



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia em Desenvolvimento Regional



Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE UMA
COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA
PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

Sayonara Ferreira de Souza

João Pessoa/PB

Novembro/2017

Sayonara Ferreira de Souza

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE
UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA
PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira, da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial à obtenção do grau de Tecnólogo em Produção Sucroalcooleira.

Orientador(a): Angela Lucínia Urtiga Vasconcelos

João Pessoa

Novembro de 2017

S729s Souza, Sayonara Ferreira de.

Simulação e análise de sensibilidade de uma coluna de destilação reativa para produção do biodiesel . [recurso eletrônico] / Sayonara Ferreira de Souza. -- 2017.
42 p.: il.: color. + CD.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Orientador: Dra. Angela Lucínia Urtiga Vasconcelos.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação - Tecnologia em Produção Sucoalcooleira) – CTDR/UFPB.

1. Biodiesel. 2. Energia renovável. 3. Destilação reativa. I. Vasconcelos, Angela Lucínia Urtiga. II. Universidade Federal da Paraíba. III. Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional. IV. Título.

CDU: 620.92(043)

SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

TCC aprovado em 27/ 11 / 2017 como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:

Angela Lucínia U. Vasconcelos

Prof^a.Dr^a.Angela Lucínia Urtiga Vasconcelos - (UFPB — Orientador(a))

Danielle Christine Almeida Jaguaribe

Prof^a.Dr^a. Danielle Christine Almeida Jaguaribe - (UFPB — Membro interno)

Solange Maria de Vasconcelos

Prof^a. Dr^a. Solange Maria de Vasconcelos- (UFPB — Membro Interno)

Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca a classe e vença com ousadia,
porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante.

Charlie Chaplin

AGRADECIMENTOS

Sou grata a Deus pela sua imensa bondade em minha vida.

Agradeço à minha família, em especial a minha avó materna que sempre foi um incentivo para meus estudos.

Agradeço a minha orientadora Angela Lucínia pela assistência e por ter solucionado as minhas dúvidas, e pelo apoio desde o início desse trabalho.

Agradeço ao Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira, pois cada professor desse centro contribuiu para o meu desenvolvimento durante o período do curso.

RESUMO

O biodiesel está inserido na matriz energética do Brasil, e por ser uma energia de origem renovável vem aos poucos ganhando destaque no país. A partir das vantagens que oferta ao meio ambiente tem sido objeto de inúmeros trabalhos acadêmicos, pois é um biocombustível em potencial. Porém, as operações unitárias para produzir o éster (biodiesel) apresenta alto investimento, pois necessita de vários equipamentos, e isso torna a fabricação dispendiosa. Então foi cogitada a ideia de reduzir o número de etapas do processo com o uso da destilação reativa (DR), onde é possível promover a reação de transesterificação e a separação do biocombustível. A principal aplicação da destilação reativa está no processamento primário de gás natural e em processos de esterificação para síntese de Éter EtilTerc-Butílico, que é um aditivo oxigenante para aumentar o índice de octanagem na gasolina. A produção de biodiesel através da coluna de destilação reativa é algo mais recente. No presente trabalho foi realizada a modelagem e simulação de uma coluna de destilação reativa para produção do biodiesel, e além disso, foi realizada três análises de sensibilidade. A análise de sensibilidade para observar o efeito da variação da vazão do metanol sobre a fração mássica do éster metílico produzido, o efeito da variação da carga térmica sobre a produção de biodiesel, e por último, a análise de sensibilidade do efeito da variação da temperatura da corrente de alimentação do óleo sobre a produção de biodiesel, utilizando o software Aspen Plus. Para a reação de transesterificação utilizaram-se dados do óleo de girassol, metanol e NaOH. Foi utilizado como modelo termodinâmico o UNIFAC-Dortmund Modified. A segunda análise de sensibilidade, que foi o efeito da variação da carga térmica sobre a fração mássica do biodiesel, forneceu ótimo resultado no ponto máximo de 38.000 cal/s, onde a produção de éster(biodiesel) atingiu 90%.

Palavras-chave: Biodiesel, energia renovável, destilação reativa, simulação, ASPEN PLUS.

ABSTRACT

Biodiesel is inserted in the energy matrix of Brazil, and being an energy of renewable origin is gradually gaining prominence in the country. And from the advantages that offer to the environment has been the object of numerous academic papers, because it is a latent biofuel. However, the unit operations to produce the ester (biodiesel) present a high investment, since it requires several equipments, and this makes the manufacturing costly. The idea was then to transfer these unit operations to only one equipment, where it is possible to react transesterification and separation of biofuel, and this is reactive distillation (DR). And its application was in the primary processing of natural gas, and esterification processes of the synthesis Ethyl Ether-Butyl Ether, which is an oxygenating additive to increase the octane number in gasoline. The production of biodiesel through the reactive distillation column is somewhat more recent. In the present work the modeling and simulation of a reactive distillation column for biodiesel production was carried out, and in addition, three sensitivity analyzes were performed. The sensitivity analysis to observe the effect of the variation of the methanol flow on the mass fraction of the methyl ester produced, the effect of the variation of the thermal load on the production of biodiesel, and finally the sensitivity analysis of the effect of the temperature variation of the oil feed stream over biodiesel production using Aspen Plus software. For the transesterification reaction data were used of sunflower oil, methanol and NaOH. UNIFAC-Dortmund Modified was used as thermodynamic model. The second sensitivity analysis, which was the effect of the thermal load variation on the biodiesel mass fraction, provided an excellent result at the maximum point of 38.000 cal / s, where the ester production (biodiesel) reached 90%.

Keywords: Biodiesel, renewable, reactive distillation, simulate, ASPEN PLUS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de transesterificação.....	16
Figura 2- Estágios da coluna de DR.....	20
Figura 3- Etapas da reação de Transesterificação	22
Figura 4- Esquema do Sistema de Destilação Reativa	26
Figura 5- Perfil da composição dos componentes na fase líquida da coluna de DR.....	31
Figura 6- Perfil da composição de vapor na coluna de DR.....	32
Figura 7- Perfil da temperatura da coluna.....	33
Figura 9- Efeito da carga térmica sobre a fração de biodiesel	35
Figura 10- Curva de sensibilidade da temperatura da corrente de alimentação do óleo sobre a fração do biodiesel	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores das constantes cinéticas	23
Tabela 2- Valores das energias de ativação.....	23
Tabela 3- Simulação: componentes utilizados no trabalho e seus nomes no simulador	25
Tabela 4- Especificação da corrente de alimentação do óleo.....	26
Tabela 5- Composição da corrente de alimentação do ÓLEO	27
Tabela 6- Especificações da corrente de NAOH.....	27
Tabela 7- Composição da corrente de alimentação de NAOH.....	27
Tabela 8- Especificações da corrente de alimentação do METANOL.....	28
Tabela 9- Composição da corrente de alimentação do METANOL	28
Tabela 10- Condições operacionais do Mixer.....	28
Tabela 11- Condições operacionais da coluna de destilação do sistema.....	29
Tabela 12- Resultados da corrente de Topo	30
Tabela 13- Resultados da corrente de base	30

SUMÁRIO

1INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivo.....	12
1.1.1 Objetivo Geral	12
1.1.2 Objetivos específicos	12
2REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1Biodiesel.....	13
2.2Vantagens e desvantagens do biodiesel.....	14
2.3 Matérias-primas para a produção do biodiesel.....	15
2.4 Métodos para a produção do biodiesel	15

2.4.1	Transesterificação	15
2.4.2	Esterificação	16
2.4.3	Viscosidade e qualidade do biodiesel	17
3	DESTILAÇÃO REATIVA	18
4	ASPEN PLUS	19
4.1	Modelos matemáticos	20
4.1.1	Balanço de massa	20
4.1.2	Balanço de energia	21
4.1.3	Relações de equilíbrio	21
4.1.4	Equações do somatório	21
4.1.5	Cinética das Reações	22
5	METODOLOGIA	24
5.1	Especificações das propriedades	24
5.1.1	Especificação dos componentes	24
5.1.2	Especificação do método de propriedade	25
5.2	Especificação da simulação	25
5.2.1	Especificação das correntes de alimentação	26
5.2.2	Especificações dos equipamentos	28
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
6.1	Comportamento dos componentes na fase líquida e gasosa na coluna de DR	30
6.2	Análise de Sensibilidade	33
7	CONCLUSÃO	37
8	POSSÍVEIS TRABALHOS FUTUROS	38
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

1 INTRODUÇÃO

Diante da necessidade de ampliar as fontes de energias renováveis, através de estudos e projetos que garantam energias que se tornem alternativas para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, o biodiesel é uma energia em potencial, pois é um biocombustível capaz de substituir o diesel fóssil, usado em motores a combustão interna (SANTOS, 2012).

