



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena - EEL

PATRÍCIA ZOTTI TORRES

**Simulação do processo de produção de biodiesel usando
etanol supercrítico**

Lorena-SP-Brasil

2015

Patricia Zotti Torres

**Simulação do processo de produção de biodiesel
usando etanol supercrítico**

Monografia apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito legal para obtenção de título de Engenheira Química.

Orientador: Prof. Dr. Félix Monteiro
Pereira

Lorena-SP-Brasil

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Torres, Patricia Zotti

Simulação do processo de produção de biodiesel usando etanol supercrítico / Patricia Zotti Torres; orientador Felix Monteiro Pereira. - Lorena, 2015. 53 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015
Orientador: Felix Monteiro Pereira

1. Simulação de processos. 2. Aspen hysys. 3. Biodiesel. 4. Etanol supercrítico. I. Título. II. Pereira, Felix Monteiro, orient.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, por ter me dado saúde e força para atingir meus objetivos.

À minha família por acreditarem em mim e me darem todo apoio e conforto que precisei durante minha formação pessoal e acadêmica.

Ao meu orientador Prof. Felix Monteiro Pereira por me dar suporte e orientação para desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Marcos Villela Barcza pelos conselhos, apoio e atenção em todos os momentos que necessitei.

Aos meus amigos, que se tornaram minha segunda família, por me proporcionarem momentos inigualáveis, pelo companheirismo e por estarem sempre dispostos a me ajudar.

À Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo e a todos seus docentes, funcionários e colaboradores por todo conhecimento que me foi proporcionado durante o período de graduação.

Só há duas maneiras de viver a vida: a primeira é vivê-la como se os milagres não existissem. A segunda é vivê-la como se tudo fosse milagre.

Albert Einstein

RESUMO

TORRES, P.Z. **Simulação do processo de produção de biodiesel usando etanol supercrítico**. 2015. 53 f. Monografia (Graduação) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

A necessidade de diminuir a dependência por combustíveis fósseis gerou grande interesse na utilização de biocombustíveis. Dentre eles o biodiesel é um biocombustível promissor, devido as vantagens ambientais que apresenta em comparação com diesel obtido do petróleo. O biodiesel é obtido através da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool tendo como subproduto o glicerol. Algumas das variáveis que podem influenciar esta reação são a temperatura, a pressão, os reagentes e o tipo de catalisador. Dentre os reagentes que podem ser utilizados estão os óleos vegetais residuais que são os mais promissores economicamente, porém estes apresentam altos índices de ácidos graxos livres e água que posteriormente podem formar sabão com o catalisador. Para contornar este problema sistemas utilizando álcoois supercríticos podem ser usados, eliminando a necessidade de catalisadores e pré tratamento do óleo, podendo assim serem conduzidos na presença de altos índices de AGLs e água. Os álcoois mais empregados nessa reação são o metanol e o etanol, o segundo embora forme uma mistura azeotrópica com a água e aumente a solubilidade do glicerol no biodiesel, dificultando a separação pode ser considerado viável economicamente no Brasil, pois é produzido em larga escala. Neste trabalho foi realizado o desenvolvimento de três plantas de biodiesel as duas primeiras partindo de óleo canola virgem, e a última de óleo de canola residual. Em todas as plantas o óleo foi reagido com etanol supercrítico. Para a simulação do processo foi utilizando o simulador de processos Aspen HYSYS. Foi possível realizar a simulação das três plantas propostas e o biodiesel foi obtido com pureza dentro das regulamentações da Agência Nacional do Petróleo.

Palavras-chave: Simulação de Processos, ASPEN HYSYS, biodiesel, etanol supercrítico.

ABSTRACT

TORRES, P.Z. Process simulation of biodiesel production with supercritical ethanol. 2015. 53 f. Monografia (Graduação) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

The need to reduce the dependence on fossil fuels has generated great interest in biofuels. Among them biodiesel is a promising biofuel, because of the environmental benefits that it has when compared with diesel from oil. Biodiesel is obtained from transesterification of vegetable oils or animal fats with alcohol and the by-product of this reaction is glycerol. Some of the variables that may influence this reaction are temperature, pressure, reactants and catalyst type. Among the reagents which can be used are the residual oils that are most economically promising, despite having high rates of free fatty acids and water that can later form soap with the catalyst. In order to eliminate this problem systems using supercritical alcohols can be used, eliminating the need of catalysts and pre-treatment of the oil. Therefore they can be conducted in the presence of high levels of free fatty acids and water. The most commonly used alcohols for this reaction are methanol and ethanol, the latter forms an azeotropic mixture with the water and increase the solubility of glycerol in the biodiesel, causing problems with their separation. However, it can be regarded as economically viable in Brazil, as it is produced in a large scale. In this work it was developed three biodiesel plants the first two from virgin canola oil, and the last with residual canola oil. In all plants, the oil was reacted with supercritical ethanol. For the process simulation it was used Aspen HYSYS process simulator. It was possible to perform the simulation of the three proposed plants and biodiesel was obtained with purity according to the regulations of the National Petroleum Agency.

Key words: Process simulation, ASPEN HYSYS, biodiesel, supercritical ethanol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Reação global de transesterificação	18
Figura 2 - Três reações consecutivas e reversíveis da transesterificação de triglicerídeos com álcool. R1, R2, R3, R' representam grupos acil.	18
Figura 3 - Efeitos da razão molar no rendimento de etil ésteres produzidos a partir óleo vegetal e etanol. Temperatura: 245°C	20
Figura 4 - Mudanças na produção de etil ésteres quando tratados com etanol sub/supercrítico em diferentes temperaturas. Razão molar do óleo para o álcool 1:40.....	20
Figura 5 - Diagrama de fases que mostra a região de fluido supercrítico.	22
Figura 6-Produção de metil éster em função da quantidade de água na transesterificação de triglicerídeos	24
Figura 7- Produção de metil éster em função da quantidade de AGLs na transesterificação de triglicerídeos.....	24
Figura 8 - Esquema da produção de biodiesel por catalise básica.	27
Figura 9 - Aplicações da glicerina	29
Figura 10 - Representação de um reator CSTR à esquerda e PFR à direita	30
Figura 11 - Representação de uma coluna de destilação	32
Figura 12 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel através do método de etanol supercrítico – Processo I.....	39
Figura 13 - Destilador Short Cut para desenvolvimento da coluna Etanol-Biodiesel.	40
Figura 14 - Destilador Short Cut para desenvolvimento da coluna Biodiesel -Glicerol.	40
Figura 15 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel através processo II.....	42
Figura 16- Fluxograma de processo de produção do biodiesel Processo III.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matérias primas para a produção de biodiesel e suas propriedades físico-químicas.....	15
Tabela 2 - Propriedades dos principais álcoois empregados no processo de produção do biodiesel.....	16
Tabela 3 - Temperaturas e pressões críticas de vários álcoois utilizados no processo de produção do biodiesel.....	23
Tabela 4 - Resumo dos dados obtidos em estudos de produção de biodiesel em fluidos supercríticos.....	25
Tabela 5 - Padrões de qualidade para o biodiesel estabelecidos pela resolução ANP 45/2014.....	28
Tabela 6 - Propriedades dos componentes inseridos no Hypo Manager.....	36
Tabela 7 - Propriedades da correntes de entrada do Processo I.....	38
Tabela 8 - Propriedades das correntes principais do Processo I.....	39
Tabela 9 - Correntes de energia do Processo I.....	40
Tabela 10 - Dados obtidos no destilador short cut.....	40
Tabela 11 - Propriedades das correntes principais do Processo II.....	42
Tabela 12 - Correntes de energia do Processo II.....	43
Tabela 13 - Comparação entre o Processo I e o Processo II.....	43
Tabela 14 - Propriedades das correntes de entrada do processo III.....	44
Tabela 15 - Propriedades das principais correntes do Processo III.....	46
Tabela 16 - Correntes de energia do Processo III.....	47
Tabela 17 - Resumo das condições das operações unitárias do processo III.....	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades da transesterificação convencional e supercrítica	23
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Contextualização	12
1.2 Objetivos.....	13
1.3 Objetivos específicos.....	13
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	13
2.1 Biodiesel	13
2.2 Matéria-prima para a produção de biodiesel.....	14
2.3 Pré-tratamento da matéria prima	16
2.4 Transesterificação.....	17
2.5 Variáveis que afetam a transesterificação.....	18
2.6 Catalisadores	21
2.7 Sistema de produção de biodiesel sem catalisadores	21
2.8 Separação dos produtos	26
2.9 Qualidade do biodiesel	27
2.10 Glicerol – Um subproduto do biodiesel.....	29
2.11 Principais equipamentos para a produção de biodiesel	30
• Reatores.....	30
• Colunas de destilação	31
• Centrífugas	32
2.12 Simuladores de processo.....	33
2.13 Simulações na literatura.....	34
3. METODOLOGIA	35
3.1 Simulação do processo	36
3.2 Design do processo.....	36
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	37
4.1 Processo I.....	37

•	<i>Transesterificação</i>	37
•	<i>Recuperação do etanol</i>	38
•	<i>Purificação do biodiesel</i>	38
4.2	Processo II – Otimização	40
•	<i>Transesterificação</i>	40
•	<i>Recuperação do etanol</i>	41
•	<i>Purificação do biodiesel</i>	41
4.3	Processo III – Óleo vegetal descartado.....	44
•	<i>Transesterificação</i>	44
•	<i>Recuperação do etanol</i>	45
•	<i>Purificação do biodiesel</i>	45
5.	CONCLUSÃO	48
6.	BIBLIOGRAFIA.....	49

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

A diminuição dos estoques de combustíveis fósseis e a crescente preocupação com o meio ambiente tem gerado um grande interesse em combustíveis alternativos como etanol e biodiesel (LÔBO e FERREIRA, 2009).

O uso de óleos vegetais em motores foi testado por Rudolf Diesel, porém com o baixo preço dos produtos derivados do petróleo o óleo vegetal se tornou economicamente inviável. Atualmente, o interesse em óleos vegetais e gorduras animais foram renovados com o desenvolvimento do biodiesel (LÔBO e FERREIRA, 2009).

O biodiesel apresenta vantagens em relação ao diesel de petróleo por ser renovável, não tóxico, ter menor emissão de dióxido de carbono, diminuir o desgaste das partes móveis do motor e ser mais viscoso proporcionando maior lubricidade (RAMADHAS, JAYARAJ e MURALEEDHARAN, 2004).

A transesterificação de triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou em gorduras animais com álcool tem como produto o biodiesel e como subproduto o glicerol. Esta reação pode ser realizada em condições supercríticas ou em presença de catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009).

Variáveis como tipos de catalisadores, temperatura, razão molar óleo:água, o álcool utilizado afetam o rendimento da produção de biodiesel. Neste contexto, o uso de ferramentas computacionais para configurar e avaliar futuras plantas de biodiesel tem se mostrado muito importante. Este tipo de ferramenta possibilita uma avaliação integrada do processo, favorecendo sua otimização (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009).

1.2 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho foi utilizar um simulador de processos para simular uma planta de biodiesel a fim de se realizar uma comparação entre os métodos de produção de biodiesel produzido a partir de óleos vegetais e etanol supercrítico.

1.3 Objetivos específicos

- Obter uma visão geral do processo de produção do biodiesel;
- Estudar as diferentes variáveis no processo de produção;
- Simular em software plantas de biodiesel partindo de diferentes matérias primas utilizando etanol;

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biodiesel

Atualmente a procura de fontes de energia renovável como álcoois, óleos vegetais e seus derivados tem sido significativa, pois são ambientalmente aceitáveis. Já em 1895, o Dr. Rudolf Diesel criou o primeiro motor usado com óleo vegetal, porém com o baixo preço de produtos derivados do petróleo o óleo vegetal foi substituído. Nos dias de hoje, por preocupações ambientais, pesquisas têm sido desenvolvidas para a utilização de óleos vegetais e seus derivados (por exemplo, biodiesel) como combustíveis (DAUENHAUER, 2008).

