

Estimativa de parâmetros de um modelo cinético enzimático de produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais

Estimation of parameters of an enzymatic kinetic model of biodiesel production by transesterification of vegetable oils

Vitória Cuellar Almeida¹, Amanda Vitória Lima Ferreira¹, Victor Hugo Farias Dias¹, Dilson Nazareno Pereira Cardoso¹, Emerson Cardoso Rodrigues¹, Josiel Lobato Ferreira^{1*}

RESUMO

A produção de biodiesel tem ganhado destaque por ser uma alternativa ao combustível fóssil, sendo a principal forma de produção através da transesterificação que envolve a produção de combustível a partir de triglicerídeos e álcool utilizando enzimas lipase como catalisador. No presente trabalho, foram estimados os parâmetros cinéticos envolvidos nas reações de transesterificação para a produção de biodiesel escolhidos mediante uma prévia análise de sensibilidade. Os parâmetros foram determinados utilizando o software *Wolfram Mathematica* através de um ajuste não linear, pelo método de Levenberg-Marquardt. A partir dos resultados obtidos foi verificado a qualidade do ajuste através da conversão de triglicerídeos em biodiesel ao compará-la com dados experimentais de trabalhos disponíveis na literatura, verificando que as estimativas dos parâmetros obtidas são capazes de recuperar os valores da variável de estado conversão de forma satisfatória para o modelo estudado.

Palavras-chave: Cinética enzimática; Combustível renovável; Modelagem;

ABSTRACT

Biodiesel production has gained emphasis as an alternative to fossil fuel, being the main form of production through transesterification, which involves the production of fuel from triglycerides and alcohol using lipase enzymes as a catalyst. In the present work, the kinetic parameters involved in the transesterification reactions to produce biodiesel were chosen after a previous sensitivity analysis. The parameters were determined using the *Mathematica Wolfram* software through a non-linear adjustment by Levenberg-Marquardt method. From the results obtained, the quality obtained via conversion of triglycerides into biodiesel was verified by comparing it with experimental data from works available in the literature, verifying that the parameter estimates obtained could recover the values of the state variable conversion of satisfactory way for the studied model.

Keywords: Enzymatic kinetics; Renewable fuel; Modeling;

¹ Universidade Federal do Pará
*E-mail: jlobato@ufpa.br

INTRODUÇÃO

No Brasil, o biodiesel ocupa grande parte da matriz energética, pelo fato de o país ser um grande produtor de soja e cana de açúcar, principais matérias-primas do biodiesel, além do governo brasileiro ter criado programas sociais para incentivar a produção deste combustível (DE OLIVEIRA E COELHO, 2016). O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos obtidos a partir de ácidos graxos, geralmente triglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou de gordura animal (DEMIRBAS, 2008). A transesterificação é o método mais comum de produção, caracterizado por ser uma reação de gordura ou óleo com álcool, que forma ésteres (produto principal) e glicerol (subproduto) (ADEKUNLE *et al.*, 2020).

Na transesterificação é comum utilizar catalisadores, por conta da redução do tempo reacional e do aumento da eficiência do processo (MAHLIA *et al.*, 2020). Os catalisadores de metais alcalinos, hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), possuem alto rendimento e menor custo, porém demandam de grandes processos de separação e purificação, o que encarece a produção. A partir dos catalisadores heterogêneos, os produtos são mais impuros além de apresentarem menor rendimento, já que a área para a transferência de massa é reduzida (LAM *et al.*, 2010).

Para produzir combustível com melhor qualidade, estudos têm sido feitos sobre as enzimas lipases como catalisadores nas operações de transesterificação (VILLENEUVE *et al.*, 2000). A partir delas, os produtos são mais puros e há maior economia de energia, pois requerem condições mais amenas de temperatura e pressão (GULDHE *et al.*, 2015). Apesar do seu alto custo, as lipases podem ser reutilizadas por meio do processo de imobilização, o que confere maior resistência a mudanças de temperatura, agentes químicos e a desnaturação (BAJAJ *et al.*, 2010).

O presente trabalho visa a utilização de um modelo cinético desenvolvido por KROUMOV *et al.* (2007) e dados experimentais com base no trabalho de ISO *et al.* (2001) visando uma análise de sensibilidade e posterior estimativa de parâmetros através do software Mathematica. O modelo de KROUMOV *et al.* (2007) otimiza o processo de produção de biodiesel através da transesterificação com uso de enzima lipase como catalisador. A partir da modelagem é possível simular processos em diferentes situações diminuindo assim o custo da pesquisa e tornando-a mais eficiente, sobretudo em relação aos custos do processo.