O biodiesel é o produto da transesterificação de lipídios, onde é empregado um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. No Brasil, através de políticas públicas a produção de ésteres (biodiesel) recebe um incentivo maior, pois pela lei 13.263/2017, o diesel fóssil irá receber adição de 9% de éster no ano de 2018. Isso abre oportunidades para o setor, pois poderá colaborar para a restauração da indústria, e também com a minimização de importação do diesel fóssil. Assim, o país terá melhores condições de cumprir os acordos internacionais que visam à redução de gases do efeito estufa (AGÊNCIA BRASIL, 2017).

Vários estudos tem sido executados na tentativa de diminuir o custo de produção do biodiesel. Uma das possibilidades de diminuir o custo de produção é a redução do número de operações unitárias utilizadas na fabricação desse biocombustível. A destilação reativa (DR) se torna uma opção promissora, porque durante o seu processamento ocorre ao mesmo tempo a reação de produção do biodiesel e a separação do produto dos seus reagentes em um único equipamento (SANTANDER, 2010).

Diversos trabalhos publicados relatam sobre modelagens da DR em simuladores do tipo Aspen Plus, para realizar avaliações e verificar quais as melhores condições de operação desse tipo de equipamento para garantir uma conversão de biodiesel significativa (VINICIUS; HENRIQUE, 2016).

Neste trabalho, considerou-se a simulação do processo de produção do biodiesel através da Destilação Reativa utilizando o óleo de girassol como matéria-prima, o metanol como o álcool e o hidróxido de sódio como o catalisador da reação de transesterificação.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

Fazer a simulação do processo de produção de biodiesel utilizando uma coluna de destilação reativa.

1.1.2 Objetivos específicos

- Fazer a modelagem do sistema de produção de biodiesel a partir de uma coluna de destilação reativa no simulador Aspen Plus.
- Realizar uma análise de sensibilidade para verificar o efeito da variação da vazão mássica do metanol sobre a fração mássica do biodiesel.
- Realizar uma análise de sensibilidade para verificar o efeito da variação da carga térmica do refeedor da coluna de destilação sobre a fração mássica do biodiesel.
- Realizar uma análise de sensibilidade para verificar o efeito da variação da temperatura da corrente de alimentação do óleo vegetal sobre a fração mássica do biodiesel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

Neste momento o mundo consome muito combustível fóssil, sendo este o principal responsável pelas emissões de gases do efeito estufa, e como consequência dessa ampla demanda observa-se o aumento do aquecimento global, sendo necessário buscar novas alternativas e tecnologias para a fabricação de combustíveis que reduzam esse impacto ambiental. Assim, como alternativas surge o etanol e biodiesel, pois ambos são produtos renováveis e diminuem as emissões de gases do efeito estufa. Logo, os países desenvolvidos tentam mudar esse cenário mundial, buscando alterar seus hábitos através de políticas públicas. A União Europeia ocupa o primeiro lugar no parque industrial e tecnológico do biodiesel e com o aumento tributário ao combustível do petróleo incentiva a população a aderir o biodiesel. Já o Brasil eleva a adição desse combustível ao diesel (BIODIESEL BR, 2014).

A produção do biodiesel em escala comercial no Brasil se deu graças ao incentivo da lei 11.097, de janeiro de 2005 e pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), na intenção de substituir o diesel derivado do petróleo em motores veiculares e estacionários. Hoje, o país é um dos maiores produtores mundiais do biodiesel, e sua indústria nacional possui uma capacidade instalada de 7,3 bilhões de litros por ano. Porém, em 2015 atingiu um consumo total de 3,9 bilhões de litros, referente à adição obrigatória de biodiesel ao diesel mineral, atualmente em 7% (B7), e com uma perspectiva de crescimento para 15% até 2018 (MENEZES, 2016; MCTIC, 2016).

O governo brasileiro realizou vários investimentos nos últimos dez anos em pesquisas e projetos implantados, na RBTB, (Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel), que é gerenciada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTI), unindo 37 laboratórios para desenvolver melhorias tecnológicas no setor. Assim, foi possível distribuir o conhecimento e enfatizar o biodiesel na matriz energética (MCTIC, 2016).

O biodiesel é adquirido através da reação química de óleos ou gorduras, que podem ser derivadas de plantas que possuem caráter oleaginoso ou animal, utilizando um álcool na presença de um catalisador, reação essa conhecida como transesterificação, tendo como subproduto dessa reação o glicerol (SOUZA, 2011).

2.2 Vantagens e desvantagens do biodiesel

Segundo o informativo da Associação Brasileira das indústrias de óleos vegetais, de fevereiro de 2017, as vantagens que a produção do biodiesel traz ao Brasil são significativas, pelo estímulo ao pequeno produtor através do aumento da adição desse combustível ao diesel para B9 no ano de 2018, assim promovendo mais oportunidades de emprego e renda para a zona rural. Com esse crescimento se alarga a demanda do processamento do óleo de soja, e a solicitação por gordura bovina e dos óleos residuais de fritura, e como consequência o país importará menos diesel de petróleo, resultando em economia ao setor.

O setor ainda apresenta como vantagens ambientais a redução do efeito estufa e da poluição, pois o biodiesel não dispõe de aromáticos e de sulfurados, que são os principais causadores de problemas respiratórios. Diferente do diesel mineral que detém um percentual entre 25 a 35%, que confere mais energia e que lança maiores quantidades óxidos de nitrogênio ao ambiente, e particulados (KNOTHE *et al*, 2006).

Além da recuperação do gás carbônico pelas plantas cultivadas, que são empregadas na produção de biodiesel, o que contribui para reduzir a poluição atmosférica e aumento da qualidade do ar (SINDICOMBUSTIVEIS-AL, 2014).

O biodiesel é um bom lubrificante. Não é considerado um combustível inflamável por ter baixo risco de explosão, necessitando de uma temperatura superior a 150°C para isso ocorrer. E por esse motivo seu transporte e armazenamento se tornam de fácil manuseio (KNOTHE *et al*, 2006).

O glicerol, subproduto da produção do biodiesel, pode ser empregado no processo de desidratação do etanol anidro, também pode ser utilizado em diversos tipos de indústrias, do ramo de bebidas, no mercado de cosméticos, e farmacêutico após seu refino (APOLOLINÁRIO *et al.*, 2012).

Pode-se encontrar como desvantagens da produção de biodiesel, a necessidade de mais terras para o cultivo das oleaginosas, principais matérias-primas, e por esse motivo a floresta tropical pode perder parte do seu espaço, grande responsável pela imensa biodiversidade do Brasil e da Ásia (PORTAL ENERGIA, 2012).

2.3 Matérias-primas para a produção do biodiesel

O biodiesel possui diversos insumos para a sua fabricação que podem ser de origem vegetal e animal. Grande parte da produção do biodiesel é derivada dos óleos vegetais utilizados que são utilizados para a alimentação devido a facilidade que oferece em termos de disponibilidade, como os óleos de dendê, de milho e de soja. Porém, os óleos não comestíveis fazem parte de uma pequena contribuição da produção de biodiesel, como os óleos de pinhão-manso, de mamona e do caroço de algodão. Os óleos residuais de fritura apresentam potencial para a síntese do biodiesel, tendo em vista seu reaproveitamento (VINICIUS; HENRIQUE, 2016).

No Brasil, a principal matéria-prima é o óleo de soja, pois este é subproduto do farelo de soja que é exportado, e em segundo lugar está o sebo animal subproduto da indústria de carnes (GARCILASSO, 2014). Porém, o biodiesel de gordura animal possui um maior teor de ceras e parafinas, que em baixas temperaturas se aglutinam prejudicando o funcionamento do motor, por isso é indicado inserir na sua mistura o biodiesel de soja para controlar esse problema (VINICIUS; HENRIQUE, 2016).