Biodiesel (Grego, bio, vida + diesel de Rudolf Diesel) é o nome dado a ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de fontes biológicas, como plantas e animais. Este

éster pode ser produzido a partir da transesterificação de catálise ácida, catálise básica, catálise enzimática, conversão de óleo em ácidos graxos e então em biodiesel e transesterificação sem catalisador (DEMIRBAS, 2009b). Este combustível pode ser usado em motores a diesel diretamente ou misturados. Por exemplo, combustíveis B20 e B100 que contêm, respectivamente, 20% e 100% de biodiesel (DEMIRBAS, 2009a).

Por ser um combustível renovável, ter baixo teor de enxofre e compostos aromáticos, ser biodegradável e ter menor emissão de carbono em comparação ao diesel comum (proveniente do petróleo) o biodiesel pode ser considerado vantajoso. Além disso, devido ao maior ponto de fulgor (temperatura na qual o combustível se torna inflamável) do biodiesel os riscos de manuseamento, transporte e estoque do biodiesel são menores em comparação ao diesel comum (DEMIRBAS, 2009b).

Embora o biodiesel possa ser empregado em motores a diesel, existem algumas desvantagens relacionadas ao seu uso, tais como a alta viscosidade, a elevada emissão de óxidos nitrogenados, o maior custo de produção, menor quantidade de energia produzida na queima, alto ponto de turvação e alto ponto de escoamento. O ponto de turvação é a temperatura em que nuvens de ceras são formadas no combustível, essas ceras engrossam o óleo e podem causar problemas no motor. O ponto de escoamento é a temperatura na qual o líquido se torna semissólido e perde suas características de escoamento (DEMIRBAS, 2009b).

2.2 Matéria-prima para a produção de biodiesel

Os triglicerídeos necessários para a reação de transesterificação podem ser obtidos de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos residuais. Os óleos comestíveis como óleo de canola e óleo de soja não são economicamente viáveis devido aos altos custos gerados pela competição com o mercado alimentício. Uma alternativa promissora são os óleos vegetais que não podem ser usados como alimentos, devido aos componentes tóxicos presentes. Entretanto alguns destes óleos podem apresentar altos índices de ácidos graxos livres (AGLs), necessitando de tratamentos químicos para a produção do biodiesel (SHIKHA, CHAUHAN e RITA, 2012; LEUNG, WU e LEUNG, 2010).

Gorduras animais também podem ser usadas como matéria prima, embora tenham alta presença de AGLs e serem sólidas a temperatura ambiente, o que pode causar problemas no processo de produção do biodiesel (LEUNG, WU e LEUNG, 2010). Outra alternativa é o uso de óleos usados em frituras que, embora contenha muitos componentes indesejáveis como água e AGLs, são duas a três vezes mais baratos que o óleo vegetal virgem (LEUNG, WU e LEUNG, 2010; PHAN e PHAN, 2008). Phan e Phan (2008) estudaram a produção de biodiesel a partir de óleos usados em frituras em escala laboratorial e constataram que uma mistura de 20% biodiesel e 80% diesel pode ser usada em motores sem necessidade de modificações significativas (PHAN e PHAN, 2008).

Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades físico-químicas dos tipos de óleos usados para a produção de biodiesel (LEUNG, WU e LEUNG, 2010). A escolha da matéria prima para a produção do óleo deve levar em conta a produção de um óleo com boa composição química (ou seja, baixos teores de AGLs e água), elevado rendimento energético por unidade de área e baixo custo de extração (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009).

Tabela 1 – Matérias primas para a produção de biodiesel e suas propriedades físico-químicas.

Tipos de óleos	Espécie	Densidade (g/cm ³)	Ponto de Fulgor (°C)	Viscosidade cinemática (cSt, a 40 °C)	Valor ácido (mg KOH/g)
<i>Óleo vegetal</i>					
Comestíveis	Soja	0,91	254	32.9	0.2
	Canola	0,91	246	35.1	2.92
	Girassol	0,92	274	32.6	–
	Palmeira	0,92	267	39.6 ^a	0.1
	Amendoim	0,90	271	22.72	3
	Milho	0,91	277	34.9 ^a	–
	Camelina	0,91	–	–	0.76
	Canola			38.2	0.4
	Algodão	0,91	234	18.2	
	Abóbora	0,92	>230	35.6	0.55
Não comestíveis	Jatropha curcas	0,92	225	29.4	28
	Pongaminapinnata	0,91	205	27.8	5.06
	Mamona	0,96	–	–	0.24
	Sebo	0,92	–	–	–
Outros	Óleo de fritura usado	0,90	–	44.7	2.5

^a Viscosidade cinemática a 38°C, mm²/s

^b Viscosidade cinemática a 37°C, mm²/s

Fonte: (LEUNG, WU e LEUNG, 2010; COSTA, MARTINS, *et al.*, 2005)

Para que ocorra a reação de transesterificação outro reagente necessário além dos triglicerídeos é o álcool. Na escolha do álcool a quantidade de água presente deve ser pequena, pois a interferência da água aumenta os níveis de sabão, AGLs e triglicerídeos no biodiesel final. Além disso, a facilidade de recuperação também deve ser considerada. O etanol forma uma azeotrópica com a água aumentando o custo de purificação. Além disso, a presença do etanol aumenta a solubilidade do biodiesel na glicerina, dificultando a purificação final do biodiesel. O metanol, embora mais tóxico, é o álcool mais utilizado (GERPEN, SHANKS, *et al.*, 2004). Porém no Brasil o emprego de etanol é mais viável economicamente e ambientalmente, pois é produzido em larga escala, é derivado da biomassa e é biodegradável (DAMBISKI, 2007). A Tabela 2 mostra as propriedades dos álcoois empregados na produção de biodiesel.

Tabela 2 - Propriedades dos principais álcoois empregados no processo de produção do biodiesel

	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Massa específica (g/ml)
Metanol	32,042	65	-93,9	0,7914
Etanol	46,069	78,5	-117,3	0,7893
1-Propanol	60,096	97,4	-126,5	0,8035
1-Butanol	74,123	117,2	-89,5	0,8089

Fonte: (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005)

2.3 Pré-tratamento da matéria prima

Dependendo da origem do óleo vegetal a quantidade de ácidos graxos livres presentes juntamente com o catalisador resulta na formação de sabão durante a reação de transesterificação. Para diminuir porcentagem de AGLs presentes é necessário realizar um pré-tratamento da matéria prima (LEUNG, WU e LEUNG, 2010).

A matéria prima pode ser tratada pela destilação a vapor, extração com álcool, esterificação por catálise ácida ou pela adição de glicerol (LEUNG, WU e LEUNG, 2010).

A destilação a vapor requer altas temperaturas e tem baixa eficiência. Na extração com álcool a necessidade de solventes é muito grande, devido à baixa solubilidade dos AGLs em álcool, tornando o processo mais complexo (LEUNG, WU e LEUNG, 2010).

A esterificação por catálise ácida utiliza metanol para transformar os ácidos livres em biodiesel em presença de catalisadores ácidos e comparado com os dois métodos anteriores é o que utiliza os AGLs de melhor forma (LEUNG, WU e LEUNG, 2010).

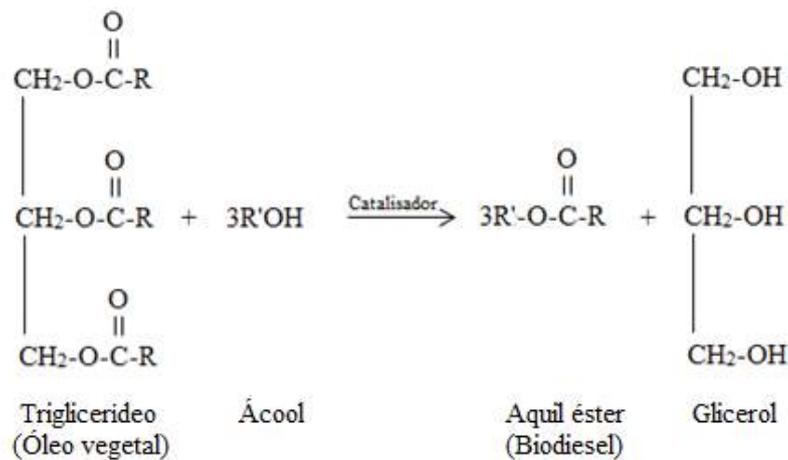
No método de adição de glicerol na matéria prima ácida em presença de catalisadores como cloreto de zinco, transformando os AGLs em monoglicerídeos e diglicerídeos. Embora este método não utilize álcool, necessita de altas temperaturas e a velocidade da reação é relativamente baixa (LEUNG, WU e LEUNG, 2010).

2.4 Transesterificação

Óleos vegetais têm alta viscosidade, caráter poli-insaturado e baixa volatilidade. Consequentemente, se usados em motores comuns para diesel podem acarretar em problemas operacionais e de durabilidade (AGARWAL, KUMAR e AGARWAL, 2008). Ramadhas, Jayaraj e Muraleedharan (2004) descreveram quatro métodos para a redução da viscosidade destes óleos: mistura com petrodiesel, pirólises, emulsificação (mistura com co-solvente) e transesterificação (RAMADHAS, JAYARAJ e MURALEEDHARAN, 2004). A transesterificação é o método mais utilizado, e um dos produtos desta reação é o biodiesel.

A reação global de transesterificação com álcool representada na Figura 1 consiste em três reações consecutivas e reversíveis mostradas na Figura 2, também conhecido como alcoólise, que consiste na reação entre triglicerídeos e álcool em presença ou não de catalisadores formando mono-álquil ésteres (biodiesel) e glicerol (glicerina) (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009; MA e HANNA, 1999).

Figura 1- Reação global de transesterificação



Fonte: (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005)

Figura 2 - Três reações consecutivas e reversíveis da transesterificação de triglicerídeos com álcool. R₁, R₂, R₃, R' representam grupos aquil.



Fonte: (FUKUDA, KONDO e NODA, 2001)

Para aumentar a velocidade da reação de transesterificação são usados normalmente catalisadores. Além disso, para uma maior conversão deve ser utilizado álcool em excesso, pois a reação é reversível e o excesso desse reagente desloca o equilíbrio no sentido de formação de produtos (DEMIRBAS, 2009b).

2.5 Variáveis que afetam a transesterificação

As variáveis que afetam o rendimento da reação de transesterificação são: a umidade, as razões molares de óleo:álcool, o tempo de reação, a temperatura, a pureza dos reagentes e o tipo de catalisador. A água presente na reação pode, além de formar sabões

com o catalisador básico, reagir com os triglicerídeos e formar AGLs (MA e HANNA, 1999; KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005).

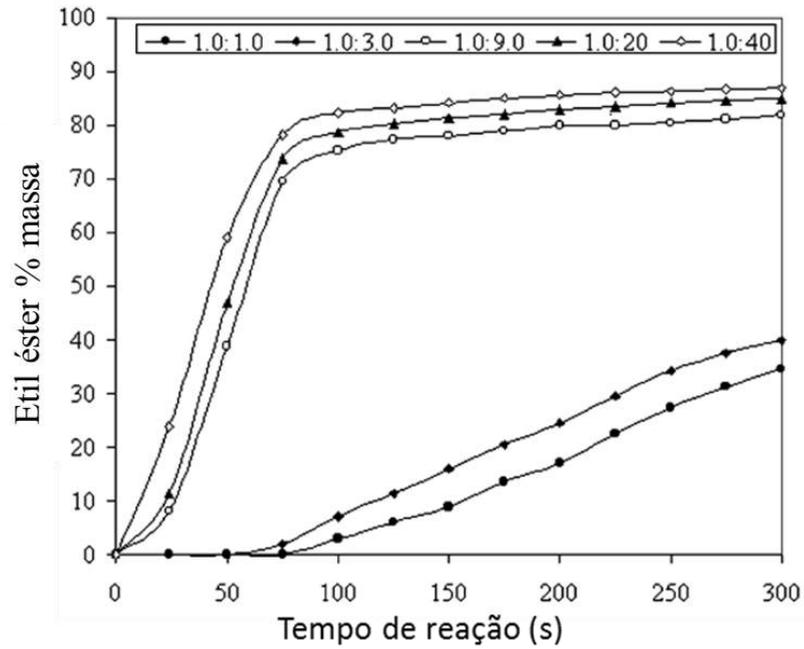
De acordo com a estequiometria, a razão molar é três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Freedman, Pryde e Mounts (1984) estudaram o efeito da razão molar na produção de biodiesel a partir de óleo de girassol com metanol, variando de 1:1 até 6:1, constataram que para a razão molar 6:1 foi obtida uma conversão de 98% (FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984). A Figura 3 mostra o efeito da razão molar álcool:óleo no rendimento de etil éster produzido a partir de óleo de girassol e etanol. Pode-se observar uma influencia favorável na produção de éster com o aumento da razão molar álcool:óleo (BALAT, 2008).

