



Caracterização Composicional e
Transesterificação do Óleo de Microalga: Um
estudo de caso com *Isochrysis galbana*

Camila Viana Frasão

Rosana Coelho da Conceição

Projeto Final de Curso

Orientadores

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

José Luiz de Medeiros, D. Sc

Março de 2011

CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGA: UM ESTUDO DE CASO COM *ISOCHRYSIS GALBANA*

Camila Viana Frasão

Rosana Coelho da Conceição

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Peter Rudolf Seidl, Ph. D

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc

Priscilla Badega Machado, Eng. Quim.

Orientado por:

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

José Luiz de Medeiros, D. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2011

Conceição, Rosana Coelho.

Frasão, Camila Viana.

Caracterização Composicional e Transesterificação do Óleo de Microalga: Um estudo de caso com *Isochrysis galbana*. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

xii, 75 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Ofélia de Queiroz F. de Araújo e José Luiz de Medeiros

1. Microalgas. 2. Biodiesel. 3. Simulação de Processos. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Ofélia de Queiroz F. de Araújo e José Luiz de Medeiros. I. Caracterização Composicional e Transesterificação do Óleo de Microalga: Um estudo de caso com *Isochrysis galbana*.

“Como é feliz o homem que acha a sabedoria, o homem que obtém entendimento,
pois a sabedoria é mais proveitosa do que a prata e rende mais do que o ouro.”
(Provérbios 3:13-14)

AGRADECIMENTOS

Camila Viana Frasão

Agradeço primeiramente a Deus por Seu Amor, que me permitiu realizar mais um objetivo em minha vida e me inspirou a perseguir novos alvos.

Agradeço a meu pai, Cezar Frasão, pelo seu suporte e dedicação, agradeço a minha mãe, Sheila Frasão, pelo cuidado e orientação, aos meus irmãos, Tiago e Isabel Frasão, pela descontração e união.

Agradeço aos meus amigos por dividirem esses cinco anos comigo, em especial à Rosana Coelho e Ana Cláudia Pinto, pela sinceridade e pelos muitos conselhos. Agradeço ao Prof. Dr. Jefferson Capitano e ao Eng. Químico Dener Cioqueta por terem sido grandes orientadores na minha graduação, e a Prof. Dr. Ofélia de Queiroz por ter me guiado nessa etapa final.

Agradeço ao meu noivo Thiago Luz, por ter escolhido fazer parte das minhas conquistas e também dos momentos mais complicados, por toda a vida.

Rosana Coelho da Conceição

Agradeço primeiramente a Deus por Sua misericórdia e graça em minha vida. Todas as minhas conquistas são frutos do amor Dele.

Agradeço a minha amada família por sempre me auxiliar e me dar esperança. Em especial, agradeço ao meu majestoso pai, Valdecir, à minha ilustre mãe, Célia, ao meu carinhoso irmão Leandro, ao meu sábio irmão Rodrigo e à minha incentivadora irmã Bia.

Agradeço aos meus amigos que me apoiaram durante esses anos de faculdade, em especial, agradeço à Camila e Carol e pelos conselhos e pela amizade, e à Professora Ofélia de Queiroz pelas oportunidades oferecidas ao longo da minha vida acadêmica.

Por fim, agradeço ao meu namorado Thiago Guerra, por toda paciência e por todo amor que me deste ao longo destes anos.

AGRADECIMENTOS EM COMUM

Agradecemos à Professora Ofélia de Queiroz por acreditar na nossa capacidade e por nos instigar a realizar o nosso melhor. Obrigada Professora Ofélia e Professor José Luiz pela orientação e pelos ensinamentos neste projeto.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGA: UM ESTUDO DE CASO COM *ISOCHRYSIS GALBANA*

Camila Viana Frasão
Rosana Coelho da Conceição
Março, 2011

Orientadores: Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D
Prof. José Luiz de Medeiros. D. Sc

A depleção das reservas de petróleo e a crescente preocupação com a manutenção das condições ambientais são os principais fatores que contribuíram para o surgimento de uma nova classe de combustíveis – os biocombustíveis – que cada vez mais compreendem uma parcela maior na matriz energética global e resultam em importantes contribuições nas produções científicas.

Dentre as matérias primas para produção de biocombustíveis, destaca-se o óleo de microalgas pelo seu rendimento em óleo atingir até 10 vezes mais que o rendimento de óleos de outras fontes, além de requerer mínima área para cultivo. Com isso, uma caracterização composicional para o óleo da microalga *Isochrysis galbana* foi abordada neste trabalho, objetivando sua simulação no processo de produção de biodiesel em ambiente UNISIM DESIGN (*Honeywell*).

A caracterização do óleo de microalga foi iniciada pela proposição de um elenco de triglicerídeos prováveis de serem encontrados no óleo. A seguir, as propriedades físicas destes triglicerídeos foram estimadas pelo Método de Constantinou e Gani (1995). Por fim, estimou-se a composição de TAGs no óleo de microalga, a fim de simular o processo de produção de biodiesel com o óleo de microalga caracterizado.

O fluxograma utilizado para o processo foi o proposto por ZHANG (2003) e, apesar das simplificações, mostrou-se perfeitamente ajustado ao tratamento da carga mais complexa, sem grandes variações nas condições de operação, comprovando a viabilidade do processo.

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 Panorama Mundial.....	1
1.2 Biocombustíveis.....	2
1.3 Biofixação de CO ₂ para a Produção de Biocombustíveis.....	6
1.4 Objetivo do Trabalho	8
Capítulo 2 - Características de Óleos Vegetais e Óleos de Microalgas.....	9
2.1 Óleo vegetal	9
2.2 Óleo de microalga.....	10
2.3 Comparação de óleos vegetais com óleos de microalga.....	15
Capítulo 3 - Metodologia do Estudo	21
3.1 Metodologia de caracterização composicional	21
3.1.1 Elenco de TAGs	22
3.1.2 Estimação das Propriedades Físicas de TAGs	23
3.1.3 Estimação da Composição de TAGs no óleo de microalga	26
3.2 Simulação do Processo de Produção de Biodiesel.....	28
Capítulo 4 – Resultados.....	29
4.1 Caracterização do óleo de microalga.....	29
4.2 Processo de Produção de Biodiesel	37
Capítulo 5 - Análise dos Resultados.....	46
5.1 Comparação entre Processo com Óleo de Canola e com Óleo de Microalga.....	47
5.2 Análise Comparativa de Biodiesel de microalgas e de outras fontes	54

5.3 Avaliação da viscosidade do óleo e do biodiesel da microalga.....	56
5.4 Avaliação da influência das insaturações na viscosidade e densidade do biodiesel	65
Capítulo 6 - Conclusão	68
Capítulo 7 - Referências Bibliográficas	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	4
Figura 2a - Evolução do número de publicações científicas sobre energias renováveis..	5
Figura 2b - Evolução do número de publicações científicas sobre energias renováveis..	5
Figura 3a - Classes de Lipídios em Óleos de Microalgas.....	12
Figura 3b - Composição de Ácidos Graxos: Lipídios Totais e Lipídios Neutros.....	12
Figura 4 - Exemplos de ácidos graxos.....	15
Figura 5 - Fórmula Estrutural Geral TAGs (ésteres de glicerina).....	22
Figura 6 – Procedimento implantado para otimização	27
Figura 7 - Microalga <i>Isochrysis galbana</i>	29
Figura 8 - Fluxograma da formação de Éteres Metílico de Óleo de Microalga com otimização.....	33
Figura 9 - Diagrama de Blocos do Processo.....	39
Figura 10 - Fluxograma do processo	40
Figura 11 – Etapa de Transesterificação.....	41
Figura 12 – Etapa de Recuperação do Metanol.....	42
Figura 13 - Etapa de Lavagem com água	43
Figura 14 – Etapa de Purificação do Biodiesel.....	44
Figura 15 – Etapa de remoção do catalisador básico.....	44
Figura 16 - Etapa de Purificação da Glicerina.....	45
Figura 17 - Biodiesel do processo com Canola (Zhang) e Microalga.....	46
Figura 18 - Viscosidade de uma mistura binária de metil-ésteres versus fração molar .	66

Figura 19 - Viscosidade de uma mistura binária de metil-ésteres versus fração molar . 67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Potenciais no seqüestro de carbono.....	6
Tabela 2 - Comparação de algumas fontes de biodiesel.....	7
Tabela 3 - Distribuição de ácidos graxos para determinados óleos e gorduras.....	10
Tabela 4 - Composição de lipídeo (% em peso seco) de diferentes espécies de microalgas.....	10
Tabela 5 – Composição do Meio de Cultura para <i>Isochrysis galbana</i>	13
Tabela 6 - Composição de Ácidos Graxos	14
Tabela 7 - Perfil de ácidos graxos de 6 microalgas (Telma <i>et al</i> , 2010)	18
Tabela 8 - Comparação dos tipos de fontes para a produção de biodiesel	20
Tabela 9 - Número de triglicerídeos versus número de ácidos graxos.....	23
Tabela 10 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG.....	24
Tabela 11 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG utilizados neste trabalho.....	25
Tabela 12 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG utilizados neste trabalho.....	26
Tabela 13 - Comparação de propriedades do crescimento de diferentes espécies	29
Tabela 14 - Composição de ácidos graxos da <i>I. Galbana</i> CCMP 1324 em diferentes fases de crescimento (% ácidos graxos total)	30
Tabela 15 - Ácidos graxos de maior valor percentual.	30
Tabela 16 - Subdivisões dos triglicerídeos (TAGs) formados	31
Tabela 17 - Elenco de TAGs e Propriedades Termodinâmicas.....	35
Tabela 18 - Composição de TAGs	36

Tabela 19 - Resultados da Caracterização Composicional.....	37
Tabela 20 - Comparações da Etapa de Transesterificação	47
Tabela 21 - Comparação entre as correntes da etapa de Transesterificação	48
Tabela 22 - Comparações na etapa de Recuperação do Metanol	49
Tabela 23 - Comparação entre as correntes da etapa de Recuperação do Metanol.....	49
Tabela 24- Comparações na etapa de Lavagem com água.....	50
Tabela 25 - Comparação entre correntes da etapa de Lavagem com água.....	51
Tabela 26 - Comparações na etapa de Purificação do Biodiesel.....	51
Tabela 27 - Comparações entre correntes na etapa de Purificação do Biodiesel	52
Tabela 28 - Comparações para Etapa de Remoção do Catalisador Básico	53
Tabela 29 - Comparações na Etapa de Purificação da glicerina.....	53
Tabela 30 - Comparação entre correntes da etapa de Purificação da glicerina	54
Tabela 31 - Características físico-químicas de alguns óleos vegetais e seus biodieseis, e óleo diesel.....	55
Tabela 32 - Parâmetros utilizados para estimativa de $\Delta\eta_B$ e ΔN	57
Tabela 33 - Parâmetros utilizados para estimativa de t_{b1}	58
Tabela 34 - Possíveis combinações de triglicerídeos e suas respectivas frações molares	59
Tabela 35 - Comparação entre a viscosidade cinemática estimada e medida para um determinado conjunto de óleos vegetais.....	60
Tabela 36 - Comparação entre a viscosidade cinemática estimada e medida do biodiesel de diferentes fontes vegetais.....	61
Tabela 37 - Viscosidade absoluta e fração molar dos constituintes do biodiesel da microalga.....	61

Tabela 38 - Viscosidade absoluta e fração molar dos constituintes do óleo da microalga	62
Tabela 39 – Comparação entre viscosidades do biodiesel do óleo de <i>I. galbana</i> calculadas pelo Método do simulador (Método Twu) e Método Satri-Rao	63
Tabela 40 - Resumo das propriedades calculadas para o óleo e o biodiesel da microalga <i>I. galbana</i>	64
Tabela 41 – Comparação das propriedades do biodiesel da <i>I. galbana</i> , diesel e padrão ANP	65

Capítulo 1 - Introdução

Nas últimas décadas, observou-se uma grande preocupação em relação a questões ambientais, acompanhada de demanda por estratégias políticas e novas rotas tecnológicas para reduzir os impactos das ações antropogênicas e garantir a sustentabilidade dos diversos processos que movimentam o mundo moderno. A engenharia química encontra-se inserida nesse contexto por sua participação intensa nos diversos segmentos industriais, com ações de forte impacto no meio ambiente, que diminuíram sua credibilidade perante a sociedade (CLARK & MACQUARRIE, 2002; QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010 – 2030, 2010).

1.1 Panorama Mundial

A elevada taxa de consumo de fontes fósseis de energia acarretará, dentro de alguns anos, em uma forte depleção das reservas, com conseqüente elevação dos preços (CLARK & MACQUARRIE, 2002; WEST, 2003; RODOLFI *et al*, 2008; HUANG *et al*, 2009; GOUVEIA & OLIVEIRA, 2008; MATA *et al*, 2009). Torna-se, portanto, imprescindível a busca por fontes alternativas de energia para manutenção do desenvolvimento econômico e social. Clark & Macquarrie (2002) ratificam que existem dois argumentos principais que justificam uma modificação na distribuição das fontes de energia, com acréscimo na parcela renovável: sustentabilidade, na conservação de reservas fósseis para gerações futuras; e redução global das emissões de gases do efeito estufa (GEE).

Os setores de transporte e energia são os mais representativos da ação antrópica, correspondendo na União Européia (UE) por mais de 20% e 60%, respectivamente, das emissões de GEE (GOUVEIA & OLIVEIRA, 2008; MATA *et al*, 2009). Por conseqüência, a UE vem apresentando uma política de incentivo ao desenvolvimento e utilização de biocombustíveis, em especial o biodiesel (APOSTOLAKOU *et al*, 2009), que representa 82% da produção total de biocombustíveis na UE (MATA *et al*, 2009).

Essa não é apenas a realidade da UE, mas abrange diversos países, tanto industrializados como em vias de desenvolvimento. Os combustíveis compreendem em

todo mundo quase 67% do mercado de consumo de energia, de acordo com o EIA (*Energy Information Administration – EUA*), o que torna imprescindível a redução da dependência da matéria-prima fóssil a nível global (SHENK *et al.*, 2008).

O biodiesel surge, portanto, no cenário mundial como uma proposta promissora, principalmente no sentido de suprir a demanda energética sem impactar na qualidade de vida da população (APOSTOLAKOU *et al.*, 2009; SHENK *et al.*, 2008; HU *et al.*, 2008; CLARK & MACQUARRIE, 2002; WEST, 2003; RODOLFI *et al.*, 2008; HUANG *et al.*, 2009; GOUVEIA & OLIVEIRA, 2008; MATA *et al.*, 2009; HALL *et al.*, 2008), constituindo um mercado crescente em diversos países, como Estados Unidos e Brasil (MATA *et al.*, 2009; QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010 – 2030, 2010).

1.2 Biocombustíveis

Os biocombustíveis atualmente são reconhecidos como alternativa menos agressiva ao ambiente, comparando-se com os derivados de petróleo. A rápida difusão dos conhecimentos gerados por pesquisas nessa área, com minimização dos custos de produção e utilização, contribuiu para a inserção do biodiesel na matriz energética (RAMOS, 2005). O uso de derivados de petróleo promove o acúmulo desproporcional de CO₂ na atmosfera, o emprego de biomassa inclui uma etapa de fixação de CO₂, participando de um ciclo quase fechado do carbono. O balanço não-zero decorre, pois os processos produtivos inevitavelmente recorrem à utilização de combustíveis fósseis, seja no suprimento de calor, energia ou transporte de matérias-primas e produtos. Adicionalmente ao balanço quase zero de carbono (CLARK & MACQUARRIE, 2002), tem-se a questão do enxofre, cuja concentração em combustíveis é controlada. Neste aspecto, os biocombustíveis não apresentam esse composto em sua composição, resultando em menor impacto ambiental, e econômico, pois não requerem etapa de remoção de compostos de enxofre durante o refino.

O Brasil destaca-se nesse cenário por incentivar e ser pioneiro na produção em larga escala de combustível derivado de biomassa, o etanol, possuindo nos dias atuais diversos acordos de cooperação comercial e tecnológica com outros países. Em relação

ao biodiesel, o Brasil já realizou avanços no sentido de inseri-lo na matriz energética, como previsto na legislação, e possui algumas unidades para produção de biodiesel instaladas em seu território (MACHADO, 2008; QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010 – 2030, 2010).