METODOLOGIA

Desenvolvimento do modelo cinético

Segundo KROUMOV *et al.* (2007) o desenvolvimento do modelo da cinética da reação de transesterificação catalisada por enzima lipase (E) tem por base um mecanismo

simples de transesterificação, no qual triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG) e monoglicerídeos (MG) estão envolvidos na formação de glicerol (GL) e biodiesel (BD). As condições operacionais do modelo são baseadas em quantidades estequiométricas entre o álcool (ROH) e TG para minimizar o efeito de inibição da atividade enzimática pelo álcool.

A estequiometria geral do processo de transesterificação na Equação 1:



No entanto, é possível representar de forma mais detalhada as três reações consecutivas que ocorrem, através das Equações 2, 3 e 4:



Cada uma das Equações 2-4 tem reações intermediárias. As reações intermediárias da Equação 2 podem ser explicitadas pelas Equações 5 e 6:



Em que K_i são as constantes da velocidade das reações no sentido direto e inverso ($mol.g^{-1}.h^{-1}$). As reações intermediárias da Equação 3 são representadas pelas Equações 7 e 8:



E por fim, a Equação 4 possui as seguintes reações intermediárias dadas pelas Equações 9 e 10:



Para a resolução do modelo considerou-se também as seguintes hipóteses apresentadas nas Equações 11 e 12:

$$r_{[TG \cdot E]}(t) = r_{[DG \cdot E]}(t) = r_{[MG \cdot E]}(t) = 0 \quad (11)$$

$$C_E^t = C_E(t) + C_{[TG \cdot E]}(t) + C_{[DG \cdot E]}(t) + C_{[MG \cdot E]}(t) \quad (12)$$

Sendo $r_i(t)$ a taxa de um componente i , C_E^t a concentração total de enzimas e $C_i(t)$ a concentração de um componente i . A simplificação do modelo apresenta como resultado as Equações 13 a 18:

$$V_{\max_A}(t) = K_3 C_{ROH}(t) C_E^t; \quad V_{\max_B}(t) = K_6 C_{ROH}(t) C_E^t \quad (13, 14)$$

$$V_{\max_C}(t) = K_3 C_{ROH}(t) C_E^t; \quad K_{m_A}(t) = (K_2 + K_3 C_{ROH}(t)) / K_1 \quad (15, 16)$$

$$K_{m_B}(t) = (K_5 + K_6 C_{ROH}(t)) / K_4; \quad K_{m_C}(t) = (K_8 + K_9 C_{ROH}(t)) / K_7 \quad (17, 18)$$

Em que $V_{\max_j}(t)$ a velocidade específica máxima da reação j ($mol.kg^{-1}.h^{-1}$) e $K_{m_j}(t)$ são variáveis que foram definidas ($mol.kg^{-1}$).

Considerando as hipóteses das Equações 11 e 12 e as simplificações apresentadas de nas Equações 13 a 18, obtêm-se as concentrações dos complexos enzima-substrato em função do tempo, que são dadas nas Equações 19 a 21:

$$C_{[TG-E]}(t) = K_{m_C}(t) K_{m_B}(t) C_E^t C_{TG}(t) / [K_{m_A}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{TG}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{DG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_C}(t) + C_{MG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_B}(t)] \quad (19)$$

$$C_{[DG-E]}(t) = K_{m_C}(t) K_{m_A}(t) C_E^t C_{DG}(t) / [K_{m_A}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{TG}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{DG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_C}(t) + C_{MG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_B}(t)] \quad (20)$$

$$C_{[MG-E]}(t) = K_{m_B}(t) K_{m_A}(t) C_E^t C_{MG}(t) / [K_{m_A}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{TG}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{DG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_C}(t) + C_{MG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_B}(t)] \quad (21)$$

Com as taxas de reações descritas nas Equações 22 a 24:

$$r_{TGA}(t) = -K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) V_{\max_A}(t) C_{TG}(t) / [K_{m_A}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{TG}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{DG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_C}(t) + C_{MG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_B}(t)] \quad (22)$$

$$r_{DGB}(t) = -K_{m_A}(t) K_{m_C}(t) V_{\max_B}(t) C_{DG}(t) / [K_{m_A}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{TG}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{DG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_C}(t) + C_{MG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_B}(t)] \quad (23)$$

$$r_{MGC}(t) = -K_{m_A}(t) K_{m_B}(t) V_{\max_C}(t) C_{MG}(t) / [K_{m_A}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{TG}(t) K_{m_B}(t) K_{m_C}(t) + C_{DG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_C}(t) + C_{MG}(t) K_{m_A}(t) K_{m_B}(t)] \quad (24)$$

