Compreendendo a influência das agitações magnética e ultrassônica na produção de biodiesel por catálise heterogênea

Stephanie C. Goveia1, Gabriel M. Rodrigues1, Giovana W. Paap1, Pedro J. Sanches Filho2, Camila O. Calgaro1,\*

1Coordenação de Engenharia Química, Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Campus Pelotas, RS, Brasil.

2Curso Técnico em Química, Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Campus Pelotas, RS, Brasil.

\*camilacalgaro@ifsul.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O biodiesel é um combustível renovável obtido da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool, sendo uma alternativa mais sustentável aos combustíveis fósseis. A agitação magnética é comumente empregada na produção do biodiesel em escala de bancada, mas a agitação ultrassônica também vem sendo estudada pela possibilidade de aumentar a velocidade cinética da reação. Este estudo comparou a produção de biodiesel usando agitações magnética e ultrassônica. Sínteses foram realizadas a 60°C, utilizando 100 mL de óleo residual, 6% de CaO obtido de cascas de ovos, e uma fração molar de óleo:metanol de 1:12. A formação de ésteres metílicos por catálise heterogênea com CaO e agitação magnética alcançou um valor de 84% em relação a concentração de ésteres obtidos pela síntese convencional, empregando NaOH como catalisador, e evitou a lavagem do biodiesel após síntese. Contudo, a aplicação do banho ultrassônico na síntese com CaO não foi eficiente para a reação, formando apenas 26% de ésteres metílicos, mostrando que a potência do banho ultrassônico não foi suficiente para impactar positivamente.

*Palavras-chave: combustível renovável, óxido de cálcio, cinética reacional, ultrassom, óleo de soja*

ABSTRACT - Biodiesel is a renewable fuel obtained from the transesterification of vegetable oils or animal fat with an alcohol, being a more sustainable alternative to fossil fuels. Magnetic stirring is commonly employed in the production of biodiesel on a bench scale, but ultrasonic stirring is also being studied for the possibility of increasing the kinetic rate of the reaction. This study compared the production of biodiesel using magnetic and ultrasonic agitations. Syntheses were carried out at 60°C, using 100 mL of waste oil, 6% of CaO obtained from eggshells, and an oil:methanol molar fraction of 1:12. The formation of methyl esters by heterogeneous catalysis with CaO and magnetic stirring reached a value of 84% in relation to the concentration of esters obtained by conventional synthesis, using NaOH as a catalyst, and avoided the washing of biodiesel after synthesis. However, the application of the ultrasonic bath in the synthesis with CaO was not efficient for the reaction, forming only 26% of methyl esters, showing that the power of the ultrasonic bath was not sufficient to have a positive impact.

*Keywords: Renewable fuel, calcium oxide, reaction kinetics, ultrasound, soybean oil*

## Introdução

Em 2020, o consumo de energia proveniente da queima de combustíveis fósseis compreendeu cerca de 80% do consumo global de energia, sendo a maior fonte desse recurso (1).

O aumento da população mundial acaba acarretando no aumento do consumo energético. Dessa forma, a demanda energética está crescendo, e isso, juntamente com o fato de que a importação de óleos de combustíveis fósseis está cada vez mais cara, acaba causando maiores dificuldades econômicas para a população (2).

Muito se discute sobre como os combustíveis fósseis são fontes não renováveis de energia que causam muitos malefícios ao ecossistema devido à geração de poluentes, assim sendo um dos responsáveis pelo aquecimento global, por mudanças climáticas e até mesmo por algumas doenças incuráveis (3, 4). Diante desse cenário, a busca por fontes de energia renovável leva a tornar a produção de biodiesel uma opção atraente tendo em vista que este, além de renovável, é menos prejudicial ao ecossistema que o diesel de petróleo.

O biodiesel é produzido por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, e pode ser obtido via vários métodos, como catálise homogênea, catálise heterogênea, hidrólise enzimática e processos com fluidos supercríticos (5).

Apesar do potencial do cultivo de oleaginosas, especialmente da soja, para a produção de biodiesel, seu alto custo é um fator limitante. Isso ocorre porque essas sementes são amplamente utilizadas na indústria alimentícia, o que cria uma concorrência entre as duas indústrias e, consequentemente, aumenta o custo do biodiesel (6).