Os biocombustíveis que já apresentam níveis econômicos de produção são obtidos principalmente de culturas alimentares, incluindo óleo de canola, de beterraba, de cana e de milho (FAO, 2008), bem como óleos vegetais e gorduras animais, utilizando tecnologia convencional (FAO, 2007). A European Commission (2007) prevê o crescimento da produção e consumo de biocombustíveis líquidos, porém o seu papel para suprir a demanda de energia global no setor de transportes continuará a ser limitado devido a: (i) concorrência com a produção de alimentos e fibras no uso de terras aráveis; (ii) restrições regionais e estruturais de mercado; (iii) ausência de uma gestão agrícola adequada nas economias emergentes; (iv) alta demanda de água e fertilizantes; e (v) necessidade de conservação da biodiversidade (IEA,2007).

Atualmente, cerca de 1% (14 milhões de hectares) de terras aráveis disponíveis no mundo são utilizadas para a produção de biocombustíveis, com 1% do transporte global para combustíveis. Esse fato leva a discorrer sobre a impossibilidade de se dispor de um maior percentual, devido ao grave impacto sobre a oferta mundial de alimentos e às grandes áreas de terras exigidas para sua produção (IEA, 2006). Os biocombustíveis de segunda geração se destinam a oferecer uma rota alternativa partindo de resíduos agrícolas, de colheita florestal ou de processamento de madeira (MOORE, 2008), ao invés de culturas alimentares. No entanto, a tecnologia para conversão em sua maior parte não atingiu as escalas de exploração comercial.

As condições técnicas e que viabilizam economicamente o emprego dos biocombustíveis compreendem: ser competitivo ou possuir custo inferior aos combustíveis derivados do petróleo, exigir baixo ou nenhum uso da terra adicional e exigir o mínimo de uso da água. A exploração de microalgas pode atender a essas condições e, portanto, ser uma contribuição significativa para complementar a demanda primária, proporcionando benefícios ambientais (WANG, 2008).

Biodiesel

O Biodiesel pode ser produzido a partir da transesterificação de óleos com alcoóis de cadeia curta, como o metanol, conforme representado na Figura 1, ou pela reação de esterificação de ácidos graxos livres.

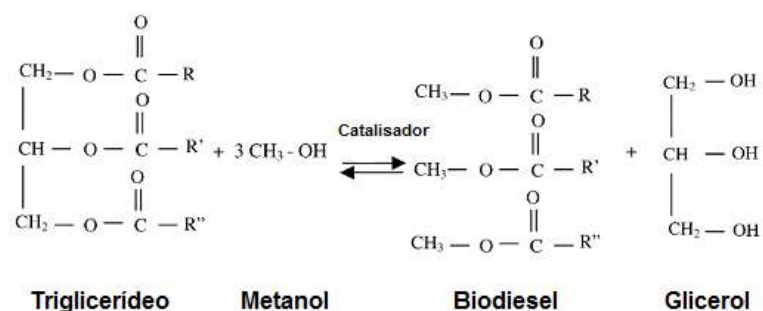


Figura 1 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.

Fonte: CHISTI, 2007

A reação de transesterificação é realizada na presença de um catalisador ácido ou básico e o glicerol é o único sub-produto da reação. Aproximadamente 100 kg de óleo reage com 10 kg de metanol para produzir 100 kg de biodiesel e 10 kg de glicerol. O biodiesel também pode ser produzido em condições supercríticas sem a presença de catalisador ou por rotas bioquímicas baseadas no uso de enzimas (APOSTOLAKOU, 2009).

Evolução no contexto global

Estudos procedidos pelo IEA (*International Energy Agency*) embasam a preocupação com as questões ambientais. Segundo o órgão, um aumento de 70% no consumo de petróleo está diretamente relacionado a um acréscimo de 6°C na temperatura média da terra (QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010 – 2030, 2010). Quanto ao critério de sustentabilidade, o European Renewable Energy Council (EREC) sugeriu dois cenários futuros possíveis, baseados nas políticas estabelecidas e no comportamento da sociedade. Tais previsões apontam que a biomassa continuará sendo a fonte de energia renovável primária de maior importância e também a única viável na

produção de combustíveis líquidos para transporte (QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010 – 2030, 2010). Em "Química verde no Brasil: 2010 – 2030", encontra-se um levantamento a respeito de produções científicas e propriedade intelectual com a temática “energias renováveis”, compreendendo o período de 1989 a 2009, para o qual foram utilizados como base de dados o *Web of Science* e *Derwnet Innovations Index*. A Figura 2a,b reúnem as informações coletadas.

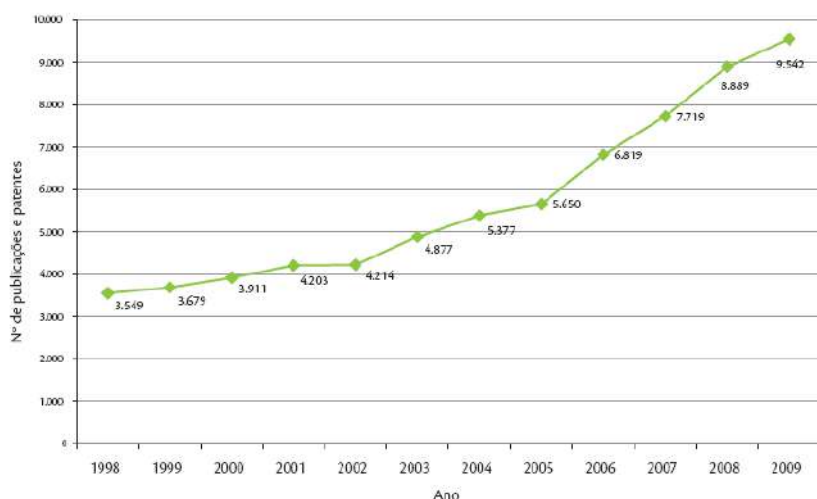


Figura 2 a - Evolução do número de publicações científicas sobre energias renováveis.

Fonte: Química verde no Brasil: 2010 – 2030, 2010.

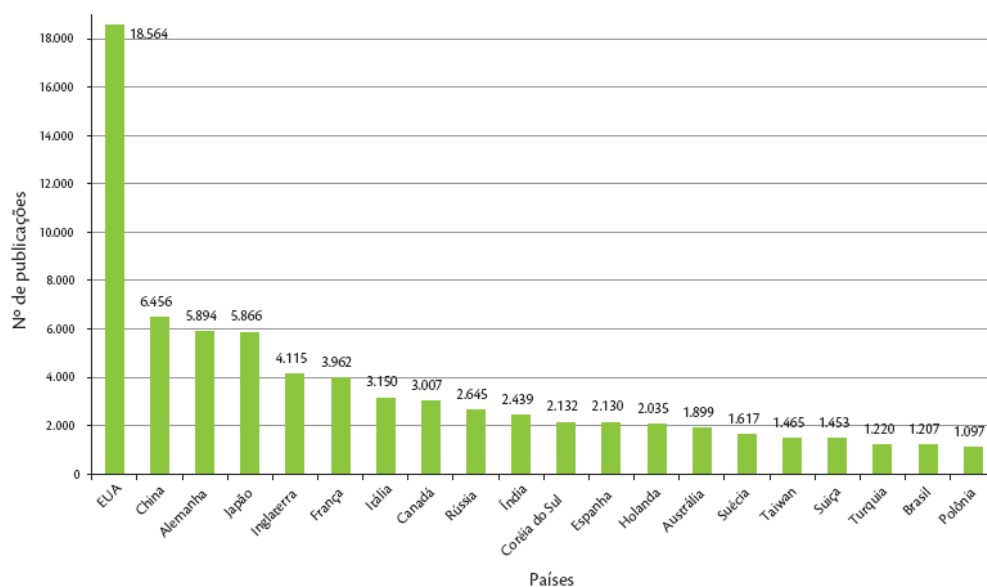


Figura 2 b - Publicações científicas sobre “energia renováveis”, classificadas por país.

Fonte: Química verde no Brasil: 2010 – 2030, 2010.

Pode-se observar um acréscimo substancial no número de publicações e patentes ao longo do período em questão, o qual é resultante da crescente preocupação com questões ambientais e depleção das reservas de petróleo. Nota-se também que tal incremento torna-se cada vez mais acelerado, muito provavelmente devido aos avanços na área e também aos bons resultados, frutos das próprias pesquisas. Destaca-se também a participação do Brasil, que figura como o 19º país em publicações em um total de 172 países, e apresenta condições favoráveis para desenvolvimento e difusão de biocombustíveis em seu território, sendo inclusive referência mundial quanto à alcoolquímica (QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010 – 2030, 2010).

1.3 Biofixação de CO₂ para a Produção de Biocombustíveis

No sequestro bioquímico, há produção de biomassa por fixação de CO₂, através de organismos fotossintetizantes, como as microalgas. A biomassa produzida serve de matéria-prima para fabricação de bioetanol e biodiesel, e outros produtos químicos. Segundo o IEA (2007), o biodiesel obtido por transesterificação de óleos vegetais tem potencial para reduzir as emissões de CO₂ em 40 a 60%, em relação ao diesel convencional. WANG *et al.* (2008) estimam que na agricultura, o potencial de captura de CO₂ por cultivo de vegetais superiores corresponde a apenas 3 a 6% das emissões fósseis. Ressalta-se que o potencial de seqüestro por microalgas, segundo Borges *et al* (2007), pode atingir 36,5 tC/ha/a, enquanto por reflorestamento o potencial é de 3 a 4 tC/ha/a, conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1 - Potenciais no seqüestro de carbono

	Sequestro de CO ₂ (t C . ha ⁻¹ . a ⁻¹)
Oceanos	1 – 4
Lagoas	5 – 8
Reflorestamento	3 – 4
Microalgas	11 - 36,5

Fonte: BORGES *et al.*, 2007

Além do seu significativo potencial de sequestro, as microalgas são vantajosas frente ao cultivo de plantas oleaginosas devido ao seu reduzido *footprint*, proveniente da alta taxa de crescimento, alto teor de lipídeo e pela possibilidade de cultivo em reatores (MONTEIRO, 2009). A Tabela 2 apresenta uma comparação entre possíveis fontes de biodiesel, evidenciando a vantagem das microalgas frente às plantas oleaginosas.

Tabela 2 - Comparação de algumas fontes de biodiesel

Cultura	Rendimento em óleo (L/ha)	Área de cultivo requerida (M ha)	Porcentagem da área dos EUA referente à área de cultivo requerida
Milho	172	1.540	846
Soja	446	594	326
Canola	1.190	223	122
Coco	2.689	99	54
Palmito	5.950	45	24
Microalga com 30% do peso seco em óleo	58.700	4,5	5,5

Fonte: CHISTI, 2007

Microalgas

As microalgas são organismos eucariotos relativamente simples, que não possuem tecidos (raízes, caules e folhas), podendo ser unicelulares ou pluricelulares (agregados de células formando colônias ou filamentos). Normalmente, são organismos fotoautotróficos, que usam a luz solar como fonte de energia e o CO₂ como fonte de carbono, sendo, assim, incapazes de crescer na ausência de luz e utilizar compostos orgânicos (MADIGAN, 1996).

Para o desenvolvimento desses microorganismos a presença de água se faz necessária, para suporte físico, reprodução e difusão dos nutrientes. A localização das algas nos ambientes aquáticos depende da disponibilidade de nutrientes apropriados, de luz em determinados comprimentos de onda e áreas disponíveis para o seu crescimento (TORTORA, 2005). A composição das microalgas é um aspecto importante. Sabendo-se a quantidade de carbono na estrutura do microorganismo, e impondo a fonte de carbono para o cultivo como o CO₂, a determinação da composição permite quantificar o volume de CO₂ sequestrado. Este gás é metabolizado em glicose através da

fotossíntese. A glicose, por sua vez, participa de diversas vias metabólicas, em que o carbono assume forma de lipídeos, proteínas e carboidratos (MONTEIRO, 2009).

1.4 Objetivo do Trabalho

Inserido no contexto ambiental e tecnológico descrito anteriormente, este trabalho aborda o procedimento para caracterização composicional de óleo de microalgas, e investigação de uma rota tecnológica para produção de biodiesel a partir de óleo de microalga. A metodologia empregada se apóia em simulação de processos em ambiente UNISIM Design (*Honeywell*).

No Capítulo 1, é apresentado um panorama geral sobre os fatores que contribuíram para o desenvolvimento dos biocombustíveis, como também o patamar atual de difusão dos conhecimentos nessa área. No Capítulo 2, introduz-se as principais características do óleo vegetal e óleo de microalga, e uma possível comparação entre os dois. O Capítulo 3 apresenta a metodologia para caracterização composicional das microalgas e a metodologia para a simulação de processos. Os fluxogramas de processo das rotas alternativas são simulados em ambiente UNISIM DESIGN (*Honeywell*). O Capítulo 4 apresenta o resultado das metodologias empregadas e no Capítulo 5 é feita uma análise crítica dos dados gerados. Por fim, o Capítulo 6 traz as conclusões do presente trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Características de Óleos Vegetais e Óleos de Microalgas

2.1 Óleo vegetal

Óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias conhecidas como triglicerídeos (também denominados triacilgliceróis ou triacilglicerídeos) – ésteres de ácidos graxos e glicerol – e apresentam quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres (originados dos processos de extração dos óleos vegetais), fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis. Uma classificação adotada é quanto ao comportamento à temperatura ambiente: os que se encontram no estado líquido nessa condição são denominados óleos, apresentando elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados; já os sólidos ou pastosos são conhecidos como gorduras, havendo a predominância de ácidos graxos saturados (RINALDI, 2007; MATA, 2008).

Os óleos vegetais possuem características favoráveis ao seu emprego no segmento energético, tais como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em suas composições e proveniência de fonte renovável (RINALDI, 2007). As características físico-químicas do óleo dependem da identidade composicional dos triglicerídeos. O grau de insaturação dos ácidos graxos exerce influência principalmente sobre o ponto de fusão da mistura, sendo uma propriedade de interesse no caso de combustíveis. Os ácidos graxos mais comumente observados em triglicerídeos são aqueles com cadeias compostas de 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono. Entretanto, outras configurações também podem ser encontradas, inclusive com a presença de outras funções orgânicas, como é o caso do óleo da mamona, que apresenta o ácido ricinoléico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$] como maior constituinte de seus triglicerídeos (cerca de 80%). A Tabela 3 apresenta a composição de óleos vegetais.

Tabela 3 - Distribuição de ácidos graxos para determinados óleos e gorduras

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6,0 - 11,4	3,0 - 6,0	42,3 - 61	13 - 33,5	-
Babaçu	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8	-
Coco	44 - 51	13 - 18,5	7,5 - 11	1 - 3	5 - 8,2	1,0 - 2,6	-
Dendê	-	0,6 - 2,4	32 - 45	4,0 - 6,3	38 - 53	06 - 12	-
Girassol	-	-	3,6 - 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68	-
Linhaça	-	-	6	4	13 - 37	05 - 23	26 - 58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,3	07 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84	04 - 15	-
Soja	-	-	2,3 - 11	2,6 - 6	23,5 - 31	49 - 51,5	2 - 10,5
Sebo	-	03 - 06	25 - 37	14 - 29	26 - 50	1 - 2,5	-

Fonte: RINALDI, 2007

2.2 Óleo de microalga

A concentração lipídica de uma microalga varia entre 1 e 70% da biomassa seca, podendo chegar a 90% sob determinadas condições para algumas espécies. Analogamente ao óleo vegetal, a distribuição de lipídeos é função das condições ambientais e nutricionais, podendo-se manipular tais fatores para favorecer a formação de lipídios (PENTEADO, 2010). A Tabela 4 apresenta composição de lipídio (% em peso seco) de diferentes espécies de microalgas.

