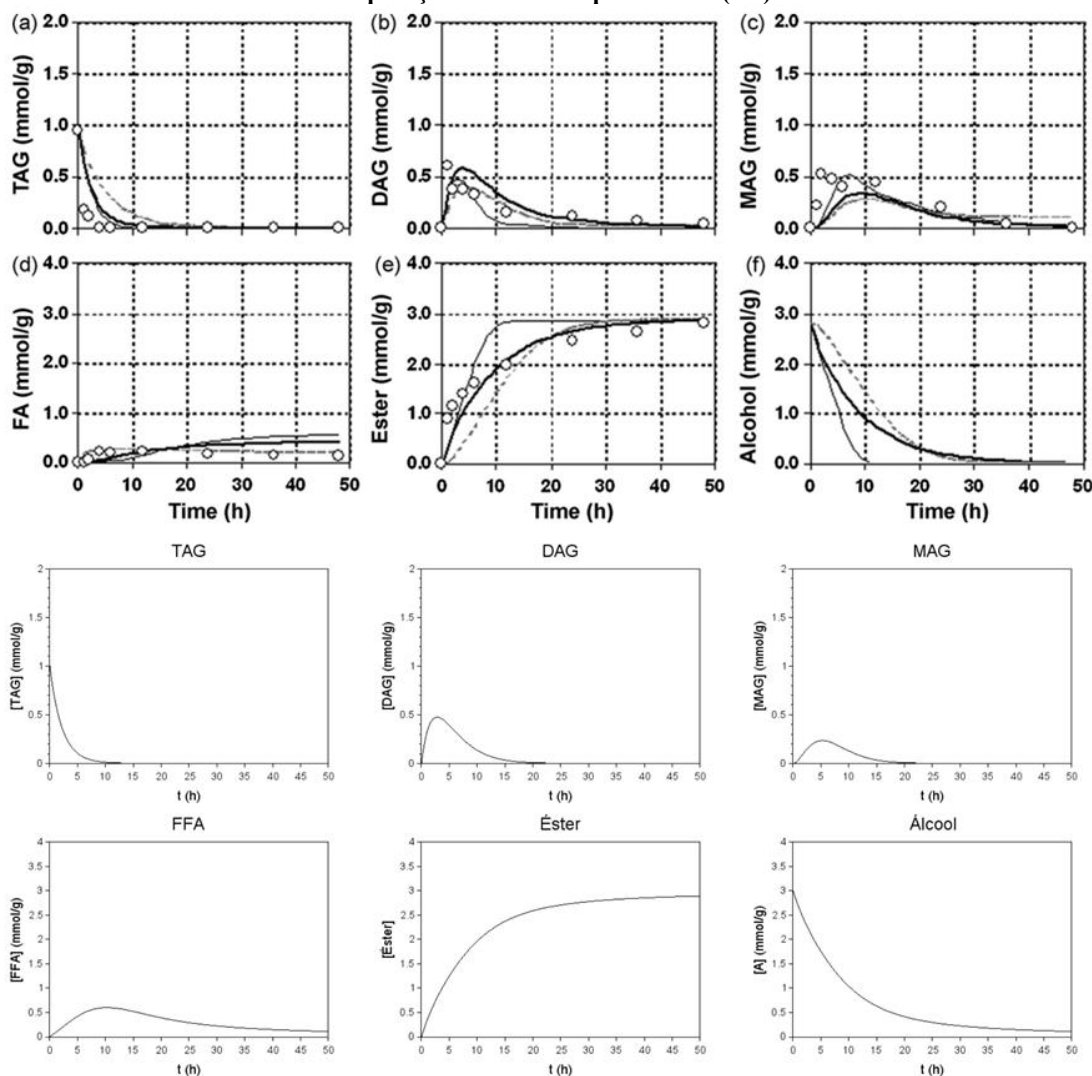
Fonte: O Autor, 2022.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Usando óleo de palma (dendê) como doador acila

Como os dados ponto a ponto não são disponibilizados por Cheirsilp et. al. (2008) em seu artigo, foi escolhido o método visual para confirmar a reprodutibilidade dos resultados obtidos pelos autores. Para isso foram feitos os mesmos gráficos nas proporções 1:1, 1:2 e 1:3, TAG:Álcool, apresentados pelos autores do artigo. Na Figura 11 mostra-se a comparação do gráfico do autor deste trabalho e do autor do artigo na proporção estequiométrica (1:3), utilizando o mesmo modelo cinético.

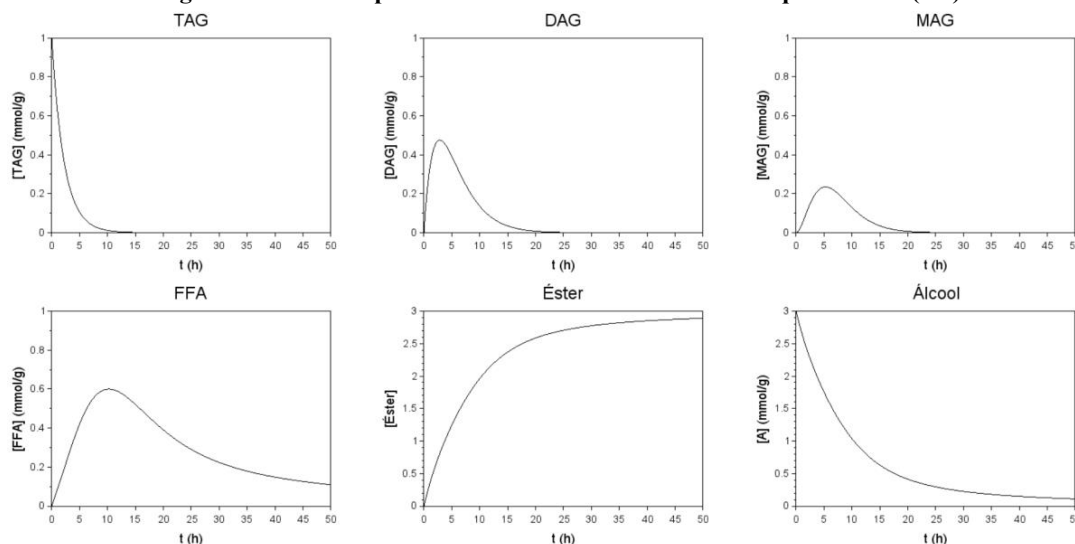
Figura 11 – Comprovação da reprodutibilidade do modelo proposto por Cheirsilp et. al., 2008, por comparação do caso estequiométrico (1:3).



Fonte: adaptado de (CHEIRSILP et. al., 2008).

Na Figura 11, é possível observar a semelhança dos gráficos confeccionados com os do modelo utilizado e portanto sua comprovação é notada. Desse modo, o modelo está validado e é possível utilizá-lo em outros cenários para outras discussões. Contudo, primeiramente os gráficos da Figura 11 são ampliados na Figura 12 para a discussão das particularidades da cinética da reação de transesterificação.