A fim de superar essa questão, uma solução é o emprego de óleo de cozinha já utilizado. Dado que esse óleo é um resíduo prejudicial ao meio ambiente, seu uso como matéria-prima para a produção dessa fonte de energia renovável se torna uma alternativa bastante vantajosa, visto que permite não apenas a obtenção de um produto com valor agregado, mas também a destinação adequada desse resíduo (7, 8).

Quanto ao método, comumente na indústria se utiliza catálise homogênea em meio básico, de forma a gerar resíduo e necessitar de uma etapa para purificação do produto, o que acaba por encarecer a produção (5).

No entanto, muitos estudos acerca da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel tiveram resultados positivos indicando grande viabilidade para a produção desse combustível através de um processo mais eficiente e com a possibilidade de reaproveitamento do catalisador (9).

Dentre esses catalisadores, os óxidos apresentam uma ótima propriedade catalítica além da capacidade de reutilização dos mesmos após a produção de biodiesel (10).

Em meio a essa classe pode-se citar o CaO, que é um catalisador de baixa toxicidade e de baixo custo, podendo ser obtido, até mesmo, a partir de cascas de ovos ao passá-las por um processo de calcinação (10).

Sabe-se que o catalisador acelera a reação, reduzindo o tempo no qual ela ocorre. Mas além dele, vários outros fatores também influenciam na cinética reacional, como a temperatura, a concentração dos reagentes ou o tipo de agitação (11, 12).

No último caso, pode-se citar, por exemplo, as agitações magnética e ultrassônica. Em pequena escala, em laboratórios, comumente se utiliza agitação magnética, a qual consiste na produção de energia mecânica a partir da movimentação de uma barra magnética pela ação do motor elétrico do agitador. Essa energia é então fornecida para o líquido, causando a movimentação das partículas e a mistura dos componentes, esta essencial para promover a dispersão do álcool no óleo para que ocorra o processo de transferência de massa (13). Por outro lado, a agitação ultrassônica ocorre devido a radiação do ultrassom provocar a cavitação de bolhas próximas à fronteira entre as fases de óleo e álcool. Assim, esse movimento violento de microbolhas, denominado microconvecção, leva a um aumento na pressão e na temperatura, além de promover uma microturbulência, a formação de pequenos redemoinhos e resultar em forças de cisalhamento muito fortes, o que aumenta a transferência de massa e calor entre as duas fases (14, 15, 16).

À vista disso, o objetivo deste estudo foi comparar o emprego de um agitador magnético com o de um banho ultrassônico na produção de biodiesel a partir de óleo de soja residual, metanol e CaO obtido de cascas de ovos, de modo a analisar a interferência desses dois tipos de agitações na reação.

## Experimental

*2.1. Óleo de fritura*

Para iniciar o processo, foi necessário filtrar o óleo de fritura usando filtros de café de papel. Em seguida, o óleo foi seco em estufa a uma temperatura de 105°C por 1,5 horas. Vale ressaltar que o óleo já havia passado por uma análise em triplicata do índice de acidez, a qual resultou em 0,6743 mg KOH/g óleo (± 0,01403) (17).

*2.2. Preparo do catalisador*

O CaO utilizado como catalisador foi obtido a partir de cascas de ovos, onde inicialmente estas foram submetidas a um processo de lavagem com água para remoção da matéria orgânica bruta, seguido de fervura em água por 15 minutos e imersão em solução de ácido nítrico 6M por 10 minutos. Posteriormente, foram lavadas novamente com água destilada e secas em estufa a 105°C por 24 horas. As cascas foram então moídas em almofariz com pistilo e classificadas de acordo com o tamanho granulométrico usando peneiras de 32 e 24 mesh. Por fim, foi realizado o processo de calcinação em mufla a uma temperatura de 900°C por 3,5 horas, conforme indicado nos estudos de Birla *et al.* (2012) (18).