2.4 Métodos para a produção do biodiesel

2.4.1 Transesterificação

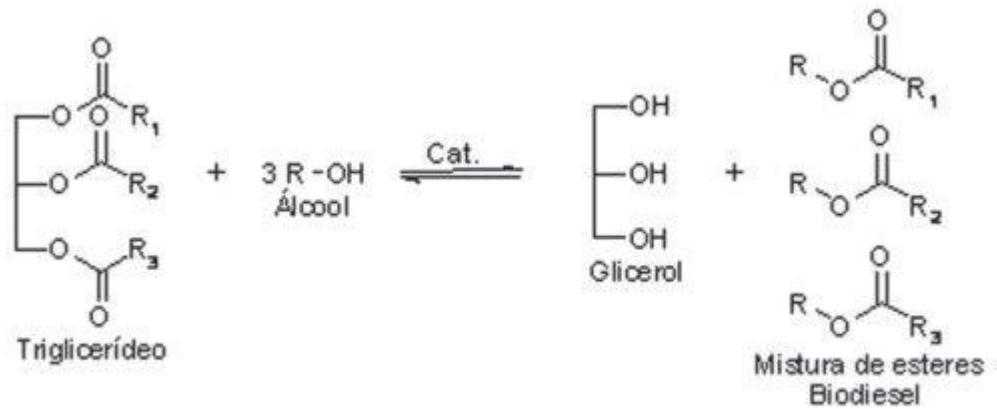
A gordura de origem vegetal e animal sofrem a transesterificação, método que reduz a alta viscosidade dos óleos e produz o biodiesel. Além desse método existem outros com a capacidade de reduzir a elevada viscosidade desses óleos, como por exemplo, a mistura direta do óleo vegetal ao diesel mineral, a emulsificação (mistura co-solvente) e a pirólise (KNOTHE *et al*, 2006).

A produção do biodiesel é realizada através de uma reação de transesterificação na qual uma fonte lipídica (óleos vegetais ou animais) reage com um álcool, que pode ser o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador (KNOTHE, *et al*, 2006). No Brasil, o álcool mais utilizado nessa produção é o etanol, pois é fabricado no país em larga escala e também é um combustível renovável, e possui um valor mais acessível que o metanol (TORRES, 2015).

O principal produto da reação de transesterificação é o alquil ésteres (biodiesel) e o subproduto é o glicerol. Essa reação é reversível. Na Figura 1, se observa que para cada 1 mol

de óleo que reage com 3 mol de álcool forma-se 3 mol de biodiesel e 1 mol de glicerol(GARCILASSO, 2014).

Figura 1- Reação de transesterificação



Fonte: adaptado da EMBRAPA.

A transesterificação pode ser de catálise homogênea ou heterogênea utilizando catalisadores básicos, ácidos, ou enzimáticos. O catalisador influencia na velocidade da reação, mas o catalisador básico apresenta uma melhoria na velocidade da reação superior ao catalisador ácido (TORRES, 2015).

Na transesterificação homogênea alcalina é fundamental manter valores baixos da umidade e dos ácidos graxos livres, para estes manter valores em torno de 5% pois ao reagir com o catalisador forma a saponificação, e por isso adiciona-se mais catalisador para amenizar esse decréscimo na reação que forma o sabão. A esterificação catalisada por ácido é uma alternativa para reduzir a água e os ácidos graxos dos óleos de menor qualidade (GARCILASSO, 2014; KNOTHE *et al*, 2006).

2.4.2 Esterificação

Os óleos de fritura e derivados de gordura animal possuem maior teor de ácidos graxos livres do que os óleos vegetais, o que lhe garante um caráter ácido. Então, com o intuito de evitar problemas futuros nos motores a ciclo a diesel, é indispensável o pré-tratamento desses óleos antes de passar pelo processo de transesterificação, para não comprometer o rendimento da produção do biodiesel (KNOTHE *et al*, 2006).

A esterificação é empregada como pré-tratamento de óleos brutos, e que são pobres em qualidade, para diminuir o teor de ácidos graxos livres e nessa reação o ácido sulfúrico

pode atuar como catalisador. Após esse procedimento o óleo refinado, ou seja, agora com pequenas quantidades de ácidos graxos livres sofrerá a transesterificação básica, que pode utilizar como catalisador alcalino o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (KNOTHE *et al*, 2006; TORRES, 2015).

2.5 Viscosidade e qualidade do biodiesel

Vários fatores físico-químicos são observados para manter uma qualidade adequada ao biodiesel, como o índice de acidez, saponificação, viscosidade entre outros. Porém, a viscosidade é um parâmetro que apresenta importância significativa em relação à qualidade do biodiesel, pois depende do tipo de óleo de origem que será utilizado em sua produção. Ou seja, óleos derivados de maior ou menor teor de ácidos graxos obtêm influência sobre a qualidade do alquil éster (ROCKEMBACH *et al*, 2014; KNOTHE *et al*, 2006).

Sendo assim, o biodiesel com um alto grau de saturação auxilia na deposição de resíduos, o que aumenta a probabilidade de congestionar o filtro do motor. Já um biodiesel rico em insaturações pode causar problemas na logística de armazenamento, pois irá facilitar a oxidação em maior agilidade. O tamanho da cadeia de ácidos graxos do biodiesel proporciona a viscosidade, pois este terá alta viscosidade quando em sua composição há maior índice de saturação, e quando a cadeia é composta por insaturação pode-se afirmar que a sua viscosidade é baixa (ROCKEMBACH *et al*, 2014).

3 DESTILAÇÃO REATIVA

A Destilação Reativa (DR) é cogitada desde os anos 1980, porém seu emprego na produção de biodiesel é mais atual. A destilação fracionada é uma operação unitária útil na produção de etanol, porém na busca de novas tecnologias para a produção do biodiesel, foi empregada a destilação reativa, na substituição dos reatores para produção desse biocombustível (GARCILASSO; OLIVEIRA; COELHO, 2015).

As vantagens dessa operação unitária consiste na minimização dos custos de instalação, maior recuperação do álcool, na diminuição da quantidade de catalisador no meio reacional e a reação química e a separação do produto e dos reagentes acontecem de forma simultânea. Assim o processo, ocorre em apenas um equipamento diferente da produção de biodiesel através de uma planta de reatores. A coluna de destilação possui diversos pratos, com estágios de alimentação diferentes para o etanol, o óleo e o catalisador. E em cada um desses estágios na fase líquida ocorrerá a transesterificação, produzindo o biodiesel (SOUZA, 2011; MENEZES, 2016).

A DR para a síntese do biodiesel acontece pela diferença de volatilidade do álcool, dos óleos e dos ésteres produzidos na reação de transesterificação, onde a maior parte do álcool se concentra na fase vapor, ao mesmo tempo em que a conversão do óleo em ésteres dá-se na fase líquida (PERUZZOLO *et al*, 2014).

De acordo com estudos de Peruzzolo *et al*(2014), foi possível produzir cerca 96,5% de ésteres etílicos, utilizando o hidróxido de potássio para catalisar a reação. Já em outro estudo feito por (SILVA *et al*, 2016), relata que os resultados obtidos na coluna de destilação reativa com razão molar de 6:1(etanol/óleo) foram satisfatórios, com uma conversão de 98% em éster, empregando o hidróxido de sódio para realizar a catálise.

4ASPEN PLUS

O Aspen Plus é um simulador de operações unitárias que reproduz, através do uso de modelos matemáticos, o que acontece em uma planta industrial ou num equipamento de uma indústria. A partir do simulador, é possível identificar possíveis problemas de funcionamento no processo em estudo. Esse simulador oferece uma diversidade de condições operacionais sem interferir no funcionamento real de uma planta. Dessa forma, pode-se avaliar o que ocorre no funcionamento de determinado equipamento, facilitando no direcionamento de correções, e na avaliação da eficiência (FERREIRA; AMORIM; OLIVEIRA, 2014).

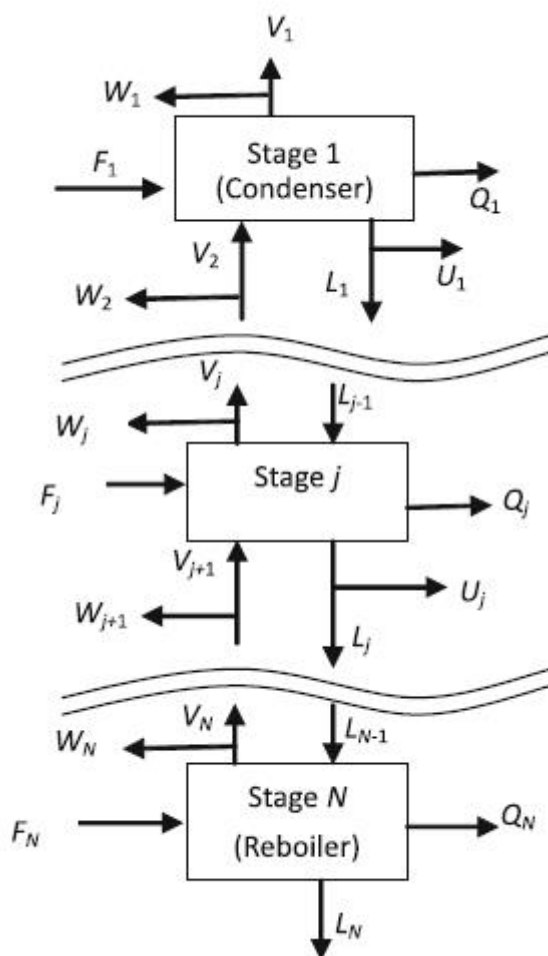
O Aspen Plus fornece relatórios para cada simulação ocorrida, informando sobre os modelos usados na definição das propriedades termodinâmicas dos componentes, e informa também sobre as especificações utilizadas em cada simulação. Os resultados encontrados nas simulações são de suma importância para realizar ajustes nos processos químicos existentes (SILVA, 2013).