Tabela 4 - Composição de lipídeo (% em peso seco) de diferentes espécies de microalgas

Espécies de Microalgas	Composição de lipídeo	Espécies de Microalgas	Composição de lipídeo
<i>Ankistrodesmus sp.</i>	24 - 31	<i>Monodus subterraneus</i>	16
<i>Botryococcus braunii</i>	25 - 75	<i>Monallanthus salina</i>	20 - 22
<i>Chaetoceros</i>	33	<i>Nannochloris so.</i>	20 - 56
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	21	<i>Nannochloropsis oculata</i>	22 - 29
<i>Chlorella emersonii</i>	25 - 63	<i>Nannochloropsis SP.</i>	12 - 53
<i>Chlorella minutissima</i>	57	<i>Neochloris oleoabundans</i>	29 - 65
<i>Chlorella protothecoides</i>	14 - 57	<i>Pyrrosia laevis</i>	69,1
<i>Chlorella sorokiriana</i>	19 - 22	<i>Pavlova salina</i>	30

<i>Chlorella sp.</i>	10 - 48	<i>Prostanthera incisa</i>	62
<i>Chlorella vulgaris</i>	05 - 58	<i>Prymnesium parvum</i>	22 – 39
<i>Cryptocodirium cohnii</i>	20 - 51	<i>Pavlova lutheri</i>	35
<i>Dunaliella salina</i>	06 - 25	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	18 – 57
<i>Dunaliella primolecta</i>	23	<i>Scenedesmus obliquus</i>	11 – 55
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	16 - 71	<i>Skeletonema costatum</i>	13 – 51
<i>Dunaliella sp.</i>	17 - 67	<i>Scenedesmus dimorphus</i>	16 -40
<i>Euglena gracilis</i>	14 - 20	<i>Schizochytrium SP.</i>	50 – 77
<i>Ellipsoidion sp.</i>	27	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	20
<i>Haematococcus pluvialis</i>	25	<i>Isochrysis galbana</i>	07 – 40
<i>Isochrysis sp</i>	07 -33	<i>Zitschia SP.</i>	45 – 47

Fonte: DENG, 2009

Segundo Huang (2009), as principais classes lipídicas sintetizadas por microalgas são lipídios neutros – mono, di e triacilgliceróis – e lipídios polares – que abrangem os fosfolipídios e galactolipídios. Esses lipídios são produzidos a partir das fontes de carbono disponíveis, sejam elas orgânicas, como a glicose, acetato ou glicerol, ou inorgânicas como o dióxido de carbono. As proporções relativas de lipídeos neutros e polares dependem da fase do ciclo de crescimento em que a cultura se encontra. Lipídios neutros são mais abundantes em células na fase estacionária. Lipídios polares e os lipídios poliinsaturados são mais abundantes na fase exponencial do cultivo (ALONSO, 2000).

Rykebosch (2011) quantificou as classes de lipídios (neutros, glicolipídios e fosfolipídios) nas microalgas *Phaeodactylum tricornutum*, *Scenedesmus obliquus* e *Nannochloropsis salina*, no meio de cultura W.C. Observa-se na Figura 3a que cerca de 70% dos lipídios totais extraídos são lipídios neutros (triacilglicerídeos, TAG). A segunda classe mais abundante é a de fosfolipídios (cerca de 20%).

Esses resultados direcionam o presente estudo a investigar a composição de TAG como determinante das propriedades do óleo de microalgas e, conseqüentemente, do biodiesel deste derivado.

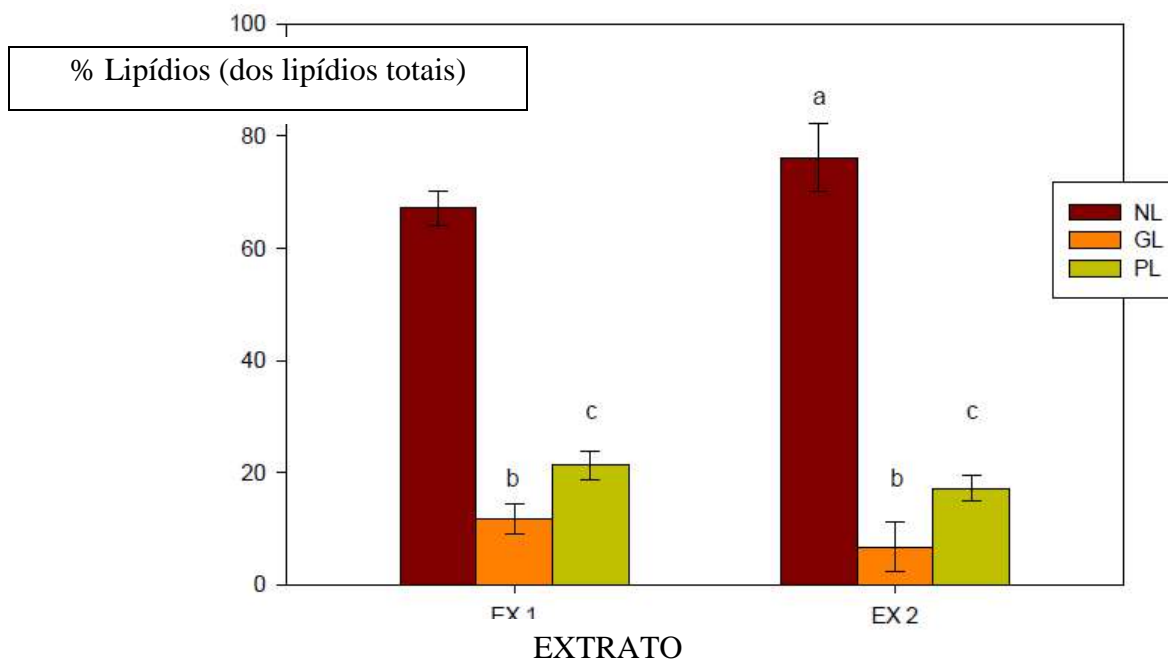


Figura 3 a - Classes de Lipídios em Óleos de Microalgas.

Fonte: RYCKEBOSCH, 2011

Lipídios Totais			Glicolipídios (GL)		
	TV EX 1	TV EX 2	NL	TV EX1	TV EX2
C14:0	6,63	5,92	C14:0	5.8 ± 0.4	5.90 ± 0.02
C16:0	28,84	29,88	C16:0	32.0 ± 0.7	32.3 ± 0.2
C16:1n-7	41,95	44,49	C16:1n-7	47.6 ± 0.4	46.9 ± 0.1
C17:0	1,78	1,09	C18:1n-9	8.1 ± 0.3	8.4 ± 0.1
C18:1n-9	8,15	8,12	C20:5n-3	6 ± 1	6.474 ± 0.002
C20:5n-3	8,51	7,61			

Lipídios Neutros (NL)			Fosfolipídios (PL)		
GL	TV EX1	TV EX2	PL	TV EX1	TV EX2
C14:0	1.1 ± 0.4	2.2 ± 0.2	C14:0	15 ± 4	9.1 ± 0.6
Unknown 1	/	16 ± 2*	C16:0	25 ± 7	20.6 ± 0.5
C16:0	7.7 ± 0.4	1.6 ± 0.6*	Unknown 1	12 ± 2*	/
C16:1n-7	19 ± 1	15 ± 2	C16:1n-7	11.7 ± 0.5	26 ± 8
Unknown 2	7 ± 4	3.3 ± 0.3	C17:0	/	2 ± 2*
C17:0	/	19 ± 2*	C17:1n-7	0.8 ± 0.4*	/
C17:1n-7	22 ± 3	1.6 ± 0.3*	C18:0	/	2 ± 1*
Unknown 3	2.6 ± 0.5	2.14 ± 0.06	C18:1n-9	11.1 ± 0.2	8.3 ± 0.3*
C18:0	/	6.5 ± 0.5*	Unknown 2	1.0 ± 0.4	3 ± 3
C18:1n-9	1.5 ± 0.2	2.5 ± 0.6	C18:2n-6	1.6 ± 0.2*	/
C18:3n-3	1.2 ± 0.2	1.22 ± 0.07	C20:4n-6	0.9 ± 0.5*	/
C20:5n-3	37 ± 1	28.2 ± 0.2*	C20:5n-3	13 ± 8	18 ± 9
			C24:0	7.0 ± 0.6	8.1 ± 0.8
			C22:6n-3	1 ± 1	3 ± 2

Figura 3b - Composição de Ácidos Graxos: Lipídios Totais e Lipídios Neutros

Fonte: RYCKEBOSCH, 2011

É relevante no desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel de microalgas, que fatores nutricionais podem aumentar a quantidade de lipídios totais e o perfil de ácidos graxos nas classes lipídicas. Dentre estes fatores, pode-se citar a privação de nitrogênio, o aumento da concentração de ferro, a privação de silício em algas que possuem revestimento externo desse mineral, a deficiência de fósforo e a presença de uma fonte de carbono para microalgas heterotróficas (PENTEADO, 2010). Essa variação do perfil lipídico com a idade é relacionada pela disponibilidade de nutrientes e grau de luminosidade. Quando há suprimento de nutrientes, a tendência do cultivo é captar mais nitrogênio pela alta disponibilidade do mesmo, produzindo mais lipídios polares (GRIMA, 1994). Quando há depleção de nutrientes e elevada concentração de células, a captação de nitrogênio e fósforo é reduzida, a difração de luz é bloqueada e a célula então passa a utilizar fontes de carbono, orgânico ou inorgânico, desde que disponíveis, para manutenção do seu metabolismo e para produção de lipídios de reserva (lipídios neutros).

A influência da composição do meio de cultivo no perfil de ácidos graxos de microalgas é tratado para a linhagem *Isochrysis galbana* por Sebastian *et al* (2000). Sebastian *et al* (2000) verificou o comportamento da microalga *Isochrysis galbana* em 5 meios de cultura diferentes, de acordo com Tabela 5.

Tabela 5 – Composição do Meio de Cultura para *Isochrysis galbana*

Nutriente	Meio de Cultura (mg l ⁻¹)				
	Guilard (f/2)	Ukeles	Bem-Amotz	S-88	Algal-1
N (como nitrato)	12,35300	28,00000	70,00000	13,84800	39,37500
P (como fosfato)	1,12500	3,09800	6,20000	2,22200	4,20000
Fe	0,65380	0,93100	0,19540	0,50220	1,78500
Zn	0,00448	0,06519	2,29000	0,00501	0,09270
Mn	0,04940	0,05496	0,54900	0,05005	0,07700
Mo	0,00249	0,09596	0,47970	0,00052	0,09800
Co	0,00297	0,00594	0,01770	0,00050	0,00800
Cu	0,00255	0,00637	0,01908	0,00499	0,00850
Tiamina HCl	0,10000	0,03500	0,03500	0,05000	0,02800
Biotina	0,00050	0,00500	0,00500	-	0,00140
Cyanocobalamin	0,00040	0,00300	0,00300	0,00010	0,00140

Fonte: SEBASTIAN *et al*, 2000

O perfil lipídico obtido para cada meio encontra-se na Tabela 6. Pode-se observar que as maiores porcentagens referem-se aos ácidos mirístico, oléico e palmítico, e quando os meios Ukeles^b e Ben-Amotz foram utilizados, houve aumento na concentração de ácido docohexaenóico (22:6n-3).

Tabela 6 - Composição de Ácidos Graxos

Ácidos Graxos	Guillard	Guillard ^a	Ukeles	Ukeles ^b	Ukeles a	Ben-Amotz	S-88	Algal-1
14:00	38,9	27,8	15,1	13,0	28,8	15,6	31,3	30,4
14:1 (n-5)	-	2,8	3,2	tr ^c	-	tr ^c	-	3,1
16:00	25,2	20,5	17,1	13,5	21,6	14,0	17,5	22,8
16:1 (n-7)	-	1,1	tr ^c	-	-	tr ^c	tr ^c	tr ^c
16:2 (n-4)	tr ^c	2,0	7,7	7,4	tr ^c	7,9	-	4,4
18:00	2,9	2,6	tr	-	tr ^c	tr ^c	3,1	3,1
18:1 (n-9)	19,6	10,4	21,7	14,5	20,6	16,2	28,7	12,3
18:2 (n-6)	3,4	3,3	6,3	tr ^c	5,5	tr ^c	5,7	3,8
18:3 (n-3)	tr ^c	3,5	4,9	7,7	tr ^c	8,3	4,7	3,7
18:4 (n-3)	6,3	5,9	tr ^c	tr ^c	4,2	tr ^c	3,6	6,2
20:1 (n-9)	tr ^c	5,5	6,4	7,1	7,7	6,8	tr ^c	tr ^c
20:2 (n-6)	3,8	0,9	tr ^c	6,5	-	6,6	tr ^c	-
22:1 (n-9)	-	tr ^c	3,4	5,0	6,1	4,4	-	-
22:6 (n-3)	tr ^c	9,7	15,3	25,3	5,6	20,2	5,2	10,3

^a Solução Tampão com concentração de 4,13 mM Tris-Cl

^b Solução Tampão com concentração de 2,06 mM Tris

^c Traços

Fonte: SANCHEZ, 2000

Quiang Hu *et al* (2008), verificaram que as microalgas sintetizam os ácidos graxos como “building blocks” (CH₂O) para a formação de vários tipos de lipídios. A maioria dos ácidos graxos sintetizados tem longas cadeias que variam entre C16 a C18. Especialmente, a maioria dos ácidos graxos são C16:0 e C16:1 na linhagem *Bacillariophyceae*, C16:0 e C18:1 na *Chlorophyceae*, C16:0 e C18:1 na *Euglenophyceae*, C16:0, C16:1 e C18:1 na *Chrysophyceae*, C16:0 e C20:1 na *Cryptophyceae*, C16:0 e C18:1 na *Prasinophyceae*, C16:0 na *Dinophyceae*, C16:0, C16:1 e C18:1 na *Prymnesiophyceae*, C16:0 na *Rhodophyceae*, C14:0, C16:0 e C:16:1 na *Xanthophyceae* e C16:0, C16:1 e C18:1 na *Cyanobacteria* (COBELAS E LECHADO, 1989). Os principais ácidos graxos poliinsaturados são C20:5x3 e C22:6x3 na *Bacillariophyceae*, C18:2 e C18:3x3 na alga verde, C:18:2 e C18:3x3 na *Euglenophyceae*, C20:5, C22:5 e C22:6 na *Chrysophyceae*, C18:3x3, 18:4 e C20:5 na *Cryptophyceae*, C20:3 e C20:4 x3

na *Eustigmatophyceae*, C18: 3x3 e C20:5 na *Prasinophyceae*, C18:5x3 e C22:6x3 na *Dinophyceae*, C18:2, C18:3x3 e C22:6x3 na *Prymnesiophyceae*, C18:2 e C20:5 na *Rhodophyceae*, C16:3 e C20:5 na *Xanthophyceae*, e C16:0, C18:2 e C18:3x3 na *Cyanobacteria* (BASOVA, 2005; COBELAS E LECHADO, 1989).

Ácidos poliinsaturados contêm duas ou mais ligações duplas. Baseando-se no número de duplas ligações, os ácidos graxos individuais são nomeados de ácidos dienóico, trienóico, tetraenóico, pentaenóico e hexaenóico. Além disso, dependendo da posição da primeira dupla ligação, os ácidos graxos podem ser x3 (duplas ligações começam no terceiro carbono contando a partir do metil no final da cadeia) ou x6 (duplas ligações começam no sexto carbono contando a partir do metil no fim da cadeia). Exemplos desses ácidos graxos podem ser encontrados na Figura 4.

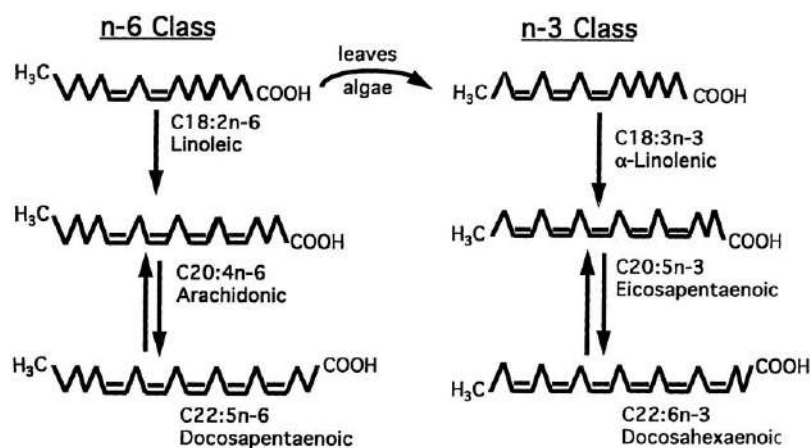


Figura 4 - Exemplos de ácidos graxos
Fonte: ALASWAD, 2002

2.3 Comparação de óleos vegetais com óleos de microalga

As microalgas têm sido apresentadas como potenciais candidatas a combustíveis devido a sua eficiência fotossintética, maior produção de biomassa e maior taxa de crescimento, quando comparada a outras culturas energéticas. O desenvolvimento de

culturas de microalgas é muito semelhante ao que se estabelece no ciclo de vida de um vegetal. As similaridades variam desde a base nutricional até mecanismos de síntese dos compostos químicos, o que torna bastante plausível a comparação entre ambos. As características físico-químicas e a composição dos respectivos óleos provindos dessas fontes também apresentam diversos pontos em comum. Suas propriedades são igualmente manipuláveis segundo as condições de cultivo. Os fatores citados, acrescidos da boa evolução experimentada nos últimos anos no que tange a produção de biodiesel a partir de oleaginosas, tornam completamente oportuna a busca por novas fontes de matéria-prima, capazes de expandir ainda mais a aplicabilidade desses processos e garantir a sustentabilidade na comercialização do produto.