Normalmente a transesterificação com catalisadores ocorre a baixas temperaturas 40 a 70°C, porém um aumento na temperatura de reação, próximo à temperatura supercrítica do álcool, aumenta a conversão e tira a necessidade de catalisadores na reação. A Figura 4 mostra o aumento da conversão de etil éster com a elevação da temperatura em sistema com etanol sub/supercrítico (BALAT, 2008).

O tipo de catalisador tem grande influência na velocidade da reação, catalisadores básicos aumentam muito mais a velocidade da reação do que catalisadores ácidos. O aumento na quantidade de catalisador não melhora o rendimento da reação, só encarece e dificulta o processo de separação (DAUENHAUER, 2008).

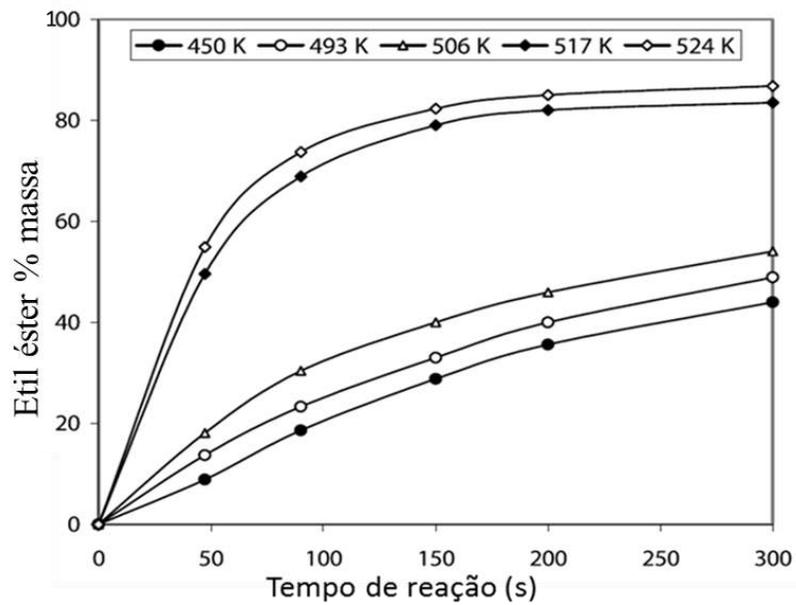
A agitação aumenta a conversão somente quando realizada durante a região de baixa velocidade da transesterificação, após esta etapa se torna irrelevante (DAUENHAUER, 2008).

Figura 3 - Efeitos da razão molar óleo:álcool no rendimento de etil ésteres produzidos a partir óleo vegetal e etanol.
Temperatura: 245°C



Fonte: (BALAT, 2008)

Figura 4 - Mudanças na produção de etil ésteres quando tratados com etanol sub/supercritico em diferentes temperaturas.
Razão molar do óleo para o álcool 1:40.



Fonte: (BALAT, 2008)

2.6 Catalisadores

Catalisadores são substâncias que participam da reação diminuindo sua energia de ativação, e conseqüentemente aumentando sua velocidade. Eles não são consumidos e podem ser recuperados no final da reação. Podem ser homogêneos, que formam um sistema monofásico com os reagentes e heterogêneos, que constituem com os reagentes um sistema polifásico (BRADY e HUMISTON, 1986).

Os catalisadores homogêneos podem ser: ácidos como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico; básicos como hidróxido de potássio, metóxido de sódio e hidróxido de sódio; heterogêneos como silicatos de titânio, compostos de metais alcalinos terrosos, resinas de troca iônica e enzimas (DEMIRBAS, 2006).

Cordeiro, Silva e Ramos (2011) demonstraram potenciais compostos químicos que podem ser usados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel (CORDEIRO, SILVA, *et al.*, 2011). Os catalisadores alcalinos são os mais usados, pois promovem maiores valores de rendimento (LÔBO e FERREIRA, 2009).

Catalisadores básicos formam sabões com os AGLs presentes nos óleos vegetais, consumindo o catalisador e dificultando a purificação do produto final, além de serem altamente higroscópicos (GERPEN, SHANKS, *et al.*, 2004).

Catalisadores ácidos, embora considerados menos eficientes para escala industrial quando usados em baixas temperaturas, não produzem substâncias indesejadas na presença de altos índices de AGLs (GERPEN, SHANKS, *et al.*, 2004).

Catalisadores enzimáticos suportam altos níveis de ácidos graxos livres e água sem formar sabões, porém não são muito utilizados por serem mais caros que os catalisadores químicos (ZABETI, AROUA e DAUD, 2009; CASIMIR, CHANG, *et al.*, 2007).

2.7 Sistema de produção de biodiesel sem catalisadores

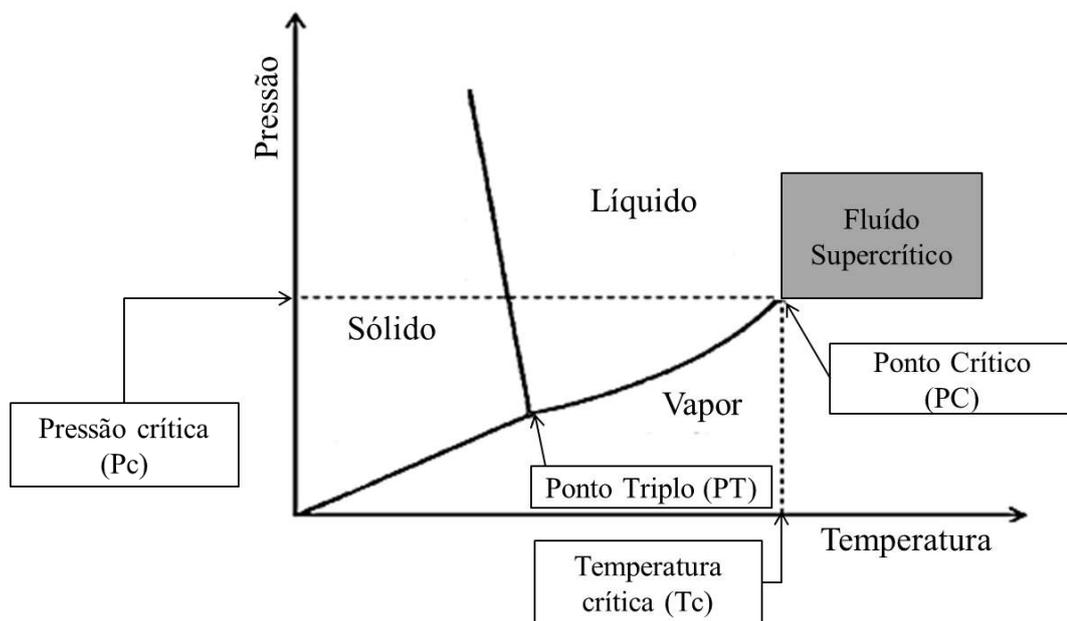
Reações de transesterificação em presença de catalisadores são muito sensíveis à presença de água e AGLs, devido à formação de sabões. Baseado no mecanismo proposto por Krammer e Vogel (2000) para a hidrólises de ésteres em água sub/supercrítica foi

desenvolvido um mecanismo para a transesterificação de óleos vegetais com álcoois em condições supercríticas, quando a temperatura e pressão do álcool estão acima dos valores críticos (DEMIRBAS, 2006).

A temperatura máxima em que vapor pode ser convertido em líquido com o aumento da pressão é a temperatura crítica e a essa temperatura a pressão de vapor dessa substância é a pressão crítica (SILVEIRA, 2012).

A Figura 5 mostra em diagrama de fases a região na qual uma determinada substância é considerada como um fluido supercrítico (SILVEIRA, 2012).

Figura 5 - Diagrama de fases que mostra a região de fluido supercrítico.



Fonte: (SILVEIRA, 2012)

Os fluidos supercríticos exibem propriedades tanto de líquidos como de gases. Apresentam alta energia cinética como os gases e alta densidade como líquidos. Sendo assim, a reatividade da substância é aumentada no estado supercrítico (FALCÃO, 2011).

De acordo com Falcão (2011) os álcoois supercríticos fazem o papel de catalisadores ácidos na reação, pois o produto iônico aumenta com a pressão (FALCÃO, 2011). Além disso, a constante dielétrica de fluidos supercríticos é menor, o álcool passa a ter um valor de constante dielétrica equivalente a de um solvente orgânico apolar. O álcool supercrítico passa então, a se solubilizar aos óleos/gorduras, criando uma reação

homogênea (SAKA, KUSDIANA e MINAMI, 2006). A Tabela 3 mostra as temperaturas e pressões críticas para os vários álcoois (WARABI, KUSDIANA e SAKA, 2004).

Tabela 3 - Temperaturas e pressões críticas de vários álcoois utilizados no processo de produção do biodiesel.

Álcool	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (Mpa)
Metanol	239	8.1
Etanol	243	6.4
1-Propanol	264	5.1
1-Butanol	287	4.9

Fonte: (WARABI, KUSDIANA e SAKA, 2004)

As principais vantagens desta técnica são: a tolerância a AGLs e água tornando desnecessária uma etapa de pré-tratamento dos óleos; a ausência de sistemas de recuperação de catalisadores e procedimentos de remoção de produtos saponificados (KASTEREN e NISWORO, 2007).

O Quadro 1 apresenta uma comparação ente o processo convencional e supercrítico (KASTEREN e NISWORO, 2007).

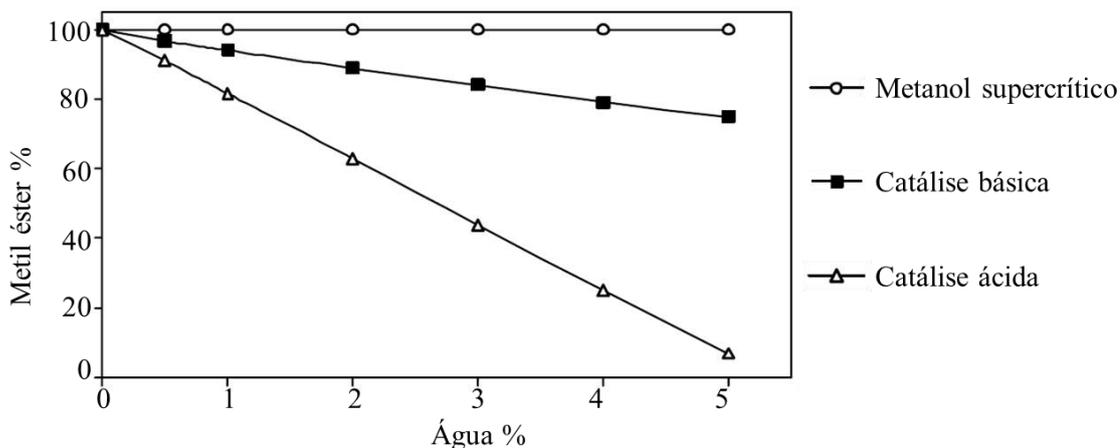
Quadro 1 - Propriedades da transesterificação convencional e supercrítica.