Para realizar a modelagem de um processo no simulador são definidas as correntes de alimentação, produtos e subprodutos formados, chamadas de correntes de entrada e de saída que são expressas pelas especificações da pressão, temperatura e vazão. Depois é realizada a simulação e as possíveis análises do processo (BRITO, 2013).

4.1 Modelos matemáticos

No desenvolvimento do modelo matemático de uma coluna de destilação reativa para produção do biodiesel, os balanços de massa e energia e as equações de equilíbrio termodinâmico em cada prato são escritas. Os estágios são contados a partir do topo para base como mostrado na Figura 2.

Figura 2- Estágios da coluna de DR



Fonte: (AGARWAL, 2012).

4.1.1 Balanço de massa

Segundo Agarwal (2012), o balanço de massa que sucede em cada prato da coluna de destilação reativa é dado na equação (1):

$$M_{i,j} = l_{i,j}(1 + s_j) + v_{i,j}(1 + S_j) - l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - F_j z_{i,j} - G_j \sum_{k=1}^{nr} G_{i,j,k} = 0$$

$$\text{Onde, } v_{i,j} = y_{i,j}V_j, \text{ e } l_{i,j} = x_{i,j}L_j, s_j = \frac{U_j}{L_j}, S_j = \frac{W_j}{V_j}, \quad (1)$$

J= 1...N, para o estágio superior (j=1), $w_1 = 0$.

I=1...N_c, e como não acontece a retirada do fluxo lateral no estágio 2, o $S_N = 0$.

4.1.2 Balanço de energia

Segundo Agarwal (2012) o balanço de energia para cada estágio está na equação (2):

$$H_j = H_{Lj} + (1 + S_j)L_j + H_{Vj}(1 + S_j)V_j - H_{Lj-1}L_{j-1} - H_{Vj+1}V_{j+1} - H_{Fj}F_j + Q_j - Q_j = 0 \quad (2)$$

4.1.3 Relações de equilíbrio

O cálculo para o equilíbrio vapor-líquido mais usual é a lei de Raoult está na equação (3), que é validada para pressões baixas e moderadas (AGARWAL, SINGH, CHAURASIA, 2012).

$$E_{i,j} = K_{i,j}l_{i,j} \left(\frac{v_j}{L_j} \right) - v_{i,j} = 0 \quad (3)$$

Para condensador parcial, j= 1...N e i= 1...N_c. E se for usado um condensador total, j=2...N e i= 1...N_c e o equilíbrio $E_{i,j} = v_{i,j} = 0$.

4.1.4 Equações do somatório

Somatório das frações na fase líquida e na fase vapor estão nas equações (4) e (5):

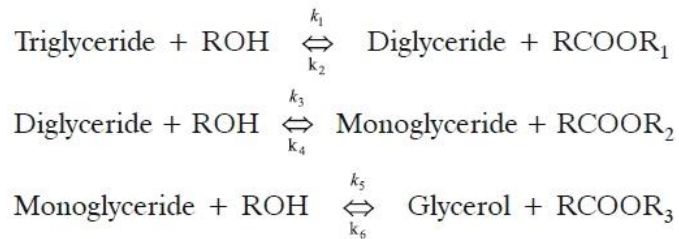
$$\sum_{i=1}^{nc} l_{i,j} = L_j, j = 1, \dots, N \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} v_{i,j} = V_j, j = 1, \dots, N \quad (5)$$

4.1.5 Cinética das Reações

Segundo a reação de transesterificação, as moléculas de triglicerídeos reagem com um álcool na presença de um catalisador para fornecer os alquil ésteres de ácidos graxos e o glicerol. A Figura 3 está reação que é processada de acordo com as três etapas abaixo (AGARWAL, 2012):

Figura 3- Etapas da reação de Transesterificação



Onde R_1 , R_2 , e R_3 são os ácidos graxos associados ao glicerol na molécula de triglicerídeo. k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 e k_6 são constantes de velocidade das reações diretas e inversas.

As velocidades de cada reação são as seguintes:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_{\text{TG}} C_{\text{ROH}} - k_2 C_{\text{DG}} C_{\text{AE}} \\ r_2 &= k_3 C_{\text{DG}} C_{\text{ROH}} - k_4 C_{\text{MG}} C_{\text{AE}} \\ r_3 &= k_5 C_{\text{MG}} C_{\text{ROH}} - k_6 C_{\text{G}} C_{\text{AE}} \end{aligned}$$

Onde C_{TG} , C_{DG} , C_{MG} , C_{G} , C_{AE} e C_{ROH} representam as concentrações do triglicerídeo, do diglicerídeo, do monoglicerídeo, do glicerol, do alquil ester e do álcool, respectivamente. As constantes de velocidade das reações diretas e inversas são dadas por (AGARWAL, 2012):

$$k = k^0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6)$$

Os valores das constantes cinéticas e das energias de ativação, das etapas da reação de transesterificação do óleo de girassol, adotados neste trabalho foram obtidos do trabalho de Vicente *et al* (2005). Estes valores estão apresentados nas Tabela 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1- Valores das constantes cinéticas

k_1	0,12
k_2	0,43
k_3	0,35
k_4	0,22
k_5	0,27

Fonte: Adaptado de (VICENTE *et al*, 2005)

A unidade das constantes foi ($L.mol^{-1}.min^{-1}$).

Tabela 2- Valores das energias de ativação

E_a (kJ/mol)	31,665	31,024	41,567	41,117	5,96
----------------	--------	--------	--------	--------	------

Fonte: Alterado de (VICENTE *et al*, 2005).

Segundo Vicente *et al* (2005), a reação inversa do glicerol em monoglicerídeo apresenta uma velocidade desprezível e, por isso foi desconsiderada.

5 METODOLOGIA

No simulador Aspen Plus, a modelagem de um sistema divide-se em duas etapas. A primeira etapa é constituída pela especificação das propriedades e a segunda etapa expressa a especificação da simulação.

Na etapa de especificação das propriedades, definem-se os componentes químicos que estão inseridos no sistema e o modelo termodinâmico que será útil para o cálculo das propriedades.

Na etapa de especificação da simulação é elaborado o fluxograma do sistema, isto é, todos os equipamentos e correntes que integram esse sistema. Ainda, são determinadas todas as correntes de alimentação e as condições de operação todos os equipamentos.

5.1 Especificações das propriedades

5.1.1 Especificação dos componentes

O passo inicial consiste na especificação dos componentes químicos que fazem parte do sistema. O componente químico utilizado no presente trabalho será o triacilglicerídeo que compõe cerca de 98% do óleo de girassol.

A composição do óleo de girassol é rica em triacilgliceróis como os demais óleos vegetais, porém, o teor de ácido linolênico é baixo, possui o ácido linoleico, renomado como ácido gordo essencial, e ácido oleico. O óleo de girassol ainda tem em sua estrutura o tocoferol na forma de alfa-tocoferol, distinto da maior parte dos óleos vegetais que possui o gama-tocoferol. Foi realizada uma simulação com o metanol. Os reagentes aplicados nesse trabalho são o álcool metanol, e o hidróxido de sódio, e como subproduto o glicerol, e água. Na Tabela 3 estão os componentes utilizados no trabalho e seus respectivos nomes no simulador.

Tabela 3- Simulação: componentes utilizados no trabalho e seus nomes no simulador

Composto	Simulador
Triglicerídeo	Triolein
Diglicerídeo	Diolein
Monoglicerídeo	Monoolein
Metanol	Methanol
Biodiesel	Methy-oleate
Hidróxido de sódio	SodiumHydroxide
Glicerol	Glycerol
Água	Water

Fonte: autora, 2017.