Para que o óleo da microalga venha ser consolidado como uma alternativa na produção de biodiesel o mesmo deverá se enquadrar nas normas existentes. Nos Estados Unidos, a regulamentação é baseada no padrão ASTM D Biodiesel 6751. Na União Européia, tem-se a distinção entre o biodiesel destinado a veículos (Norma EN 14214) e para aquecimento (Norma EN 14213) (MENG, 2009). Em dezembro de 2007 a ANP, juntamente com os integrantes da ABNT, do Inmetro, do IPT, da Petrobras e da Única, sob a coordenação do Ministério de Relações Exteriores e orientação de equipes da União Européia e Estados Unidos, produziu o documento "White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards". Este documento identifica itens semelhantes nas especificações para o biodiesel e etanol em normas internacionais, para futura comercialização de bicombustíveis a nível global.

A presente especificação Brasileira para o biodiesel (Resolução ANP nº 42/04), com o intuito de oferecer suporte às atividades preliminares do Programa Nacional de Biodiesel, foi elaborada levando em consideração a variedade de matéria-prima usada no Brasil, assim como as experiências internacionais e especificações (ASTM D675 e EN 14214).

De acordo com a Norma do Biodiesel, publicada pela ASTM, o biodiesel das microalgas é semelhante às propriedades do biodiesel padrão, sendo mais estável de acordo com seu ponto de fulgor (MIAO, 2006; HUANG, 2010). A principal diferença entre óleos de microalgas e a maioria dos óleos vegetais consiste no primeiro apresentar elevado teor de ácidos graxos poliinsaturados com quatro ou mais ligações duplas

(BELARDI, 2000). Esses compostos são propensos a oxidação, que altera as propriedades do produto e reduz a sua aceitabilidade para uso na fabricação de biodiesel. A Norma Européia EN 14214, por exemplo, impõe que o teor de ácido linolênico em éster metílico de biodiesel para uso em veículos seja no máximo 12% em base molar. O combustível também deve atender a critérios relacionados ao ponto de insaturação total do óleo.

Sabe-se que a instabilidade oxidativa, causada pela presença de metil ésteres poliinsaturados, é um problema que desfavorece o uso do biodiesel. No entanto, substâncias anti-oxidantes podem ser adicionadas ao biodiesel, como forma de tratamento. A estabilidade desses componentes é influenciada por fatores como ar, calor, traços de metais, peróxidos, luz e características estruturais, como exemplo, as duplas ligações. A estabilidade oxidativa decresce com o aumento de metil-ésteres poliinsaturados (RAMOS, 2009).

Quanto à composição do biodiesel de microalgas, a maioria não satisfaz as normas para biodiesel, mas no que se refere ao grau de insaturação, estudam-se a utilização da hidrogenação parcial catalítica do óleo (CHISTI, 2007). Essa tecnologia é um processo caro e pode inviabilizar a produção de biodiesel a partir das microalgas. No entanto, o custo adicional referente a esse tratamento pode ser compensado pela comercialização dos co-produtos da microalga (WIJFFELS, 2010).

Além do uso de anti-oxidantes e a tecnologia de hidrogenação, sabe-se que a escolha adequada da linhagem e das condições de operação podem direcionar a composição do biodiesel para ésteres metílicos saturados e monoinsaturados, afim de reduzir a instabilidade oxidativa. Segundo Telma *et al* (2010), a auto-oxidação dos compostos insaturados depende do número e a posição das ligações duplas. Pela Tabela 7, observa-se que o valor do grau de insaturação variou de 52,7% para 98%. *Phaeodactylum* produziu um biodiesel com baixo grau de insaturação, enquanto a *D. tertiolecta* produziu o biodiesel com maior grau de insaturação, indicado pelo maior PUFA (ácidos graxos poliinsaturados) contidos na microalga.

Tabela 7 - Perfil de ácidos graxos de 6 microalgas (Telma *et al*, 2010)

Metil Ésteres	<i>Aphanothece</i>	<i>Chlorella</i>	<i>Dunaliella</i>	<i>Phomidium</i>	<i>Phaeodactylum</i>	<i>Scenedesmus</i>
Butyric (C4 : 0)	ND	0,13%	nd	ND	ND	ND
Caproic (C6 : 0)	ND	0,15%	0,06%	ND	ND	ND
Caprylic (C8 : 0)	1,83%	0,63%	ND	ND	ND	ND
Pelargonic (C9 : 0)	5,30%	0,31%	ND	ND	ND	ND
Capric (C10 : 0)	1,74%	0,54%	0,35%	0,36%	24,59%	0,99%
Undecanoic (C11 : 0)	1,21%	ND	0,98%	0,22%	7,01%	0,55%
Undecenoic (C11 : 1)	ND	ND	1,65%	1,53%	ND	0,2
Lauric (12 : 0)	ND	0,27%	3,35%	2,20%	ND	0,47%
Dodecaenoic (C12 : 1)	ND	ND	0,96%	2,06%	ND	ND
Tridecanoic (C13 : 0)	3,51%	0,65%	1,83%	0,55%	ND	0,19%
Tridecenoic (C13 : 1)	ND	ND	0,89%	0,25%	ND	ND
Tridecaenoic (C13 : 2)	ND	ND	1,47%	ND	ND	ND
Myristic (C14 : 0)	ND	1,19%	1,47%	0,73%	ND	0,28%
Myristoleic (C14 : 1)	ND	0,94%	1,20%	16,61%	50,97%	21,71%
Pentadecanoic (C15 : 0)	23,55%	31,18%	17,84%	1,89%	14,90%	2,29%
cis-10-Pentadecenoic (C15 : 1)	2,30%	2,38%	2,44%	2,42%	ND	6,24%
2,4-Pentadienoic (C15 : 2)	ND	0,76%	1,96%	ND	ND	ND
Pentatrienoic (C15 : 3)	ND	1,22%	ND	ND	ND	ND
Palmitic (C16 : 0)	1,58%	2,22%	1,16%	1,53%	ND	1,40%
Palmitoleic (C16 : 1)	1,02%	1,36%	11,71%	12,29%	ND	5,16%
Hexadienoic (C16 : 2)	ND	ND	ND	1,28%	ND	2,36%
Heptadecanoic (C17 : 0)	3,22%	3,90%	1,37%	9,80%	ND	20,41%
cis-10-Heptadecenoic (C17 : 1)	27,34%	31,64%	4,13%	0,52%	ND	1,17%
Stearic (C18 : 0)	2,04%	1,06%	4,91%	12,25%	ND	19,54%
Octadecenoic (C18 : 1)	ND	4,30%	8,75%	ND	ND	ND
Elaidic (C18 : 1n9t)	8,05%	0,03%	3,03%	1,85%	ND	1,19%
Oleic (C18 : 1n9c)	ND	7,98%	0,18%	25,92%	ND	ND
Linolelaidic (C18 : 2n6t)	11,54%	1,32%	27,13%	0,00600%	58,00%	13,25%
Linoleic (C18 : 2n6c)	3,13	0,10%	0,67%	4,53%	ND	0,01%
Arachidic (C20 : 0)	0,17%	2,87%	0,01%	ND	1,32%	1,97%
γ -Linolenic (C18 : 3n6)	ND	0,01%	ND	ND	ND	0,07%
cis-11-Eicosenoic (C20 : 1)	2,17%	ND	ND	0,23%	0,6	ND
Linolenic (C18 : 3n3)	0,18%	ND	ND	ND	ND	ND
cis-11,14-Eicosadienoic (C20 : 2)	ND	ND	ND	0,16%	ND	0,40%
Erucic (C22 : 1n9)	ND	ND	ND	0,19%	ND	ND
Arachidonic (C20 : 4n6)	ND	ND	0,32	ND	ND	ND
Lignoceric (C24 : 0)	ND	0,54%	ND	0,19%	ND	ND
cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic (C20 : 5n3)	ND	0,53%	ND	ND	ND	ND
Nervonic (C24 : 1)	ND	0,47%	ND	ND	ND	ND
cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic (C22 : 6n3)	ND	0,54%	ND	0,25%	ND	ND
SFAs	44,15	46,27%	33,33%	29,72%	47,82%	48,09%
MUFAs	40,88	49,10%	34,94%	63,87%	51M57	35,67%
PUFAs	14,85	4,48%	31,55%	6,22%	58,00%	16,09%
TOTAL	99,88	99,85%	99,82%	99,81%	99,97%	99,85%
Grau de insaturações (DU)	70,6	74,10%	98,00%	76,30%	52,70%	67,70%

Ressalta-se que o biodiesel proveniente de ácidos poliinsaturados tem apresentado melhor lubrificação e melhor fluxo a frio. A seguir são apresentadas as principais propriedades de um biodiesel (ALCAINE, 2010).

Viscosidade, densidade e ponto de fulgor: A viscosidade é uma das mais importantes propriedades do biodiesel e diesel (ALCAINE, 2010; REFAAT, 2009), pois afeta a operação de injeção do combustível no equipamento. Em baixas temperaturas, um aumento na viscosidade afeta a fluidez do combustível. Um aumento da densidade de óleos vegetais aumenta consideravelmente a viscosidade. O ponto de fulgor é a menor temperatura em que o produto gera vapores que se inflamam, quando se dá a aplicação de uma chama em condições controladas (ALCAINE, 2010; RAMOS, 2009).

Número de Cetano, Ponto de Névoa e Poder Calorífico: Número de cetano (CN) é a medida da qualidade de ignição do diesel. Quanto menor o número de cetano, maior será o retardo da ignição, que resultará em mau funcionamento do motor. O CN do biodiesel geralmente é mais alto que o convencional por causa das longas cadeias do metil-ésteres e a presença de moléculas saturadas. Biodiesel de gordura animal tem CN maior que óleos vegetais. O Ponto de Névoa é a menor temperatura em que se observa a formação de uma turvação, indicado o início da cristalização, quando submetido a baixas temperaturas. O poder calorífico determina a quantidade de energia disponível no combustível, liberada na combustão (ALCAINE, 2010; REFAAT, 2009; RAMOS, 2009).

Uma das desvantagens do biodiesel é o elevado valor para o ponto de névoa e o baixo valor para o poder calorífico (ALCAINE, 2010). No entanto, o óleo das microalgas é considerado favorável para crescimento em curto prazo, elas contêm altas quantidades de lipídio e há a facilidade de modificação de seu meio de cultivo (HUANG, 2010; GOUVEIA, 2009, CHRIST, 2007, HU *et al*, 2008; MATA, 2010). A Tabela 8 apresenta uma comparação do biodiesel proveniente de diferentes fontes.

Tabela 8 - Comparação dos tipos de fontes para a produção de biodiesel

Tipo de Organismo	Vantagens	Desvantagens
Óleo de Microalga	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ácidos graxos constituintes são similares aos dos óleos vegetais 2. Sob certas condições, pode representar 85% do peso seco 3. Curto tempo de crescimento 4. Composição é relativamente única em microalgas 	<ol style="list-style-type: none"> 1. A maioria do biodiesel de microalga é mais barato que o diesel 2. O custo de cultivo é alto comparado com óleos vegetais
Óleo de Bactéria	<ol style="list-style-type: none"> 1. Rápida taxa de crescimento 	<ol style="list-style-type: none"> 1. A maioria das bactérias não podem produzir lipídeos, mas complicadas gorduras
Óleo de Levedura e Fungos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Os recursos são abundantes na natureza 2. Alto conteúdo de óleos em algumas espécies 3. Curto tempo de crescimento 4. Forte capacidade de crescimento em diferentes condições de cultivo 5. Conversão e utilização da fibra para produzir óleos úteis e aplicação em óleos usados 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Filtração e Cultivo com alto conteúdo oleoso é requerido 2. Processo de extração do óleo é complexo 3. O custo de cultivo é alto comparado com óleos vegetais
Resíduo de óleo	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mais barato que os óleos vegetais 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Contém muito ácido graxo saturado livre que dificulta obtenção do biodiesel

Fonte: HUANG, 2010

Capítulo 3 - Metodologia do Estudo

As metodologias adotadas para Caracterização Composicional e Avaliação de Produção de Biodiesel de Microalgas são apresentadas neste Capítulo.

3.1 Metodologia de caracterização composicional

Nesta seção, será apresentada a metodologia empregada para caracterizar a composição de triglicerídeos (TAG) das microalgas. A metodologia é orientada pelo fato das análises de óleo serem relatadas em termos de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos. Portanto, a análise implica em reação de transesterificação do óleo. O procedimento de caracterização composicional do óleo baseia-se nas seguintes etapas:

- 1) Proposição de um elenco de triglicerídeos (TAG) prováveis de serem encontrados no óleo;
- 2) Estimação das propriedades físicas de cada TAG, a saber: temperatura de ebulição, densidade, volume molar, pressão crítica, temperatura crítica e volume crítico. O método utilizado foi o de Constantinou e Gani (1995), desenvolvido a partir do conceito de contribuição de grupos baseado no modelo termodinâmico UNIFAC;
- 3) Proposição de uma composição inicial ("chute inicial");
- 4) Transesterificação com metanol do óleo descrito na Etapa 3 para obtenção de ésteres metílicos;
- 5) Cálculo do somatório dos erros quadráticos entre a concentração de ésteres metílicos resultantes da Etapa 4 e uma concentração proposta como real;
- 6) Modificação da composição definida na Etapa 3 para minimizar o erro quadrático calculado na Etapa 5 até obtenção de erro quadrático mínimo.

O procedimento foi implantado no ambiente de simulação comercial UNISIM Design, com o algoritmo de otimização BOX, utilizando-se um máximo de $3,0 \times 10^7$ iterações e tolerância de $-1,0 \times 10^5$.

3.1.1 Elenco de TAGs

Os óleos vegetais são misturas complexas contendo ampla variedade de compostos. Reporta-se na literatura que os óleos vegetais são compostos principalmente por triglicerídeos (TAG), diglicerídeos (DAG), ácidos graxos livres (AGL), fosfolipídeos e outros componentes não significativos. A concentração desses componentes define as propriedades físicas dos óleos. Por representarem cerca de 90% do óleo, os TAGs são os componentes mais importantes para a caracterização do óleo (BUCHGRABER, 2004). Além disso, são os TAGs que reagem com o metanol, no processamento do óleo para obtenção de biodiesel.

Os triacilgliceróis (TAG), chamados também de triglicerídeos, são ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol (glicerina ou 1,2,3-propanotriol). Os triglicerídeos podem conter diferentes tipos de ácidos graxos, em que cada ácido fornece uma propriedade peculiar para cada TAG. A fórmula estrutural dos TAGs, de formato geral, está ilustrada na Figura 5, onde R, R' e R'', podem ser cadeias de hidrocarbonetos saturados na sua totalidade ou contendo uma ou mais ligações duplas.