Propriedades	Supercrítico	Convencional
Necessidade de catalisador	Não (+)	Sim
Tempo de reação	Segundos-minutos	Minutos-Horas
Temperatura(°C)	200-300	50-80
Pressão (atm)	100-200	1
Sensível a AGLs	Não (+)	Sim
Sensível a água	Não (+)	Sim
Pré-tratamento	Não (+)	Sim
Remoção do catalisador	Não (+)	Sim
Remoção de sabão	Não (+)	Sim

Fonte: (KASTEREN e NISWORO, 2007)

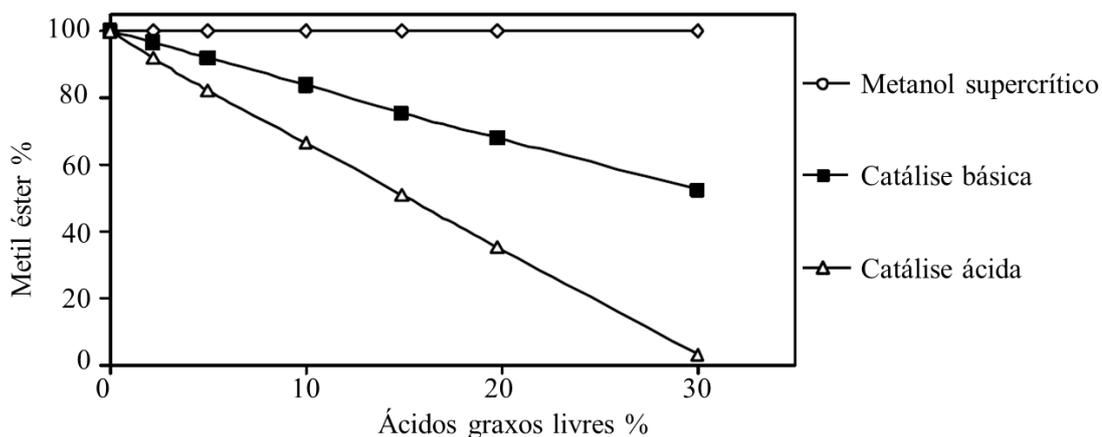
As Figura 6 e Figura 7 mostram as mudanças no rendimento de produção de metil ésteres em função da quantidade de água e AGLs na produção de biodiesel (DEMIRBAS, 2006).

Figura 6—Produção de metil éster em função da quantidade de água na transesterificação de triglicerídeos



Fonte: (DEMIRBAS, 2006)

Figura 7—Produção de metil éster em função da quantidade de AGLs na transesterificação de triglicerídeos



Fonte: (DEMIRBAS, 2006)

Como a transesterificação pelo método supercrítico suporta reagentes com altos índices de acidez e água, ela é uma boa opção a ser usada com óleos de fritura como estudado por Demirbas (2009a).

As principais desvantagens deste processo são o alto teor de álcool requerido, o custo elevado dos equipamentos devido às condições de reação que exigem altas pressões e temperaturas, e o grande consumo energético. Pesquisas com dióxido de carbono ou hexano como co-solvente na produção de biodiesel de soja ou a obtenção de biodiesel de girassol com a utilização de óxido de cálcio como “correagente”, são tentativas de diminuir a pressão, a temperatura e o excesso de álcool utilizado (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009).

Sun et. Al. (2014) fez um estudo comparativo entre diferentes álcoois em condições supercríticas e verificou que o rendimento dos ésteres diminuiu com o aumento da cadeia de carbonos dos álcoois (SUN, REDDY, *et al.*, 2014).

Farobie e Matsumura (2015) observaram que o rendimento de biodiesel é praticamente o mesmo para uma mesma temperatura, porém o tempo de reação aumenta com o aumento da cadeia de carbono dos álcoois (FAROBIE e MATSUMURA, 2015).

Madras, Kolluru e Kumar (2014) estudaram a conversão da reação de produção de biodiesel, e observaram que para o mesmo tempo de reação e temperatura a conversão do etanol foi maior que a do metanol. Isto pode ser atribuído ao fato de o parâmetro de solubilidade do etanol ser menor que o do metanol e mais próximo do parâmetro de solubilidade do óleo, aumentando a solubilidade do óleo no sistema contendo etanol. (MADRAS, KOLLURU e KUMAR, 2014).

A Tabela 4 mostra os resultados de rendimento e conversão para diferentes óleos com metanol e etanol. Em todos os experimentos realizados a razão molar óleo:álcool variou de 1:40 à 1:42, a média da pressão utilizada para reação com etanol supercrítico foi 20 MPa. Em todos os experimentos foi observado que o tempo de reação necessário para o etanol supercrítico é maior do que para o metanol.

Tabela 4 - Resumo dos dados obtidos em estudos de produção de biodiesel em fluidos supercríticos.

Óleo	Razão molar (óleo:álcool)	Alcool	Pressão	Temperatura	Tempo de reação	Rendimento (%)	Conversão	Referência
Óleo de Camelina	1:40	Metanol	3,45 MPa	310 °C	-	91% *	-	(SUN, REDDY, <i>et al.</i> , 2014)
		Etanol				86% *		
Óleo de canola	1:40	Metanol	20 MPa	350 °C	10 min	99%*	-	(FAROBIE e MATSUMURA, 2015)
		Etanol			30 min	90%*		
Óleo de canola	1:40	Metanol	20 MPa	400 °C	3 min	100%	-	(MADRAS, KOLLURU e KUMAR, 2014)
		Etanol			10 min	100%		
Óleo de girassol	1:40	Metanol	20 MPa	350 °C	40 min	-	87%	(MADRAS, KOLLURU e KUMAR, 2014)
		Etanol			40 min	-	95%*	
Óleo de girassol	1:40	Metanol	20 MPa	400 °C	40min	-	96%	(WARABI, KUSDIANA e SAKA, 2004)
		Etanol			40 min	-	98%*	
Óleo de canola	1:42	Metanol	20 MPa	300 °C	15 min	100%*		
		Etanol	15 MPa		45 min	98%*		
Óleo de canola	1:42	Metanol	43 MPa	350 °C	4 min	96%*		
		Etanol	25 MPa		12 min	98%*		

(*) Dados obtidos a partir de análise gráfica dos resultados.

2.8 Separação dos produtos

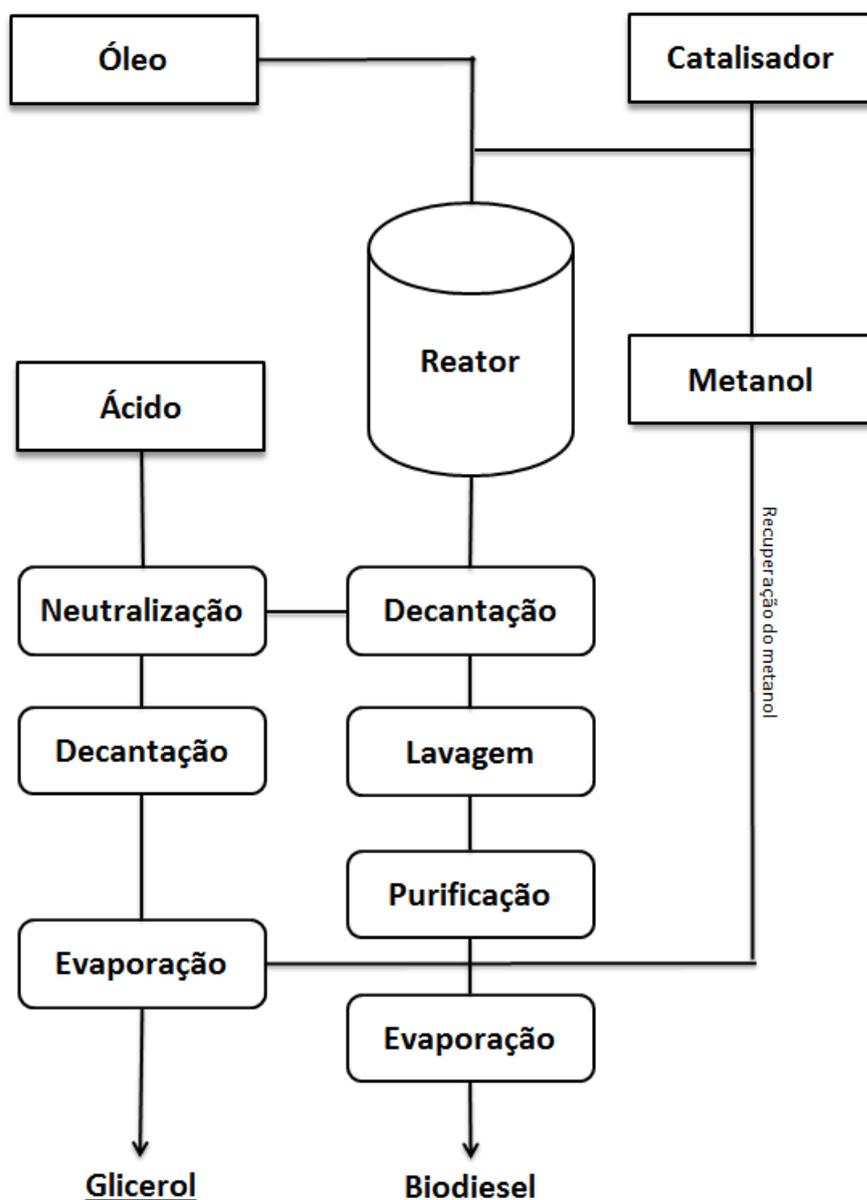
Após a reação de transesterificação, a corrente de saída do reator é composta além do biodiesel de diversos outros componentes, como álcool não reagido e subprodutos da reação. Estes componentes indesejáveis devem ser eliminados do biodiesel final, para que o combustível atinja as especificações desejadas. A Figura 8 apresenta um fluxograma simples do processo de produção de biodiesel por catalise alcalina.

A primeira etapa da purificação do biodiesel é uma separação por decantação simples ou centrifugação, na qual a fase éster é separada da fase glicerínica. Embora o excesso de álcool aumente a solubilidade da glicerina na fase éster, ele tem que ser utilizado para que não ocorra a inversão da reação de transesterificação. Além disso, a glicerina pode ser removida na lavagem da fase éster (GERPEN, SHANKS, *et al.*, 2004; RODRIGUES, 2010).

Após a decantação duas correntes são formadas, a de fase éster e a de fase glicerínica. A primeira fase é lavada para a remoção de resquícios de catalisador, sabão, metanol e glicerina. Posteriormente, caso a lavagem não tenha sido eficaz na remoção dos contaminantes, a corrente é neutralizada. Finalmente, a água e o metanol são separados por evaporação (BRITO, 2013).

A segunda fase, composta majoritariamente por glicerol é neutralizada, e então direcionada a um decantador ou centrifuga. No decantador, os ácidos graxos livres provenientes da hidrólise do sabão são separados da corrente. Por fim, o álcool é evaporado e reutilizado no processo (LEUNG, WU e LEUNG, 2010; GARCÍA, GONZALO, *et al.*, 2010).

Figura 8 - Esquema da produção de biodiesel por catalise básica.



Fonte: (MOUSDALE, 2010)

2.9 Qualidade do biodiesel

Algumas variáveis podem prejudicar a qualidade final do biodiesel como, por exemplo, as estruturas moleculares dos ésteres constituintes do biodiesel ou a presença de contaminantes provenientes da matéria prima, do processo de produção ou formadas durante a estocagem do biodiesel (LÔBO e FERREIRA, 2009).

Dependendo da matéria prima usada para a produção do biodiesel podem ser encontrados contaminantes no combustível, como fósforo, enxofre, cálcio e magnésio. De acordo com o processo, diferentes quantidades de glicerina livre, glicérides não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água que afetam a qualidade do biodiesel (LÔBO e FERREIRA, 2009).