5.1.2 Especificação do método de propriedade

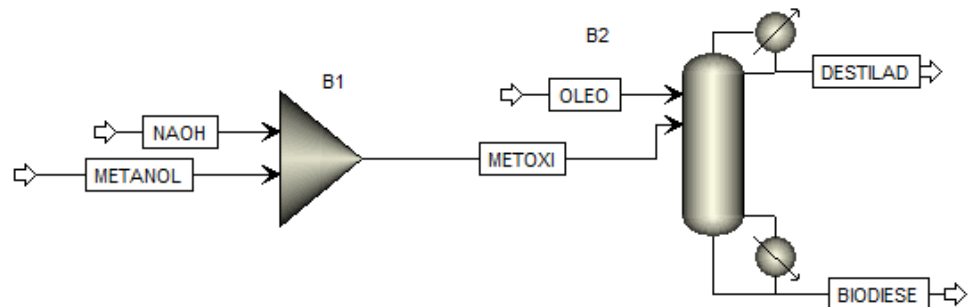
Nesta segunda etapa é essencial especificar um método de propriedades para realizar os cálculos das propriedades termodinâmicas do sistema em estudo. O método de propriedade que será útil para a modelagem deve ser escolhido de forma assertiva para garantir o sucesso do cálculo.

O presente trabalho usou o modelo termodinâmico o UNIFAC-MDM, que retrata devidamente o comportamento óleo-álcool.

5.2 Especificação da simulação

Esta etapa, de início, consiste em estruturar o fluxograma do sistema estudado. Neste trabalho foi construído um sistema. Este representa o processo de destilação para obtenção de ésteres metílicos, pois o álcool manipulado no sistema foi o metanol, ver Figura 4.

Figura 4- Esquema do Sistema de Destilação Reativa



Fonte: Autora, 2017.

No mixer B1 é adicionado o metanol e o catalisador hidróxido de sódio, que foram nomeados de metóxi na saída do mixer após homogeneizados. Em seguida, o metóxi e o óleo alimentam a coluna de destilação B2, como produto de topo o destilado o principal componente é o metanol, e parte deste retorna à coluna como refluxo. E o produto de fundo consiste principalmente nos ésteres metílicos (biodiesel).

5.2.1 Especificação das correntes de alimentação

No sistema, as correntes intituladas de óleo, NaOH, e metanol, são correntes de alimentação e devem ser especificadas para que a simulação possa ser efetuada.

Na Tabela 4 estão as especificações da corrente de alimentação do óleo.

Tabela 4- Especificação da corrente de alimentação do óleo

Temperatura (°C)	25
Pressão (Bar)	1
Vazão Mássica (Kg/h)	1050

Fonte: autora, 2017.

A composição da corrente de alimentação do ÓLEO foi exposta na Tabela 5.

Tabela 5- Composição da corrente de alimentação do ÓLEO

Componentes	Fração mássica
Triglicerídeo	1
Diglicerídeo	0
Monoglicerídeo	0
Etanol	0
Biodiesel	0
Hidróxido de Sódio	0
Glicerol	0
Água	0

Fonte: autora, 2017.

Na Tabela 6 estão descritas as especificações da corrente de alimentação de NAOH.

Tabela 6- Especificações da corrente de NAOH

Temperatura (°C)	25
Pressão (Bar)	1
Vazão Mássica (kg/h)	50

Fonte: autora, 2017.

As composições da corrente de alimentação de NAOH estão expostas na Tabela 7.

Tabela 7- Composição da corrente de alimentação de NAOH

Componentes	Fração mássica
Triglicerídeo	0
Diglicerídeo	0
Monoglicerídeo	0
Metanol	0
Biodiesel	0
Hidróxido de Sódio	0,2
Glicerol	0
Água	0,8

Fonte: autora, 2017.

As especificações da corrente de alimentação do METANOL estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8- Especificações da corrente de alimentação do METANOL

Temperatura (°C)	25
Pressão (Bar)	1
Vazão Mássica (kg/h)	117,2

Fonte: autora, 2017.

A Tabela 9 apresenta as composições da corrente de alimentação do metanol.

Tabela 9- Composição da corrente de alimentação do METANOL

Componentes	Fração mássica
Triglicerídeo	0
Diglicerídeo	0
Monoglicerídeo	0
Metanol	1
Biodiesel	0
Hidróxido de Sódio	0
Glicerol	0
Água	0

Fonte: autora, 2017.

5.2.2 Especificações dos equipamentos

As condições operacionais da coluna de destilação e do mixer devem ser especificadas. O mixer terá as condições adequadas para homogeneizar os reagentes. A Tabela 10 e 11 apresentam as condições operacionais dos equipamentos.

Tabela 10- Condições operacionais do Mixer

Mixer(B1)	
Pressão (Bar)	1
Temperatura (°C)	25

Fonte: autora, 201

Tabela 11- Condições operacionais da coluna de destilação do sistema

Coluna de Destilação (B2)	
Número de Estágios	15
Estágio de alimentação do ÓLEO	2
Estágio de alimentação do METOXI	3
Pressão no topo (Bar)	1
Razão de Refluxo	0,5
Carga térmica do refeedor (Cal/s)	1200

Fonte: autora, 2017.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi realizado o estudo da coluna de destilação reativa para obtenção do Biodiesel, onde foi observado o comportamento dos componentes na fase líquida e gasosa. Foram realizadas análises de sensibilidade para avaliar a influência do efeito da variação da vazão mássica do metanol, o efeito da variação da carga térmica no refeedor e o efeito da variação da temperatura da corrente de alimentação óleo sobre a fração mássica do biodiesel a ser produzido.

6.1 Resultados da simulação

Os resultados as correntes de topo e de base estão expostas na Tabela 12 e 13.

Tabela 12- Resultados da corrente de Topo

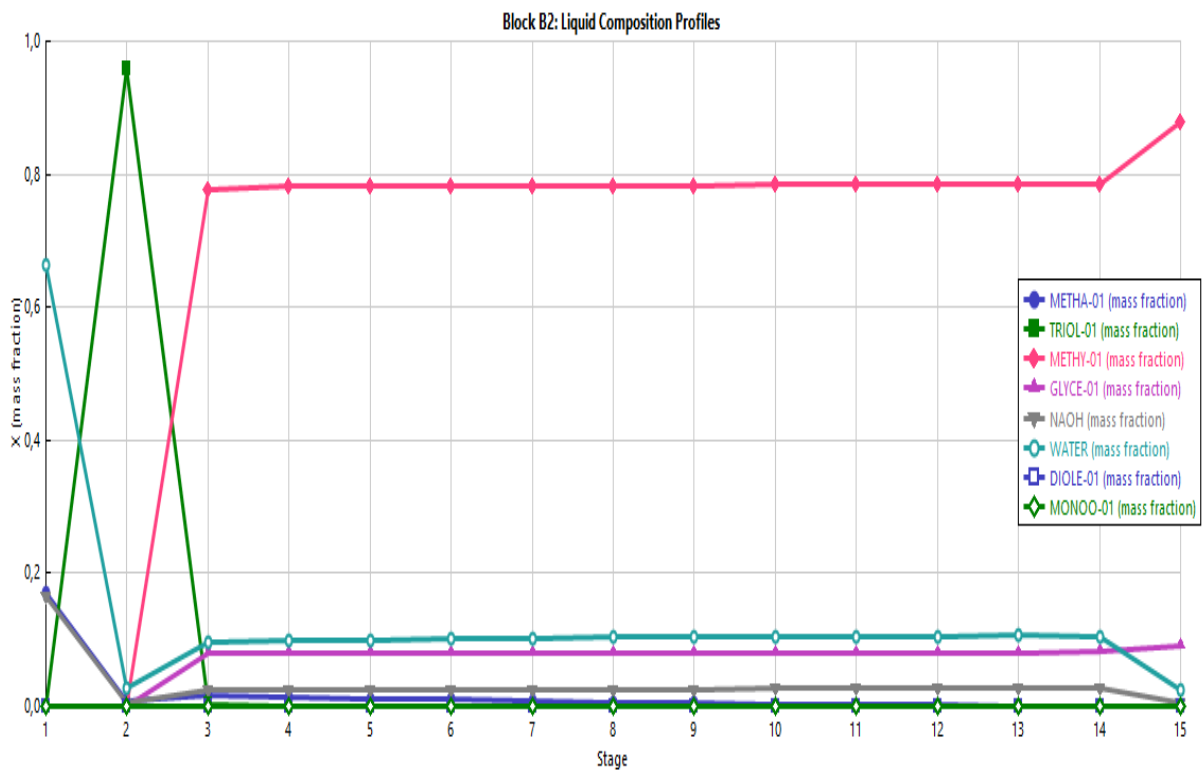
Temperatura (°C)	87,06
Pressão (bar)	1
Vazão mássica total (kg/hr)	17,20
Fração mássica	-
Triglicerídeo	0
Diglicerídeo	0
Monoglicerídeo	0
Metanol	0,17
Biodiesel	0
Hidróxido de sódio	0,16
Glicerol	0
Água	0,66