Aplicando o balanço molar para cada espécie envolvida no mecanismo, o modelo da cinética enzimática resultante é apresentado nas Equações 25 a 30:

$$\frac{d}{dt}(C_{TG}(t)) = r_{TGA}(t) \quad (25)$$

$$\frac{d}{dt}(C_{DG}(t)) = r_{DGB}(t) - r_{TGA}(t) \quad (26)$$

$$\frac{d}{dt}(C_{MG}(t)) = r_{MGC}(t) - r_{DGB}(t) \quad (27)$$

$$\frac{d}{dt}(C_{ROH}(t)) = r_{TGA}(t) + r_{DGB}(t) + r_{MGC}(t) \quad (28)$$

$$\frac{d}{dt}(C_{GL}(t)) = r_{MGC}(t) \quad (29)$$

$$\frac{d}{dt}(C_{BD}(t)) = r_{TGA}(t) - r_{DGB}(t) - r_{MGC}(t) \quad (30)$$

Solução do problema

Primeiro, realiza-se uma busca na literatura de informações a priori dos parâmetros descritos em fenômenos semelhantes ao estudado, caso não sejam encontrados, é necessário estudar como a função objetivo se comporta para diferentes conjuntos de valores de parâmetros. Nesse caso, deve-se alterar o valor de um dos parâmetros estudados mantendo os demais constantes e verificar se a função objetivo diminui, pois quanto menor o valor da função objetivo então mais adequado estará a magnitude do parâmetro escolhido.

Análise de sensibilidade

Uma perturbação é aplicada em cada parâmetro enquanto os outros são mantidos constantes, para avaliar quais são os mais importantes e tornar a estimativa mais eficiente. Assim, a função objetivo é reavaliada e plotada em relação a porcentagem de perturbação de cada parâmetro. Ao obter o mínimo da função com perturbação zero para todos os parâmetros, então podemos afirmar que o mínimo global foi atingido. Do contrário, a estimação dos parâmetros pode ser considerada equivocada devendo ser recalculada até que o mínimo global seja atingido (SÁMANO *et al.*, 2020).

Nesse contexto temos o coeficiente de sensibilidade Y_{ij} em que i é cada instante de tempo e j cada parâmetro e pode ser calculado pela Equação 31:

$$Y_{ij} = \frac{\partial X_i}{\partial P_j} \quad (31)$$

Em que X é a conversão e P o vetor de parâmetros. Para pequenos valores na magnitude de Y_{ij} podemos deduzir que grandes variações de P_j causam pequenas mudanças em X_i . Assim, para estes casos a estimativa dos parâmetros P_j pode ser complicada, uma vez que um mesmo valor de conversão pode ser obtido para uma grande faixa de valores de P_j .

Dessa maneira, quando temos pequenos coeficientes de sensibilidade, então o determinante $|\mathbf{Y}^T\mathbf{Y}|$ será aproximadamente zero. Esse determinante é nulo quando uma coluna de $\mathbf{Y}$ pode ser expressa como uma combinação linear de outras colunas. É concluído então, que na estimativa de parâmetros almeja-se ter coeficientes de sensibilidade linearmente que sejam independentes e de grandes magnitudes, com a finalidade de obter uma melhor estimativa dos parâmetros envolvidos no problema (ÖZISIK e ORLANDE, 2000).

Pode haver problemas, nos quais os parâmetros envolvidos tenham diferentes ordens de magnitude, então os coeficientes de sensibilidade apresentam ordens de grandeza diversas o que dificulta a comparação entre eles para a realização da análise da dependência linear. Para resolver este empecilho podemos o utilizar o coeficiente de sensibilidade reduzido apresentado na Equação 32:

$$J_{P_j} = P_j \frac{\partial X_i}{\partial P_j} \quad (32)$$

Formas de calcular o coeficiente de sensibilidade como: solução direta analítica, o problema de valor de contorno, e a aproximação por diferenças finitas (ÖZISIK e ORLANDE, 2000). Para determinar os coeficientes de sensibilidade e de sensibilidade reduzido pode-se utilizar a aproximação por diferença avançada conforme Equações 33 e 34, respectivamente. No entanto, caso a aproximação de primeira ordem não seja muito acurada podemos utilizar a aproximação por diferença centrada para a determinação dos mesmos como ilustrado nas Equações 35 e 36:

$$Y_{ij} \approx \frac{X_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \Delta p P_j, \dots, P_{N_p}) - X_i(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_{N_p})}{\Delta p P_j} \quad (33)$$

$$J_{ij} \approx \frac{X_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \Delta p P_j, \dots, P_{N_p}) - X_i(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_{N_p})}{\Delta p} \quad (34)$$

$$Y_{ij} \approx \frac{X_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \Delta p P_j, \dots, P_{N_p}) - X_i(P_1, P_2, \dots, P_j - \Delta p P_j, \dots, P_{N_p})}{2\Delta p P_j} \quad (35)$$

$$J_{ij} \approx \frac{X_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \Delta p P_j, \dots, P_{N_p}) - X_i(P_1, P_2, \dots, P_j - \Delta p P_j, \dots, P_{N_p})}{2\Delta p} \quad (36)$$

Em que Δp é uma pequena perturbação no parâmetro e N_p é o número de parâmetros em estudo. Para a análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos foram

considerados os seguintes parâmetros: K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 , K_6 , K_7 , K_8 , K_9 . No cálculo dos coeficientes utilizou-se a aproximação por diferença centrada, a Equação 36.