*2.3. Síntese do biodiesel*

*2.3.1. Síntese utilizando CaO como catalisador*

Considerando o estudo prévio conduzido por Espilma *et al.* (2020) (17), que obteve biodiesel em termos de quantidade e pureza satisfatórios em um tempo de reação de 8h, com o objetivo de reduzir o tempo reacional para 5h, aumentou-se a quantidade de catalisador. Essa estratégia foi adotada pois o catalisador pode aumentar a velocidade reacional de síntese do biodiesel (11, 12).

As sínteses de biodiesel foram realizadas em escala de bancada, sob agitação, a 60°C, e durante 5 horas, seguindo o procedimento descrito a seguir.

Foi utilizado um balão de fundo redondo com três bocas, onde um termômetro foi embutido em uma das bocas para controle da temperatura, um condensador conectado ao banho ultratermostático foi encaixado em outra e a última foi fechada hermeticamente. Realizou-se a reação de transesterificação utilizando 100 mL de óleo de fritura tratado, 50 mL de metanol (fração molar de óleo:metanol de 1:12) e 6% de catalisador em relação ao volume de óleo.

Duas sínteses foram conduzidas: uma no balão colocado em banho-maria sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética e outra também dentro do balão, porém no interior de um banho ultrassônico (Marca Unique, potência de 220W, e volume de 12,50 L).

Primeiramente, adicionou-se o metanol juntamente com o catalisador ao sistema para promover a interação prévia entre os mesmos durante 15 minutos. Isso foi feito com a finalidade de favorecer a conversão destes à Ca(OCH3)2 que é um composto mais reativo, facilitando a ocorrência da reação com o triglicerídeo (19). Em seguida, adicionou-se o óleo pré-aquecido a 60°C.

A partir desse momento, foram retiradas alíquotas de 1 mL em 30, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 minutos de reação, das quais imediatamente foram pesados 0,5g em balões volumétricos de 10 mL para prosseguimento na etapa de caracterização do biodiesel, possibilitando a realização da análise cinética.

Após o término da reação, os produtos foram filtrados a vácuo utilizando um kitassato conectado a um funil de büschner com papel filtro qualitativo para a separação do catalisador. Em seguida, a glicerina foi separada do biodiesel por decantação em um funil de separação.

Após essa etapa, o pH do biodiesel foi medido utilizando fitas universais de pH e, como ambos produtos indicaram pH = 7,0, não foram necessárias etapas de lavagens para correção.

Por fim, realizou-se a medição tanto do volume desses biodieseis quanto das glicerinas produzidas, e as amostras do combustível foram destinadas para caracterização por cromatografia gasosa.

*2.3.2. Síntese utilizando NaOH como catalisador*

A síntese de biodiesel empregando NaOH como catalisador foi realizada em escala de bancada a 60ºC, sob agitação e durante 1h. Essa síntese foi realizada para avaliar, de forma comparativa, a qualidade do biodiesel produzido por catálise heterogênea com CaO com a método convencional de síntese por catálise homogênea (com NaOH).

O aparato experimental utilizado foi o mesmo da síntese com agitação magnética. O balão fora colocado em banho-maria sobre um agitador magnético com aquecimento e realizou-se a reação de transesterificação utilizando 100 mL de óleo de fritura tratado, 25 mL de metanol (fração molar de óleo:metanol de 1:6) e 0,8% de catalisador em relação ao volume de óleo (20).

Após o término da reação, o produto foi colocado em funil de separação por 12 horas para decantação e remoção da glicerina.

Então o pH do biodiesel foi medido utilizando fitas universais de pH e, como o produto indicou pH ≠ 7,0, este foi lavado com 1 litro de água destilada aquecida a 80ºC para a remoção dos resíduos de NaOH (20).

Por fim, utilizando provetas, realizou-se a medição do volume tanto do biodiesel quanto da glicerina, e a amostra do combustível fora destinada para caracterização por cromatografia gasosa.

*2.4 Caracterização do biodiesel*

Para caracterizar o biodiesel produzido, foram preparadas diluições das amostras em diclorometano pesando 0,5g de amostra em um balão volumétrico de 10 mL e completando o volume com o solvente.