Foram estabelecidos padrões de qualidade para fixar teores limites dos contaminantes a fim de não prejudicar a segurança no transporte e manuseio, o desempenho, a integridade do motor e a qualidade das emissões da queima. No Brasil estes padrões são regulamentados pela resolução ANP 45/2014, como descrito na Tabela 5 (LÔBO e FERREIRA, 2009; Resolução Anp N° 45, De 25.8.2014 - Dou 26.8.2014).

Tabela 5 - Padrões de qualidade para o biodiesel estabelecidos pela resolução ANP 45/2014.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número Cetano	-	Anotar
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6

Fonte: (Resolução Anp N° 45, De 25.8.2014 - Dou 26.8.2014)

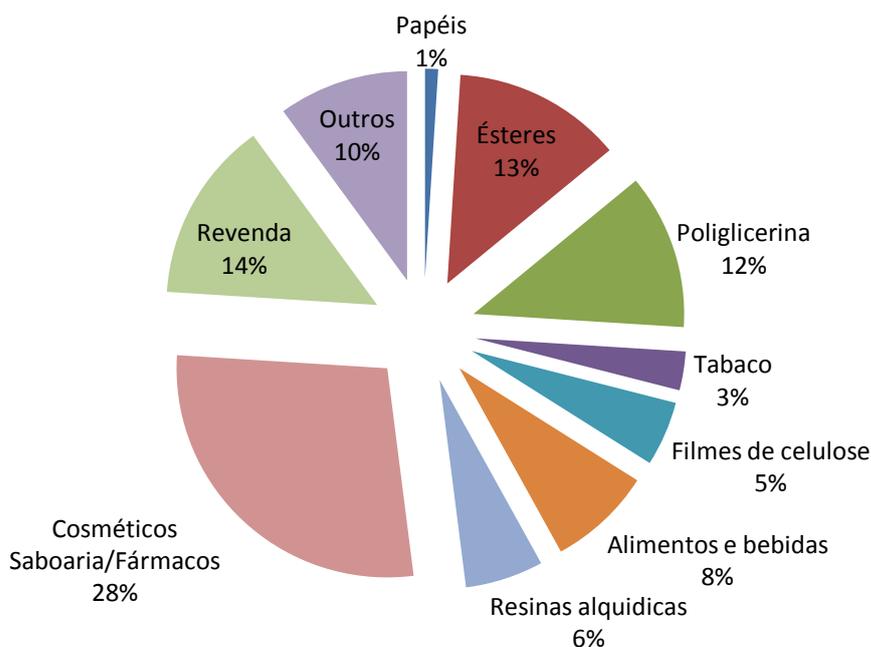
2.10 Glicerol – Um subproduto do biodiesel

Além da produção de biodiesel a reação de transesterificação tem como produto a glicerina. Altas concentrações deste coproduto no biodiesel final podem causar problemas de armazenamento, formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissão de aldeídos (LÔBO e FERREIRA, 2009).

O componente químico puro presente na glicerina é o 1,2,3-propanotriol, também conhecido como glicerol. O glicerol é um líquido transparente como a água, viscoso e de gosto doce. Pode ser obtido também através da fabricação de sabão e de produção de ácidos graxos (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

A glicerina pode ser encontrada com diferentes características como variações nas porcentagens de glicerol, cor, odor e impurezas. A glicerina obtida dos processos de produção de biodiesel é chamada de glicerina loira, que em geral contém 80% de glicerol. Quando purificada a glicerina é utilizada em setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. Pode ser usada também na produção de explosivos, como nitroglicerina e lubrificantes. A Figura 9 apresenta a distribuição percentual de aplicações mais usuais da glicerina (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Figura 9 - Aplicações da glicerina



Fonte: (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009)

Embora utilizada em muitos setores, para que toda demanda seja consumida, ela ainda precisa de outras aplicações. À vista disso, pesquisas têm sido conduzidas, como a de Goetsch, Machay e White (2008) que publicaram uma patente que descreve um processo de produção e metanol a partir da glicerina obtida através do processo de produção de biodiesel (GOETSCH, MACHAY e WHITE, 2008).

2.11 Principais equipamentos para a produção de biodiesel

Os principais equipamentos utilizados em uma planta de biodiesel são os reatores, colunas de destilação e as centrifugas.

- *Reatores*

A conversão dos reagentes ocorre em reatores. Os reatores são normalmente operados em batelada (batch) ou de forma contínua (CSTR ou PFR) (FOGLER, 1999). A Figura 10 apresenta a representação de um reator CSTR e PFR no simulador Aspen HYSYS.

Nos reatores em batelada os reagentes são colocados no tanque, que é fechado, sob as condições de temperatura e pressão que a reação deve proceder e com agitação constante. A composição química dentro do reator muda conforme o tempo de residência. Depois de concluída a reação, a mistura é removida e enviada para as próximas operações (FOGLER, 1999).

Figura 10 - Representação de um reator CSTR à esquerda e PFR à direita



Os reatores contínuos apresentam fluxo de saída igual ao de entrada, assim que atingem o estado estacionário. No CSTR (reator contínuo de mistura perfeita) a composição química é a mesma dentro do reator e no fluxo de saída. Já no PFR (reator tubular de fluxo pistonado) a composição química muda ao longo do reator (FOGLER, 1999).

A conversão e a seletividade dentro do reator variam com a temperatura, pressão, tempo de residência e grau de mistura. Na transesterificação o aumento da temperatura leva ao aumento da conversão, sem a seletividade ser alterada. Nesse caso, como o álcool deve ser mantido no estado líquido, a pressão também deve ser aumentada (GERPEN, SHANKS, *et al.*, 2004).

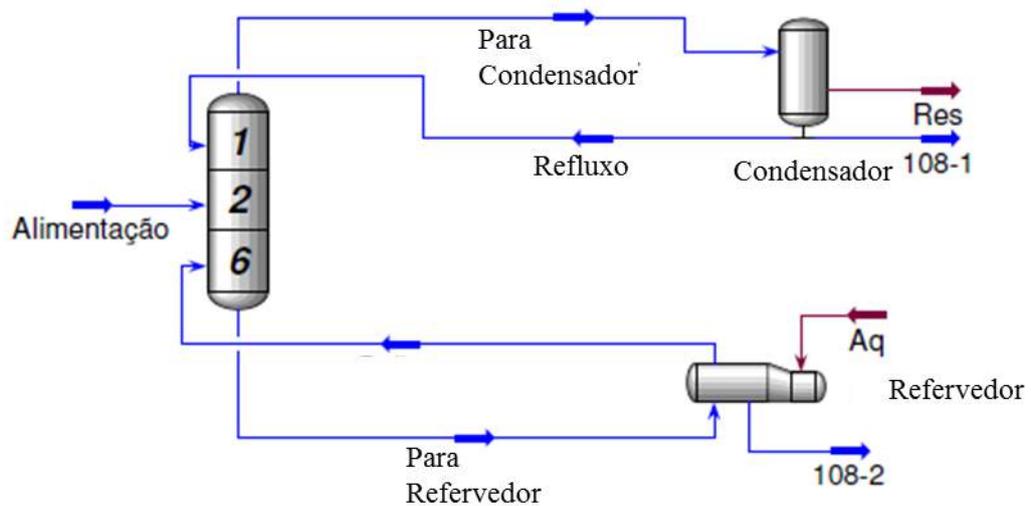
O aumento do tempo de residência tem influencia positiva no rendimento da reação, porém aumenta o tamanho do reator. O acréscimo de velocidade na agitação também eleva a conversão, porém somente até certo valor de velocidade (GERPEN, SHANKS, *et al.*, 2004).

- *Colunas de destilação*

Uma forma eficaz de separação de substancias em mesma fase é pela diferença das temperaturas de ebulição. Quando o diferencial das temperaturas é grande como, por exemplo, água e biodiesel pode-se utilizar evaporadores. No evaporador a mistura é aquecida até a temperatura em que somente o componente mais volátil é vaporizado (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 1993).

Para misturas em que os pontos de ebulição são muito próximos, como metanol e água, as colunas de destilação são usadas. A mistura aquecida com vapor rico em componentes com menor ponto de ebulição alimenta a coluna mais ou menos no meio. O líquido composto majoritariamente por substâncias de menor volatilidade é retirado pelo fundo do equipamento, onde se encontra o refeedor que vaporiza parte do líquido de volta para a coluna. O vapor retirado do topo é condensado pelo condensador. Parte do líquido obtido após a condensação é redirecionado para a coluna, gerando um refluxo (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 1993; GERPEN, SHANKS, *et al.*, 2004). A Figura 11 mostra uma representação de uma coluna de destilação no Aspen HYSYS.

Figura 11 - Representação de uma coluna de destilação



Os fatores que influenciam a eficácia da separação são as volatilidades relativas, o número de pratos (em coluna de pratos), a altura do enchimento (em colunas de enchimento) e a razão de refluxo. Maiores diferenças entre as volatilidades dos compostos, aumento do número de pratos ou da altura do enchimento e maior razão de refluxo melhoram a eficiência da destilação (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 1993).

- *Centrífugas*

Para a separação do biodiesel e da glicerina pode ser empregado apenas um tanque de descanso, porém este tem velocidade baixa. Para aumentar a velocidade de separação podem ser usadas centrífugas. Embora as centrífugas sejam usualmente usadas para a separação de líquido e sólidos, podem ser usadas também para separação de líquidos imiscíveis de densidades diferentes. A separação dos líquidos ocorre devido à força centrífuga, sendo a fase mais densa separada próxima à parede centrífuga (DEMIRBAS, 2009b).

2.12 Simuladores de processo

Os simuladores de processos são programas computacionais que relacionam operações industriais e pacotes de informações físico-químicas para modelar, simular e controlar processos industriais (BRITO, 2013). As companhias usam este tipo de ferramentas, que analisam processos completos e não apenas operações unitárias, para criar operações eficientes (GOSLING, 2005).

Estes *softwares* representam o comportamento real de forma limitada, necessitando de validação com dados experimentais ou reais. Eles mantêm o critério da precisão monitorando erros, estabilizando e ajustando os métodos de resolução de forma automática, facilitando o trabalho do engenheiro na estruturação e resolução de problemas (LUYBEN, 1996).

As ferramentas de simulação realizam uma ampla variedade de funções, como a criação de diagramas de fluxo de processo, geração de balanços de massa e energia, determinação do tamanho dos equipamentos e avaliação dos custos de operação e capital (GOSLING, 2005).

Para a simulação os compostos a serem utilizados no processo devem ser inseridos. Após a escolha dos compostos, deve-se adotar o pacote termodinâmico apropriado de acordo com as relações de equilíbrio entre os componentes e como eles funcionam quando misturados. No desenvolvimento da simulação, os parâmetros referentes às correntes de entrada de cada operação devem ser fornecidos (vazão, temperatura, pressão e composição). Por fim os equipamentos a serem usados devem ser escolhidos e inseridos corretamente no diagrama de fluxo do simulador (BRITO, 2013).

Alguns exemplos de simuladores de processos bastante utilizados são Aspen Plus, Aspen HYSYS, UniSim Design e ProSimPlus. O Aspen Plus® é um *software* produzido pela AspenTech de otimização de processos usado por indústrias bioquímicas e poliméricas para design, operação e otimização (ASPENTECH).

O Aspen HYSYS (*HYprotechSYstem*) também comercializado pela AspenTech é uma ferramenta usada pelas indústrias produtoras de óleo e gás, refinarias e companhias de engenharia para simulação e otimização do processo (ASPENTECH). West, Posarac e Ellis (2006) fizeram o design de quatro plantas de biodiesel utilizando o Aspen HYSYS. Desenvolveram uma comparação da análise de custos de operação e investimento entre as

plantas que utilizavam catalisadores homogêneos básicos e ácidos, heterogêneos e metanol supercrítico (WEST, POSARAC e ELLIS, 2008).