Estimativa de parâmetros

No caso de estimativa de parâmetros por regressão não linear, temos um problema de otimização não linear, o qual pode ser solucionado por métodos de otimização. Em geral, a estimativa de parâmetros não lineares é realizada através do método dos mínimos quadrados (SSE) para encontrar o mínimo global da função objetivo. Outra opção é o método de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963), que utiliza a descida linear nas iterações iniciais e gradualmente muda para a aproximação de Gauss-Newton (RAVINDRAN *et al.*, 2006)

Ao realizar estimativa de parâmetros, é interessante analisar variáveis estatísticas como o intervalo de confiança que auxilia na tomada de decisões e define quais os limites para que os resultados sejam considerados normais (alta probabilidade) e anormais (baixa probabilidade), ou seja, o intervalo de confiança é uma faixa de valores que concentra uma certa porcentagem dos resultados possíveis com os valores posteriores ao limite superior e os que antecedem o limite inferior sendo descartados. Dependendo do processo pode-se ter níveis de confiança diversos, com os mais utilizados sendo 90%, 95%, 98% e 99% (HIMMELBLAU, 1970).

A solução direta do modelo foi realizada através do software *Wolfram Mathematica* com o modelo e os valores iniciais dos parâmetros retirados do trabalho de KROUMOV *et al.* (2007), como demonstrados na Tabela 1:

Tabela 1 - Valores Iniciais dos Parâmetros.

	Caso 1	Caso 2
K_1	0,0129	1,3902
K_2	0,0073	2,2748
K_3	0,0439	3,7913
K_4	0,0379	1,4091
K_5	0,0200	1,5797
K_6	0,1317	11,374
K_7	0,0029	1,2638
K_8	0,0020	0,6319
K_9	0,0918	7,5827

Fonte: KROUMOV *et al.* (2007).

Os dados experimentais utilizados foram extraídos do trabalho de ISO *et al.* (2001). Para os experimentos, foram utilizadas 30 g de trioleína (TG), álcool (ROH) a uma razão molar 1:3 (TG:ROH) e 0,1 g de enzima lipase imobilizada ou “livre”. Além disso, foi considerado que o substrato inicial continha apenas trioleína, como apontado nas Equações 37-39:

$$C_{DG}(0) = C_{MG}(0) = C_{GL}(0) = 0 \quad (37-39)$$

Nos dois casos foi utilizada a enzima lipase imobilizada obtida de *Pseudomonas fluorescens*, e o processo ocorreu na temperatura de 50°C. No Caso 1, conforme KROUMOV *et al.* (2007), devida pouca dissolução do metanol com a trioleína foi utilizado o solvente 1,4 dioxano à 90% para facilitar o processo. A quantidade inicial de cada componente envolvido no experimento é apresentada na Tabela 2:

Tabela 2 - Condições Iniciais dos Componentes.

Casos	Álcool	$C_{TG}(0) (mol.kg^{-1})$	$C_E^t (g_E.kg^{-1})$	$C_{ROH}(0) (mol.kg^{-1})$
Caso 1	Metanol	1,019	3,007	3,056
Caso 2	Propanol	0,938	2,769	2,815

Fonte: KROUMOV *et al.* (2007).

Os parâmetros foram estimados com a utilização do comando *NonlinearModelFit* com um intervalo de confiança de 0,95, selecionando o método de Levenberg-Marquardt, utilizando a conversão dada pela Equação 40 na função objetivo:

$$X(t) = 100 \left[\frac{C_{BD}(t) - C_{BD}(t=0)}{3C_{TG}(t=0)} \right] \quad (40)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificação do modelo

Inicialmente, com o objetivo de verificar se o código computacional representava com fidelidade o modelo proposto por KROUMOV *et al.* (2007), utilizou-se como valores de entrada os dos parâmetros apresentados na Tabela 1 e os de concentração inicial dos componentes da Tabela 2, ambos para o Caso 1. A partir dos resultados obtidos, foram plotados os gráficos apresentados nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 – Verificação do código computacional para as concentrações.