Em cada vial foram adicionados 200 μL da diluição, 0,5 mL de diclorometano e 40 μL de derivatizante (MSTFA). Os vials então foram selados e colocados em banho de areia a 80°C por 30 minutos e, após esse tempo, as amostras foram avolumadas a 1 mL com diclorometano e levadas para o cromatógrafo (21). As amostras de biodiesel foram derivatizadas com MSTFA para proteger a coluna cromatográfica dos compostos não convertidos durante as reações de síntese, principalmente no início das reações.

Os dados obtidos após o término do processo de cromatografia gasosa foram processados no software GCMS postrun analisys version 4.42 utilizando a integração automática com um corte de área mínima de 10.000 u.a., e a identificação de ésteres e outros compostos presentes nos produtos ocorreu por meio da comparação com a base de dados do NIST.

## Resultados e Discussão

O biodiesel produzido nas sínteses empregando CaO como catalisador, através do banho utltrassônico e da agitação magnética está apresentado nas Figuras 1 e 2, respectivamente. É possível perceber que a síntese com o emprego de ultrassom para agitação se mostrou com uma coloração mais clara, obtendo um biodiesel amarelo vívido mais semelhante à cor característica desse produto e uma glicerina branca translúcida. Já o biodiesel originado a partir da síntese realizada com agitação magnética apresentou uma coloração mais escura bem próxima da tonalidade observada na glicerina também.



**Figura 1.** Produtos obtidos a partir da síntese realizada empregando banho ultrassônico.



**Figura 2.** Produtos obtidos a partir da síntese realizada empregando agitador magnético.

A análise dos dados obtidos após a medição dos volumes de biodiesel e de glicerina produzidos indicou que a síntese com a utilização do banho ultrassônico produziu um maior volume de biodiesel, desconsiderando o volume das alíquotas retiradas, de 9 mL, originou 99,00 mL desse produto, enquanto que a síntese realizada sobre o agitador magnético produziu um pouco menos, sintetizando 91,00 mL de combustível, também desconsiderando os 10 mL retirados para análise cinética. Quanto ao volume de glicerina medido, ambas sínteses obtiveram a mesma quantidade desse subproduto, como pode ser visualizado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Comparação entre os volumes de biodiesel e glicerina produzidos a partir das sínteses com agitação magnética e ultrassônica.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Síntese | Volume de biodiesel (mL) | Volume de glicerina (mL) |
| Com agitação magnética | 91,00 | 12,00 |
| Com agitação ultrassônica | 99,00 | 12,00 |

Porém, como apesar de em termos de volume de produto originado a síntese com agitação por ultrassom ter rendido mais, somente partindo dessa informação não se pode afirmar quanto desse produto é constituído por ésteres metílicos ou qual dos métodos de agitação foi mais vantajoso cineticamente. Dessa forma, fez-se necessária a análise da pureza cromatográfica dos biodieseis produzidos, além do estudo da conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos em tempos intermediários da reação.

A partir dos resultados da cromatografia, para que fosse possível fazer a análise do teor de ésteres presentes em cada um dos produtos, a área de ésteres metílicos originados pela reação por catálise homogênea utilizando NaOH como catalisador foi utilizada como referência de 100% de pureza, tendo em vista que essa é uma das sínteses mais utilizadas na indústria para produção de biodiesel devido ser rápida e promover maior rendimento em volume e pureza (22).

Dessa forma, as áreas de ésteres metílicos observadas em cada ponto da cinética, tanto da síntese realizada utilizando o banho ultrassônico quanto da síntese realizada no agitador magnético, foram comparadas com a área de ésteres metílicos presente no biodiesel tido como padrão, gerando uma porcentagem.

Na Figura 3, é possível observar que a síntese com utilização de ultrassom em 30 minutos já atinge 15% de conversão em éteres metílicos e aumenta apenas em 11% no decorrer da reação. Em 150 minutos essa reação alcança 23% de ésteres formados, valor este que é muito próximo do valor máximo obtido em 300 minutos de reação (26%). No entanto, é possível perceber também que a quantidade de ésteres que compõem o biodiesel obtido através da agitação com banho ultrassônico é inferior à quantidade que compõe o biodiesel produzido com a utilização da agitação mais comum, a magnética. A conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos em 30 minutos de reação para a síntese com agitação magnética foi de 49%, em 120 minutos essa conversão alcança um valor de 77% e em 300 minutos alcança o seu valor máximo de 84%.

