

AVALIAÇÃO CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE ÓLEOS DE SOJA E GIRASSOL

Benjamim Henrique de Lima e Silva ¹

Amanda de Sena Gusmão ²

Suzana Pedroza da Silva ³

RESUMO

Biodiesel foi produzido por transesterificação alcalina de óleo (soja e girassol) por via metílica e etílica em um reator de mistura. As condições de operação foram temperatura de 40 °C; velocidade de agitação de 200 rpm e razão álcool:óleo de 6:1. O catalisador usado foi hidróxido de sódio, 0,5 % (m/m). O conhecimento detalhado dos mecanismos físicos dos processos de interação e reação óleo-álcool foi aplicado para descrever a evolução das concentrações experimentais. As presenças das fases líquidas e os níveis de miscibilidade entre elas foram considerados de modo a se identificar o processo como quase homogêneo (pseudo-homogêneo) ou heterogêneo. Modelagem do processo de transesterificação de óleos vegetais visando a produção de biodiesel foi formulada com base fenomenológica. Nesta direção, foram formuladas duas propostas de modelo: uma assumindo a ocorrência de uma só fase líquida; outra, contendo taxas de reação aparentes, que incluem os efeitos de transferência de massa e reação química, envolvendo funcionamento heterogêneo. Os resultados indicaram que esta última abordagem é mais adequada.

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

INTRODUÇÃO

O Biodiesel tem se tornado uma alternativa bastante importante ao uso dos combustíveis fósseis. Esse biocombustível possui propriedades comparáveis às do diesel, podendo substituí-lo, ou com ele formar misturas para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; KNOTHE e RAZON, 2017).

O biodiesel é produzido por meio da reação de transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol). Essa reação é catalisada por um ácido ou uma base de Bronsted-Lowry (FATTAH *et al.*, 2020). No Brasil, a catálise básica é a mais utilizada. Essa rota tem sido reportada como mais vantajosa, apresentando maior rendimento e seletividade,

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

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

³ Professora adjunta, Universidade Federal do Agreste de Pernambuco - UFape, suzana.pedroza@ufape.edu.br.

baixo custo, fácil instalação, maior velocidade de reação; e menos problemas de corrosão dos equipamentos, desde a formação de sabões seja controlada. Por essa razão, a catálise básica é mais atrativa, industrialmente (CÉSAR *et al.*, 2019; OLIVEIRA e COELHO, 2017).

Já foi bastante reportado que a transesterificação alcalina de óleos vegetais não ocorre em regime puramente químico. Devido à imiscibilidade entre as fases reagentes álcool e o óleo, os efeitos de transferência de massa também contribuem no tempo e no rendimento da reação (SILVA *et al.*, 2017)

De fato, vários estudos reportaram que o processo se desenvolve em três etapas: 1) inicialmente, a miscibilidade parcial entre os reagentes faz com que a etapa controlada do processo seja a transferência de massa, que determina a quantidade de triglicerídeo que chegará até o meio do álcool para reagir; 2) após o início da reação química, segue-se uma região controlada pela cinética química, envolvendo formação de intermediários; por fim, segue-se outra etapa controlada pela transferência de massa na separação das fases apolares (biodiesel) e polares (glicerol, álcool e água) dos produtos estudados (LIKOZAR e LEVEC, 2014; SILVA *et al.*, 2017).

Na descrição da cinética do processo, a literatura, em sua grande maioria, tem considerado o sistema, formado pelas fases parcialmente miscíveis: álcool e triglicerídeos, como pseudo-homogêneo, justificado pelo uso de agitação intensa que possibilita uma homogeneização dos meios reagentes (MARJANOVIC *et al.*, 2010). Alguns autores, no entanto, alegaram que as imiscibilidades entre as fases polares e apolares que constituem o processo são significantes e não devem ser desconsideradas. Devendo, portanto, o processo ser considerado como heterogêneo (SILVA *et al.*, 2017; SILVA, 2019).

Vários modelos cinéticos matemáticos foram propostos e investigados a fim de descrever as contribuições dos efeitos de transferências de massa e da cinética da reação. Nesses trabalhos, o coeficiente de transferência de massa foi considerado constante (LIKOZAR e LEVEC, 2014; VICENTE *et al.*, 2005; POLJANŠEK e LIKOZAR, 2011). Contudo a fenomenologia do processo indica que a transferência de triglicerídeos para a fase álcool altera as propriedades dessa fase extratora. Dessa forma, espera-se que o coeficiente de transferência de massa volumétrico associado às fases reagentes varie ao longo do processo.