Tabela 13- Resultados da corrente de base

Temperatura (°C)	84,39
Pressão (bar)	1
Vazão mássica total (kg/hr)	1200
Fração mássica	-
Triglicerídeo	0
Diglicerídeo	0
Monoglicerídeo	0
Metanol	0,00
Biodiesel	0,88
Hidróxido de sódio	0,00
Glicerol	0,09
Água	0,02

Na Figura 5, é possível observar que a reação de transesterificação acontece na fase líquida e instantaneamente. O óleo é alimentado no estágio 2 da coluna de destilação e ao passar para o estágio 3 encontra com o metóxido de sódio e a reação de transesterificação é rapidamente realizada, visto que a fração mássica do triglicerídeo é reduzida entre os estágios 2 e 3 e ao mesmo tempo a fração mássica do ester metílico (biodiesel) aumenta até atingir a fração máxima e permanecer praticamente constante nos estágios inferiores da coluna.

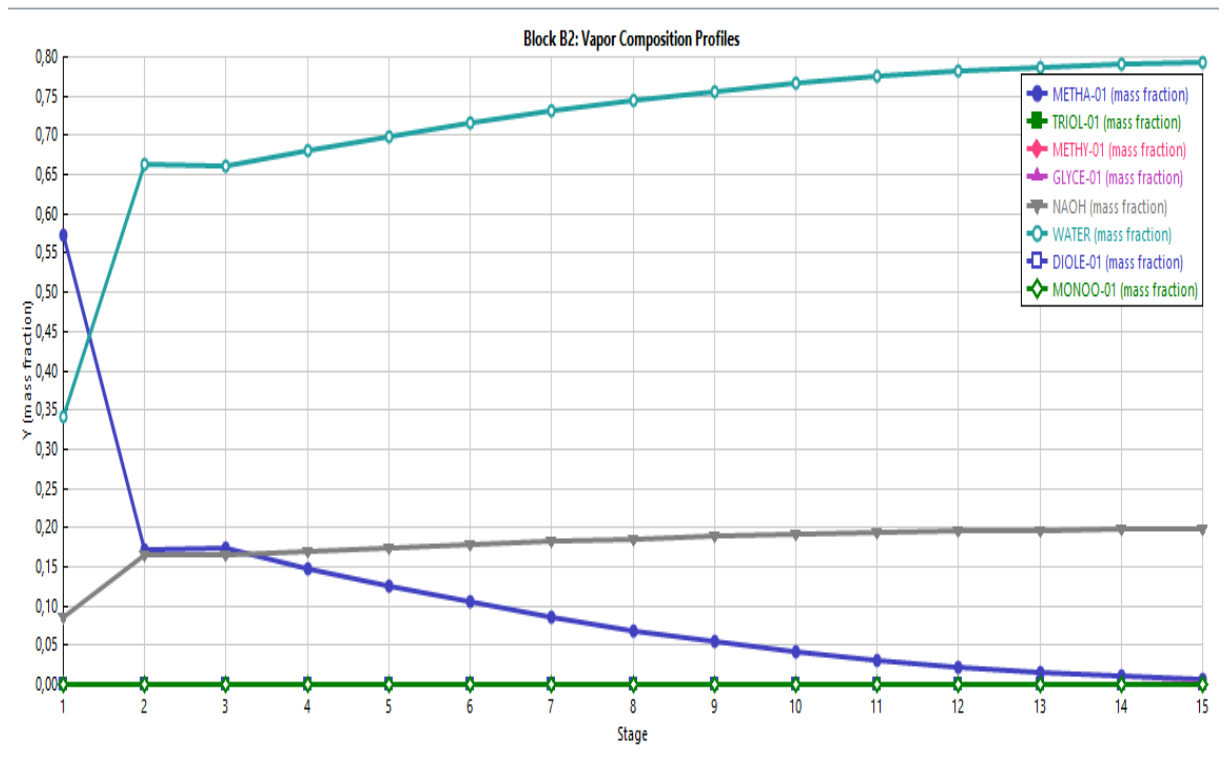
Figura 5- Perfil da composição dos componentes na fase líquida da coluna de DR



Fonte: autora, 2017.

Na Figura 6, os integrantes do processo estão na fase vapor, e o principal componente é o metanol. Porém a água e o hidróxido de sódio aparecem nessa fase. Na fase vapor não ocorre a reação de metanolises, ou seja, a produção de biodiesel. A água foi adicionada ao processo, mas como integrante do catalisador. Após o seu processamento o produto destilado pode ser recuperado e reutilizado em um novo processo.

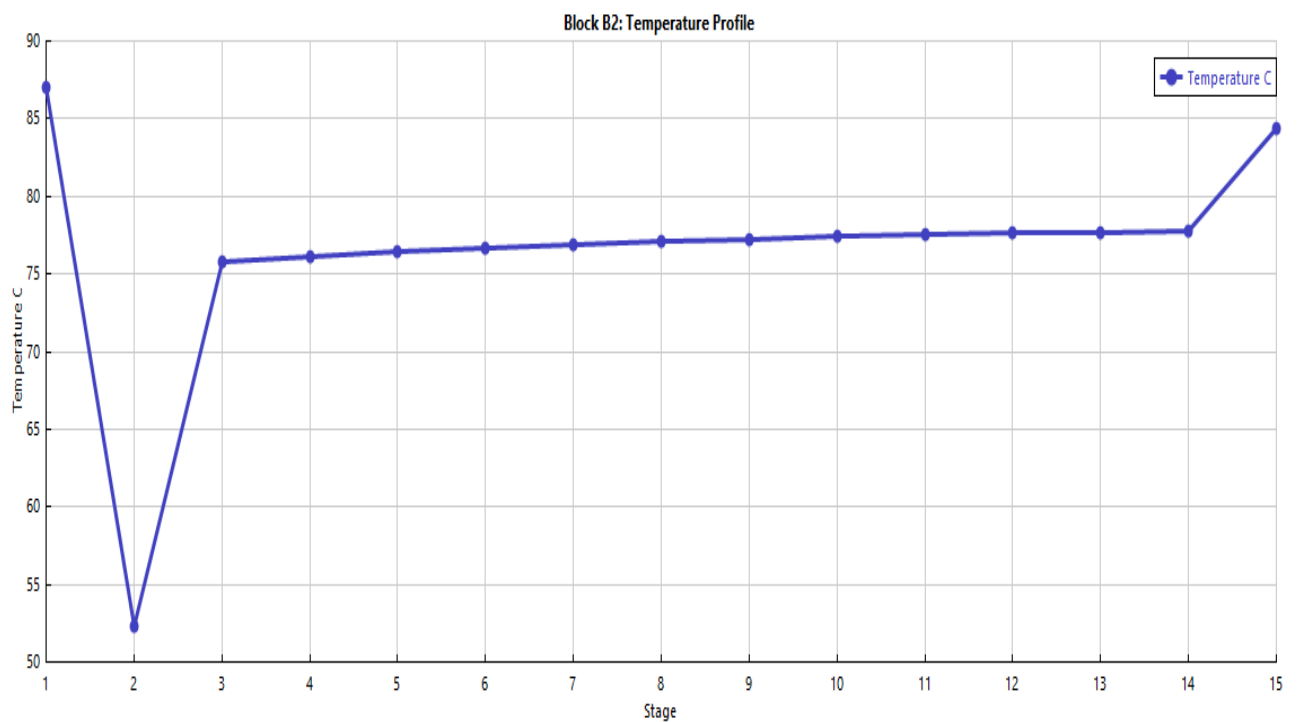
Figura 6- Perfil da composição de vapor na coluna de DR



Fonte: autora, 2017.

Na Figura 7, temos o perfil da temperatura na coluna de DR, e essa temperatura sofre um decréscimo no estágio 2 porque a temperatura da alimentação do óleo entra a 25°C, após o estágio da alimentação do triglicerídeo a temperatura aumenta e praticamente permanece constante.

Figura 7- Perfil da temperatura da coluna



Fonte: autora, 2017.