Figura 12 – Óleo de palma como doador acila no caso estequiométrico (1:3).



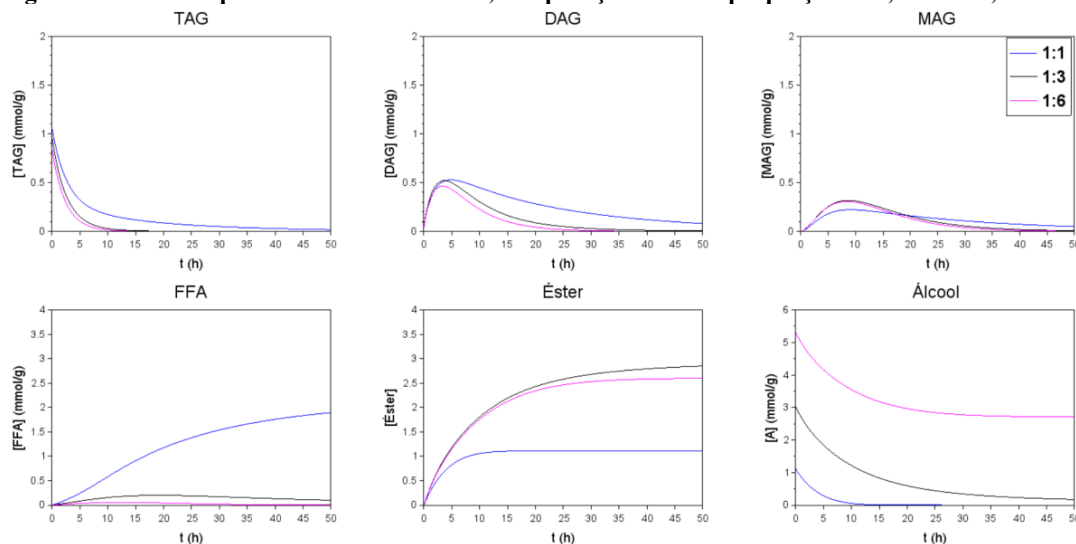
Fonte: O Autor, 2022.

Nos gráficos pode-se observar algumas propriedades do mecanismo de reação da transesterificação por catálise enzimática que condizem com o indicado no esquema da Figura 9. Em primeiro momento, o TAG predominante no óleo é convertido tanto a DAG, por alcoólise, quanto a FFA, por hidrólise. Simultaneamente e de modo similar, o DAG reage com etanol formando MAG, e com água formando FFA. Observa-se na Figura 12 que a curva de DAG está crescente até um pouco antes da metade do momento que o TAG chega a zero, aproximadamente 5 h. Nesse momento o equilíbrio formação/consumo de DAG se rompe e inicia-se um declínio da curva DAG, indicando predominância do consumo do reagente. Do mesmo modo, quando a concentração deste chega a metade de seu ápice, aproximadamente em 10 h, o equilíbrio formação/consumo de MAG cede ao lado do consumo, e a curva torna-se decrescente. O FFA é formado pela hidrólise de TAG, DAG e MAG, resultando em uma ascensão da curva do gráfico, contudo, ao se acabar o conteúdo de acilglicerídeos, a alcoólise do FFA para formar éster prevalece e a curva torna-se decrescente. Como o conteúdo de água na mistura é menor que o de etanol, é possível também observar, como esperado, que a hidrólise não vence a etanólise nesse caso. Além disso, evidentemente, ocorre apenas a formação de éster, portanto uma curva crescente ao longo das 50 horas, e somente o consumo de etanol, que permanece uma curva decrescente ao longo do tempo de reação.

A simulação cinética foi feita a partir de uma base de cálculo de 1000 g de óleo de palma e a rotina com a descrição lógica pode ser encontrada no Apêndice A.

Por conta disso, ao analisar o caso de excesso de álcool, por exemplo, não fica clara a comparação de rendimento e velocidade pela curva de concentração de ésteres, como pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 – Óleo de palma como doador acila, comparação entre as proporções 1:1, 1:3 e 1:6, óleo:álcool.



Fonte: O Autor, 2022.

Na Figura 13, comparando as curvas 1:1, em azul, e 1:3, em preto é possível perceber a grande diferença na concentração de ésteres (biodiesel), cerca de três vezes mais. A comparação do excesso de 1:6, em magenta, contudo, é mais complexa. O excesso de álcool altera as concentrações dos outros reagentes e também dos produtos. Portanto, há necessidade de comparação por uma variável diferente, foi escolhido o rendimento, que é descrito a seguir:

$$\text{Rendimento teórico} = 3 * CT0 + 2 * CD0 + CM0 + FFA0 \quad (15)$$

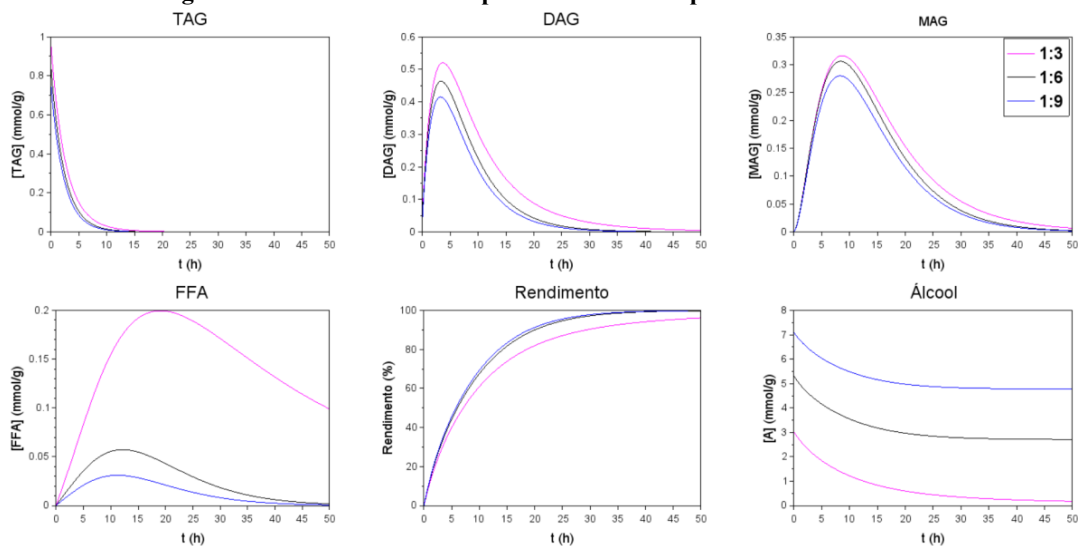
$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{[\text{Éster}] - [\text{Éster}]_0}{\text{Rendimento Teórico}} * 100\% = \frac{[\text{Éster}]}{\text{Rendimento Teórico}} * 100\% \quad (16)$$

Para o cálculo de rendimento teórico, isto é, a maior concentração possível de ésteres ao final da reação, é considerado que todos os radicais esterificáveis no meio reacional inicial, três a partir do TAG, dois a partir do DAG, e um para cada MAG e FFA, são convertidos em ésteres (biodiesel).