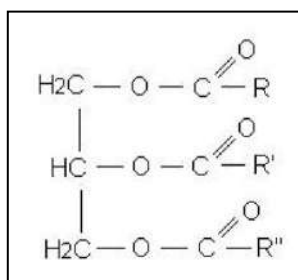


Figura 5 - Fórmula Estrutural Geral TAGs (ésteres de glicerina)

Fonte: BUCHGRABER, 2004

Visto isso, o presente trabalho adota o óleo da microalga como uma mistura de triglicerídeos de ácidos graxos. Escolhe-se neste estudo uma microalga específica, a

Isochrysis galbana, e seus cinco principais ácidos graxos foram selecionados para serem combinados em trios (R, R' e R''). O número total de combinações dos ácidos graxos pode ser calculado conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Número de triglicerídeos versus número de ácidos graxos

Ácidos Graxos	Números de Triglicerídeos		
	Todos os isômeros	Sem isômeros óticos	Sem isômeros
X	X^3	$(x^3 + x^2)/2$	$(x^3 + 3x^2 + 2x)/6$
2	8	6	4
3	27	18	10
4	64	48	20
5	125	75	35
10	1000	550	220
20	8000	4200	1540
40	64000	32800	11480

Fonte: BUCHGRABER, 2004

Segundo a Enciclopédia Ullmann (2003), a proporção dos diferentes triglicerídeos que ocorre nos óleos geralmente não obedece a uma distribuição estatística. Em óleos vegetais e gorduras, os ácidos insaturados estão preferencialmente na posição R' do triglicerídeo, enquanto que para gordura animal, eles aparecem nas posições R e R'' do triglicerídeo. Na caracterização composicional do óleo, a literatura reporta técnicas como HPLC (Cromatografia Líquida de Alto Desempenho), GLC (Cromatografia Líquida Gasosa), TLC (Cromatografia em Camada Delgada) e SFC (Cromatografia com Fluido Supercrítico) como amplamente utilizadas para determinação de triglicerídeos. (BUCHGRABER, 2004).

3.1.2 Estimação das Propriedades Físicas de TAGs

Com o elenco de TAGs definido, foram estimadas as propriedades físicas de cada um deles, para caracterização posterior de uma corrente de óleo da microalga no simulador UNISIM DESIGN segundo procedimento de otimização.

No cálculo de propriedades dos TAGs, adotou-se método de contribuição de grupos desenvolvido por CG (CONSTANTINOU e GANI, 1995). O método é composto de três ordens de contribuição, sendo a segunda e terceira ordens adicionadas ao método para contornar problemas do modelo UNIFAC que não distingue moléculas com configurações especiais como isômeros, estruturas de ressonância, etc (POLING *et al.*, 2004). Segundo Poling *et al* (2004), este método de contribuição de grupos tem dado bons resultados de temperatura crítica para moléculas grandes, para as quais o valor da temperatura normal de ebulição não é conhecido experimentalmente.

Os resultados de pressão crítica de CG são equivalentes aos de outros métodos mais avançados. O método de Constantinou e Gani para cálculo de propriedades críticas é apresentado na Equação 1.

$$f(X) = \sum_i N_i C_i + w \sum_j M_j D_j + z \sum_k O_k E_k \quad (1)$$

onde C_i é a contribuição de grupo de primeira-ordem, que ocorre N_i vezes, D_j é a contribuição de grupo de segunda-ordem que ocorre M_j vezes e E_k é a contribuição de grupo de terceira-ordem que ocorre O_k vezes. Os parâmetros w e z assumem valores iguais a zero se não ocorrem contribuições de segunda e terceira ordem e 1 se ocorrem essas contribuições (MARRERO E GANI, 2001). A função $f(X)$ assume os valores de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG

Propriedades (X)	f(X)	Parâmetros Ajustáveis	Valores
Normal Ponto de Fusão (T_m)	$\exp(T_m/T_{m0})$	T_{m0}	147,450 K
Normal Ponto de Ebulição (T_b)	$\exp(T_b/T_{b0})$	T_{b0}	222,543 K
Temperatura Crítica (T_c)	$\exp(T_c/T_{c0})$	T_{c0}	231,239 K
Pressão Crítica (P_c)	$(P_c - P_{c1})^{-0,5} - P_{c2}$	P_{c0}	0,108998 bar ^{-0,5}
Volume Crítico (V_c)	$V_c - V_{c0}$	V_{c0}	7,95 cm ³ /mol

Fonte: MARRERO E GANI, 2001

Os grupos de primeira e segunda ordem de Constantinou e Gani utilizados neste trabalho, assim como as suas respectivas contribuições em cada propriedade são apresentados na Tabela 11. Para o cálculo do volume molar, utilizou-se a Equação 2.

$$V_1 - d = \sum_i N_i v_{1i} + A \sum_j M_j v_{2j} \quad (2)$$

onde v_{1i} é a contribuição de grupo de primeira-ordem que ocorre N_i vezes, v_{2i} é a contribuição de grupo de segunda-ordem que ocorre M_j vezes, d é a constante universal igual a $0,01211 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ e A assume o valor de 0 se não houver contribuição do segundo grupo e o valor de 1 se houver a contribuição deste grupo (Constantinou e Gani, 1995).

Os grupos de primeira e segunda ordem de Constantinou e Gani utilizados para cálculo do volume molar e seus respectivos valores encontram-se na Tabela 12. A densidade foi calculada como o inverso do volume molar.

Tabela 11 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG utilizados neste trabalho

Grupo 1ª ordem	Tb1i	Tc1i	Pc1i	Vc1i
CH3	0,8491	1,7506	0,0186	68,35
CH2	0,7141	1,3327	0,0135	56,28
CH	0,2925	0,596	0,0073	37,5
CH=CH	1,5596	3,0741	0,023	98,43
CH2COO	2,985	5,9619	0,027	132,89
Grupo 2ª ordem	Tb2j	Tc2j	Pc2j	Vc2j
CH2-CH=CH	-0,0537	0,0262	0,0008	0,14

Fonte: MARRERO E GANI, 2001

Tabela 12 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG utilizados neste trabalho

Grupo 1ª ordem	v_{1i}
CH ₃	0,0261
CH ₂	0,0164
CH	0,0071
CH=CH	0,0269
CH ₂ COO	0,0357
Grupo 2ª ordem	v_{2j}
CH ₂ -CH=CH	0,0001

Fonte: Constantinou e Gani, 1995

3.1.3 Estimação da Composição de TAGs no óleo de microalga

A quantificação de triglicerídeos no óleo de microalga é realizada utilizando-se como ferramenta de otimização o recurso *Optimizer* do ambiente de simulação comercial UNISIM Design (*Honeywell*). O procedimento implantado é esquematizado na Figura 6. As variáveis de decisão na minimização do erro composicional quadrático é a composição de TAGs no óleo.

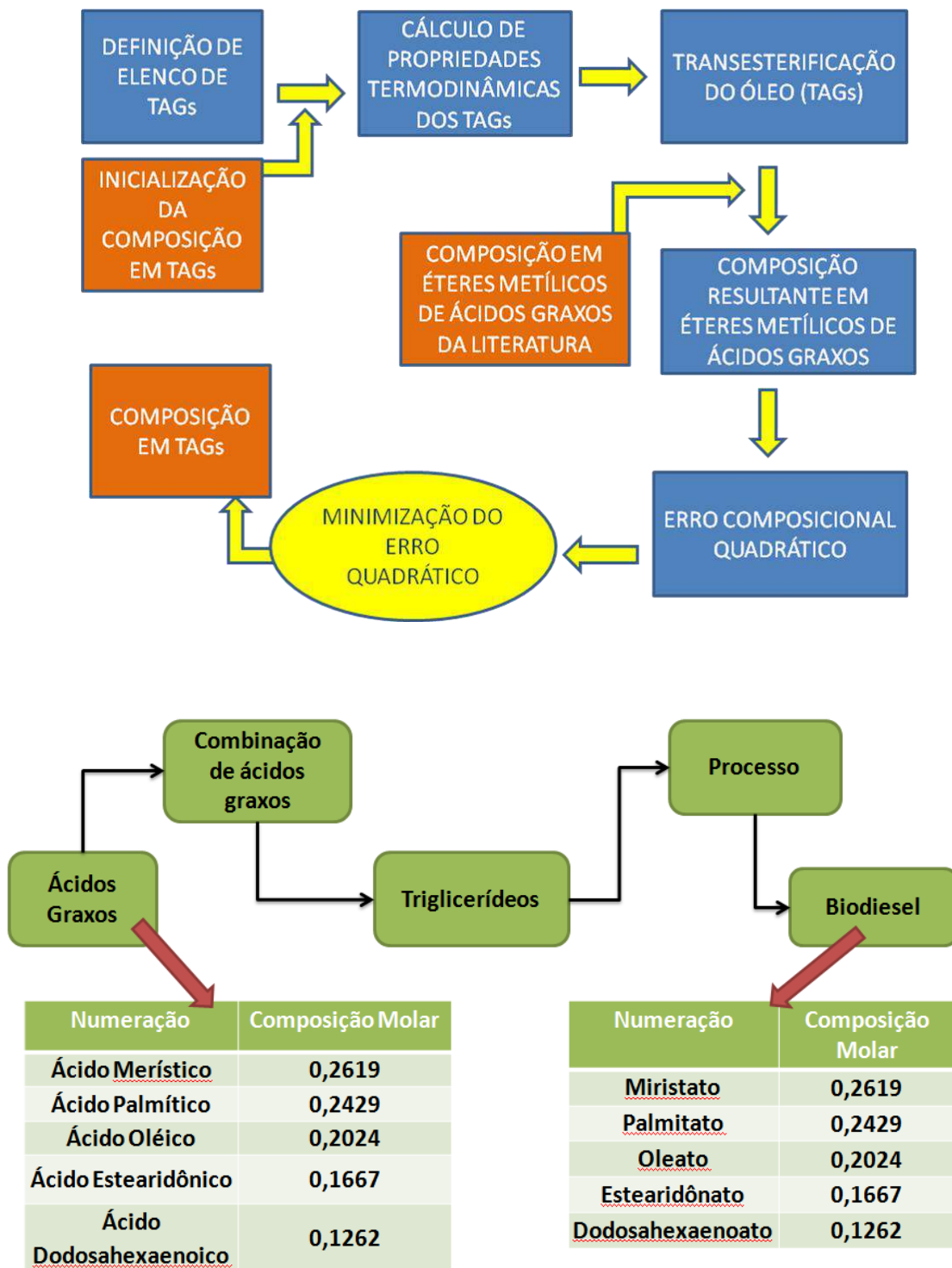


Figura 6 – Procedimento implantado para otimizao

3.2 Simulação do Processo de Produção de Biodiesel

Os processos abordados no presente trabalho são simulados e otimizados em ambiente UNISIM DESIGN. Esse *software* é utilizado para simulação e projeto de equipamentos comumente utilizados em indústrias como trocadores de calor, reatores, separadores, coluna de destilação, entre outros. Realiza Balanços de Massa, Energia e Momento, com cálculos de Equilíbrio Químico e Equilíbrio de Fases.

Capítulo 4 – Resultados

4.1 Caracterização do óleo de microalga

Adotou-se como referência a microalga *Isochrysis galbana*, representada na Figura 7, pois além de apresentar no máximo 40% de lipídeo em sua composição, esta microalga apresenta uma alta Densidade Celular Máxima - DCM ($2,89 \times 10^7$ cel.mL⁻¹) e uma velocidade de crescimento ($0,79$ div.dia⁻¹) superior a espécies como *Chlorella vulgaris* e *Chaetoceros calcitrans* (VASCONCELOS, *et al*), conforme Tabela 12.



Figura 7 - Microalga *Isochrysis galbana*

Fonte: VASCONCELOS *et al*, 2009

Tabela 13 - Comparação de propriedades do crescimento de diferentes espécies

Espécies	DCM($\times 10^6$)	Tempo de duplicação (TD)	Velocidade de Crescimento (div.Dia ⁻¹)
<i>Isochrysis galbana</i>	28,9	1,27	0,79
<i>Chaetoceros calcitrans</i>	10,07	1,53	0,65
<i>Chlorella vulgaris</i>	5,34	1,56	0,64

Fonte: VASCONCELOS *et al*, 2009

A partir da composição de ácidos graxos da *Isochrysis galbana* da Tabela 14, foi possível gerar um conjunto de prováveis triglicerídeos por combinação três a três.

Tabela 14 - Composição de ácidos graxos da *I. Galbana* CCMP 1324 em diferentes fases de crescimento (% ácidos graxos total)

Ácidos Graxos	Fase Exponencial	Fase Linear	Início da Fase Estacionária	Fim da Fase Estacionária
14:0	11,0 ±0,4	22,7±1,3	19,3±0,9	18,0±0,9
16:0	10,2±0,6	20,4±1,1	18,1±0,9	21,9±1,5
18:1n-9	8,5±0,4	18,9±1,3	29,5±1,6	15,6±1,1
18:2n-6	2,0±0,1	2,0±0,1	2,6±0,2	2,4±0,2
18:3n-3	2,2±0,1	4,5±0,2	3,6±0,2	3,2±0,2
18:4n-3	7,0±1,2	19,0±1,3	13,8±0,7	17,7±1,4
22:5n-6	4,4±0,4	4,5±0,2	4,1±0,3	4,8±0,2
22:6n-3	5,3±0,3	7,8±0,4	7,5±0,3	14,4±0,7
(SFA+MUFA)	29,7	62,0	66,9	55,5
PUFA	29,4	56,7	61,1	58,1
(SFA+MUFA)/PUFA	1,0	1,1	1,1	1,1
n-3 PUFA	14,4	31,3	24,9	35,3
n-6 PUFA	6,4	6,5	6,7	7,2
n-3/n-6	2,26	4,8	3,7	4,9

SFA(ácidos graxos saturados); MUFA(ácidos graxos monoinsaturados); PUFA (ácidos graxos polinsaturados)

Fonte: LIN *et al*, 2007

Foram tomados como base os dados referentes à fase exponencial do crescimento, pois nesta fase há maior concentração lipídica na célula, sendo o cenário que mais favorece o rendimento do processo. Dentre os oito ácidos graxos presentes, cinco ácidos de maior valor percentual foram escolhidos para a montagem da matriz de possibilidades, conforme Tabela 15.

Tabela 15 - Ácidos graxos de maior valor percentual.

Sigla	Ácidos Graxos	Nomes	Composição Normalizada	Fórmula Estrutural
M	14:00	Ácido Mirístico	0,2619	(CH ₃)(-CH ₂) ₁₂ (-COOH-)
P	16:00	Ácido Palmítico	0,2429	(CH ₃)(-CH ₂) ₁₄ (-COOH-)
O	18:1n-9	Ácido Oléico	0,2024	(CH ₃)(-CH ₂) ₁₄ (=CH-) (-COOH-)
S	18:4n-3	Ácido Estearidônico	0,1667	(CH ₃)(-CH ₂) ₈ (=CH) ₈ (-COOH-)
D	22:6n-3	Ácido Dodosahexaenoico	0,1262	(CH ₃)(-CH ₂) ₈ (=CH) ₁₂ (-COOH-)

Fonte: LIN *et al*, 2007; BUCHGRABER, 2004

Os TAGs foram representados com as siglas dos ácidos graxos: M-Ácido Mirístico, P-Ácido Palmítico, O-Ácido Oléico, S-Ácido Estearidônico e D-Ácido Docosahexaenoico. Considerando-se que a ordem de ácidos graxos em um determinado triglicerídeo não altera as características do triglicerídeo, as seguintes possibilidades foram geradas, conforme Tabela 16.

Tabela 16 - Subdivisões dos triglicerídeos (TAGs) formados

TAGs com ácidos graxos saturados	TAGs com 1 ácido graxo insaturado	TAGs com 2 ácidos graxos insaturados	TAGs com 3 ácidos graxos insaturados
MMP	MMO	MOO	OOO
MPP	PPO	POO	SSS
MMM	MMS	MSS	DDD
PPP	PPS	PSS	OOS
	MPS	MDD	OOD
	MMD	PDD	SSO
	PPD	MOS	SSD
	MPO	POS	DDO
	MPD	MOD	DDS
		POD	OSD
		MSD	
		PSD	
Total = 4	Total = 9	Total = 12	Total = 10

Ao total, foram adotados 35 TAGs formados conforme ilustrado na Tabela 16. Com a Matriz de Triglicerídeos formada foi possível calcular suas propriedades físicas com o Método descrito na Seção 3.2.2. A Tabela 17 contém as propriedades físicas de cada triglicerídeo. As propriedades físicas estimadas pelo método de contribuição de grupos foram organizadas vetorialmente como na Equação 3.

$$\theta(i, j) = \{\theta(1,1), \theta(1,2), \dots, \theta(1,n)\}$$

$$\{\theta(2,1), \theta(2,2), \dots, \theta(2,n)\}$$

$$\dots$$

$$\{\theta(p,1), \theta(p,2), \dots, \theta(p,n)\}$$

$$i = 1 \dots n$$

$$j = 1 \dots p$$

onde **j** representa as propriedades físicas do triglicerídeo e **i** indica os triglicerídeos. Neste trabalho, cada linha do vetor foi representada um componente no UNISIM DESIGN, ilustrada em uma corrente, conforme Figura 11. Com a corrente de entrada caracterizada, estima-se a composição molar em triglicerídeos do óleo de microalga com procedimento de otimização.