Assim, pôde-se observar que a concentração de ésteres formados empregando o catalisador de CaO se aproximou do resultado obtido com a síntese por catálise homogênea com NaOH apenas para a aplicação da agitação magnética que, além disso, evitou a lavagem pós síntese, minimizando a geração de efluentes. Entretanto, o emprego do banho ultrassônico para a síntese com o catalisador de CaO levou à conversão significativamente inferior de ácidos graxos em ésteres metílicos. Assim, o banho ultrassônico apresentou um pior desempenho em relação à agitação magnética para a síntese do biodiesel, tanto em termos de concentração de ésteres metílicos como em termos de cinética reacional. Diferentemente de trabalhos da literatura onde a utilização de sonda ultrassônica levou a uma cinética reacional mais veloz e a um produto de boa qualidade (23). Tendo em vista que a agitação do meio reacional na catálise heterogênea auxilia na redução dos problemas de efeitos difusivos que ocorrem no contato dos reagentes com o catalisador, agindo para eliminar os impedimentos de difusão, melhorando o contato dos reagentes com a superfície ativa do catalisador sólido e, consequentemente, fazendo com que a cinética reacional seja maior, esse resultado pode ser explicado por uma provável insuficiência da potência do banho ultrassônico, já que a utilização de agitação magnética promoveu uma maior conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos (24). Logo, a agitação ultrassônica não foi suficiente para eliminar os efeitos difusivos durante a reação e estes foram fatores limitantes, influenciando negativamente para a velocidade global de reação, resultando em um rendimento menor em ésteres metílicos, sendo os triglicerídeos a porção mais significativa da fração oleosa obtida. Logo, levanta-se a possibilidade da realização de estudos posteriores com a utilização de banhos ultrassônicos mais potentes, sondas ultrassônicas e com catalisadores diferentes do CaO utilizado nesse estudo, a fim de melhorar a cinética reacional e observar mudanças positivas na conversão dos reagentes e na obtenção de um biodiesel de maior qualidade.

**Figura 3.** Comparação entre as análises cinéticas das sínteses realizadas com utilização de ultrassom e com agitação magnética.

Os principais ésteres metílicos presentes nos biodieseis produzidos, ou seja, os que se apresentaram em maiores quantidades, são os mesmos tanto para a síntese realizada com agitação magnética quanto para a síntese com ultrassom, o que possivelmente está relacionado ao óleo de fritura empregado como matéria-prima para as sínteses. Pode-se perceber também, através da Tabela 2 abaixo, que as porcentagens destes na composição do biodiesel não variam muito, mas ainda assim há uma menor quantidade no produto originado por agitação ultrassônica, simbolizando a diferença de conversão já discutida anteriormente.

**Tabela 2.** Principais ésteres metílicos que compõem os biodieseis produzidos e suas quantidades em cada um deles.

|  |  |
| --- | --- |
| Éster metílico | Quantidade no biodiesel (%) |
| Agitação magnética | Agitação ultrassônica |
| Éster metílico do ácido linoleico | 40,98 | 35,64 |
| Éster metílico do ácido oleico | 32,38 | 27,49 |
| Éster metílico do ácido palmítico | 11,61 | 10,35 |
| Éster metílico do ácido esteárico | 5,24 | 4,17 |

## Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que o banho ultrassônico empregado na síntese do biodiesel por catálise heterogênea, com CaO, não foi eficiente. Contudo, a síntese empregando a agitação magnética e o CaO como catalisador apresentou uma conversão de cerca de 84% de ácidos graxos em ésteres metílicos em comparação a síntese convencional por catálise homogênea com NaOH e evitou a lavagem com água do biodiesel pós síntese, minimizando efluentes.

Embora o emprego de ultrassom tenha produzido 99,00 mL de produto enquanto que a agitação magnética originou 91,00 mL, o primeiro apresentando um maior rendimento em termo de volume de produto sintetizado, a pureza cromatográfica do biodiesel produzido foi muito baixa, pois atingiu uma concentração de ésteres formados de apenas 26%, sendo significativamente menor do que a obtida através da síntese realizada com agitação magnética (84%).