O UniSim Design desenvolvido pela Honeywell melhora substancialmente a simulação e otimização de processos online e off-line e ajuda a determinar o fluxo de trabalho e equipamentos necessários para processos (HONEYWELL). O ProSimPlus desenvolvido pela ProSim é um software flexível que executa um rigoroso cálculo de balanço de massa e energia para uma ampla gama de processos estacionário (PROSIM).

Existem também simuladores de processo que são abertos para utilização não comercial, como o DWSIM. Este simulador permite que estudantes de engenharia e engenheiros químicos adquiram o software sem custos (DWSIM).

2.13 Simulações na literatura

Pode-se observar na literatura as simulações já realizadas, West, Porsarac e Ellis (2008) desenvolveram um trabalho com o processo de produção do biodiesel através de quatro métodos utilizando Aspen HYSYS. Os dois primeiros são através de catalisador homogêneo básico e ácido, o terceiro com catalisador heterogêneo e o quarto através do método de metanol supercrítico. Em todos os processos o álcool utilizado foi o metanol e o biodiesel foi obtido com mais de 99% de pureza. Foi realizado também um estudo econômico dos quatro processos, tendo o processo com catalisador heterogêneo como o mais lucrativo (WEST, POSARAC e ELLIS, 2008).

Lee (2010) desenvolveu a simulação da produção de biodiesel através de quatro métodos diferentes utilizando o Aspen HYSYS. Dois usando catalisador básico, um com óleo vegetal virgem e o outro com óleo descartado, porém utilizado após o pré-tratamento. Os dois últimos utilizaram o método supercrítico, a diferença entre eles foi a quantidade de metanol utilizada e o método de recuperação do metanol. O processo que utilizou óleo virgem embora mais caro necessitou de menos energia e menos metanol do que o com óleo descartado. Em ambos os processos supercríticos foi usado óleo descartado e tiveram o fluxograma de processo menos complexo devido à ausência de catalisador. Dentre os processos supercríticos o que teve a razão metanol:óleo diminuída e utilizou um evaporador flash para recuperação do metanol, consumiu menos energia (LEE, 2010).

Além do metanol outro álcool utilizado para a produção do biodiesel é o etanol. Santana et. Al (2010) fizeram o design de uma planta de biodiesel continua usando catalisador alcalino e etanol. O biodiesel obtido foi de alta pureza (SANTANA, MARTINS, *et al.*, 2010).

3. METODOLOGIA

O método de pesquisa pode ser qualitativo ou quantitativo. Dentro da abordagem qualitativa estão os métodos de pesquisa bibliográfica, pesquisa ação e estudo de caso. Os métodos quantitativos podem ser baseados em diferentes estratégias, como pesquisa experimental, levantamento (*survey*), e modelagem (simulação). Neste trabalho foi usada uma abordagem quantitativa e como método de pesquisa uma simulação, utilizando *software* de simulação de processos para a coleta de dados. A simulação do processo de produção do biodiesel foi realizada em no *software* Aspen HYSYS (HYprotechSYSstem) PlantNetVer 3.2 (ASPEN Tech, Cambridge MA), onde a coleta e dados será realizada.

A metodologia utilizada neste trabalho teve como ponto de partida o trabalho realizado por West, Posarac e Ellis (2008) onde foram feitas quatro simulações do processo de produção do biodiesel com óleo de canola e metanol. Dois processos foram realizados pelo método tradicional com catalisador ácido e catalisador básico, o terceiro com catalisador heterogêneo e o quarto com metanol supercrítico. Os quatro fluxogramas do processo foram desenvolvidos no *software* Aspen HYSYS e se provaram capazes de produzir biodiesel na pureza requerida (WEST, POSARAC e ELLIS, 2008).

Partindo das condições utilizadas no artigo desenvolvido por West, Posarac e Ellis as seguintes etapas foram realizadas para elaboração do trabalho:

- Pesquisa na literatura por processo de produção do biodiesel com etanol supercrítico para coleta de dados;
- Elaboração do fluxograma do processo I de acordo com os dados coletados na literatura;
- Otimização do processo I para elaboração do processo II;
- Utilização do óleo descartado no processo II para criação do processo III.

3.1 Simulação do processo

Os primeiros passos para o desenvolvimento da simulação foram a seleção dos componentes químicos e o pacote termodinâmico a ser utilizados. O pacote termodinâmico escolhido foi UNIQUAC, devido a sua compatibilidade com o componentes utilizados na simulação. A princípio a simulação foi realizada com o pacote termodinâmico NRLT, porém foram encontrados erros durante o processo. A biblioteca do HYSYS contém as informações dos seguintes componentes usados na simulação: etanol, glicerol e água. O óleo de canola virgem foi representado pelo seu principal componente a trioleína e o óleo descartado foi representado por trioleína e ácido oleico.

Os componentes não presentes na biblioteca, como a trioleína e o oleato de etila (biodiesel) do HYSYS foram (biodiesel) do HYSYS foram especificados através da ferramenta “*Hypo Manager*”. Para especificação dos componentes especificação dos componentes é necessário especificar as algumas propriedades. A

Tabela 6 mostra as propriedades inseridas de cada componente.

Tabela 6 - Propriedades dos componentes inseridos no *Hypo Manager*

<u>Propriedades básicas</u>	Trioleína	Oleato de Etila
Peso molecular	885,4	310,5
Ponto de ebulição normal	549,4	206,6
Densidade líquida ideal	915	870
<u>Propriedades críticas</u>		
Temperatura (C)	670,1	497,9
Pressão (kPa)	322,4	1157
Volume (m ³ /kgmol)	3,25	1,177*
Acentricidade	0,5650	1,013

Fonte: (GARCÍA, GONZALO, *et al.*, 2010; COSTA, BOROS, *et al.*, 2012)

3.2 Design do processo

Três processos foram desenvolvidos utilizando etanol supercrítico para a transesterificação da trioleína. O processo I e II foram realizados com o óleo livre de ácidos graxos livres, sendo o processo II uma otimização do processo I para obtenção do biodiesel de maior pureza e redução de gasto de energia. O processo III foi realizado com

óleo vegetal descartado que no processo foi representado por 95% massa de trioleína e 5% massa de ácido oleico. (WEST, POSARAC e ELLIS, 2008) De acordo com a literatura deve-se usar excesso de etanol para a condução da reação, estudos da transesterificação do óleo de canola com etanol foram realizados e a proporção 40:1 álcool:óleo apresentou os melhores resultados, sendo assim foi a razão escolhida para o desenvolvimento deste projeto (FAROBIE e MATSUMURA, 2015).

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Processo I

- *Transesterificação*

A Figura 12 mostra o fluxograma do processo de produção do biodiesel a partir do etanol supercrítico, com as propriedades de suas correntes principais apresentadas na Tabela 8. As correntes de entrada do processo estão apresentadas na Tabela 7. O processo absorveu 1061,61 kW de energia e liberou 969,73 kW como apresentado na Tabela 9. Etanol (pureza 99,9%), etanol reciclado (corrente reciclo*) e óleo foram misturados no misturador MIX-102 para serem bombeados ao trocador de calor E-104 pela bomba P-103. O trocador de calor usa o calor da corrente que sai do reator para aquecer a corrente que entra. De acordo com Madras, Kolluru & Kumar (2014) as condições de trabalho necessárias para que o etanol atinja o estado supercrítico são 20 MPa e 350 °C, nestas condições a conversão da reação é 95% (MADRAS, KOLLURU e KUMAR, 2014). O reator necessita de uma corrente de energia para manter a temperatura da reação a 350 °C.

Tabela 7 - Propriedades da correntes de entrada do Processo I

	Nome da corrente		
	Etanol	Óleo	Reciclo*
Temperatura(°C)	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3
Fluxo mássico (kg/h)	131,3	885,4	1711
Fluxo molar (kmol/h)	2,85	1	37,14
Fração mássica			
Etanol	0,9999	0	0,9999
Trioleína	0	1	0
Ácido Oleico	0	0	0
Glicerol	0	0	0
Água	0,0001	0	0,0001
Oleato de etila	0	0	0

- *Recuperação do etanol*

Após a reação de transesterificação a corrente quente que sai do reator é resfriada e antes de entrar na torre de destilação T-108 a corrente 106 passa pela válvula VLV-107 para alívio da pressão, já que a destilação ocorre à pressão atmosférica. Para dimensionamento da coluna de destilação foi utilizado primeiramente um destilador *short cut* como apresentado na Figura 13. Como se pode observar na Tabela 10 a coluna foi desenvolvida com seis pratos com a corrente de alimentação no segundo prato e taxa de refluxo de 1,0. A corrente de etanol extraída no topo da torre é resfriada e então reciclada para o início do processo. A recuperação do etanol é de 99,99% e a corrente do reciclo tem fração molar de 99,9% de etanol. A corrente inicial de etanol é ajustada para que a corrente 101 possa apresentar 40kmol/h de etanol.

- *Purificação do biodiesel*

A purificação do biodiesel é realizada em uma segunda torre de destilação. Para o design desta torre também foi utilizado um destilador *short cut*, como se pode

observar na Figura 14. A coluna foi desenvolvida com 16 pratos, sendo a alimentação no sexto estágio e taxa de refluxo de 1,0, como apresentado na Tabela 10. Uma taxa de 99,99% do biodiesel é extraída na corrente de topo com pureza de 99,9%. A corrente que é retirada do fundo da torre é composta majoritariamente por glicerol a 66% massa.

Figura 12 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel através do método de etanol supercrítico – Processo I.

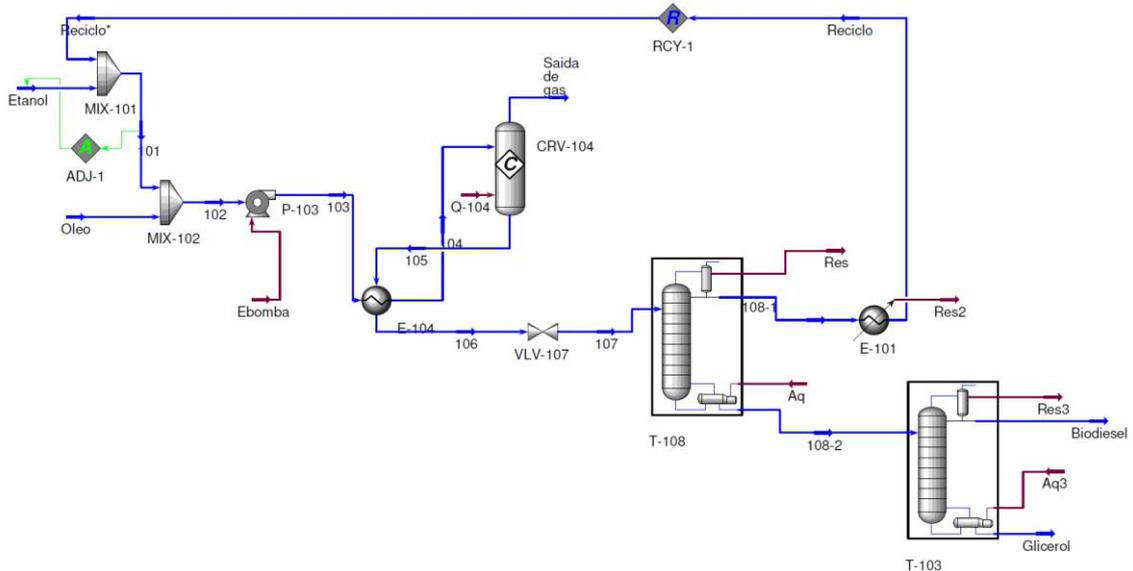


Tabela 8 - Propriedades das correntes principais do Processo I.