A Figura 8 mostra o fluxograma montado para regressão composicional do óleo de microalgas. O fluxograma de caracterização composicional incorpora um reator de conversão para transesterificação do óleo e a separação do triglicerol formado. A transesterificação torna-se necessária posto que as análises dos óleos (vegetais e de microalgas) são reportadas na literatura em termos de éteres (metílicos) de ácidos graxos obtidos pela transesterificação de TAGS. O reator de conversão CVR-100 opera a 60 °C e 400 kPa, com uma conversão de 95% para reação de transesterificação, produzindo o biodiesel e glicerol como subproduto. O separador gravimétrico X-100, a 25°C, é utilizado para separar o biodiesel formado (100% de eficiência de separação) para análise das propriedades do biocombustível. Com este objetivo, após o separador, tem-se uma válvula para reduzir a pressão a 100 kPa, tornando possível a comparação das densidades do biodiesel de microalga e do biodiesel do óleo de canola estudado por Zhang (2003). Nesta mesma linha, utilizou-se um aquecedor para aumentar a temperatura da corrente final do biodiesel de 25°C para 40°C, a fim de analisar a viscosidade de acordo com o padrão ASTM.

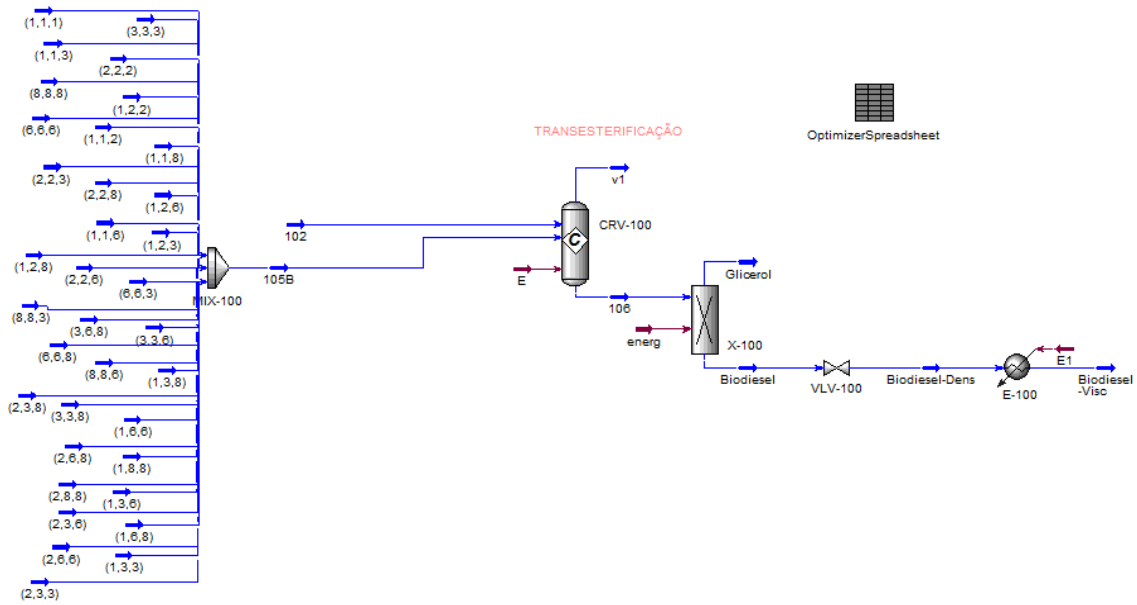


Figura 8 - Fluxograma da formação de Éteres Metílico de Óleo de Microalga com otimização

A busca da composição do óleo é formulada como um problema de otimização de acordo com as equações 4, 5 e 6:

$$\min F(x) = \sum_{i=1}^{N_{AG}} e(x)_i^2 \quad (4)$$

$$e(x) = C_R(x) - C_O(X) \quad (5)$$

$$G(x) \leq 1,19 \quad (6)$$

A Função Objetivo $F(x)$ é definida como a soma dos erros quadráticos da composição molar, $e(x)$, onde N_{AG} é definido como o número de ácidos graxos. O erro $e(x)$ é calculado pela diferença entre a composição real (C_R) do biodiesel da *I. galbana* reportada na Tabela 15 e a composição otimizada (C_O).

A composição real (medida experimentalmente) de biodiesel é a composição de ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo de *I. galbana* (reportada na literatura), conforme mostrado na Figura 6. A otimização obedece à restrição, representada por $G(x)$, referente à vazão molar do processo Zhang (2003), 1,19 kgmol/h.

O elenco de TAGs e as propriedades termodinâmicas calculadas pelo método CG são mostrados na Tabela 17. A Tabela 18 apresenta a composição mássica de TAGs da microalga *I. galbana* proveniente da otimização. Na Tabela 19, a composição do biodiesel da microalga e suas propriedades físicas são comparadas com as composições e propriedades físicas do biodiesel obtido com o processo reportado por Zhang (2003).

Tabela 17 - Elenco de TAGs e Propriedades Termodinâmicas

Componentes	N° Total de Átomos	PM (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm³/mol)	V (cm³/mol)	d (g/cm³)
M-Palmitato	53	270	586,8	760,3	14,2	1009,2	313,4	0,8615
M-Oleato	57	296	609,6	785,6	13,2	1107,8	340,4	0,8695
M-Estearidonato	51	290	614,4	795,1	13,6	1065,5	322,9	0,8982
M-Docosahexaenoato	59	342	654,5	836,8	12,0	1262,4	376,7	0,9079
MMM	137	722	802,3	983,7	7,9	2619,0	779,0	0,9268
MMP	155	806	826,8	1008,6	7,5	2956,7	877,5	0,9186
MMO	167	884	850,0	1034,5	7,3	3252,4	958,6	0,9222
MMS	149	866	855,0	1044,2	7,4	3125,6	905,8	0,956
MMD	173	1022	895,7	1086,7	7,0	3716,2	1067,4	0,9575
MPP	144	762	815,7	997,7	7,7	2773,7	822,3	0,9266
MPO	149	778	818,9	1000,6	7,6	2844,1	844,6	0,9211
MPS	147	776	819,4	1001,9	7,6	2830,1	838,9	0,9251
MPD	159	832	834,8	1017,5	7,4	3055,2	904,5	0,9198
MOO	153	804	827,2	1009,8	7,5	2942,7	871,7	0,9224
MOS	141	770	821,3	1005,6	7,7	2787,9	821,3	0,9376
MOD	153	826	836,6	1021,1	7,5	3013,0	886,9	0,9313
MSS	147	798	829,1	1013,5	7,6	2900,4	854,1	0,9343
MSD	157	874	853,5	1039,7	7,3	3181,6	929,0	0,9408
MDD	161	878	852,2	1037,6	7,3	3209,8	940,8	0,9333
PPP	155	850	845,2	1030,6	7,4	3097,3	907,9	0,9362
PPO	157	830	835,2	1018,8	7,4	3041,2	898,7	0,9235
PPS	163	858	842,6	1026,2	7,3	3153,8	931,5	0,9211
PPD	145	818	838,8	1025,7	7,5	2956,7	863,6	0,9472
POO	151	846	846,0	1032,9	7,4	3069,3	896,4	0,9438
POS	161	922	868,7	1057,2	7,2	3350,5	971,2	0,9493
PSD	167	950	875,0	1063,5	7,2	3463,0	1004,1	0,9462
PSS	151	824	837,0	1022,3	7,5	2999,0	881,1	0,9352
POD	157	852	844,3	1029,6	7,4	3111,5	914,0	0,9322
PDD	159	876	852,6	1038,8	7,3	3195,8	935,0	0,9369
OOO	165	904	859,4	1045,6	7,2	3308,4	967,8	0,9341
OOS	153	870	854,2	1042,0	7,4	3153,6	917,4	0,9483
OOD	159	898	861,0	1048,7	7,3	3266,2	950,2	0,945
OSD	161	878	851,7	1037,8	7,3	3210,1	941,0	0,933
SSD	169	930	866,3	1053,2	7,2	3407,0	994,8	0,9348
SSS	155	872	853,3	1041,0	7,3	3167,9	923,4	0,9443
SSD	157	918	869,4	1059,2	7,2	3322,5	959,7	0,9566
DDO	171	976	881,5	1070,6	7,1	3561,6	1031,1	0,9466
DDS	165	970	882,9	1073,4	7,1	3519,3	1013,5	0,9571
DDD	163	924	867,9	1056,2	7,2	3364,7	977,3	0,9455

Tabela 18 - Composição de TAGs

Triglicerídeos	Fração Mássica
MMM	0,072
MMP	0,001
MMO	0,020
MMS	0,062
MMD	0,073
MPP	0,051
MPO	0,006
MPS	0,014
MPD	0,004
MOO	0,062
MOS	0,019
MOD	0,007
MSS	0,022
MSD	0,006
MDD	0,019
PPP	0,085
PPO	0,071
PPS	0,032
PPD	0,000
POO	0,003
POS	0,009
PSD	0,042
PSS	0,044
POD	0,100
PDD	0,008
OOO	0,013
OOS	0,034
OOD	0,004
OSD	0,035
SSD	0,001
SSS	0,017
SSO	0,035
DDO	0,012
DDS	0,006
DDD	0,015

Tabela 19 - Resultados da Caracterização Composicional

Componentes do Biodiesel da Microalga	C_{Otimizada}	C_{Real}	e(x)
Ester metílico de ác. mirístico	0,261	0,262	1,64E-04
Ester metílico de ác. Palmítico	0,244	0,243	1,39E-04
Ester metílico de ác. Oleico	0,201	0,202	4,40E-05
Ester metílico de ác. Estearico	0,168	0,167	6,10E-05
Ester metílico de ác. Dodecahexaenoico	0,126	0,126	2,44E-08
Valores das propriedades do biodiesel da microalga	Obtidos com a Otimização	Obtidos por simulação com fluxograma Zhang (2003)	
Densidade (25°C, 100kPa, kg/m ³)	871,291	881,0	1,67E+00
Viscosidade (40°C, 100kPa, cSt)	7,664	7,016	4,24E-01
		Valor da Função Objetivo	4,08E-04

4.2 Processo de Produção de Biodiesel

Para produção de biodiesel, adota-se neste trabalho o processo descrito por Zhang (2003), que utiliza como matéria-prima o óleo de canola. O fluxograma de processo de Zhang é descrito na sequência, assim como as premissas de projeto e operação do processo empregadas na simulação, realizada no ambiente de simulação UNISIM DESIGN (*Honeywell*). Segundo Zhang (2003), o processo mostrou-se viável para a produção de biodiesel de alta qualidade e glicerina com alto grau de pureza.

O processo aqui modelado, adota NaOH como catalisador por apresentar-se mais simples em termos de arranjo de, que tem implicações favoráveis na redução de CAPEX (custo de capital), comparado com a rota catalítica ácida. Além disso, a quantidade de metanol necessária para o processo em meio ácido é maior que em meio alcalino, o que provoca um aumento no tamanho da coluna de destilação para separação de todo excesso de metanol, implicando em aumento de CAPEX.

O diagrama de blocos e o fluxograma do processo são mostrados nas Figura 9 e 10, respectivamente.

Ressalta-se que representação composicional do óleo de canola adotado no estudo de Zhang (2003) emprega exclusivamente a trioleína ($C_{57}H_{104}O_6$) na simulação. O autor justifica a simplificação com base em que o ácido oleico é o principal ácido graxo constituinte do óleo de canola (LAWSON, 1995). Consequentemente, o metiloleato ($C_{19}H_{36}O_2$) foi escolhido por Zhang como o produto biodiesel resultante e suas propriedades foram diretamente obtidas na biblioteca de componentes do Simulador. Por último, os componentes trioleína, ácido fosfórico e fosfato de sódio foram definidos como “componentes hipotéticos”, usando, para tal, recursos do simulador de processos.

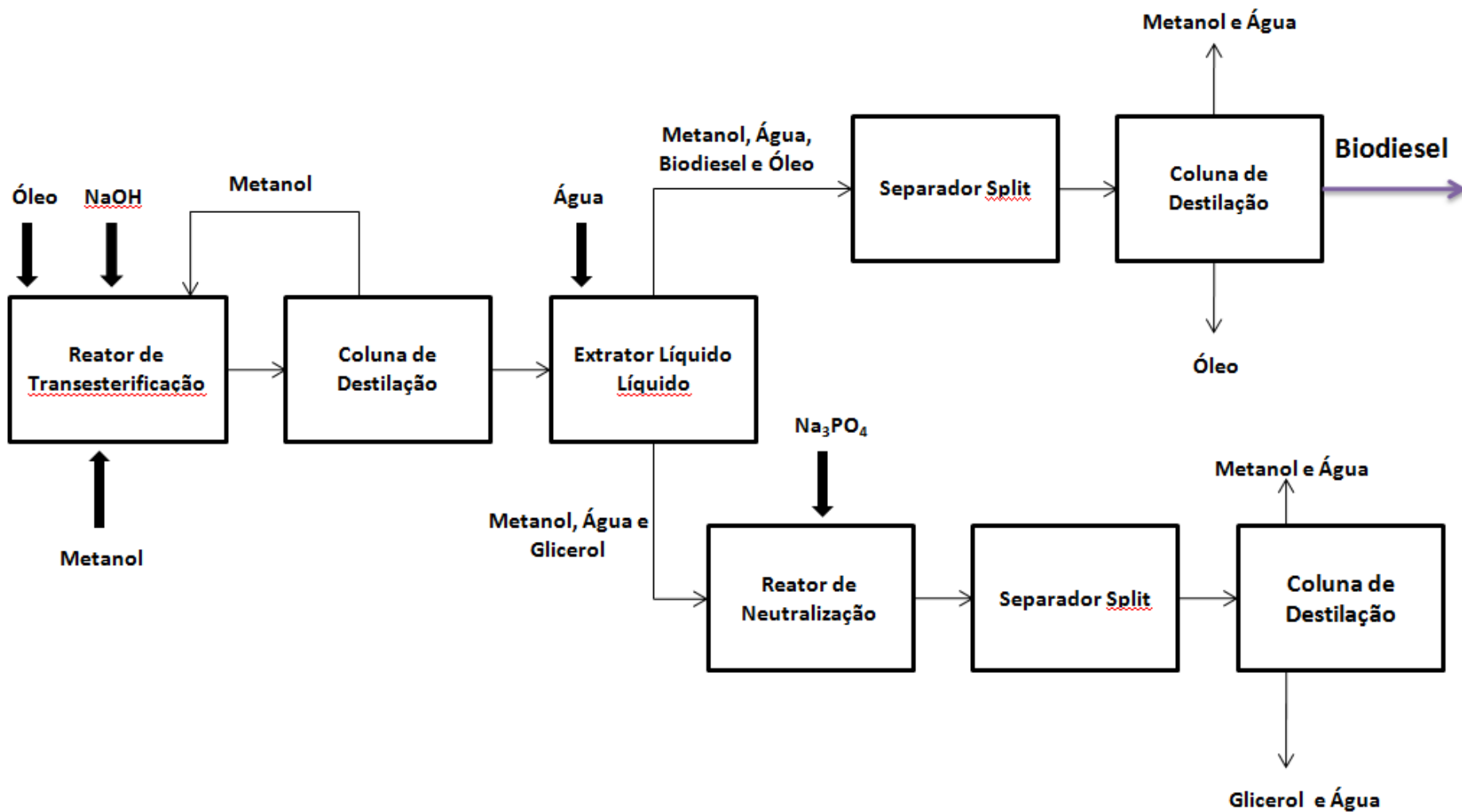
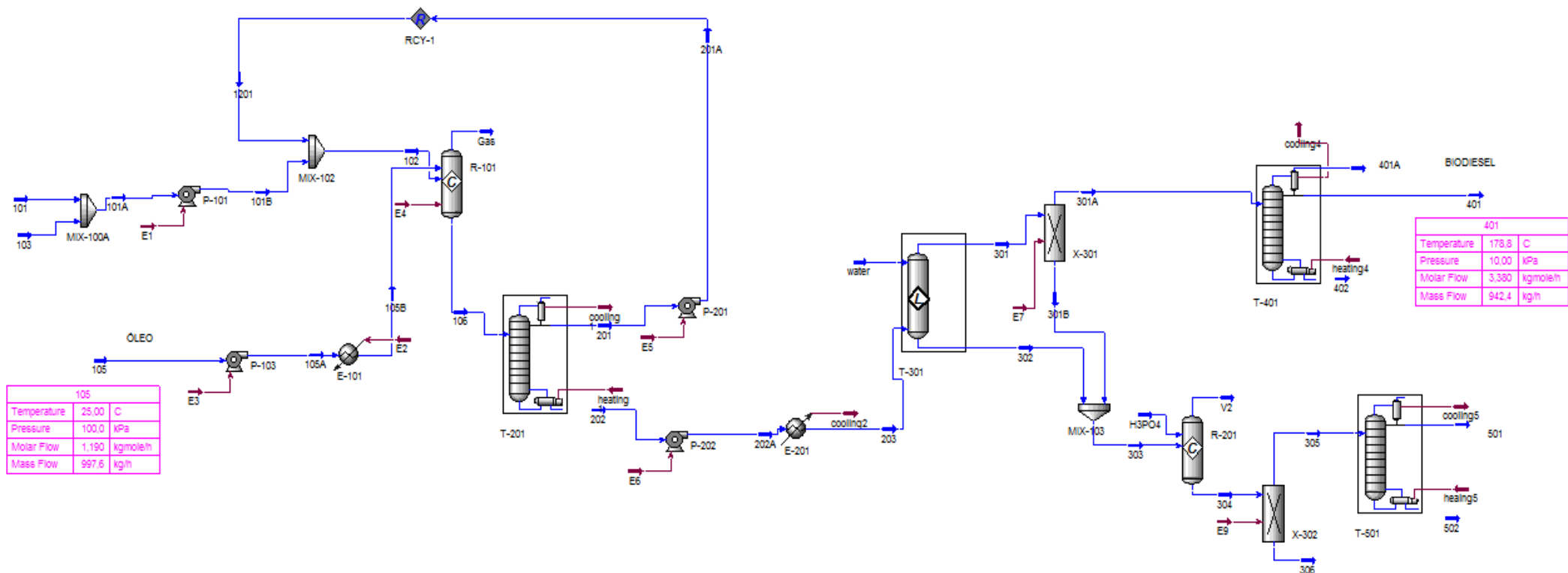