O presente trabalho visa consolidar a análise de processos líquido-líquido pseudo-homogêneo/heterogêneos da transesterificação alcalina de óleo de soja e girassol por via metílica e etílica. O conhecimento detalhado dos mecanismos físicos e químicos dos processos de mistura, dissolução e reação óleo-álcool foi aplicado para descrever a evolução das

concentrações experimentais. Valores de constantes de reação, coeficientes de transferência de massa volumétrico e os coeficientes de distribuição de triglicerídeos (óleo-álcool) foram estimados com base em avaliações experimentais. Na formulação heterogênea, alterações na composição das fases líquidas ao longo da evolução das operações foram consideradas.

METODOLOGIA

A transesterificação foi realizada em um reator em batelada de vidro encamisado com capacidade de 1,0 litro operando conforme as especificações: temperatura de 40 °C; velocidade de agitação (N) de 200 rpm; razão molar álcool:óleo (RA:O) de 6:1. Óleo de soja refinado usado foi obtido no comércio local (Recife-PE). Os álcoois utilizados foram ambos da marca Dinâmica e apresentaram pureza de 99,5% (etanol) e 99,8% (metanol). O catalisador utilizado foi hidróxido de sódio (NaOH), marca Dinâmica, pureza 97%, na proporção de 0,5% (m/m) em relação à massa do óleo.

O óleo foi, inicialmente, adicionado e aquecido dentro do reator até atingir a temperatura de 60 °C. A solução de alcóxido foi preparada à parte, adicionando-se o catalisador ao álcool, que também foi pré-aquecido. Tendo o óleo atingido a temperatura determinada, adicionou-se a solução de alcóxido ao óleo e iniciou-se a cronometragem.

Amostras de 5 mL foram retiradas nos tempos de operação 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 minutos e lavadas com água saturada resfriada com cloreto de sódio, centrifugadas e as fases orgânicas, compostas de biodiesel e glicerídeos não reagidos, analisadas por cromatografia gasosa.

O glicerol formado foi analisado por análise gravimétrica. Após a separação de fases por centrifugação, as fases glicerina foram pesadas e deixadas na estufa, à temperatura de 80 °C, por vinte e quatro horas. Em seguida, foram novamente pesadas.

CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As análises das amostras de ésteres foram realizadas usando método de padronização interna com heptadecanoato de metila, marca Sigma-Aldrich ($\geq 99,0\%$), em hexano como padrão interno. Usou-se um cromatógrafo da marca Shimadzu. A coluna utilizada foi uma capilar de sílica fundida contendo um filme com 0,25 μm de polietilenoglicol (Carbowax 20

M), com 30 m de comprimento e 0,54 mm de diâmetro. Gás hidrogênio (5 mL/min) foi utilizado como fase móvel, razão de split de 1/20, em todas as análises.

A programação do forno foi de 110 °C durante 1 minuto; subindo 7 °C/min até 175 °C, permanecendo nesta temperatura por 8 minutos; depois subiu 10 °C/min até 2100 °C, permanecendo por 2 minutos. A temperatura do detector foi de 230 °C e a do vaporizador, 200 °C.

MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS

A modelagem do processo de transesterificação de oleaginosa foi elaborada com base fenomenológica, construída a partir das evoluções das concentrações dos componentes reagentes e produtos. Nessa direção, são levadas em consideração a presença das fases líquidas, e os níveis de miscibilidade entre elas, de modo a se identificar o processo como pseudo-homogêneo ou heterogêneo.

Deste modo, são formuladas as duas seguintes principais propostas de modelo:

- proposta de modelo matemático com base em equações de balanço de massa dos componentes em operação descontínua, incluindo taxas de reação intrínsecas obtidas a partir do mecanismo químico e consideradas intrínsecas para funcionamento pseudo-homogêneo, em que se admite ocorrência de uma só fase líquida;
- proposta de modelo matemático com base em equações de balanço de massa dos componentes em operação descontínua, contendo taxas de reação aparentes, que incluem os efeitos de transferência de massa e reação química, envolvendo funcionamento heterogêneo.