Sendo assim, com a utilização de ultrassom originou-se uma maior quantidade de outros compostos que não ésteres, e isso levou a um maior volume produzido de combustível, porém de qualidade inferior, o que provavelmente se deve à utilização de um banho ultrassônico com potência insuficiente para a realização adequada de uma reação de transesterificação.

Por fim, constatou-se que os principais ésteres metílicos presentes em ambos produtos são os mesmos, sendo estes os ésteres metílicos dos ácidos linoleico, oleico, palmítico e esteárico.

## Agradecimentos

À Pró-reitoria de Pesquisa, Inovação e Pós-graduação do IFSul pelo apoio financeiro sob o projeto registrado no número PE09220722/026. À FAPERGS pelas bolsas de iniciação científica.

## Referências

1. International Energy Outlook - U.S. Energy Information Administration (EIA). Disponível em: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/tables_side_pdf.php>. Acesso em: 22 mar. 2023.
2. R. Altın; S. Çetinkaya; H. S. Yücesu*. Energy Conversion and Management*. **2001**, *42*, 529-538.
3. E. F. Aransiola; E. Betiku; S. K. Layokun; B. O. Solomon. *Int. J. Biol. Chem. Sci*. **2010**, *4*, 391-399.
4. B. K. Barnwal; M. P. Sharma. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2005**, *9*, 363-378.
5. K. Colombo, Tese de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau, 2013.
6. J. M. Dias; M. C. M. Alvim-Ferraz; M. F. Almeida; J. D. M. Díaz; M. S. Polo; J. R. Utrilla. *Fuel*. **2012**, *94*, 418-425.
7. A. S. César; D. E. Werderits; G. L. O. Saraiva; R. C. S. Guabiroba. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, *72*, 246-253.
8. W. Shi; J. Li; B. He; F. Yan; Z. Cui; K. Wu; L. Lin; X. Qian; Y. Cheng. *Bioresource Technology*. **2013**, *139*, 316-322.
9. A. K. Domingos, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
10. F. Nadeem; I. A. Bhatti; A. Ashar; M. Yousaf; M. Iqbal; M. Mohsin; J. Nisar; N. Tamam; N. Alwadai. *Arabian Journal of Chemistry*. **2021**, *14*, 103263.
11. P. Boey; G. P. Maniam; S. A. Hamid. *Bioresource Technology*. **2009**, *100*, 6362-6368.
12. X. Liu; H. He; Y. Wang; S. Zhu; X. Piao. *Fuel*. **2008**, *87*, 216-221.
13. A. Carrero; G. Vicente; R. Rodríguez; M. Linares; G. L. del Peso. *Catalysis Today*. **2011**, *167*, 148-153.
14. L. Batistella; L. A. Lerin; P. Brugnerotto; A. J. Danielli; C. M. Trentin; A. Popiolski; H. Treichel; J. V. Oliveira; D. Oliveira. *Ultrason. Sonochem*. **2012**, *19*, 452–458.
15. R. Sivaramakrishnan; A. Incharoensakdi. *Fuel*. **2017**, *191*, 363-370.
16. Y. G. Adewuyi. *Ind Eng Chem Res*. **2001**, *40*, 4681-4715.
17. K. B. Espilma; K. R. L. Castagno; P. J. Sanches; C. O. Calgaro in Anais do 23° Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Gramado, 2021, 143029.
18. A. Birla; B. Singh; A. N. Upadhyay; Y. C. Sharma. *Bioresource Technology*. **2012**, *106*, 95-100.
19. A. Kawashima; K. Matsubara; K. Honda. *Bioresource Technology*. **2009**, *100*, 696-700.
20. K. D. Mekonnen; Z. B. Sendekie. *ACS Omega*. **2021**, *6*, 24082-24091.
21. F. Orata in *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, M. A. Mohd Ed.; InTech, Croácia, 2012; 83-118.
22. V. Mandari; S. K. Devarai. *BioEnergy Research*. **2022**, *15*, 935-961.
23. A. Sharma; P. Kodgire; S. S. Kachhwaha. *Journal of Cleaner Production*. **2020**, *259*, 120982.
24. O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1999.