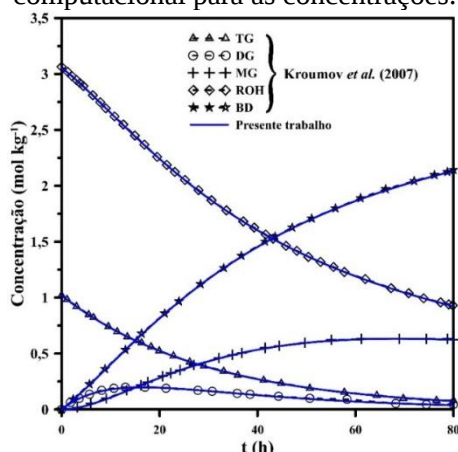
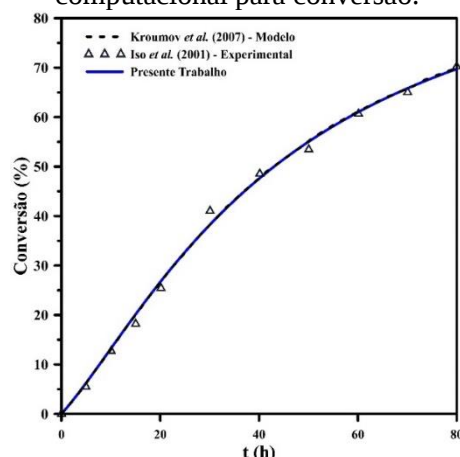


Figura 2 – Verificação do código computacional para conversão.



Como observado nas Figuras 1 e 2 nota-se que ao inserir os valores de concentrações dos componentes iniciais e dos parâmetros utilizados por KROUMOV *et al.* (2007), referentes ao Caso 1, são obtidos resultados em excelente concordância tanto para o modelo quanto para os dados experimentais extraídos da literatura utilizada, ou seja, o código representa com grande precisão o modelo proposto tanto para os valores de concentração quanto para os de conversão, o que mostra que o programa foi desenvolvido de maneira correta.

Análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos

Nas Figuras 3-4 a seguir é apresentada a análise de sensibilidade do Caso 1 e 2, respectivamente, e que engloba todos os parâmetros envolvidos no processo. Esta análise é feita apenas para a conversão, pois é a única variável de estado que possui medida experimental, e que é apresentada na literatura utilizada como referência. O valor de Δp utilizado neste caso foi de 10^{-5} , no qual avaliou-se a magnitude e em quando necessário a dependência linear entre os parâmetros.

A vantagem de realizar uma análise de sensibilidade antes da estimativa dos parâmetros, permite uma compreensão mais detalhada da influência dos parâmetros no processo realizado, principalmente em problemas que envolvem uma grande quantidade de parâmetros, já que demandará de um menor custo computacional e de tempo para ser realizada.

Figura 3 - Análise de sensibilidade para o Caso 1.

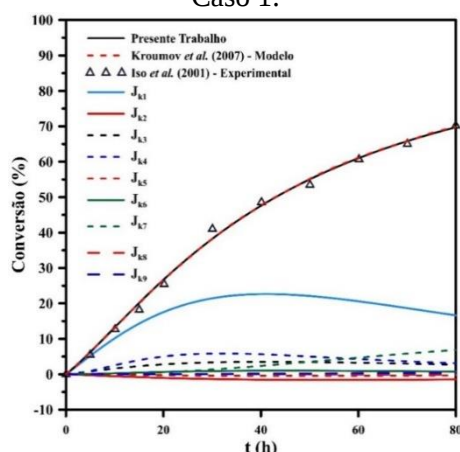
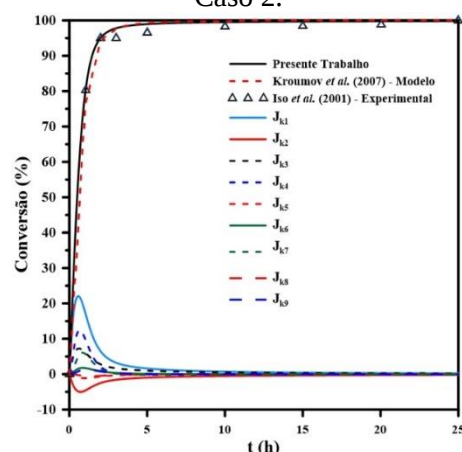


Figura 4 - Análise de sensibilidade para o Caso 2.



O valor da perturbação Δp utilizado de 10^{-5} foi escolhido em conformidade com o descrito por ÖZISIK e ORLANDE (2000), e tem grande relevância no processo, visto que para valores muito pequenos de Δp , a Equação 36 pode resultar em erros numéricos, enquanto para valores muito grandes, podem gerar erros de aproximação na fórmula de diferenças finitas empregada.