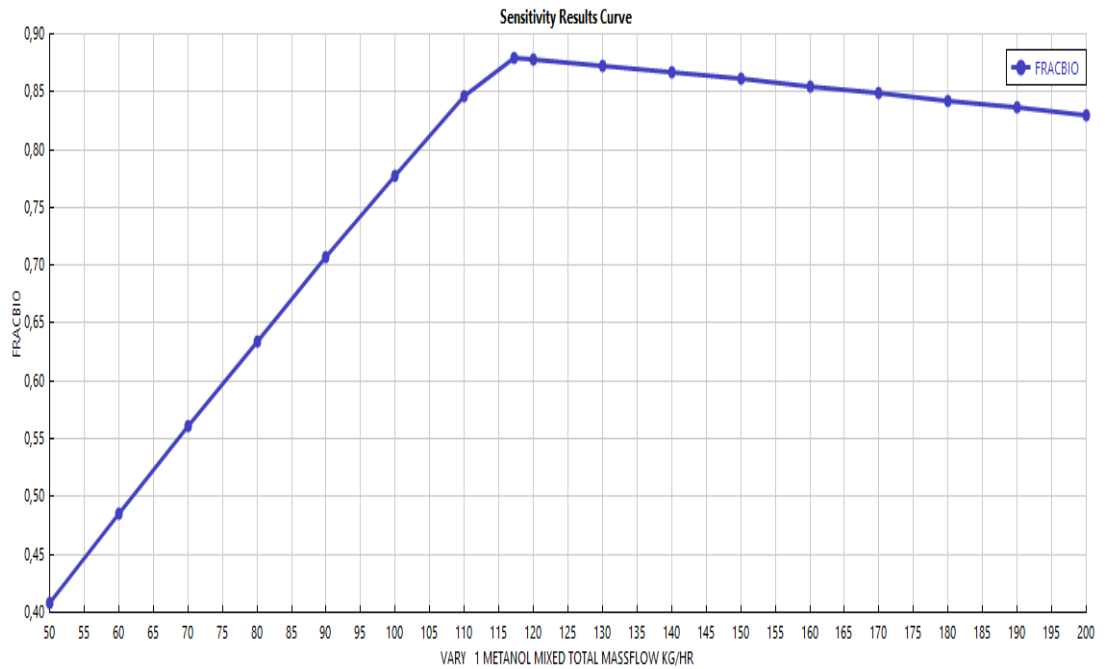
6.2 Análise de Sensibilidade

As análises de sensibilidade foram realizadas para quantificar a fração mássica do biodiesel em relação a variação da vazão do metanol, a variação da carga térmica no refulvedor e a estimativa da temperatura do óleo no início do processo.

A primeira análise de Sensibilidade está na Figura 8, que mostra o gráfico que relaciona a vazão mássica do metanol no eixo x, e a fração de biodiesel produzido no eixo y.

Essa curva de sensibilidade exhibe a vazão de metanol interessante para ter uma quantidade considerável de ésteres metílicos.

Figura 8- Análise de sensibilidade da vazão mássica do metanol sobre a fração de biodiesel

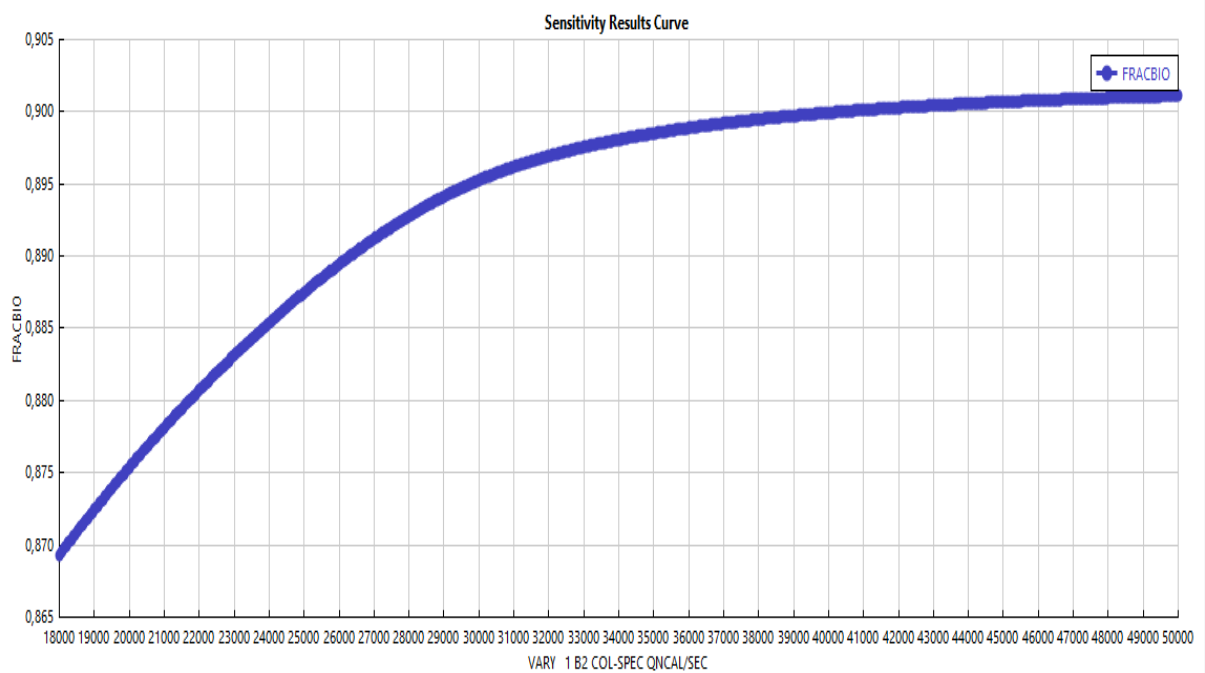


Fonte: Autora, 2017.

Então, a partir desse gráfico, sabe-se que o ponto de maior produtividade de biodiesel é 0,88, e isso ocorre no ponto máximo da vazão de metanol que atinge o valor de 117 kg/h. E eleva o rendimento da fração mássica do biodiesel.

A segunda análise de Sensibilidade exposta na Figura 9, foi baseada na relação da carga térmica sobre a fração do biodiesel. E o resultado dessa análise mostra que quanto maior for a razão da carga térmica, maior será a fração mássica do biodiesel, porém esta se manteve estável durante os intervalos de carga térmica de 39000 cal/sec a 42000 cal/s.

Figura 9- Efeito da carga térmica sobre a fração de biodiesel

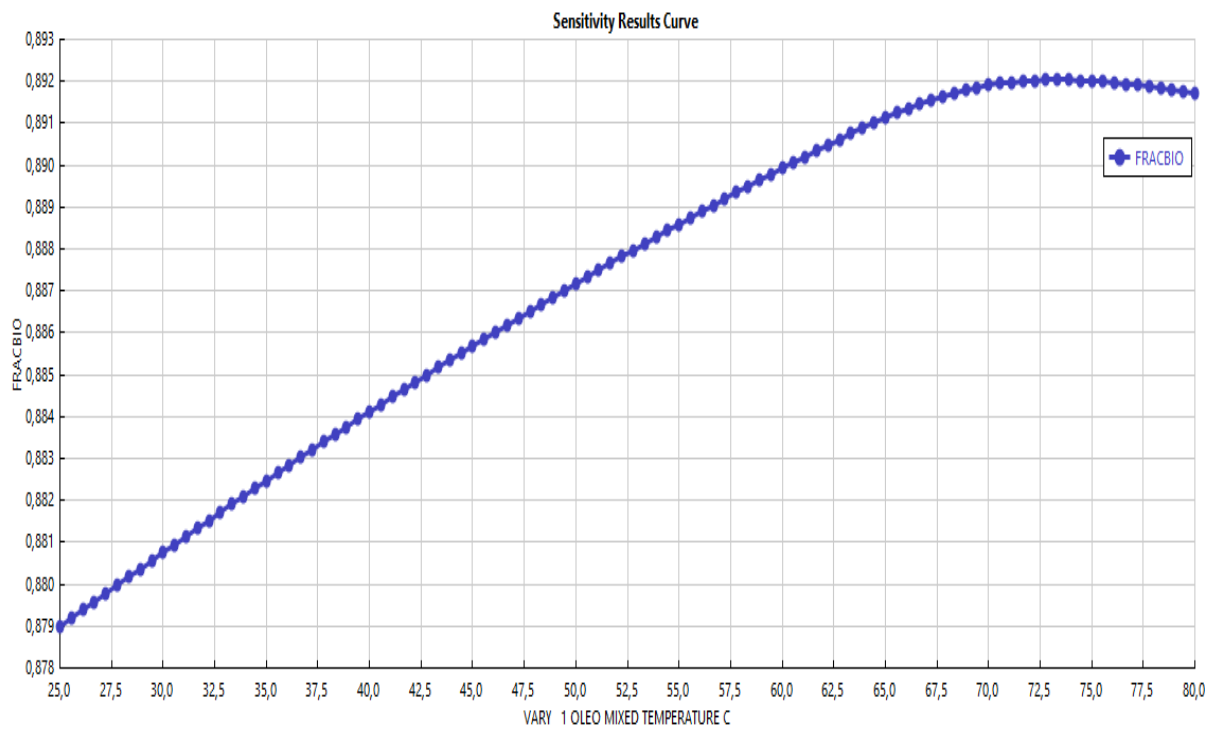


Fonte: autora, 2017

Após a análise dessa curva de sensibilidade entende-se que o ponto máximo da carga térmica atinge 38000 e alcança o valor de 0,9 e isso pode fazer a produção de biodiesel ser mais interessante na coluna de DR.