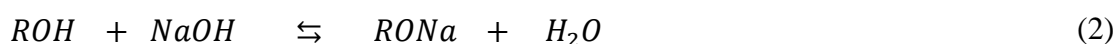
A formulação do modelo pseudo-homogêneo é caracterizada apenas por etapas químicas:

Formação do alcóxido álcool-catalisador (*RONa*); interação do alcóxido com o triglicerídeo (TG); formação do primeiro éster do biodiesel (RE1) e do diglicerídeo (DG); interação do alcóxido com o diglicerídeo; formação do segundo éster do biodiesel (RE2) e do monoglicerídeo (MG); interação do alcóxido com o monoglicerídeo; formação do terceiro éster do biodiesel (RE3) e do glicerol (G); recuperação do catalisador (NaOH) (Esquema 1) (ISSARIYAKUL e DALAI, 2014).

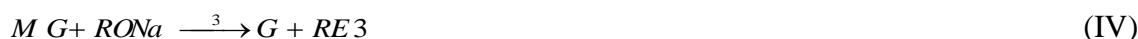
A concentração de biodiesel (B) composto pela mistura de ésteres é expressa pela soma $C_B = C_{RE1} + C_{RE2} + C_{RE3}$ (mol/L), e sua taxa de produção é:

$$\frac{dC_B}{dt} = kC_{RONa}(C_{TGO} - C_G) \quad (1)$$

Sendo $k \approx k_1 \approx k_2 \approx k_3$; C_{TGO} a concentração inicial de triglicerídeo. Como o álcool está em excesso, C_{RONa} é mantida aproximadamente constante, pois à medida que é consumido pela reação é repostado pelo equilíbrio:



Esquema 1 - Esquema de reação da transesterificação alcalina.



Fonte: Silva (2019)

Reagentes: triglicerídeos, TG; álcool, ROH; hidróxido de sódio, NaOH; produtos: ésteres-REi; diglicerídeos, DG; monoglicerídeos, MG; glicerol, G.

O processo heterogêneo de produção do biodiesel, além das etapas químicas mencionadas, é caracterizado também por etapas físicas para os triglicerídeos: 1) transferência de massa dos triglicerídeos da fase óleo para a interface da fase álcool, componente utilizado em excesso; 2) dissolução dos triglicerídeos nesta interface; 3) transferência de massa desta interface para o seio da fase álcool.

São consideradas mudanças nas características da fase alcoólica (composição, densidade, viscosidade) durante o fornecimento de triglicerídeos. Assim, uma abordagem mais realista foi aplicada para melhorar as previsões. Esta abordagem está fundamentada na suposição de que o coeficiente de transferência de massa volumétrico varia com o tempo devido à transferência de triglicerídeos. Dessa forma, esse parâmetro é escrito como $K_{TG} = K_0 \cdot C_{TG/A}$. Sendo K_0 uma constante que inclui a área interfacial e o coeficiente intrínseco de transferência de massa.

A aplicação do balanço de massa incluindo etapas de transferência de massa, dissolução e reação entre fases reagentes, permitem escrever:

$$K_0 \cdot C_{TG/A} \left(\frac{C_{TG/OL}}{\alpha_{TG}} - C_{TG/OL} \right) - k(C_{RONa0} - C_B)C_{TG/A} = \frac{dC_{TG/A}}{dt} \quad (3)$$

Em que α_{TG} é o coeficiente de distribuição de triglicerídeos entre as fases óleo e álcool. A lei de distribuição dos triglicerídeos entre as fases óleo e álcool é considerada linear com coeficiente de distribuição $\alpha_{TG} \approx \frac{C_{TG/OL}}{C_{TG/A}}$ (SILVA *et al.*, 2017). $C_{TG/OL}$ é a concentração de triglicerídeo na fase óleo, e $C_{TG/A}$, a concentração de triglicerídeo na fase álcool.

Na transesterificação avaliada experimentalmente, medidas foram feitas com relativa precisão. O ajuste do modelo (Equações 1 e 3) foi feito com base nos balanços de massa experimentais, que forneceram as concentrações dos componentes em amostras tomadas em diferentes tempos de operação durante a evolução do processamento da transesterificação.