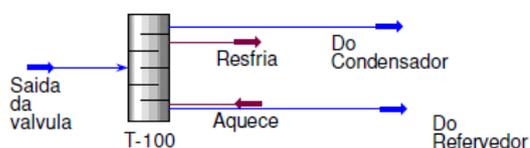
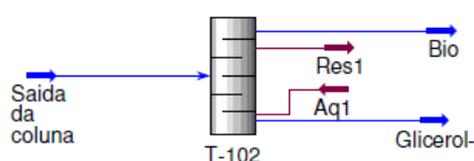
	Nome da corrente					
	104	105	108-1	108-2	Biodiesel	Glicerol
Temperatura(°C)	300	350	78,17	236,8	206	293,1
Pressão (kPa)	20000	20000	101,3	105,4	101,3	112,3
Fluxo mássico (kg/h)	2728	2728	1711	1017	885,8	131,2
Fluxo molar (kmol/h)	40,99	40,99	37,4	3,854	2,861	0,9928
Fração mássica						
Etanol	0,67532	0,62719	0,99992	0,00017	0,00019	0
Trioleína	0,32461	0,01623	0	0,04354	0	0,33753
Glicerol	0	0,03207	0	0,08603	0,00078	0,66179
Água	0,00003	0,00003	0,00005	0	0	0
Oleato de etila	0,00003	0,32448	0,00003	0,87026	0,99903	0,00068

Tabela 9 - Correntes de energia do Processo I.

	Fluxo de calor (kJ/h)	Energia (kW)		Fluxo de calor (kJ/h)	Energia (kW)
Correntes de entrada			Correntes de saída		
Ebomba	84630	23,51	Res	2844000	790
Q-104	211670	60,19	Res2	310900	86,37
Aq	3226000	896	Res3	336100	93,36
Aq3	294900	81,91	Total de energia liberada		969,73
Total de energia absorvida		1061,61			

Tabela 10 - Dados obtidos no destilador *short cut*.

	Coluna Etanol - Biodiesel		Coluna Biodiesel - Glicerol	
	<i>Short Cut</i>	Coluna	<i>Short Cut</i>	Coluna
Número mínimo de pratos	4,472	-	10,510	-
Número de pratos	6,339	6	16,394	16
Alimentação	1,715	2	6,413	6
Taxa mínima de refluxo	0,018	-	0,280	-
Taxa de refluxo	1,00	1,00	1,00	1,00

Figura 13 - Destilador *Short Cut* para desenvolvimento da coluna Etanol-Biodiesel.Figura 14 - Destilador *Short Cut* para desenvolvimento da coluna Biodiesel -Glicerol.

4.2 Processo II – Otimização

- *Transesterificação*

A Figura 15 mostra o fluxograma otimizado do processo de produção do biodiesel a partir do etanol supercrítico e a Tabela 11 apresenta as propriedades das principais correntes. As propriedades e composição química das correntes de entrada do processo II são as mesmas do processo I, apresentadas na Tabela 7. Como no processo anterior o etanol (pureza 99,9%), etanol reciclado (corrente reciclo*) e óleo foram misturados no

misturador MIX-102 para serem bombeados ao trocador de calor E-104 pela bomba P-103. Para diminuir a necessidade de energia para aquecer a torre de recuperação do etanol a troca de calor entre a corrente que sai do reator para aquecer a corrente que entra foi diminuída. As correntes de energia são apresentadas na Tabela 12. As condições de trabalho do reator são 20 MPa e 350 °C, nestas condições a conversão da reação é 95%. (MADRAS, KOLLURU e KUMAR, 2014) O reator necessita de uma corrente de energia para manter a temperatura da reação a 350 °C.

- *Recuperação do etanol*

Como no processo anterior antes de entrar na torre de destilação T-108 a corrente 106 passa pela válvula VLV-107 para alívio da pressão. Para diminuir a energia absorvida pela coluna de destilação T-108 a taxa de refluxo foi diminuída para 0,5 e o número de pratos foi aumentado para 7. A corrente de etanol que é resfriada para ser reciclada para o início do processo tem fração mássica de 99,99%.

- *Purificação do biodiesel*

Assim como no processo I a purificação do biodiesel é realizada na torre de destilação. Com o aumento do número de pratos para 18 o biodiesel passou a ser recuperado com pureza 99,8% com 0,019% de etanol e 0,001% de glicerol. É importante que a separação biodiesel:etanol seja eficaz pois altos teores de glicerina podem causar problemas na estocagem, entupimento do injetor de combustível e emissão de aldeídos na queima (SANTANA, MARTINS, *et al.*, 2010).

Além da separação por destilação alguns trabalhos propuseram a separação por lavagem com água ou por gravidade, porém alguns pesquisadores discordam que uma separação satisfatória pode ser realizada apenas pela gravidade. Santana *et al.* (2010) utilizou uma coluna de lavagem com água para realizar a separação (SANTANA,

MARTINS, *et al.*, 2010). A Tabela 13 apresenta um resumo das operações unitárias de cada processo com as mudanças realizadas e as melhoras obtidas.

Figura 15 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel através processo II.

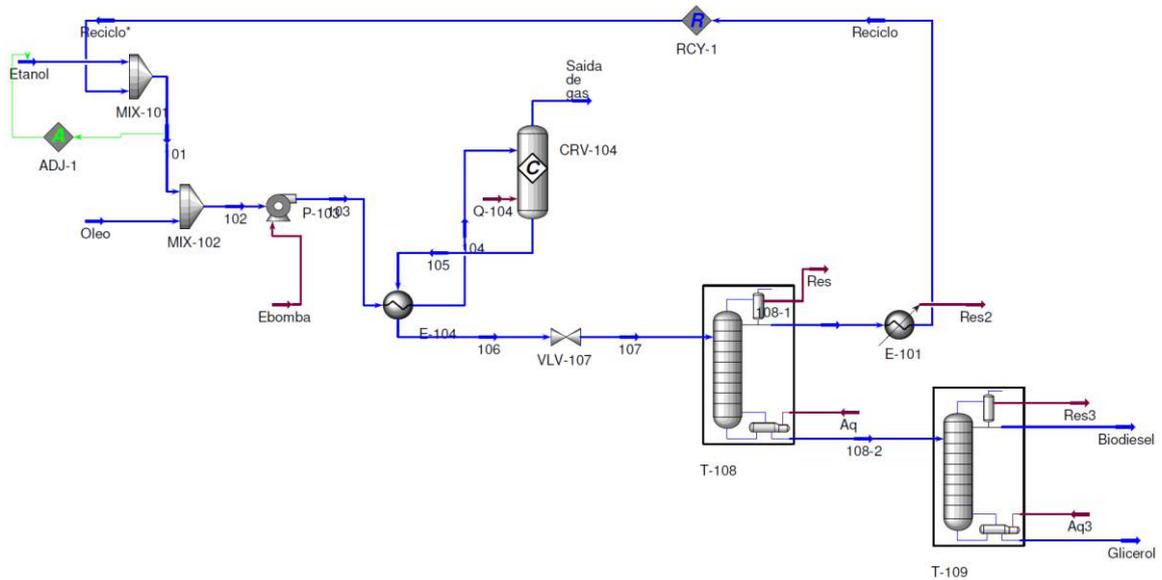


Tabela 11 - Propriedades das correntes principais do Processo II

	Nome da corrente					
	104	105	108-1	108-2	Biodiesel	Glicerol
Temperatura(°C)	290	350	78,7	236,1	205,7	293,1
Pressão (kPa)	20000	20000	101,3	105,4	101,3	112,3
Fluxo mássico (kg/h)	2728	2728	1710	1017	885	131,8
Fluxo molar (kmol/h)	40,99	40,99	37,12	3,854	2,853	1
Fração mássica						
Etanol	0,67529	0,62715	0,9999	0,00017	0,00019	0
Trioleína	0,32462	0,01623	0	0,04354	0	0,33578
Glicerol	0	0,03208	0	0,08604	0,00001	0,66355
Água	0,00003	0,00003	0,00006	0	0	0
Oleato de etila	0,00006	0,32451	0,00004	0,87026	0,9998	0,00067

Com a otimização o biodiesel foi obtido com pureza maior gastando aproximadamente 200 kW a menos, no processo I foram absorvidos 1061,61 KW e no proceddo II 860,36 kW. As impurezas presentes no biodiesel final foram aproximadamente 0,02% de etanol e 0,001% de glicerol e estão de acordo com os regulametos da ANP. Segundo a ANP a quantidade máxima permitida de glicerol livre é de 0,25% massa e de etanol é de 0,20% massa (Resolução Anp N° 45, De 25.8.2014 - Dou 26.8.2014).

Tabela 12 - Correntes de energia do Processo II

	Fluxo de calor (kJ/h)	Energia (kW)		Fluxo de calor (kJ/h)	Energia (kW)
Correntes de entrada			Correntes de saída		
Ebomba	84630	23,51	Res	2844000	592,3
Q-104	211670	80,75	Res2	310900	86,35
Aq	3226000	677,7	Res3	336100	90
Aq3	294900	78,4	Total de energia liberada		768,65
Total de energia absorvida		860,36			

Tabela 13 - Comparação entre o Processo I e o Processo II.

	Processo I	Processo II
Reator de transesterificação		
Tipo de reator	Conversão	Conversão
Temperatura	350oC	350oC
Pressão	20 MPa	20 MPa
Razão álcool:óleo	40:1	40:1
Conversão	0,95	0,95
Recuperação do etanol		
Taxa de refluxo	1	0,5
Número de estágios	6	7
Pressão no condensador	101,3 kPa	101,3 kPa
Pressão no refeedor	105,4 kPa	106,1 kPa
Recuperação	0,9999	0,9999
Fluxo do destilado	1710 kg/h	1710 kg/h
Pureza final etanol	0,9999	0,9999
Recuperação do biodiesel		
Taxa de refluxo	1	1
Número de estágios	16	18
Pressão no condensador	101,3 kPa	101,3 kPa
Pressão no refeedor	112,3 kPa	112,3 kPa
Recuperação	0,9999	0,9999
Fluxo do destilado	885,8 kg/h	885,1 kg/h
Pureza final do biodiesel	0,999	0,9998
Fluxo do fundo	131,2 kg/h	131,8 kg/h
Pureza final do glicerol	0,6618	0,6635

4.3 Processo III – Óleo vegetal descartado

- *Transesterificação*

A Figura 16 mostra o fluxograma do processo de produção do biodiesel a partir do etanol supercrítico e o óleo descartado, a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta as propriedades das principais correntes. As correntes de entrada, com propriedades e composição química apresentadas na Tabela 14, são misturadas no misturador MIX-102 para serem bombeados ao trocador de calor E-104 pela bomba P-103. As correntes de energia do processo estão apresentadas na Tabela 16. As condições de trabalho do reator foram mantidas a 20 MPa e 350 °C, nestas condições a conversão da reação de transesterificação da trioleína é 95% e da reação de esterificação do ácido oleico é 95,6% (MADRAS, KOLLURU e KUMAR, 2014; WARABI, KUSDIANA e SAKA, 2004). O reator necessita de uma corrente de energia para manter a temperatura da reação a 350 °C.

Tabela 14 - Propriedades das correntes de entrada do processo III

	Nome da corrente		
	Etanol	Óleo	Reciclo*
Temperatura(°C)	25	25	25
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3
Fluxo mássico (kg/h)	199,5	800	1573
Fluxo molar (kmol/h)	4,33	1	35,70
Fração mássica			
Etanol	0,9999	0	0,9282
Trioleína	0	0,95	0
Ácido Oleico	0	0,05	0
Glicerol	0	0	0
Água	0,0001	0	0,0718
Oleato de etila	0	0	0

- *Recuperação do etanol*

Como no processo anterior antes de entrar na torre de destilação T-108 a corrente 106 passa pela válvula VLV-107 para alívio da pressão. A corrente de etanol que é resfriada para ser reciclada para o início do processo tem fração mássica de 97,06%. Antes do reciclo 5% massa da corrente é retirada do processo para não haver acúmulo de água, pois a água é produzida na esterificação do ácido e não é efetivamente separada na destilação devido à mistura etanol/água ser azeotrópica. Pode-se observar o aumento na necessidade de etanol na corrente de entrada, devido à necessidade de etanol na reação de esterificação do ácido e a purga.