O rendimento em porcentagem é obtido pela razão entre o rendimento real, diferença entre a concentração do ésteres no ponto e a concentração inicial de ésteres, nesse caso igual a zero; e o rendimento teórico.

Com o modelo validado e o rendimento descrito, é possível analisar outros modelos de interesse, como o caso de excesso de etanol, comparando-se as proporções 1:3, 1:6 e 1:9, TAG:Álcool. Essa comparação é apresentada na Figura 14.

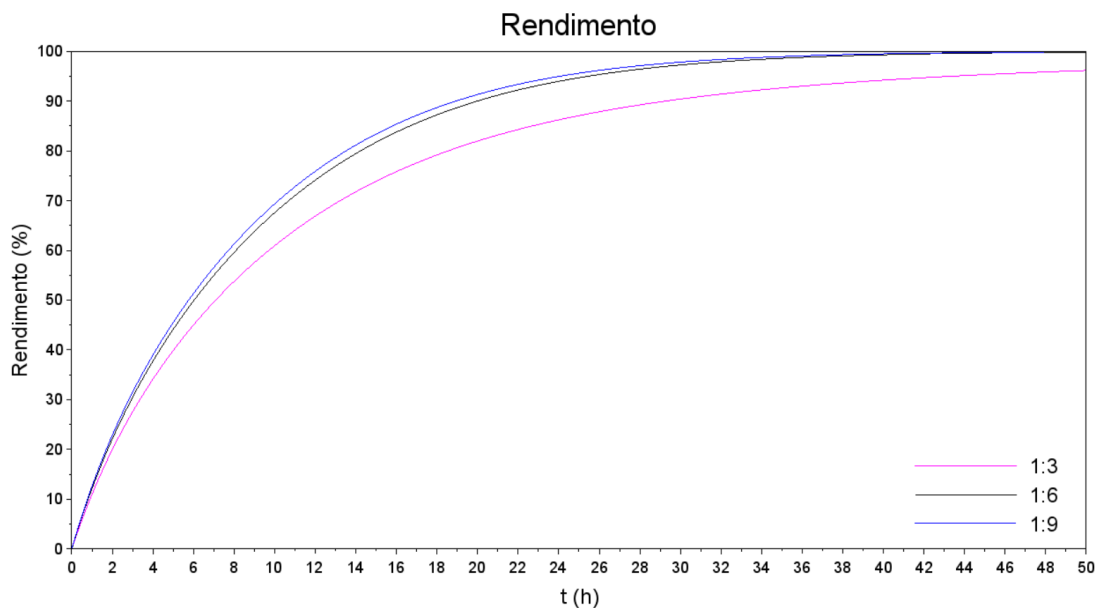
Figura 14 – Excesso de etanol para o caso óleo de palma como doador acila.



Fonte: O Autor, 2022.

É possível observar que as curvas apresentadas para os três casos são similares. A variável de interesse para analisar a influência de excesso de álcool, contudo, é rendimento. A Figura 15 destaca esse gráfico.

Figura 15 – Rendimento com excesso de etanol para o caso óleo de palma como doador acila.



Fonte: O Autor, 2022.

A análise da comparação do rendimento para os três casos leva a observar que entre as proporções 1:3, magenta na Figura 14, e 1:6, preto na Figura 15, existe uma diferença

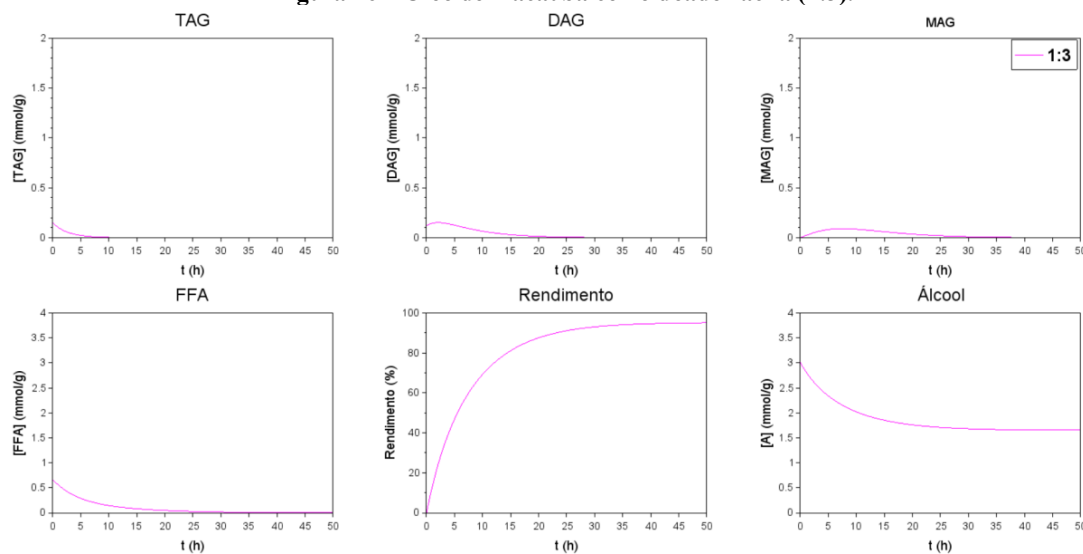
perceptível de rendimento e, pela inclinação inicial da curva, de velocidade de reação. Essa diferença não persiste quando comparados os casos 1:6 e 1:9, azul na Figura 14, isto é, a diferença existe mas não é significativa como na primeira comparação. Isso era de se esperar já que uma das equações utilizadas para a descrição do modelo de Cheirsilp et. al. (2008) é a inibição da enzima pelo etanol. Então essa análise comprova a inibição competitiva da enzima pelo álcool e indica que o aumento da concentração de etanol não reproduz um aumento proporcional da velocidade de reação ou do rendimento da reação, podendo ser interessante economicamente analisar a quantidade ideal de álcool a ser adicionada para a produção de biodiesel.

4.2 Usando óleo de macaúba como doador acila

O óleo da macaúba é um óleo de maior acidez que o óleo de palma e, portanto, difícil de ser processado pelo método convencional de produção do biodiesel, isto é, por transesterificação com catálise básica. Os óleos residuais, como o óleo de cozinha usado, são também matérias-primas de alta acidez, contudo, com menor quantidade de dados na literatura, nesse sentido o óleo de macaúba foi escolhido pela sua semelhança em fator de acidez, se teoricamente seria possível processar esses resíduos pelo método de catálise enzimática.

Foram substituídos os valores indicados na Tabela 5 na rotina do SciLab, a rotina para esse segundo caso está disponível no Apêndice B deste trabalho. Então, o caso estequiométrico 1:3 foi escolhido para a análise e é apresentado a seguir. Note que a principal diferença é a pureza do óleo de macaúba, a fração mássica de TAG, $w_F=0,4662$, é menor que a do caso anterior, $w_F = 0,9607$. Portanto, DAG, MAG e FFA também predominam no óleo de macaúba. Esse é um caso interessante de ser analisado pelo modelo, pois como comentado é de extremo interesse utilizar-se de óleos com menor pureza, que são dificilmente processados pelo método convencional de transesterificação por catálise básica.