Na Figura 3 observa-se que apenas o parâmetro K_1 destacou-se dos demais para o Caso 1, ou seja, este parâmetro tem maior influência sobre o problema proposto que os demais. Para este caso não foi necessário a realização da análise da dependência linear, haja vista que os demais parâmetros apresentaram baixa magnitude. Sendo assim, no Caso 1 apenas o parâmetro K_1 foi escolhido para ser estimado.

Como observado na Figura 4, apenas o parâmetro K_1 apresentou alta magnitude em relação aos demais, logo assim como no Caso 1, apenas este parâmetro será estimado, não sendo necessário a realização da análise de dependência linear do mesmo com os demais parâmetros.

Estimativa de Parâmetros

No Caso 1 e 2, para estimar o parâmetro K_1 , nos demais parâmetros foram estabelecidos como valores de entrada os propostos por KROUMOV *et al.* (2007), apresentados na Tabela 1. Na Tabela 3, são apresentados o valor médio, o desvio padrão e o intervalo de confiança para o Caso 1 e 2, respectivamente.

Tabela 3 - Estimativa dos Parâmetros.

KROUMOV <i>et al.</i> (2007)	Presente Trabalho		
K_1	Média	Desvio Padrão	Intervalo de confiança
0,0129	0,01277	0,00030	(0,01209 - 0,01344)
1,3902	1,59419	0,14896	(1,25068 - 1,93769)

No Caso 1 o valor médio estimado do parâmetro K_1 foi de 0,01277, ou seja, esse é a média aritmética dos valores obtidos para a variável K_1 , o qual é relativamente próximo do valor estimado por KROUMOV *et al.* (2007). O desvio padrão, medida de dispersão em torno de uma média populacional, que no caso foi obtido tendo como referência o parâmetro K_1 , foi de 0,00030, sendo um bom indicativo, já que quanto menor o valor do desvio padrão, mais os dados do conjunto tendem a estar próximos da média.

Por último, tem-se o intervalo de confiança que ficou entre os valores de 0,01209 e 0,01344, o que significa dizer que valores fora deste intervalo têm pouca probabilidade de ocorrer e como foi definido um nível de confiança de 0,95 então é possível afirmar que em 95% das vezes o valor estimado do parâmetro K_1 estará dentro do intervalo de confiança e nas outras 5% da vezes em que não está pode ser atribuído a razões meramente aleatórias. Ao exigir-se um maior nível de confiança tem-se um maior intervalo de confiança, pois ele deverá englobar uma faixa maior de valores.

Para o Caso 2, o valor médio do parâmetro estimado foi de 1,59419, enquanto o valor do desvio padrão obtido foi de 0,14896 e o intervalo de confiança ficou entre os valores de 1,25068 a 1,93769. É possível notar que a estimativa do parâmetro K_1 no Caso 2 não foi tão próxima quanto no Caso 1 quando comparado ao valor estimado por KROUMOV *et al.* (2007). Dessa forma, essa pequena diferença pode ser explicada pelo fato de K_1 possuir menor sensibilidade no Caso 2, do que em relação ao Caso 1. No entanto, para avaliar a qualidade do parâmetro estimado ainda é necessário avaliar o ajuste para a conversão obtida neste caso, que será realizada posteriormente.

A partir dos parâmetros estimados, é possível aplicar os valores dos mesmos no modelo proposto por KROUMOV *et al.* (2007), com os valores de concentrações iniciais dos componentes obtidos da Tabela 2. Os resultados da solução direta do modelo, para o Caso 1 são apresentados nas Figuras 5 e 6, tanto para a concentração dos componentes ao longo do tempo, quanto para a conversão, respectivamente.

Figura 5 – Concentrações estimadas para o Caso 1.

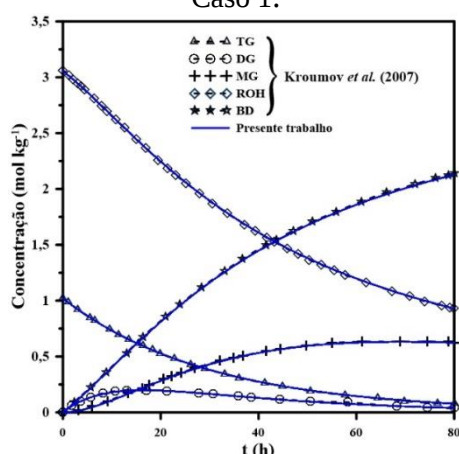
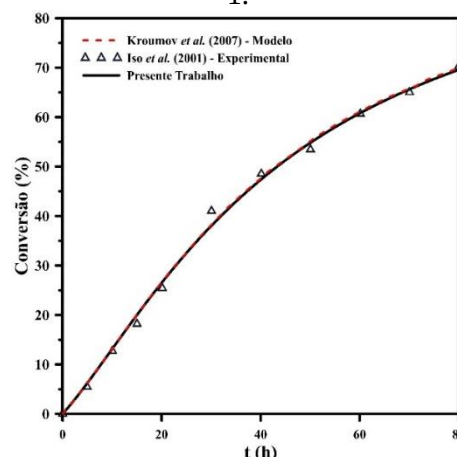


Figura 6 - Conversão estimada para o Caso 1.