Figura 9 - Diagrama de blocos do processo



105	
Temperature	25.00 C
Pressure	100.0 kPa
Molar Flow	1.150 kgmole/h
Mass Flow	997.6 kg/h

401	
Temperature	178.8 C
Pressure	10.00 kPa
Molar Flow	3.350 kgmole/h
Mass Flow	942.4 kg/h

Figura 10 - Fluxograma do processo

A seguir, é apresentada a descrição do processo de obtenção de biodiesel a partir do óleo de canola, conforme proposto por Zhang (2003) e as modificações realizadas para que o mesmo fluxograma se destinasse à produção de biodiesel a partir do óleo de microalga. Para fins de comparação com os resultados reportados por Zhang, a mesma nomenclatura para as correntes e os equipamentos foram adotadas.

Transesterificação

Zhang (2003) selecionou o processo contínuo com catalisador básico, usando óleo virgem. A reação foi conduzida numa proporção molar metanol:óleo de 6:1, 1% de hidróxido de sódio (baseando-se no óleo), 60°C e 400 kPa. Metanol fresco (corrente 101) da Figura 11, metanol reciclado (corrente 1201) e hidróxido de sódio anidro (corrente 103) são misturados e a seguir bombeados para o reator R-101 pela bomba P-101. Óleo vegetal virgem (corrente 105) é pré-aquecido no trocador de calor E-101 e alimentado ao reator R-101. No reator R-101, o óleo é transesterificado com 95% de conversão, produzindo glicerol como sub-produto. A corrente 106 efluente do reator segue para a coluna de destilação T-201.

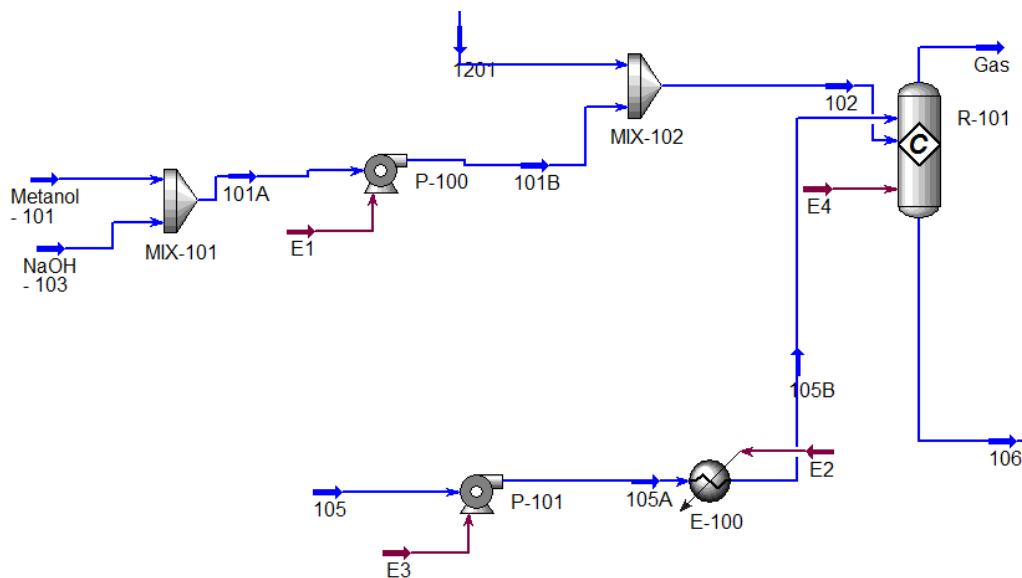


Figura 11 – Etapa de Transesterificação

Recuperação do metanol

Na coluna de destilação T-201, com condensador total e refeedor total, 5 estágios teóricos e uma razão de refluxo de 2 são usadas para obter uma boa separação entre o metanol e os outros componentes. A corrente 201 contém metanol destilado puro, com 94% do metanol da corrente 106. A destilação a vácuo é usada para manter a temperatura de fundo abaixo de 150°C, a fim de evitar a degradação térmica do glicerol. Metanol recuperado (corrente 1201) é misturado com metanol fresco (*makeup*, corrente 101B) e reintroduzido no reator R-101. A corrente de fundo (202) é enviada para a coluna de lavagem T-301 após ser resfriada para 60°C no trocador E-200. Esta etapa está esquematizada na Figura 12.

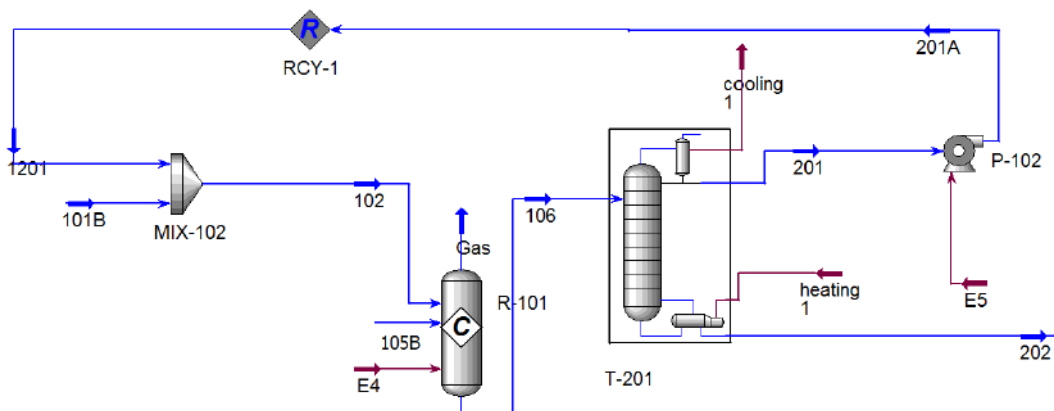


Figura 12 – Etapa de Recuperação do Metanol

Lavagem com água

O objetivo de Zhang (2003) neste passo é de separar o biodiesel de glicerol, metanol e catalisador. Conseqüentemente, uma coluna de lavagem com água (T-301) com 4 estágios teóricos é utilizada nesta simulação (Figura 13). O biodiesel da corrente 203 é separado de glicerol, metanol e catalisador adicionando água a 25°C. Para simular esta etapa, utiliza-se o bloco *component splitter*, que simula uma separação ideal em corrente rica em biodiesel (301A) e uma corrente de fundo contendo o glicerol formado. O óleo não convertido, o metanol e a água na corrente 301A somam menos de 5% em massa. O glicerol mantém-se na corrente de fundo (303), que tem composição mássica de 80% de glicerol, 9% de NaOH, 3% de metanol e 8% de água.

Ressalta-se que Zhang (2003) não informa o pacote termodinâmico para a coluna de lavagem com água. No presente trabalho, a equação de estado PR-TWU foi a que melhor apresentou resultados para a separação Líquido-Líquido. Esta equação tem como base a equação de estado Peng-Robinson (PR), expandida para estimação para uma gama maior de substâncias.

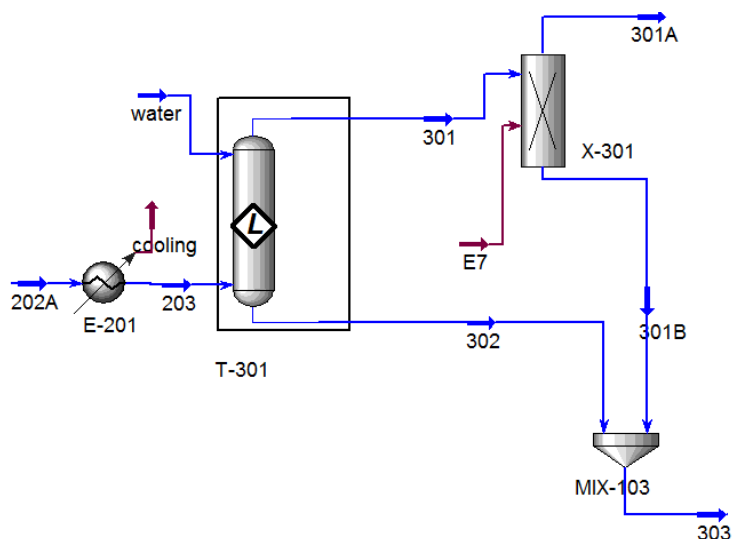


Figura 13 - Etapa de Lavagem com água

Purificação do Biodiesel

Para obtenção do biodiesel final, atendendo à especificação da ASTM (acima de 99,6% de pureza), uma coluna de destilação T-401 (Figura 14) com 4 estágios teóricos e razão de refluxo de 2 é utilizada. A coluna T-401 opera a vácuo para manter a temperatura baixa o suficiente para evitar a degradação do biodiesel (menor que 250°C). Uma condensação parcial é utilizada para prover uma fácil separação do biodiesel da água e metanol no topo da coluna. Água e metanol são removidos na corrente 401A (gás).

O produto biodiesel (99,65% de pureza) é obtido na corrente líquida 401 (193,7 °C e 10 kPa). Óleo não convertido é removido pelo fundo da coluna T-401. Como a conversão no reator é alta (95%), considera-se o óleo não convertido como resíduo. Destaca-se que, caso a conversão fosse menor, seria necessária uma etapa de reciclo do óleo. Um resfriador e uma bomba seriam necessários para o reuso do óleo no reator

(Zhang, 2003). O fluido de aquecimento para o refeedor total é vapor de alta pressão superaquecido.

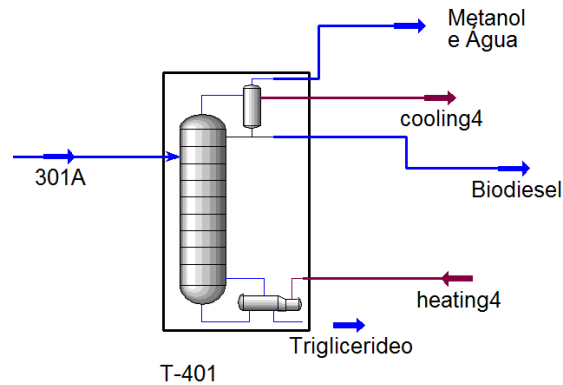


Figura 14 – Etapa de Purificação do Biodiesel

Remoção do catalisador básico

A corrente 303 é alimentada no reator de neutralização para remover o hidróxido de sódio por adição de ácido fosfórico (100% puro). O Na_3PO_4 residual é retirado pelo separador gravimétrico X-302, conforme esquematizado na Figura 15.

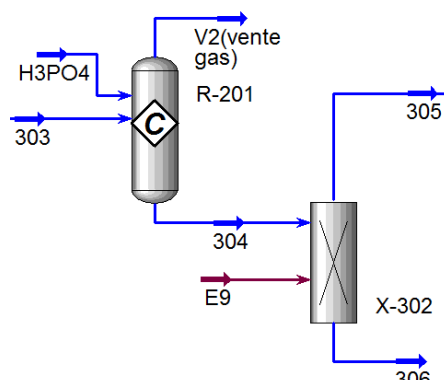


Figura 15 – Etapa de remoção do catalisador básico

Purificação da Glicerina

Após a remoção do hidróxido de sódio, a corrente 305 contém 85% de glicerol. Para uma glicerina de alta pureza (92%) é necessária uma operação de destilação (T-

501) para remoção da água e do metanol. Utilizam-se para tal 4 estágios teóricos com razão de refluxo igual a 2, condensador total e refeedor total.

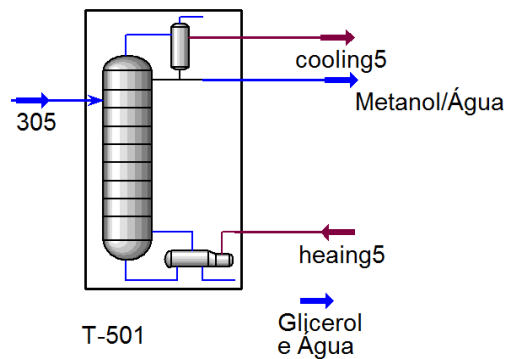


Figura 16 - Etapa de Purificação da Glicerina

Tratamento do Resíduo

Devido a sua composição, as correntes de pequena vazão 401A, 402 e 501 são tratadas como resíduos líquidos e gasosos (perigosos). No entanto, o reuso dessas correntes pode ser vantajoso no futuro, especialmente para processos em larga escala. Por exemplo, a corrente 501 pode ser retornada para T-301 como solvente de lavagem ao invés de água fresca. A corrente residual 306 (sólida, do equipamento X-302) pode ser recuperada para crédito de fertilizante.

Capítulo 5 - Análise dos Resultados

O mesmo processo descrito no Capítulo 4.2 foi utilizado para a produção de biodiesel a partir do óleo de microalga. Não houve necessidade de variação na estrutura do projeto nem na configuração do simulador, permitindo a proposição de que o valor do processamento do óleo de microalga tem o mesmo custo de capital (CAPEX) e operacional (OPEX). A viabilidade econômica, portanto, seria unicamente afetada pelo preço do óleo de microalga disponível para transesterificação.

A grande distinção do processo reportado por Zhang e o processo proposto no presente trabalho é a carga (composição do óleo) e o seu impacto na qualidade do produto. Destaca-se que Zhang (2003) simplifica a abordagem composicional no seu estudo, considerando exclusivamente trioleína e M-oleato. Já no presente estudo, considerou-se uma complexa mistura de triglicerídeos com composição dada pela Tabela 17. Em decorrência da carga proposta, tem-se que o biodiesel resultante será constituído por uma mistura de 5 ésteres: M-miristato, M-Palmitato, M-oleato, M-estearidônato e M-dodosaheptaenoato, diferindo em rigor e em propriedades físico-químicas do biodiesel obtido por Zhang (2003), como ilustrado na Figura 17.