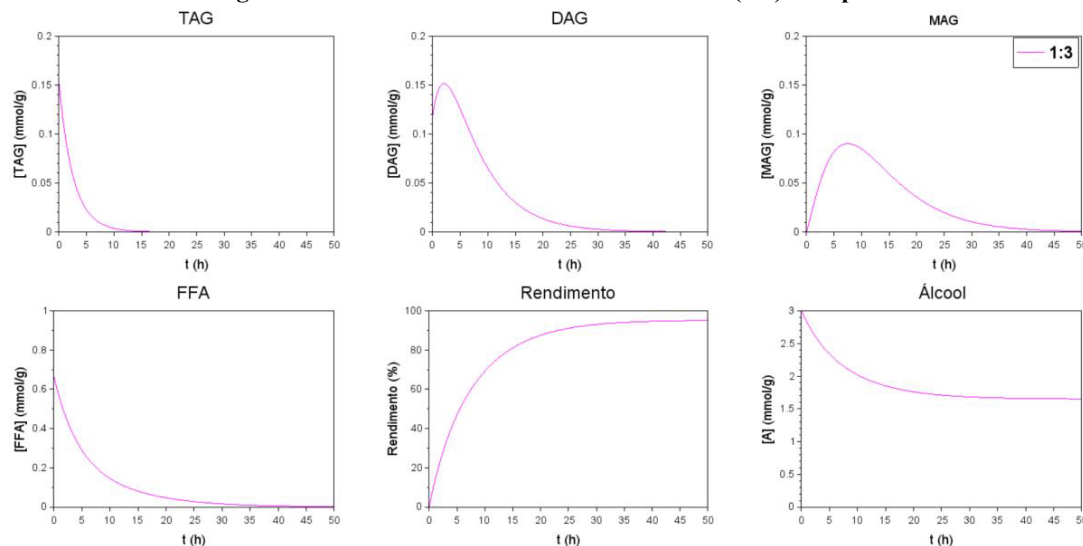
Figura 16 – Óleo de macaúba como doador acila (1:3).



Fonte: O Autor, 2022.

Comparando a Figura 16 com a Figura 12 em que o óleo de dendê é doador acila para o caso 1:3, pode-se observar que as quatro curvas [TAG], [DAG], [MAG] e [FFA] em função do tempo, iniciam em valores maiores que zero na Figura 15. Além disso, a escala utilizada na Figura 12 é inadequada para o óleo de macaúba, portanto, amplia-se a Figura 16 resultando Figura 17 para discutir as propriedades do modelo de óleo de macaúba como doador acila.

Figura 17 - Óleo de macaúba como doador acila (1:3) – ampliado.



Fonte: O Autor, 2022.

A curva de TAG apresenta um declínio constante, sincronizado com a ascensão e declínio de DAG, que por sua vez apresenta sincronia com a mudança de trajetória de MAG. Contudo, na curva de FFA percebe-se uma mudança, não há ascensão da curva, apenas declínio, isso indica que a alcoólise predomina nesse caso. Como a concentração inicial de FFA é maior nesse caso, a alcoólise consome também esse reagente para a formação do éster.

Sobre a curva da concentração de etanol também há uma observação interessante. Apesar de se estabelecer a razão molar 1:3, Etanol:Óleo de macaúba, o rendimento se aproxima de 95%, mas a concentração de álcool está muito distante de atingir zero. Isso pode ser explicado sabendo que a proporção estequiométrica é calculada para um óleo de maior pureza, com predominância de TAG. Para que ocorra conversão completa dos três ácidos graxos em biodiesel é necessário que a concentração em mol de álcool seja três vezes maior que a de TAG. Portanto, como o óleo de macaúba desse caso apresenta uma mínima quantidade de TAG na sua composição inicial, é esperado que a concentração de álcool na razão molar 1:3 seja, na verdade, um excesso. Em escala industrial costuma ser utilizado o excesso de álcool para garantir o rendimento máximo. Para o caso do óleo de macaúba como doador acila seria então válido considerar a opção de se utilizar a proporção estequiométrica em si como excesso, para garantir rendimento máximo da reação de transesterificação.

O sucesso de simular a cinética de reação com o óleo de macaúba pode ser indicativo da possibilidade do processamento de óleos residuais como o óleo de cozinha usado, que apresenta características semelhantes de alta acidez. Esse é um cenário animador por conta de baixos custo e demanda desses resíduos, que podem diminuir o custo da produção de biodiesel, levando a maiores porcentagens de substituição de biodiesel no diesel mineral. Além do possível aumento de aplicação industrial de catálise enzimática na produção do biocombustível.

5 CONCLUSÃO

A partir da cinética de reação descrita no trabalho de Cheirsilp et. al. (2008), este trabalho teve sucesso em reproduzir o resultado obtido pelos autores. Com isso, o modelo foi utilizado para demonstrar, entender e explicar as particularidades da reação de transesterificação para produção de biodiesel através da simulação realizada no software *Scilab* da cinética da reação de transesterificação catalisada por lipase imobilizada. Foi analisado o caso de excesso de álcool, demonstrando que o aumento da concentração inicial de álcool não reflete em um aumento proporcional do rendimento e velocidade da reação de transesterificação, caracterizando um caso de inibição do catalisador pelo reagente. O modelo foi também utilizado para simular o óleo de macaúba como doador acila, este foi escolhido pela sua alta acidez, . A análise desse caso produziu resultados similares ao do óleo de palma, sinal de que a catálise enzimática é capaz de sintetizar o biodiesel até mesmo a partir de um óleo reagente menos nobre. O sucesso de simular a cinética de reação com o óleo de macaúba pode ser indicativo da possibilidade do processamento de óleos residuais como o óleo de cozinha usado, que apresenta características semelhantes de alta acidez. Esse é um cenário animador por conta de baixos custo e demanda desses resíduos, que podem diminuir o custo da produção de biodiesel, levando a maiores porcentagens de substituição de biodiesel no diesel mineral. Além do possível aumento de aplicação industrial de catálise enzimática na produção do biocombustível.