As resoluções dos modelos foram feitas no software gPROMS (*General Process Modelling System*, versão 4.2.0) utilizando um de seus *solvers* integrados, o DASOLV. Todos os parâmetros foram obtidos usando a ferramenta “*Parameter Estimation*” e o ajuste aos dados experimentais pelo método da máxima verossimilhança, assumindo modelo de variância constante e valor de tolerância da estimação de 10^{-5} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A evolução das concentrações de ésteres alquílicos (biodiesel) medidas experimentalmente serviu para ajustar a solução da Equação 1 aos dados experimentais, permitindo quantificar as constantes de reação, k . A Figura 1 mostra a evoluções dos valores das concentrações experimentais e preditas para os biodieseis.

Tabela 1 - Valores obtidos para as constantes cinéticas de reação, k , do biodiesel nos processos de metanólise e etanólise.

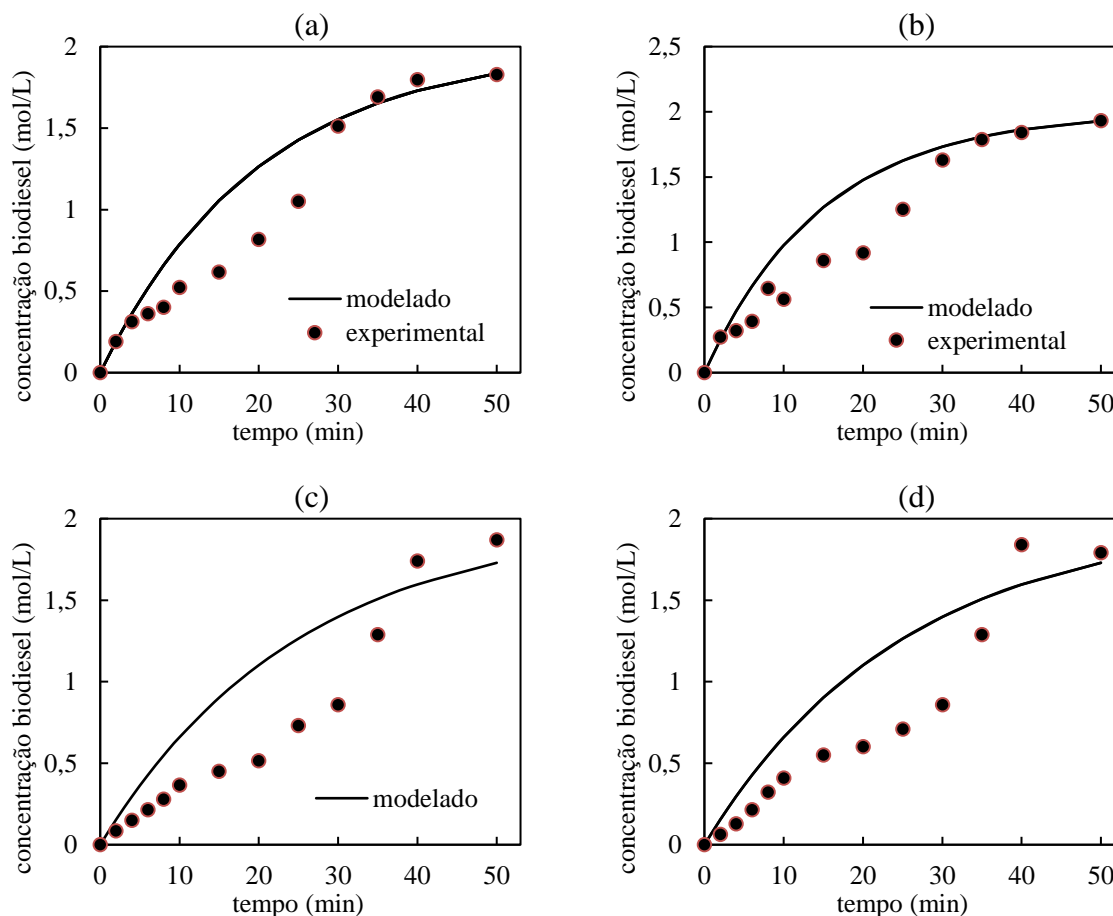
	Soja-metanol	Soja-etanol	Girassol-metanol	Girassol-etanol
k (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	0,134 ±0,011	0,223 ±0,016	0,209 ±0,025	0,347 ±0,020

Condições: N=200 rpm, RA:O = 6:1 e NaOH = 0,5 % m/m.
Fonte: Os Autores (2019)

Embora tenha se observado fraco ajuste numérico dos dados ($R^2 \approx [0,84 - 0,92]$), os valores obtidos do parâmetro k , Tabela 1, estiveram na mesma ordem de grandeza daqueles reportados na literatura (KLOFUTAR *et al.*, 2010; RICHARD *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2017).