Através da observação da Figura 5 é possível notar que os valores da concentração obtidos por KROUMOV *et al.* (2007) e os do presente trabalho apresentam excelente concordância, logo a estimativa realizada para o parâmetro consegue descrever de forma satisfatória o processo. O mesmo ocorre para os valores de conversão apontados na Figura 6, que demonstram grande similaridade com os obtidos para o KROUMOV *et al.* (2007) e ISO *et al.* (2001).

Assim como realizado no Caso 1, para o Caso 2 os resultados da solução direta do modelo de KROUMOV *et al.* (2007) com os parâmetros estimados no presente trabalho são apresentados nas Figuras 7 e 8, sendo estes os valores das concentrações dos componentes ao longo do tempo e da conversão, respectivamente.

Figura 7 – Concentrações estimadas para o Caso 2.

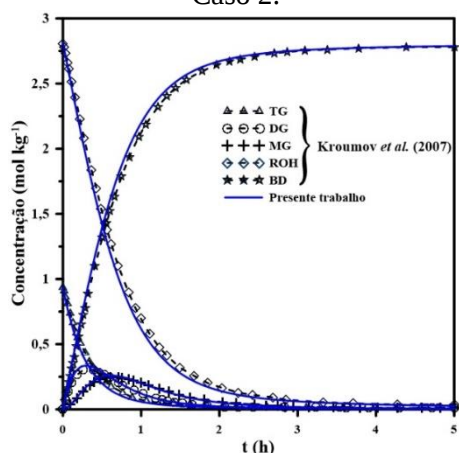
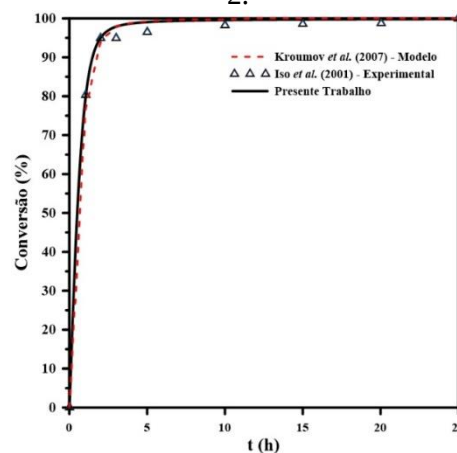


Figura 8 - Conversão estimada para o Caso 2.



Na Figura 7, que a estimativa das concentrações e da conversão apresentam pequenas diferenças em tempos intermediários do processo em relação a realizada por

KROUMOV *et al.* (2007), porém ao final do processo essa divergência é reduzida, pelo fato de serem alcançados em um curto período de tempo altos valores para a conversão que se mantem constante até o final do processo (regime permanente), fazendo a diferença entre as duas estimativas diminuir tanto para as concentrações dos componentes quanto para a conversão. Essa pequena discordância se dá apenas quando comparada ao modelo teórico de KROUMOV *et al.* (2007), uma vez que em relação aos dados experimentais notou-se uma excelente concordância, como nota-se na Figura 9.

Dessa forma, apesar das diferenças já citadas que ocorrem em tempos intermediários do processo, ainda é possível afirmar que a estimativa realizada no presente trabalho para o Caso 2 assim como no Caso 1, apresenta grande similaridade aos obtido por KROUMOV *et al.* (2007) e por ISO *et al.* (2001) experimentalmente, descrevendo de forma satisfatória o processo estudado.

Na Tabela 4 são apresentados os valores finais de conversão obtidos no presente trabalho, bem como, através do modelo de KROUMOV *et al.* (2007) e a conversão experimental de ISO *et al.* (2001), para os Casos 1 e 2 respectivamente.

Tabela 4 - Valores de Conversão.