6 REFERÊNCIAS

- AL-ZUHAIR, Sulaiman; LING, Fan Wei; JUN, Lim Song. [Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. *Process Biochemistry*, v.42, n. 6, p. 951-960, jun. 2007.](#) Acesso em 13 de ago. de 2021.
- ALISSON, Elton. [Proálcool: uma das maiores realizações do Brasil baseadas em ciência e tecnologia. Agência FAPESP. 05 dez. 2016.](#) Acesso em 10 de ago. de 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). [Produção de fornecimento de biocombustíveis: Biodiesel: Informações de mercado – 2020. 07 abr. 2021.](#) Acesso em 11 de ago. de 2021.
- ANTCZAK, M. S.; KUBIAK, A.; ANTCZAK, T.; BIELECKI, S. [Enzymatic biodiesel synthesis Key factors affecting efficiency of the process. *Renewable Energy*, v. 34, n. 5, p. 1185-1194, mai. 2009.](#) Acesso em 14 de ago. de 2021.
- ANTONI, D.; ZVERLOV, V. V.; SCHWARZ, W. H. [Biofuels from microbes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 77, p. 23-35, 22 set. 2007.](#) Acesso em 14 de jul. de 2021.
- ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIOCOMBUSTÍVEIS DO BRASIL (APROBIO). [Notícia: Biodiesel e suas propriedades. 12 jan. 2017.](#) Acesso em 12 de ago. de 2021.
- BAHANI, R.; YOUSSEF, S.; BEZZARGA, M.; ADBERRABBA, M. [Waste Frying Oil with High Levels of Free Fatty Acids as one of the prominent sources of Biodiesel Production. *J. Mater. Environ. Sci.*, v. 6, n. 4, p. 1178-1185, set. de 2014.](#) Acesso em 22 de jan. de 2022.
- BARDHAN, P.; DEKA, A.; BHATTACHARYA, S. S.; MANDAL, M.; KATAKI R. [Economical aspect in biomass to biofuel production. *Value-Chain of Biofuels*, c. 18, p. 395-427, 2022.](#) Acesso em 10 de ago. de 2022.
- BÉLAFI-BAKÓ, K.; KOVÁCS, F.; GUBICZA, L.; HANCSÓK, J. [Enzymatic Biodiesel Production from Sunflower Oil by *Candida antarctica* Lipase in a Solvent-free System. *Biocatalysis and Biotransformation*, v. 20, n. 6, p. 437-439, 22 jun. 2002.](#) Acesso em 22 de nov. de 2021.
- BRASIL. [Lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Brasil: Casa Civil, \[2005\].](#) Acesso em 20 de abr. de 2022.

- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. [Plano Nacional de Agroenergia. 2006.](#) Acesso em 10 de ago. de 2021.
- BRASIL. [Biodieselbr. 01 abr. 2014.](#) Acesso em 10 de ago. de 2022.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. [Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel \(PNPB\), 2019.](#) Acesso em 10 de ago. de 2021.
- BUTLER, Thomas J. and Likens, Gene E. ["acid rain". Encyclopedia Britannica, 2007.](#) Acesso em 16 de nov. de 2021.
- CALERA, Gabrielle C. [Produção de biodiesel por hidroesterificação de óleo de frango e óleo bruto de macaúba \(Acrocomia aculeata\). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Química. Araraquara, 2018.](#) Acesso em 22 de jan. de 2022.
- CASTIGLIONI, Gabriel Luis. [Estudo da Produção e utilização da lipase de Burkholderia cepacia na síntese enzimática de biodiesel. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2009.](#) Acesso em 20 de jul. de 2021.
- CHAVANNE, G. *Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants.* BE 422.877A. Depósito: 28 jun. 1937. Publicação: 31 out. 1937.
- CHEIRSILP, Benjamas; H-Kittikun, Aran; Limkatanyu, Suchart. [Impact of transesterification mechanisms on the kinetic modeling of biodiesel production by immobilized lipase. Biochemical Engineering Journal, v. 42, n. 3, p. 261-269, 01 dez. 2008.](#) Acesso em 17 de fev. de 2022.
- COSTA, VALENTIM E. U.; AMORIN, HERMES L. N. [O Emprego de Lipases como Agentes de Resolução Cinética de Enantiômeros em Síntese Orgânica: Aspectos Gerais sobre a Influência do Solvente. Química Nova, v. 22, n. 6, p. 863-873, dez. 1999.](#) Acesso em 29 de nov. de 2021.
- DERAWI, Darfizzi; ABDULLAH, Bashar M.; HURI, Hasniza Z.; YUSOP, Rahimi M.; SALIMON, Jumat; HAIRUNISA, Nany; SALIH, Nadia. [Palm Olein as Renewable Raw Materials for Industrial and Pharmaceutical Products Applications: Chemical Characterization and Physicochemical Properties Studies. Advances in Materials Science and Engineering, v. 2014, ID 134063, 5 páginas, 2014.](#) Acesso em 17 de fev. de 2022.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). [Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional. 2021.](#) Acesso em 14 de jul. de 2021.
- ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). [Monthly Energy Review. Estados Unidos da América, abr. 2021.](#) Acesso em 14 de jul. de 2021.

- FJERBAEK, Lene; CHRISTENSEN, Knud V.; NORDDAHL, Birgir. [A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, n. 5, p. 1298-1315, 2009.](#) Acesso em 14 de ago. de 2021.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. [Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oils Chemists Society**, v. 61, p. 1638-1643, 1984.](#) Acesso em 13 de ago. de 2021.
- FUKUDA, Hideki; KONDO, Akihiko; NODA, Hideo. [Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.](#) Acesso em 12 de ago. de 2021.
- GAMBA, Muriell. [Produção de Biodiesel através de Catálise enzimática em Líquido Iônico. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Química, abr. 2009.](#) Acesso em 13 de ago. de 2021.
- GAZEY, Chris. [Effects of Soil Acidity. **Department of Primary Industries and Regional Development: Agriculture and Food**, 2018.](#) Acesso em 16 de nov. de 2021.
- GERPEN, J. H. V. & HE, B. B. [Biodiesel and renewable diesel production methods. **Advances in Biorefineries**, c. 14, p. 441-475, 2014.](#) Acesso em 10 de ago. de 2022.
- INTERNACIONAL ENERGY AGENCY (IEA). [Transport sector CO2 emissions by mode in the Sustainable Development Scenario. p. 2000-2030, nov. 2019.](#) Acesso em 11 de ago. de 2021.
- INTERNACIONAL ENERGY AGENCY (IEA). [World Energy Balances. Jul. 2020.](#) Acesso em 14 de jul. de 2021.
- INTERNACIONAL ENERGY AGENCY (IEA). [Reports. Global Energy Review. 2021.](#) Acesso em 10 de ago. de 2021.
- INTERNACIONAL TRANSPORT FORAM (ITF). [How Transport CO2 Reduction Pledges Fall Short. Nov. 2018.](#) Acesso em 10 de ago. de 2021.
- JEGANNATHAN, K. R.; ABANG, Sariah; PONCELET, Denis; CHAN, E.S.; RAVINDRA, Pogaku. [Production of Biodiesel Using Immobilized Lipase - A Critical Review. **Crit Rev Biotechnol**, v. 28, n. 4, p. 253-264, 2008.](#) Acesso em 14 de ago. de 2021.
- JEGANNATHAN, K. R.; ENG-SENG, C.; RAVINDRA, P. [Economic assessment of biodiesel production: Comparison of alkali and biocatalyst processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 745-751, 2011.](#) Acesso em 10 de ago. de 2022.
- JESIONOWSKI, T.; ZDARTA, J.; KRAJEWSKA, B. [Enzyme immobilization by adsorption: a review. **Adsorption**, v. 20, p. 801-821, 2014.](#) Acesso de 12 de ago. de 2022.