Esse pobre ajuste é um indicativo de que a abordagem pseudo-homogênea é incompleta: embora o modelo preveja a direção das curvas experimentais, ele não é capaz de representar adequadamente a fenomenologia do processo. Os valores obtidos são pontos de partidas para uma abordagem mais completa.

Figura 1 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de biodiesel produzido por via metílica e etílica, considerando regime pseudo-homogêneo. (a) soja-metanol; (b) soja-etanol; (c) girassol-metanol; (d) girassol-etanol.



Fonte: Os Autores (2019).

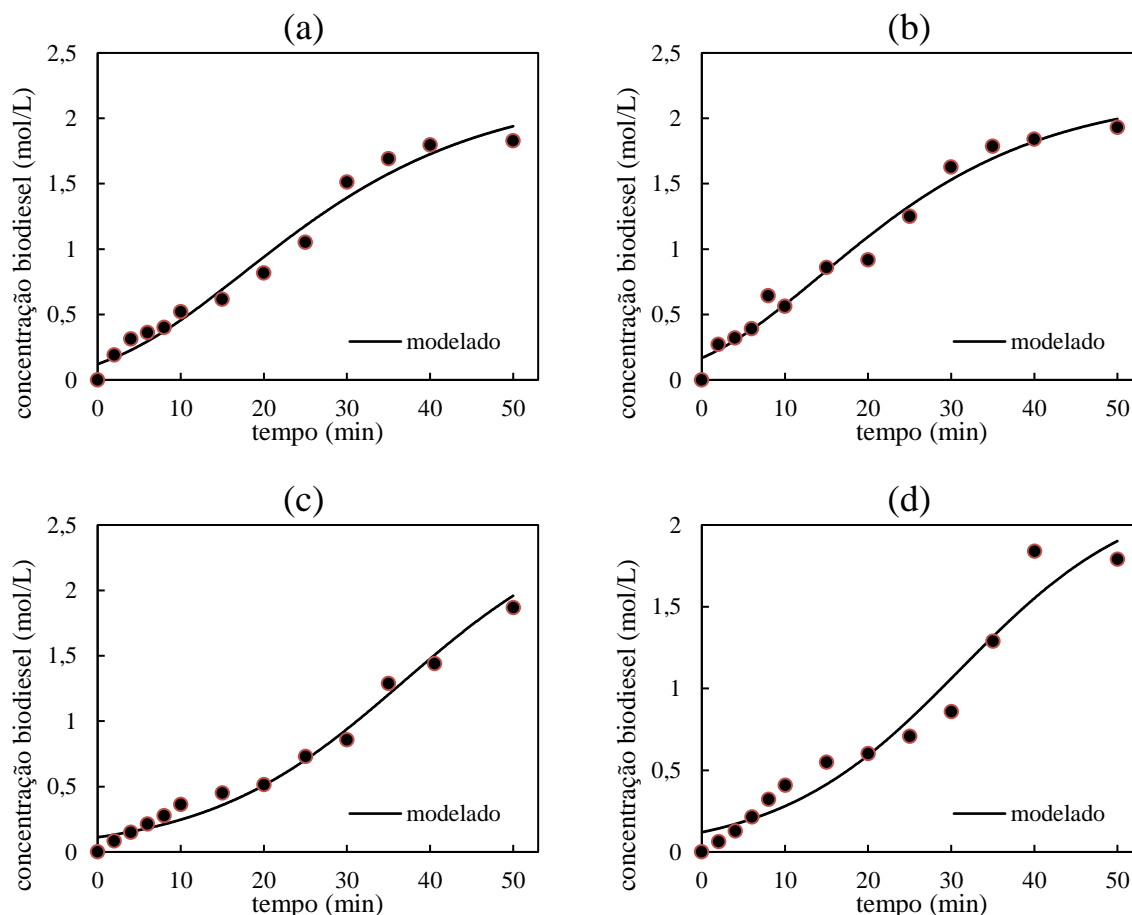
Condições: $N=200$ rpm, RA:O = 6:1 e NaOH = 0,5 % m/m.