Caso	ISO <i>et al.</i> (2001)	KROUMOV <i>et al.</i> (2007)	Presente Trabalho
Caso 1	69,85%	70,23%	69,57%
Caso 2	99,98%	99,23%	99,84%

Na Tabela 4, nota-se, conforme também observado por ISO *et al.* (2001), que a conversão do triglicerídeo em biodiesel é relativamente baixa, pois demandou-se de cerca de 80 horas para atingir valores de conversão de aproximadamente 69,57%, no presente trabalho. Devido à baixa dissolução do metanol na trioleína, mesmo com a utilização de um solvente para agilizar o processo, essa baixa conversão também foi notada por FLORENT *et al.* (2016) que estudou a transesterificação do metanol em um sistema heterogêneo e por KURAMOCHI *et al.* (2020).

Ainda na Tabela 4, observa-se que o valor da conversão obtida para o Caso 2 é bastante similar ao de KROUMOV *et al.* (2007) e ISO *et al.* (2001), diferente do Caso 1, em cerca de 25 horas foi obtido valores de conversão acima de 99%, o que confirma ainda mais a hipótese de que a solubilidade do álcool no triglicerídeo é um fator extremamente importante para obter altos valores de conversão.

De maneira geral, o modelo solucionado com o parâmetro estimado consegue descrever de maneira satisfatória para os dois casos tanto os resultados de concentração

de KROUMOV *et al.* (2007) quanto os de conversão de ISO *et al.* (2001), sendo isso confirmado pela excelente concordância destes resultados.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que os valores dos parâmetros possuem qualidade suficiente para representar o modelo estudado de forma satisfatória nos dois casos, além disso devido a análise de sensibilidade realizada foi possível verificar que dos nove parâmetros verificados apenas o K_1 apresentou grande influência no problema, logo apenas este foi estimado para todos os casos. Ainda foi possível verificar que a solubilidade do álcool com o triglicerídeo é um fator primordial para a obtenção de altos valores de conversão uma vez que no Caso 1 obteve-se uma baixa conversão comparada ao Caso 2 onde utilizou-se álcoois que possuíam alta solubilidade com o triglicerídeo utilizado. Diante dos resultados obtidos, é possível que os valores dos parâmetros estimados possam ser utilizados na simulação de processos que envolvem reações de transesterificação para produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

ADEKUNLE, A. S.; OYEKUNLE, J. A. O.; ODUWALE, A. I.; OWOOTOMO, Y.; OBISESAN, O. R.; ELUGOKE, S. E.; DURODOLA, S. S.; AKINTUNDE, S. B.; OLUWAFEMI, O. S. Biodiesel potential of used vegetable oils transesterified with biological catalysts. **Energy Reports**, v. 6, p. 2861-2871, 2020.

BAJAJ, A.; LOHAN, P.; JHA, P. N.; MEHROTRA, R. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: an overview. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 62, n. 1, p. 9-14, 2010.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. London: Springer-Verlag, 2008.

DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168-179, 2017.

FLORENT, A.; JEAN-FRANÇOIS, P.; EMILIEN, G.; LAURENT, F.; AURÉLIE, D.; VINCENT, C. Estimation of kinetic parameters and diffusion coefficients for the transesterification of triolein with methanol on a solid ZnAl_2O_4 catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 833-845, 2016.

GULDHE, A.; SINGH, B.; MUTANDA, T.; PERMAUL, K.; BUX, F. Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: Novel and sustainable approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 1447-1464, 2015.

HIMMELBLAU, D. M. **Process analysis by statistical methods**. 1970.

ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 16, n. 1, p. 53-58, 2001.

KROUMOV, A. D; MÓDENES, A. N.; WENZEL, B. M. Desenvolvimento de um modelo da cinética enzimática da transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel. **Acta Scientiarum Technology**, v. 29, n. 1, p. 9-16, 2007.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 4, p. 500-518, 2010.

MAHLIA, T. M. I.; SYAZMI, Z. A. H. S.; MOFIJUR, M.; ABAS, A. E. P.; BILAD, M. R.; ONG, H. C.; SILITONGA, A. S. Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 118, p. 109526, 2020.

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear Parameters. **Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

ÖZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B., **Inverse Heat Transfer**. New York: Taylor & Francis, 2000.

RAVINDRAN, A.; REKLAITIS, G. V.; RAGSDELL, K. M. **Engineering optimization: methods and applications**. John Wiley & Sons, 2006.

SÁMANO, V.; TIRADO, A.; FÉLIX, G.; ANCHEYTA, J. Revisiting the importance of appropriate parameter estimation based on sensitivity analysis for developing kinetic models. **Fuel**, v. 267, p. 117113, 2020.

VILLENEUVE, P.; MUDERHWA, J. M.; GRAILLE, J.; HAAS, M. J. Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. **Journal of molecular catalysis B: enzymatic**, v. 9, n. 4-6, p. 113-148, 2000.

Recebido em: 12/09/2022

Aprovado em: 15/10/2022

Publicado em: 19/10/2022