- KNOTHE, Gerhard & RAZON, Luis F. [Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36-59, 2016.](#) Acesso em 10 de ago. de 2021.
- KNOTHE, Gerhard & Van, J. & Krahl, Jürgen & Pereira Ramos, Luiz. [**Manual do Biodiesel** p.6-8. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.](#) Acesso em 28 de jul. de 2021.
- KRISE, Keith Michael. [**Enzymes: Moving at the Speed of Life. NCW 2021 Celebrating Chemistry: Fast or Slow ... Chemistry Makes It Go!, 2021.**](#) Acesso em 11 de ago. de 2022.
- LEHNINGER, T. M., NELSON, D. L. & COX, M. M. Princípios de Bioquímica. 6ª Edição. Ed. Artmed., p. 189-221, 2014.
- LISBOA, Vinícius. [Economia: Notícia: “Petrobrás reduz preço do diesel nas refinarias em R\\$ 0,08”. **Agência Brasil**, 09 abr. 2021.](#) Acesso em 12 de ago. de 2021.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F.. [Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.11, n. 6, p. 1300-1311, ago. 2007.](#) Acesso em 13 de ago. de 2021.
- MAZZEI, L.; CIURLI, S.; ZAMBELLI, B. [Isothermal Titration Calorimetry to Characterize Enzymatic Reactions. **Methods in Enzymology**, v. 567, c. 9, p. 215-236, 2016.](#) Acesso em 12 de ago. de 2022.
- MONCADA, John J. M. [**PIRÓLISE DOS SABÕES DERIVADOS DOS ÓLEOS DA POLPA DA MACAÚBA E DE CRAMBE PARA A OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO.** Universidade de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2019.](#) Acesso em 15 de mai. de 2022.
- PRESSE, France. [Economia e Negócios: Petróleo: Veja a Cronologia do preço do petróleo nos EUA. **Portal G1 notícias**, 19 fev. 2008.](#) Acesso em 28 de jul. de 2021.
- PUPO, Marília M. de S.; ALMEIDA, André R.; MAIA, Wendel A.; RAMOS, André L. D. [**Produção de biodiesel via hidroesterificação utilizando catalisadores ácidos.** Universidade Federal de Sergipe, 2011.](#) Acesso em 16 de nov. de 2021.
- RAMOS, L. P.; Kothe, V.; César-Oliveira. M. A. F.; Muniz-Wypych, A. S.; Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. S. [Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Rev. Virtual Quim.**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017. Data de publicação na Web: 09 dez. 2016.](#) Acesso em 11 de ago. de 2021.
- REN21. [Renewable 2021 Global Status Report. **Renewables Now**, 2021.](#) Acesso em 10 de ago. de 2021.
- REUTERS. [ECONOMIA: Congresso da Argentina aprova Lei para reduzir biocombustíveis na gasolina. **G1 Globo**, 16 jul. 2021.](#) Acesso em 11 de ago. de 2021.

- ROBLES-MEDINA, A.; GONZÁLEZ-MORENO, P. A.; ESTEBAN-CERDÁN, L.; MOLINA-GRIMA, E. [Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 4, p. 398-408, 2009.](#) Acesso em 14 de ago. de 2021.
- RODRIGUEZ-ABETXUKO, A.; SÁNCHEZ-deALCÁZAR, D.; MUÑUMER, P.; BELOQUI, A. [Tunable Polymeric Scaffolds for Enzyme Immobilization. **Front. Bioeng. Biotechnol.**, v. 8, p. 830, 2020.](#) Acesso em 11 de ago. de 2022.
- RODRIGUES, Fábio. [Leilões de Biodiesel: Notícia: Edital do L81 é publicado com B12. **Revista BiodieselBR**, jul. 2021.](#) Acesso em 10 de ago. de 2021.
- RODRIGUES, Fábio. [Leilões de Biodiesel: Notícia: MUHs venderam 80,6 mil m³ de biodiesel no L81. **Revista BiodieselBR**, ago. 2021.](#) Acesso em 12 de Ago. de 2021.
- ROGELJ, J.; SHINDELL, D.; JIANG, K. *et al.* [Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. **Internacional Panel on Climate Change**, 2018.](#) Acesso em 15 de jul. de 2021.
- SCILABORG. [Open Source. 2022.](#) Acesso em 12 de ago. de 2022.
- SCHABERG, Paul G.; HAWLEY, Gary J.; HALMAN, Joshua M.; HUGGETT, Brett; EAGAR, Chris. [Forest Disturbance Processes: Acid Rain and Calcium Depletion. **USDA: United States Department of Agriculture Forest Service**, 2010.](#) Acesso em 16 de nov. de 2021.
- SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo; VARGAS, Rogério Matheus. [Transesterification of Vegetable Oils: A Review. **J. Braz. Chem Soc.**, v. 9, n. 3, p. 199-210, mai. 1998.](#) Acesso em 13 de ago. de 2021.
- SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SUGIHARA, A.; TOMINAGA, Y. [Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. **J. Mol. Catal. B: Enzym.**, v. 17, p. 133-142, 2002.](#) Acesso em 13 de ago. de 2021.
- SILVA, Nívea de Lima da. [**PRODUÇÃO DE BIODIESEL: PROCESSO E CARACTERIZAÇÕES.** Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2010.](#) Acesso em 20 de jul. de 2021.
- SOUZA, Livia Tereza de Andrade; VERÍSSIMO, Lizzy Ayra Alcântara; JOÃO, Benevides Costa Pessela; SANTORO, Marcelo Matos; RESENDE, Rodrigo R.; MENDES,

- Adriano A.; ["Imobilização enzimática: princípios fundamentais e tipos de suporte", p. 529 -568. In: **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria** - Vol. 4. São Paulo: Blucher, 2017.](#) Acesso em 11 de ago. de 2022.
- TAHER, Hanifa; AL-ZUHAIR, Sulaiman; AL-MARZOUQI, Ali H.; HAIK, Yousef; FARID, Mohammed M. [A Review of Enzymatic Transesterification of Microalgal Oil-Based Biodiesel Using Supercritical Technology. SAGE-Hindawi. **Enzyme Research**, 2011.](#) Acesso em 13 de ago. de 2021.
- TAN, Tianwei; LU, Jike; NIE, Kaili; DENG, Li; WANG, Fang. [Biodiesel Production with immobilized lipase: a review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 5, p. 628-634, 2010.](#) Acesso em 14 de ago. de 2021.
- TWI. [What is Simulation? What Does it Mean? \(Definition and Examples\). 2022.](#) Acesso em 10 de ago. de 2022.
- UNITED NATIONS. [What Is Climate Change?. 2021.](#) Acesso em 10 de ago. de 2022.
- VEDANA, Julio Cesar. [B100 - O desafio do motor verde - 100% biodiesel. **Revista BiodieselBR**, ago. 2010.](#) Acesso em 16 de nov. de 2021.
- WALTON, J. The fuel possibilities of vegetable oils. **Gas Oil Power**, v. 33, p. 167-168, 1938.
- YUNUS, Nursofia B. M.; ROSLAN, Nurul A. B.; YEE, Chin Sim; ABIDIN, Sumaiya Z. [Esterification of Free Fatty Acid in Used Cooking Oil Using Gelular Exchange Resin as Catalysts. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1274-1281, 2016.](#) Acesso em 14 de ago. de 2021.
- ZHAO, Xuebing; QI, Feng; YUAN, Chongli; DU, Wei; LIU, Dehua. [Lipase-catalyzed process for biodiesel production: Enzyme immobilization, process simulation and optimization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 182-197, 2015.](#) Acesso em 13 de ago. de 2021.
- ZHANG, Baohua; WENG, Yanqing; XU, Hong; MAO, Zhiping. [Enzyme immobilization for biodiesel production. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, p. 61-70, 2012.](#) Acesso em 14 de ago. de 2021.