Observou-se que as reações químicas evoluem mais rapidamente na etanólise, refletindo nos valores obtidos para as constantes de velocidade via ajustes dos modelos aos dados experimentais. Isso provavelmente ocorre devido as fases óleos serem mais miscíveis no álcool etílico. Silva *et al.* (2017) reportou que na etanólise há menor resistência à reação.

A abordagem heterogênea segue na direção que admite as situações reais do contato entre as fases óleo e álcool (mistura, dissolução) durante todo o processo de transesterificação e não apenas no início da reação conforme foi reportado em outros estudos (LIKOZAR e

LEVEC, 2014; STAMENKOVIC *et al.*, 2008). A Figura 2 mostra as evoluções experimentais e modeladas das concentrações de ésteres alquílicos nos sistemas investigados.

Figura 2 - Evolução temporal das concentrações experimentais e modeladas de biodiesel produzido por via metílica e etílica, considerando regime heterogêneo: (a) soja-metanol; (b) soja-etanol; (c) girassol-metanol; (d) girassol-etanol.



Fonte: Os Autores (2019).

Condições: N=200 rpm, RA:O = 6:1 e NaOH = 0,5 % m/m.

Observou-se excelente ajuste entre as curvas modeladas e os valores medidos experimentalmente, corroborado pelos valores do coeficiente de correlação $R^2 \approx [0,96 - 0,99]$. As curvas de evolução das concentrações de biodiesel foram do tipo sigmoidal, coerente com a natureza do processo: inicialmente há limitações a transferência de massa causadas pela moderada miscibilidade álcool – óleo; com o progresso da reação, formação de intermediários e sabões atuam como surfactantes minimizando as limitações à transferência de massa, embora o processo ainda ocorra em regime heterogêneo. Próximo ao final do processo, novas limitações de transferência de massa associada à separação dos produtos biodiesel e glicerol determinam a dinâmica do processo, causando a estabilização da curva observada após 30 – 40 minutos.

Os valores do parâmetro K_0 , obtidos pelo ajuste, bem como os os valores dos coeficientes de distribuição entre fases, α_{TG} , estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores obtidos para os parâmetros K_0 e α_{TG} nos processos de metanólise e etanólise.

	Soja-metanol	Soja-etanol	Girassol-metanol	Girassol-etanol
K_0 (mmol ⁻¹)	0,820 ±0,025	0,823 ±0,027	0,936 ±0,022	0,957 ±0,021
α_{TG}	0,800 ±0,032	0,975 ±0,042	0,631 ±0,021	0,954 ±0,033

Condições: N=200 rpm, RA:O = 6:1 e NaOH = 0,5 % m/m.

Fonte: Os Autores (2019)

Embora o processo possa ser descrito como ocorrendo em uma única fase quando operado sob agitação intensa (VICENTE *et al.*, 2005), o modelo heterogêneo é mais robusto, uma vez que é capaz de prever as concentrações de biodiesel em processos ocorrendo com agitação intensa ou moderada.

A dependência dos coeficientes de transferência de massa com a composição da fase é coerente com o fato de que o processo depende de agitação para ocorrer (DOELL *et al.*, 2008). A agitação minimiza as limitações à transferência de massa por possibilitar mecanismos de fornecimento constante de triglicerídeos, e consequentemente de intermediários, para a fase álcool.

A abordagem expressa pela Equação 3 é também corroborada pelos resultados reportados por Stamenkovic *et al.* (2007) e Silva *et al.*, (2017). De acordo com esses autores, no início do processo a transferência de massa é mais lenta que a reação química, assim todo TG que é transferido é prontamente consumido na reação. Essa observação pode ser quantificada pelo modelo proposto. Como, no início a concentração de TG na fase álcool é baixa, a Equação 3 mostra que taxa de transferência de massa terá um baixo valor. Quando a reação prossegue, aumenta-se a concentração de TG na fase álcool, e a taxa de transferência de massa aumenta e deixa de ser a etapa determinante.