- *Purificação do biodiesel*

Assim como nos processos I e II a purificação do biodiesel é realizada na torre de destilação. Como mostrado na Tabela 17 o biodiesel final foi obtido com pureza 99,97% tendo como impurezas 0,003% de água e 0,02% de etanol, atendendo a regulamentação APN.

Os processos apresentados são tecnicamente capazes de produzir o biodiesel a partir do etanol de acordo com a pureza requerida.

Figura 16- Fluxograma de processo de produção do biodiesel Processo III.

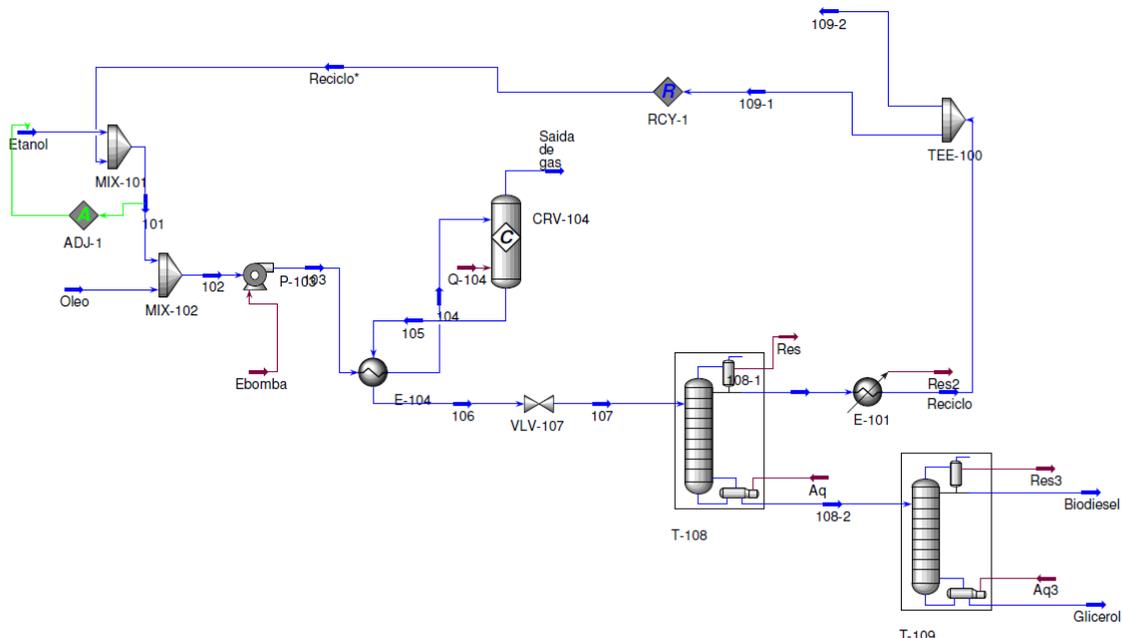


Tabela 15 - Propriedades das principais correntes do Processo III.

	Nome da corrente						
	104	105	108-1	108-2	109-2	Biodiesel	Glicerol
Temperatura(°C)	290	350	78,04	236	25	205,4	293,2
Pressão (kPa)	20000	20000	101,3	106,1	101,3	101,3	112,3
Fluxo mássico (kg/h)	2572	2572	1656	916,7	82,79	801,9	114,8
Fluxo molar (kmol/h)	41,03	41,03	37,58	3,854	1,879	2,587	0,8644
Fração mássica							
Etanol	0,67103	0,62479	0,97062	0,00017	0,97062	0,0002	0
Trioleína	0,29545	0,01477	0	0,04145	0	0	0,33097
Ácido Oleico	0,01555	0,00064	0	0,00179	0	0	0,01428
Glicerol	0	0,02919	0	0,08192	0	0	0,65405
Água	0,01796	0,01891	0,02937	0,00003	0,2937	0,00003	0
Oleato de etila	0,00001	0,3117	0,00002	0,87464	0,87464	0,99977	0,0007

Tabela 16 - Correntes de energia do Processo III.

	Fluxo de calor (kJ/h)	Energia (kW)
Correntes de entrada		
Ebomba	79330	22,03
Q-104	311100	86,42
Aq	2436000	676,6
Aq3	257300	71,48
Total de energia absorvida		856,53
Correntes de saída		
Res	2169000	602,6
Res2	310900	83,96
Res3	294600	81,83
Total de energia liberada		768,39

Tabela 17 - Resumo das condições das operações unitárias do processo III.

Reator de transesterificação	
Tipo de reator	Conversão
Temperatura	350oC
Pressão	20 MPa
Razão álcool:óleo	40:1
Conversão da transesterificação	0,95
Conversão da esterificação	0,959
Recuperação do etanol	
Taxa de refluxo	0,5
Número de estágios	7
Pressão no condensador	101,3 kPa
Pressão no refeedor	105,4 kPa
Recuperação	0,9999
Fluxo do destilado	1656 kg/h
Pureza final etanol	0,9706
Recuperação do biodiesel	
Taxa de refluxo	1
Número de estágios	18
Pressão no condensador	101,3 kPa
Pressão no refeedor	112,3 kPa
Recuperação	0,9999
Fluxo do destilado	801,9 kg/h
Pureza final do biodiesel	0,9998
Fluxo do fundo	114,8 kg/h
Pureza final do glicerol	0,6502

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos três processos para produção de biodiesel com o software de simulação de processos Aspen HYSYS. Os dois primeiros com óleo de canola virgem e o último com óleo de canola descartado. Nos três processos foi possível obter o biodiesel com pureza dentro das regulamentações da Agência Nacional do Petróleo. O último processo apresentou dificuldades na separação do etanol e da água produzida na esterificação do ácido, porém com adição de uma purga para eliminação de parte do fluxo da corrente o problema foi eliminado.

O etanol possui vantagens sobre o metanol por ser renovável e menos tóxico e, no Brasil, o emprego do etanol é considerado mais viável já que é produzido em larga escala. Como trabalho futuro, pode ser realizado um estudo econômico para garantir a viabilidade dos processos simulados neste trabalho de conclusão de curso.

6. BIBLIOGRAFIA

AGARWAL, D.; KUMAR, L.; AGARWAL, A. K. Performance evaluation of a vegetable oil fuelled compression ignition engine. **Renewable Energy**, Kanpur, v. 33, n. 6, p. 147-1156, Junho 2008.

ASPENTECH. Aspen HYSYS. Disponível em: <<http://www.aspentech.com/products/aspen-hysys/>>. Acesso em: 09 maio 2015.

ASPENTECH. Aspen Plus. Disponível em: <<https://www.aspentech.com/products/aspen-plus.aspx>>. Acesso em: 09 maio 2015.

BALAT, M. Biodiesel Fuel Production from Vegetable Oils via Supercritical Ethanol Transesterification. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 30, n. 5, p. 429-440, 2008.

BRADY, J. ; HUMISTON, G. E. **Química Geral**. 2da. ed. [S.l.]: LTC Livros Técnicos e Científicos, v. 2, 1986.

BRITO, F. O. **Desenvolvimento de usina de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura usando simuladores de processo: aspectos operacionais e ambientais**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2013.

CASIMIR, A. C. et al. Enzymatic Approach to Biodiesel Production. **American Chemical Society**, v. 55, n. 22, p. 8995-9005, Setembro 2007.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

COSTA, M. C. et al. Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters. **Fuel**, v. 91, p. 177-181, 2012.

COSTA, T. L. et al. **Características Físico-químicas Do Óleo de Mamona da Cultivar BRS-188 Paraguaçu**. [S.l.]: [s.n.]. 2005.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova**, Ribeirão Preto, v. 32, p. 776-792, 2009.

DAMBISKI, L. **Síntese de Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro Empregando Metanol Supercrítico**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2007.

DAUENHAUER, P. J. **Handbook of Plant-Based Biofuels**. [S.l.]: CRC Press, 2008.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy conversion and management**, v. 47, n. 15-16, p. 2271-2282, 2006.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 4, p. 923-927, 2009a.

DEMIRBAS, A. **Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs**. [S.l.]: Springer, 2009b.

DWSIM. Disponível em: <http://dwsim.inforside.com.br/wiki/index.php?title=Main_Page>. Acesso em: 09 maio 2015.

FALCÃO, P. W. D. C. **Produção de biodiesel em meio supercrítico**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 305. 2011.

FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol and tert-butyl methyl ether(MTBE) under supercritical conditions. **Bioresource Technology** **191**, p. 306-311, 2015.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3ra. ed. [S.l.]: Pretince Hall Inc., 1999.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

GARCÍA, M. et al. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4431-4439, 2010.

GERPEN, J. V. et al. Biodiesel production technology, July 2004.

GOETSCH, D.; MACHAY, I. S.; WHITE, L. R. **Production of methanol from the crude glycerol by-product of producing biodiesel**. 7388034, 2008.

GOSLING, I. **Process Simulation and Modeling for Industrial Bioprocessing: Tools and Techniques**. [S.l.]: Industrial Bioprocessing, v. 1, 2005.

HONEYWELL. Unisim. Disponível em: <<https://www.honeywellprocess.com/en-US/explore/products/advanced-applications/unisim/Pages/default.aspx>>. Acesso em: 09 maio 2015.

KASTEREN, J. M. N.; NISWORO, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 4, p. 442-458, 2007.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005.

KRAMMER, P.; VOGEL, H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, n. 3, p. 189-206, 2000.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 3, p. 289-295, 2004.

LEE, S. J. **Process simulation, economic analysis and synthesis of biodiesel from waste vegetable oil using supercritical methanol**. The University of British Columbia. Vancouver, p. 146. 2010.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, Hong Kong, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LUYBEN, W. L. **Process Modeling, Simulation and control for chemical engineers**. 2ª. ed. [S.l.]: McGraw-Hill International, 1996.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Lincoln, v. 70, p. 1-15, 1999.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Syntheses of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel** **83**, p. 2029-2033, 2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, Inc., 1993.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MOUSDALE, D. M. **Introduction to Biofuels**. [S.l.]: CRC Pres, 2010.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, p. 3490-3496, 2008.

PROSIM. ProSimPlus. Disponível em: <<http://www.prosim.net/en/software-prosimplus--1.php>>. Acesso em: 09 maio 2015.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - A review. **Renewable Energy**, Calicut, v. 29, p. 727-742, Abril 2004.

RESOLUÇÃO Anp Nº 45, De 25.8.2014 - Dou 26.8.2014. **Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ran%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 29 abr. 2015.

RODRIGUES, M. L. Simulação de Unidade Piloto Contínua de Produção de Biodiesel Utilizando Chemcad, Fortaleza, Ceará, 2010.

SAKA, S.; KUSDIANA, D.; MINAMI, E. Non-catalytic biodiesel fuel production with supercritical methanol technologies. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 65, p. 420-425, Maio 2006.

SANTANA, G. C. S. et al. Sumulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. **Chemical Enngineering: Research and Design**, v. 88, p. 626-632, 2010.

SHIKHA, K.; CHAUHAN, K.; RITA, Y. Biodiesel production from non edible-oils : A Review. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, Gwalior, 2012. 4219-4230.

SILVEIRA, D. A. **Produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) e etanol em reator supercrítico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, p. 237. 2012.

SUN, Y. et al. A comparative study of direct transesterification of camelina oil under supercritical methanol, ethanol an 1-butanol conditions. **Fuel** **135**, p. 530-536, 2014.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Biodiesel fuel from Vegetable Oil by various supercritical acohol. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Kyoto, Japan, v. 113-116, p. 793-801, 2004.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 115, n. 1-3, p. 793-801, 2004.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of apeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 283-287, 2004.

WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6587-6601, 2008.

ZABETI, M.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009.