APÊNDICE A - Simulação no software Scilab da cinética de produção de Biodiesel a partir da transesterificação de óleo de palma por catálise enzimática (lipases).

```
// Transesterificação com catálise enzimática
// Óleo de palma como doador acila

clear
clc

function df=sistEDO (t, y)
    TAG = y(1);
    DAG = y(2);
    MAG = y(3);
    Gly = y(4);
    FFA = y(5);
    W = y(6);
    Es = y(7);
    A = y(8);
    C = y(9);
    Et = mE/(1+KmT*TAG+KmD*DAG+KmM*MAG+KmF*FFA+A/KI);
    dT = -(VmT*W+VeT*A)*TAG*Et;
    dD = ((VmT*W+VeT*A)*TAG-(VmD*W+VeD*A)*DAG)*Et;
    dM = ((VmD*W+VeD*A)*DAG-(VmM*W+VeM*A)*MAG)*Et;
    dG = (VmM*W+VeM*A)*MAG*Et;
    dF = ((VmT*TAG+VmD*DAG+VmM*MAG)*W-VeEs*FFA*A)*Et;
    dW = -(VmT*TAG+VmD*DAG+VmM*MAG)*W*Et;
    dEs = (VeT*TAG+VeD*DAG+VeM*MAG+VeEs*FFA)*A*Et;
    dA = -dEs;
    dη = dEs/RT*100;
    // η = rendimento; RT = rendimento teórico
    df = [dT;dD;dM;dG;dF;dW;dEs;dA;dη];
endfunction

// Dados de entrada

// Parâmetros cinéticos (fixos)
VmT = 7.619e-2; // Cte. de taxa para hidrólise
de TAG[1/(mmol.h)]
VmD = 8.128e-2; // Cte. de taxa para hidrólise
de DAG[1/(mmol.h)]
VmM = 1.951e-1; // Cte. de taxa para hidrólise
de MAG[1/(mmol.h)]
VeEs = 1.383; // Cte. de taxa para
esterificação de ácido graxos livres
VeT = 2.751; // Cte. de taxa para etanólise
de TAG[1/(mmol.h)]
VeD = 1.176; // Cte. de taxa para etanólise
de DAG[1/(mmol.h)]
VeM = 0.965; // Cte. de taxa para etanólise
de MAG[1/(mmol.h)]
```

```

KmT = 2.891e-2;           // Cte. equilíbrio para TAG
[g/mmol]
KmD = 2.322e-2;           // Cte. equilíbrio para DAG
[g/mmol]
KmM = 1.974e-2;           // Cte. equilíbrio para MAG
[g/mmol]
KmF = 1.121e-2;           // Cte. equilíbrio para FFA
[g/mmol]
KI = 0.882;               // Cte. de Inibição por etanol
[mmol/g]

//Propriedades dos reagentes (óleo e álcool)
MMO = 854.3;               // Massa molar média do
óleo[g/mol]
MMF = 282.47;              // Massa molar média do
ácido graxo livre(ácido oleico) [g/mol]
MMA = 46.06;               // Massa molar do
álcool(Etanol) [g/mol]
wF0 = 0;                   // Fração mássica de FFA
no óleo [m/m]
wM0 = 0;                   // Fração mássica de MAG
no óleo [m/m]
wD0 = 0.0393;              // Fração mássica de DAG
no óleo [m/m]
wT0 = 0.9607;              // Fração mássica de TAG
no óleo [m/m]

// Propriedades meio reacional
mO = 1000;                 // Massa de óleo a ser
colocada inicialmente (Base de cálculo) [g]
nO = mO/MMO;               // Número de mols de óleo
a ser colocado inicialmente [mol]
nA = 9*nO;                 // Número de mols de
álcool a ser colocado inicialmente [mol]
mA = nA*MMA;               // Massa de álcool a ser
colocada inicialmente [g]
mE = 0.2;                  // Massa de enzima [g]
mW = 0.1*mO;               // Massa de água (10% m/m
de umidade, em relação ao óleo) [g]

// Número de mols de FFA, MAG, DAG e TAG no óleo
inicial, respectivamente
nF0 = wF0/MMF;
nM0 = wM0/MMF;
nD0 = wD0/(MMF*2);
nT0 = wT0/(MMF*3);

// Frações molares de FFA, MAG, DAG e TAG no óleo
inicial, respectivamente
xF0 = nF0/(nF0+nM0+nD0+nT0);
xM0 = nM0/(nF0+nM0+nD0+nT0);
xD0 = nD0/(nF0+nM0+nD0+nT0);
xT0 = nT0/(nF0+nM0+nD0+nT0);

```

```

        // Conc. inicial de Óleo de Palma, FFA, MAG, DAG, FAG,
        Álcool e Água, respectivamente.
        CO0 = nO*1e3/(mO+mA);
        FFA0 = xF0*CO0;
        CT0 = xT0*CO0;
        CD0 = xD0*CO0;
        CM0 = xM0*CO0;
        CA0 = nA*1e3/(mO+mA);
        CW0 = mW/18*1e3/(mO+mA);

        // Rendimento teórico
        RT = 3*CT0+2*CD0+CM0+FFA0;

        // Resolvendo o sistema de EDOS
        t = 0:0.1:50;
        y = ode([CT0;CD0;CM0;0;FFA0;CW0;0;CA0;0],0,t,sistEDO);
        // Gráfico
        subplot(231)
        plot(t,y(1,:), '-b')
        title('TAG')
        xlabel('t (h)')
        ylabel('[TAG] (mmol/g)')
        subplot(232)
        plot(t,y(2,:), '-b')
        title('DAG')
        xlabel('t (h)')
        ylabel('[DAG] (mmol/g)')
        subplot(233)
        plot(t,y(3,:), '-b')
        title('MAG')
        xlabel('t (h)')
        ylabel('[MAG] (mmol/g)')
        legend('1:3', '1:6', '1:9') // 1 legenda por plotagem
        subplot(234)
        plot(t,y(5,:), '-b')
        title('FFA')
        xlabel('t (h)')
        ylabel('[FFA] (mmol/g)')
        subplot(235)
        plot(t,y(9,:), '-b')
        title('Rendimento')
        xlabel('t (h)')
        ylabel('Rendimento (%)')
        subplot(236)
        plot(t,y(8,:), '-b')
        title('Álcool')
        xlabel('t (h)')
        ylabel('[A] (mmol/g)')