A terceira análise de Sensibilidade verifica o efeito da temperatura de alimentação do óleo sobre a produção do biodiesel . E esta corrente que alimenta a coluna é importante para elevar os índices de ésteres metílicos. Percebe-se na Figura 10, que quanto maior a temperatura do óleo no início do processo maior será a fração de ésteres metílicos.

Figura 10- Curva de sensibilidade da temperatura da corrente de alimentação do óleo sobre a fração do biodiesel



Fonte: Autora, 2017.

A temperatura da corrente alimentação do triglicerídeo exerce grande influência sobre a fração do biodiesel, porém se essa temperatura chegar a 77,5°C, diminui em pequena quantidade a fração de ésteres metílicos. Mas observa-se o ponto máximo da fração mássica do biodiesel em 0,892 quando a alimentação atinge a temperatura de 70 °C.

7 CONCLUSÃO

A partir dos resultados da simulação observou-se que na corrente de base, foi produzida 88% de biodiesel, e na corrente de topo os componentes residentes foram o metanol, água e o hidróxido de sódio. As análises de sensibilidade mostraram que a fração mássica do biodiesel aumenta de forma proporcional, onde a relação da vazão mássica do metanol teve seu ponto ótimo em 117 kg/h com uma produção de 88% de biodiesel. Já a análise do efeito da carga térmica teve seu ponto de máxima produção de biodiesel em 38000 cal/s, com valores para o biodiesel de 90%. O efeito da variação do aumento de temperatura da corrente de alimentação do óleo quando atinge 70°C, o biodiesel alcança seu ponto máximo de 89,2%. Percebe-se o quanto o simulador Aspen Plus é de suma importância para auxiliar e melhorar as condições operações dos equipamentos, ou das variáveis que podem aumentar a produtividade do biodiesel, através desses resultados pode-se aplicar a uma planta real de biodiesel.

8 POSSÍVEIS TRABALHOS FUTUROS

Simulação e análise de sensibilidade da coluna de destilação reativa na produção de biodiesel com o etanol e catalisador básico.

Comparativo da modelagem e análise de sensibilidade do sistema de Destilação Reativa na síntese de Biodiesel com etanol e metanol supercrítico.

Modelagem e análise de sensibilidade do sistema de Destilação Reativa na produção de biodiesel com metanol e catalisador ácido.

9REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais. **Informativo digital sobre temas da cadeia produtiva da soja- Abiove**. São Paulo, SP, 2017.

AGARWAL, M. **Simulation and sensitivity analysis for biodiesel production in a reactive distillation column**. Pol. J. Chem. Tech., Vol. 14, No. 3, 59. 2012.

AGENCIA BRASIL. **Conselho antecipa para março aumento do percentual de biodiesel no diesel**. Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2017-11/conselho-antecipa-para-marco-aumento-do-percentual-de-biodiesel-no-diesel>. Acesso em 12 de novembro.

APOLINÁRIO, F. D. B. **Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel**. Instituto Federal Fluminense, RJ, 2012.

BIODIESEL BR. **Biodiesel no mundo**. Curitiba, 2014. Disponível em : <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>> Acesso em: 15 de agosto de 2017.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **A Rede**. Brasília, 2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/programas/biodiesel/rbtb?inheritRedirect=true>> Acesso em: 16 de agosto de 2017.

BRITO, F. de O. **DESENVOLVIMENTO DE USINA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE FRITURA USANDO SIMULADORES DE PROCESSO: ASPECTOS OPERACIONAIS E AMBIENTAIS**. Pós-Graduação em Engenharia Civil. Centro de Tecnologia. UFCE, 2013.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Transesterificação**. Brasil, 2017. Disponível em

<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>> Acesso em: 22 de agosto de 2017.

FERREIRA, A. F. B.; AMORIM, N. S.; OLIVEIRA, K. B.; "**SIMULAÇÃO DO PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DE GÁS NATURAL USANDO O SIMULADOR ASPEN PLUS**", p. 11294-11301 . In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química -COBEQ 2014 [= BlucherChemicalEngineeringProceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015.

GARCILASSO, V. P. **Análise entre processos e matérias-primas para a produção do biodiesel**. São Paulo, 2014.

GARCILASSO, V. P. OLIVEIRA, F. C. De. C., S. T. **PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL NO BRASIL – ANÁLISE DE BARREIRAS E POLÍTICAS**. Grupo de Pesquisa em Bioenergia (GBio), Instituto de Energia e Ambiente (IEE), Universidade de São Paulo. 10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, 2015.

KNOTHE, G. **Manual do biodiesel**. Curitiba, 2006.

MCTIC. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. **Desenvolvimento tecnológico do biodiesel**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <<http://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/tecnologia/tecnologiasSetoriais/biocombustiveis/biocombustiveis/Biocombustiveis.html>> Acesso em: 18 de agosto de 2017.

MENEZES, R. S. **Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico**: volume 1. UFLA, 2016.

MME. Ministério de Minas e Energia. **Biodiesel**. Brasília, 2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>> Acesso em 24 de agosto de 2017.

PERUZZOLO, T.M. WIGGERS, V.R. MEIER, H.F. SIMIONATTO, E.L. SCHARF, D.R. e LENDER. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA VIA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA**. Universidade Regional de Blumenau, Florianópolis/SC, 2014.

PORTAL ENERGIA. **Biocombustíveis vantagens e desvantagens**. 2012. Disponível em: <https://www.portal-energia.com/biocombustiveis-vantagens-e-desvantagens/> Acesso em: 04 de setembro de 2017.

ROCKEMBACH, C. T. **Síntese do Biodiesel Derivado do Óleo da Semente de Uva Promovida por Ultrassom**. Universidade Federal de Pelotas, RS, 2014.

SANTANDER, C. M. G. **Modelagem e simulação de uma planta de destilação reativa para a produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado apresentado a Faculdade de Engenharia Química em 2010. Campinas, SP.

SANTOS, L. J. **PRODUÇÃO CONTÍNUA DE BODIESEL UTILIZANDO COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA**. Dissertação de mestrado apresentado a UFPR, Curitiba, 2012.

SILVA, P. R. S. **SIMULAÇÃO DINÂMICA E OTIMIZAÇÃO DE EVAPORADORES DE MÚLTIPLOS EFEITOS EM BIORREFINARIAS**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ, 2013.

SILVA, R. J. M. C. L. da. SILVA, J.P. da. SOUZA, T.P.C. FILHO, J.G.A.P. SILVA, J.M. F. da. **PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA ETANÓLICA: UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE REATORES PFR E DESTILAÇÃO REATIVA**. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza/CE, 2016.

SINDICOMBUSTIVEIS- AL. **Biodiesel, a posta verde para reduzir as emissões de CO₂**. Alagoas, 2014. Disponível em: <http://www.sindicombustiveis-al.com.br/2014/05/biodiesel-aposta-verde-para-reduzir-emissoes-de-co2/> Acesso em: 04 de setembro de 2017.

SOUZA, T. P. C. **Simulação de uma planta piloto de biodiesel com estudo de viabilidade econômica preliminar utilizando o ASPEN/HYSYS**. Recife, PE, 2011.

TORRES, P. Z. **Simulação do etanol de produção de biodiesel usando etanol supercrítico.** São Paulo, SP, 2015.

VINICIUS, M. S. S. HENRIQUE, S. R. B. **Simulação do processo de produção de biodiesel a partir de óleo residual via etanol supercrítico.** Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Fluminense. Niterói, RJ, 2016.

VICENTE, G. **Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis.** Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, Complutense University, 28040 Madrid, Spain, 2005.