O coeficiente de distribuição entre fases indicou que a fase óleo é ligeiramente favorecida no processo. Esse efeito foi mais acentuado na etanólise, provavelmente devido ao caráter menos polar do etanol. Investigações mais detalhadas devem ser feitas a fim de avaliar os efeitos da alteração das fases componentes ao longo do processo nas leis de distribuição.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise da operação do processo pseudo-homogêneo, com base em análises cromatográficas precisas, forneceu os valores das constantes cinéticas ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$) para metanólise: 0,134 (soja) e 0,209 (girassol); para a etanólise os valores foram: 0,223(soja) e 0,347 (girassol).

Os resultados obtidos foram importantes indicativos de que a transesterificação alcalina de óleo de soja, tanto por via metílica como por via etílica, é melhor descrita como ocorrendo em regime heterogêneo.

O conhecimento do comportamento destes sistemas é muito importante para o processo, pois permitem orientação para as melhores condições de operação e qualidade do produto na produção de biodiesel: a transferência de massa é um fator que influencia diretamente sobre o rendimento e tempo de operação, não podendo ser desconsiderada na descrição e modelagem cinética do processo.

Os resultados foram coerentes com o fato de que ao longo do tempo, os triglicerídeos transferidos alteram propriedades da fase álcool que influenciam na transferência de massa. Um modelo heterogêneo foi validado para a transesterificação alcalina de óleo de soja (metanol, etanol, NaOH), incluindo valores dos parâmetros físicos (distribuição e coeficientes de transferência de massa) determinados experimentalmente.

Para complementação do trabalho, muitos estudos ainda se fazem necessários. Sugere-se a investigação e elaboração de modelo mais abrangente que incorpore os efeitos dos triglicerídeos e intermediários na fase álcool, e que também considere a evolução do tamanho das gotas de álcool ao longo do processo. Investigação considerando o coeficiente de distribuição entre fases variável também se faz necessária.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior** (CAPES) e ao **Projeto EBW+** (Euro-Brazilian Windows +) pelo apoio financeiro a este trabalho. Este trabalho também foi apoiado por: Financiamento Base - UIDB / 50020/2020 do Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado com fundos nacionais através da FCT / MCTES (PIDDAC). São também devidos os agradecimentos aos professores Dr. Alírio Rodriguez e Dr. Rui Faria da Universidade do Porto, Portugal.

REFERÊNCIAS

- CÉSAR, A. S.; CONEJERO, M. A.; RIBEIRO, E. C. B.; BATALHA, M. O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147-1157, Apr. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.240>.
- CHOZHAVENDHAN, S.; SINGH, M. V. P.; FRANSILA, B.; KUMAR, R. P.; DEVI, G. K. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, 1–2:1-6, Febr–April 2020. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002>
- DOELL, R.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D. G. B. Kinetic parameters of a homogeneous transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 3, p. 271–276, Mar. 2008. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1168-8>.
- FATTAH, I. M. R.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MOFIJUR, M.; SILITONGA, A. S.; RAHMAN, S. M. A.; AHMAD, A. State of the Art of Catalysts for Biodiesel Production. **Frontiers Energy Research**, v. 19, June 2020. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00101>
- ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, Mar. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.001>.
- KLOFUTAR, B.; GOLOB, J.; LIKOZAR, B.; KLOFUTAR, C.; ŽAGAR, E.; POLJANŠEK, T. The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separators setup. **Bioresour. Technol.**, v. 101, n. 10, p. 3333–3344, May 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.007>.
- KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, Jan. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2016.08.001>
- LIKOZAR, B.; LEVEC, J. Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: experimental and modeling based on fatty acid composition. **Fuel Processing Technology**, v. 122, p.30–41, June 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.017>
- MARJANOVIC, A. V., STAMENKOVIC, O. S., TODOROVIC, Z. B., LAZIC, M. L., & VELJKOVIC, V. B. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 665-671, Mar. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.025>
- 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, Aug. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>
- POLJANŠEK, I., & LIKOZAR, B. (2011) Influence of Mass Transfer and Kinetics on Biodiesel Production Process. In M. El-Amin (Ed.), *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications*. InTech [online]. <http://doi.org/10.5772/15715>

RICHARD, R.; THIEBAUD-ROUX, S.; PRAT, L. Modeling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 258–269, Jan. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.10.014>.

STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 14, p. 2688-2699, Oct. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.024>.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. Kinetics of sunflower oil methanolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 5, p. 5447-5454, Mar. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.028>.