```


APÊNDICE B - Simulação no software Scilab da cinética de produção de Biodiesel a partir da transesterificação de óleo de macaúba por catálise enzimática (lipases).

```
// Transesterificação com catálise enzimática
// Óleo de macaúba como doador acila

clear
clc

function df=sistEDO(t, y)
    TAG = y(1);
    DAG = y(2);
    MAG = y(3);
    Gly = y(4);
    FFA = y(5);
    W = y(6);
    Es = y(7);
    A = y(8);
    C = y(9);
    Et = mE/(1+KmT*TAG+KmD*DAG+KmM*MAG+KmF*FFA+A/KI);
    dT = -(VmT*W+VeT*A)*TAG*Et;
    dD = ((VmT*W+VeT*A)*TAG-(VmD*W+VeD*A)*DAG)*Et;
    dM = ((VmD*W+VeD*A)*DAG-(VmM*W+VeM*A)*MAG)*Et;
    dG = (VmM*W+VeM*A)*MAG*Et;
    dF = ((VmT*TAG+VmD*DAG+VmM*MAG)*W-VeEs*FFA*A)*Et;
    dW = -(VmT*TAG+VmD*DAG+VmM*MAG)*W*Et;
    dEs = (VeT*TAG+VeD*DAG+VeM*MAG+VeEs*FFA)*A*Et;
    dA = -dEs;
    dη = dEs/RT*100;
    // η=rendimento; RT=Rendimento teórico.
    df = [dT;dD;dM;dG;dF;dW;dEs;dA;dC];
endfunction

// Dados de entrada
// Parâmetros cinéticos
/* hipótese: mesmos dados de entrada para óleos diferentes,
supondo que a cinética e os parâmetros se mantenham.*/
VmT = 7.619e-2; // Cte. taxa p/ hidrólise de
TAG[1/(mmol.h)]
VmD = 8.128e-2; // Cte. taxa p/ hidrólise de
DAG[1/(mmol.h)]
VmM = 1.951e-1; // Cte. taxa p/ hidrólise de
MAG[1/(mmol.h)]
VeEs = 1.383; // Cte. taxa p/ esterificação de ácido
graxos livres
VeT = 2.751; // Cte. taxa p/ etanólise de
TAG[1/(mmol.h)]
VeD = 1.176; // Cte. taxa p/ etanólise de
DAG[1/(mmol.h)]
```

```

VeM = 0.965;           // Cte. taxa p/ etanólise de
MAG[1/(mmol.h)]
KmT = 2.891e-2;        // Cte. eq. p/ TAG [g/mmol]
KmD = 2.322e-2;        // Cte. eq. p/ DAG [g/mmol]
KmM = 1.974e-2;        // Cte. eq. p/ MAG [g/mmol]
KmF = 1.121e-2;        // Cte. eq. p/ FFA [g/mmol]
KI = 0.882;           // Cte. de Inib. etanol [mmol/g]

//Propriedades dos reagentes
MMO = 859.07;          // Massa molar média do óleo[g/mol]
MMF = 282.47;          // Massa molar média do ácido graxo
livre(ácido oleico) [g/mol]
MMA = 46.06;           // Massa molar do álcool(Etanol)
[g/mol]
wF0 = 0.4662;          // Fração mássica de FFA no óleo [m/m]
wM0 = 0.0474;          // Fração mássica de MAG no óleo [m/m]
wD0 = 0.1683;          // Fração mássica de DAG no óleo [m/m]
wT0 = 0.3182;          // Fração mássica de TAG no óleo [m/m]

// Propriedades meio reacional
mO = 1000;             // Massa de óleo a ser colocada
inicialmente (Base de cálculo) [g]
nO = mO/MMO;           // Número de mols de óleo a ser
colocado inicialmente [mol]
nA = 3*nO;             // Número de mols de álcool a ser
colocado inicialmente [mol]
mA = MMA*nA;           // Massa de álcool a ser colocada
inicialmente [g]
mE = 0.2;              // Massa de enzima [g]
mW = 0.1*mO;           // Massa de água [g] (Umidade 10% m/m
em relação ao óleo)
mT = mO+mA;            // Massa Total de meio reacional

// Número de mols de FFA, MAG, DAG e TAG no óleo
inicial, respectivamente
nF0 = wF0/MMF;
nM0 = wM0/MMF;
nD0 = wD0/MMF/2;
nT0 = wT0/MMF/3;

// Frações molares de FFA, MAG, DAG e TAG no óleo
inicial, respectivamente
xF0 = nF0/(nF0+nM0+nD0+nT0);
xM0 = nM0/(nF0+nM0+nD0+nT0);
xD0 = nD0/(nF0+nM0+nD0+nT0);
xT0 = nT0/(nF0+nM0+nD0+nT0);

// Conc. inicial de Óleo de Macaúba, FFA, MAG, DAG,
FAG, Álcool e Água, respectivamente.
COO = nO*1e3/mT;
FFA0 = xF0*COO;
CT0 = xT0*COO;
CD0 = xD0*COO;

```

```

CM0 = xM0*CO0;
CA0 = nA*1e3/mT;
CW0 = mW/18*1e3/mT;

// Rendimento teórico
RT = 3*CT0+2*CD0+CM0+FFA0;

// Resolvendo o sistema de EDOs
t = 0:0.1:50;
y = ode([CT0;CD0;0;0;FFA0;CW0;0;CA0;0],0,t,sistEDO);

// Gráfico
//scf(1);clf
subplot(231)
plot(t,y(1,:),'-b')
title('TAG')
xlabel('t (h)')
ylabel('[TAG] (mmol/g)')
subplot(232)
plot(t,y(2,:),'-b')
title('DAG')
xlabel('t (h)')
ylabel('[DAG] (mmol/g)')

subplot(233)
plot(t,y(3,:),'-b')
title('MAG')
xlabel('t (h)')
ylabel('[MAG] (mmol/g)')
legend('1:3','1:6','1:9') // 1 legenda por plotagem
subplot(234)
plot(t,y(5,:),'-b')
title('FFA')
xlabel('t (h)')
ylabel('[FFA] (mmol/g)')
subplot(235)
plot(t,y(9,:),'-b')
title('Rendimento')
xlabel('t (h)')
ylabel('Rendimento (%)')
subplot(236)
plot(t,y(8,:),'-b')
title('Álcool')
xlabel('t (h)')
ylabel('[A] (mmol/g)')

```