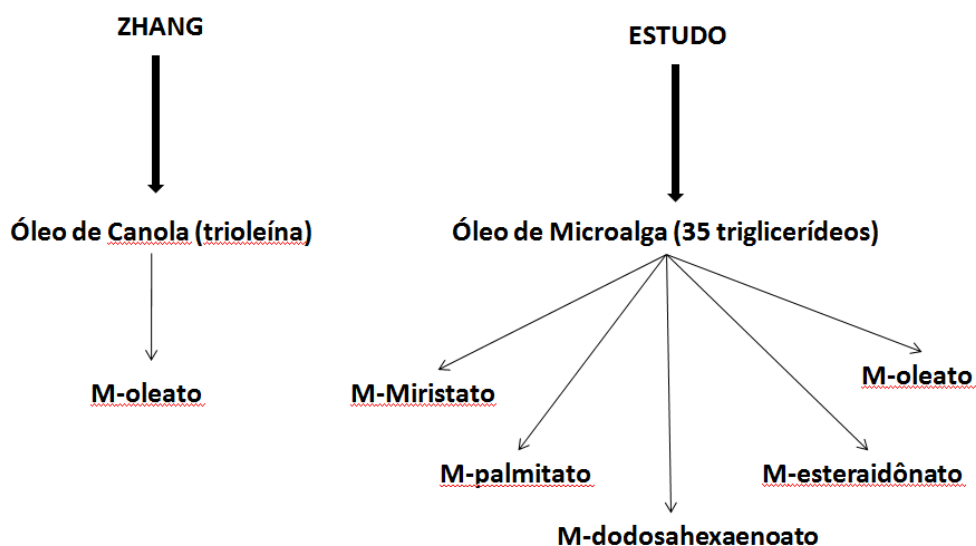


Figura 17 - Biodiesel do processo com Canola (Zhang) e Microalga (Presente Estudo)

5.1 Comparação entre Processo com Óleo de Canola e com Óleo de Microalga

Devido à maior complexidade da carga utilizada no processo com óleo de microalga, algumas diferenças nas condições de operação e dados de processos são necessárias. Os dois processos são comparados a seguir.

Transesterificação

As condições de operação do reator foram mantidas iguais, para fins de comparação entre os produtos, conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 - Comparações da Etapa de Transesterificação

	Canola (ZHANG)	Microalga
Temperatura	60 °C	60 °C
Pressão	400 kPa	400 kPa
Proporção dos reagentes (metanol/óleo)	6:1	6:1
Vazão Molar (kgmol/h)	3,66	3,50
% de catalisador	1%	1%
Conversão	95%	95%

Na Tabela 21, observa-se que, exceto para a identidade composicional do FAME, a variação nas condições de processo e na composição das correntes intermediárias não é significativa. Nota-se apenas na corrente 105B*, que representa o óleo da microalga, teve um decréscimo de aproximadamente 8% na viscosidade.

A diferença da vazão mássica da corrente 106 para a corrente 106* ocorre devido à maior quantidade de biodiesel na corrente 106, observada pela diferença entre suas frações mássicas.

Tabela 21 - Comparação entre as correntes da etapa de Transesterificação

Corrente	101	101*	102	102*	103	103*	105B	105B*	106	106*
Temperatura (°C)	25	25	26,7	26,7	25	25	60	60	60	60
Pressão (kPa)	100	100	400	400	100	100	400	400	400	400
Vazão molar (kgmol/h)	3,66	3,5	7,13	7,22	0,25	0,25	1,19	1,19	8,51	8,54
Vazão mássica (kg/h)	117,2	112,15	238,39	233,33	10	10	1050	997,62	1288,4	1230,91
Vazão volumétrica líq. (m³/h)	0,15	0,14	0,29	0,29	0,01	0,01	1,17	1,07	1,44	1,37
Densidade (kg/m3)	786	786	-	-	-	-	897,1	908,2	951,4	951,3
Viscosidade (CST)	0,69	0,69	-	-	0,1	0,1	1,67	1,55	3,95	4,02
Fração mássica										
Metanol	1	1	0,956	0,957	0	0	0	0	0,092	0,097
Óleo	0	0	0	0	0	0	1	1	0,041	0,041
FAME (biodiesel)	0	0	0	0	0	0	0	0	0,779	0,77
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,081	0,085
NaOH	0	0	0,044	0,043	1	1	0	0	0,008	0,008
Água	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*: processo com carga de óleo de microalgas

Recuperação do metanol

As características da coluna T-201 são mantidas com satisfatória eficiência de separação, conforme apresentado nas Tabelas 22 e 23. Após a lavagem, a corrente de fundo 202 também é resfriada a 60°C, para ser enviada à coluna T-301. Em relação às correntes de topo e de fundo da coluna T-201 (201 e 201*), não há variação significativa (100% de metanol). No entanto, a corrente 202 apresenta densidade 5% inferior à densidade da corrente 202*, apesar de possuir frações mássicas semelhantes, evidenciando que a abordagem composicional mais rigorosa permite capturar o impacto da identidade do óleo de carga no biodiesel produzido (biodiesel da microalga apresenta maior densidade que o biodiesel do óleo de canola).

Tabela 22 - Comparações na etapa de Recuperação do Metanol

	ZHANG	Presente Estudo
Coluna T-201		
Nº de estágios	5	5
Razão de refluxo	2	2
Eficiência de separação	94,0%	93,6%
Saída do E-201		
Temperatura	60°C	60°C

Tabela 23 - Comparação entre as correntes da etapa de Recuperação do Metanol

Corrente	201	201*	202	202*
Temperatura	28,20	28,20	122,30	119,70
Pressão	20,00	20,00	30,00	30,00
Vazão molar (kgmol/h)	3,47	3,47	5,04	5,07
Vazão mássica (kg/h)	111,19	111,20	1177,20	1119,72
Vazão volumétrica líq. (m³/h)	0,14	0,14	1,30	1,23
Densidade (kg/m³)	782,60	782,60	887,50	940,10
Viscosidade (cSt)	0,67	0,67	-	-
Fração mássica				
Metanol	1,000	1,000	0,006	0,007
Óleo	0,000	0,000	0,045	0,045
FAME (biodiesel)	0,000	0,000	0,853	0,847
Glicerol	0,000	0,000	0,088	0,093
NaOH	0,000	0,000	0,008	0,009
Água	0,000	0,000	0,000	0,000
Ác. Fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,000	0,000

*: processo com óleo de microalga

Lavagem com água

A coluna de lavagem T-301 apresenta a mesma característica nos dois casos e opera mediante entrada de uma corrente de água também nas mesmas condições. A

principal diferença nessa etapa está na proporção dos constituintes das correntes de saída, mas que não representa alterações significativas, conforme pode ser observado na Tabela 24.

Tabela 24- Comparações na etapa de Lavagem com água

	ZHANG	Estudo
Coluna T-301		
N° de estágios	4	4
Temperatura de entrada da água	25°C	25°C
Corrente 301A		
Óleo	< 6%	4,99%
Metanol		0,18%
Água		0,02%
Corrente 303		
Glicerol	81%	79,68%
NaOH	9%	7,65%
Água	8%	8,25%
Metanol	3%	4,42%

Em relação à corrente de saída do *component splitter* (separador ideal de biodiesel), observa-se um aumento de aproximadamente 8% da viscosidade da corrente 301A para a corrente 301A*, evidenciando que o biodiesel de microalga tem viscosidade superior ao biodiesel de óleo de canola. A Tabela 25 apresenta a comparação das correntes.

Tabela 25 - Comparação entre correntes da etapa de Lavagem com água

Corrente	301 ^a	301A*
Temperatura (°C)	60,00	60,00
Pressão (kPa)	110,00	110,00
Vazão molar (kgmol/h)	3,60	3,52
Vazão mássica (kg/h)	1060,21	1000,05
Vazão volumétrica líq. (m ³ /h)	1,21	1,14
Densidade (kg/m ³)	849,20	851,90
Viscosidade (cSt)	4,69	5,08
Fração mássica		
Metanol	0,003	0,002
Óleo	0,050	0,050
FAME (biodiesel)	0,946	0,948
Gilcerol	0,000	0,000
NaOH	0,000	0,000
Água	0,001	0,000
Ác. Fosfórico	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000

*: processo com óleo de microalga

Purificação biodiesel

As Tabelas 26 e 27 mostram que, em ambos os casos, alcançou-se o grau de pureza pretendido utilizando-se uma coluna com as mesmas características.

Tabela 26 - Comparações na etapa de Purificação do Biodiesel

	ZHANG	Estudo
Coluna T-401		
Nº de estágios	4	4
Razão de refluxo	2	2
Grau de pureza	99,65%	99,97%
Corrente 401		
Temperatura	193,7°C	179°C
Pressão	10 kPa	10 kPa

Com as correntes 401 e 401*, conclui-se que o biodiesel microalgal possui tanto a densidade como viscosidade superiores aos valores do biodiesel do óleo de canola. Pode-se propor que o acréscimo nos valores destas propriedades provém da presença de metil-ésteres com maior cadeia carbônica no biodiesel de microalgas.

Tabela 27 - Comparações entre correntes na etapa de Purificação do Biodiesel

Corrente	401A	401A*	401	401*	402	402*
Temperatura (°C)	193,70	178,80	193,70	178,80	414,70	449,80
Pressão (kPa)	10,00	10,00	10,00	10,00	20,00	20,00
Vazão molar (kgmol/h)	0,16	0,08	3,38	3,38	0,06	0,06
Vazão mássica (kg/h)	7,82	7,60	999,88	942,41	52,50	50,05
Vazão volumétrica líq. (m ³ /h)	0,01	0,01	1,14	1,08	0,06	0,05
Densidade (kg/m ³)	0,17	0,25	730,00	759,10	660,70	665,90
Viscosidade (cSt)	-	-	0,61	0,86	0,52	0,51
Fração mássica						
Metanol	0,388	0,208	0,000	0,000	0,000	0,000
Óleo	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,997
FAME (biodiesel)	0,504	0,772	0,997	1,000	0,000	0,003
Gilcerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Água	0,107	0,020	0,003	0,000	0,002	0,000
Ac. Fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

*: processo com óleo de microalga

Remoção do catalisador básico

Nesta etapa, a separação pelo *component splitter* gerou duas correntes (305* e 306*) com mesmas características do fluxograma proposto por Zhang (2003), conforme mostrado na Tabela 28.

Tabela 28 - Comparações para Etapa de Remoção do Catalisador Básico

Corrente	305	305*	306	306*
Temperatura (°C)	60,00	60,00	60,00	60,00
Pressão (kPa)	110,00	110,00	110,00	110,00
Vazão molar (kgmol/h)	2,04	1,61	0,08	0,08
Vazão mássica (kg/h)	122,31	115,24	13,73	13,73
Vazão volumétrica líq. (m³/h)	0,10	0,10	0,01	0,02
Densidade (kg/m³)	1041,00	1051,00	1335,00	1335,00
Viscosidade (CST)	33,44	30,27	-	-
Fração mássica				
Metanol	0,032	0,050	0,000	0,000
Óleo	0,000	0,000	0,000	0,000
FAME (biodiesel)	0,002	0,000	0,000	0,000
Glicerol	0,850	0,904	0,000	0,000
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000
Água	0,117	0,046	0,000	0,000
Ác. Fosfórico	0,000	0,000	0,005	0,005
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,995	0,995

*: processo com óleo de microalga

Purificação da glicerina

No processo com óleo de microalga não foi alcançado o grau de pureza de 92%. No entanto, Zhang (2003) ressalta que uma glicerina de 85% já é considerada de alto grau de pureza, conforme mostrado na Tabela 29.

Tabela 29 - Comparações na Etapa de Purificação da glicerina

	ZHANG	Estudo
Corrente 305		
Glicerol	92%	90,34%
Coluna T-501		
Nº de estágios	4	4
Razão de refluxo	2	2

A Tabela 30 mostra a comparação entre as correntes da etapa de purificação do presente trabalho em relação ao proposto por Zhang (2003).

Tabela 30 - Comparação entre correntes da etapa de Purificação da glicerina

Corrente	501	501*	502	502*
Temperatura	56,20	44,80	112,00	202,10
Pressão	40,00	30,00	50,00	40,00
Vazão molar (kgmol/h)	0,42	0,42	1,52	1,19
Vazão mássica (kg/h)	9,02	10,10	113,29	105,16
Vazão volumétrica líq. (m³/h)	0,01	0,01	0,09	0,08
Densidade (kg/m³)	949,90	840,30	1056,00	1054,00
Viscosidade (cSt)	-	-	3,39	2,93
Fração mássica				
Metanol	0,363	0,572	0,000	0,000
Óleo	0,000	0,000	0,000	0,000
FAME (biodiesel)	0,000	0,000	0,000	0,000
Gilcerol	0,000	0,000	0,850	0,903
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000
Água	0,637	0,428	0,150	0,070
Ác. Fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,000	0,000

*: processo com óleo de microalga

Tratamento do resíduo

Em ambos os casos as quantidades de resíduos não foram significativas para justificar a aplicação de mais etapas no processo.

5.2 Análise Comparativa de Biodiesel de microalgas e de outras fontes

Esta seção aborda análise comparativa de biodiesel de óleos vegetais e de microalgas utilizando-se como parâmetros de comparação os valores de algumas propriedades físico-químicas reportadas na Tabela 31. Para as propriedades associadas a

microalga *Isochrysis galbana*, empregou-se o simulador UNISIM Design e a composição do óleo de microalga obtida no presente trabalho.

Tabela 31 - Características físico-químicas de alguns óleos vegetais e seus biodieseis, e óleo diesel.

Propriedades	Óleos Vegetais						Óleo Diesel
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Piqui	Micro-alga <i>I.g.</i>	
Densidade a 25°C (g/cm ³)	0,9578	0,9153	0,9118	nd	0,9102	1,107	0,8497 ⁽¹⁾
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	285	30,3	36,8	36,8	47,0	1,96	2,0-4,3
Poder Calorífico (MJ/kg)	37,32	37,89	37,46	39,44	39,06	34,5	45,85
Ponto de Névoa (°C)	10	26	31	13	26	nd	0
Índice de Cetano	nd	38	38-40	36-39	38	nd	40
Destilação a 90% (°C)	nd	349	359	370	Nd	nd	338
Propriedades	Biodiesel de Óleos Vegetais						Óleo Diesel
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Piqui	Micro-alga <i>I.g.</i>	
Densidade a 25°C (g/cm ³)	0,9190	0,8865	0,8597	0,8750	0,8650	0,8801	0,8497 ⁽¹⁾
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	21,6	3,9	6,4	6,0	5,2	7,98	3,04
Poder Calorífico (MJ/kg)	37,87	39,52	39,9	39,86	40,15	31,0	45,85
Ponto de Névoa (°C)	-6	-6	6	Nd	8	nd	1
Índice de Cetano	Nd	65	nd	57,5	60	45,99	45,8
Inflamabilidade (°C)	208	nd	nd	184	186	62,09 ⁽³⁾	55
Ponto de Fluidez (°C)	-30	nd	nd	-3	5	7,82	Nd
Destilação a 50% (°C)	301	291	333	340	334	315,6 ⁽²⁾	278
Destilação a 90% (°C)	318	333	338	342	346	351,5 ⁽²⁾	373

(1) Densidade a 20°C, (2) ASTM D86, (3) ASTM D97
nd = não determinado

Fonte de dados de óleos vegetais: Costa Neto et al., 2000. Fonte de dados de microalgas: cálculos com o simulador de processos UNISIM Design.

As propriedades da Tabela 31 mostram que, exceto pela viscosidade, existe coerência nos valores calculados para o óleo e o biodiesel de microalga. Por exemplo, para densidade do óleo, o maior afastamento encontrado em densidade do óleo de microalga foi em relação ao óleo de piqui, para o qual obteve-se 21,62% de afastamento. Para a densidade do biodiesel de microalga, o valor encontra-se na faixa apresentada para os óleos vegetais relacionados, diferindo apenas 3,58%. Esse resultado condiz com o esperado, pois a composição em ácidos graxos do óleo de microalga é semelhante à encontrada para a maioria dos óleos vegetais.

A viscosidade, dentre as propriedades listadas na Tabela 30, é aquela com maiores desvios. Ressalta-se, contudo, que as diferenças encontradas refletem não apenas distinção de propriedades físico-químicas dos óleos como possíveis imprecisões dos métodos de cálculo disponíveis no simulador, que, para a maior parte dos componentes do óleo empregados, é estimada por método de contribuição de grupos por estes não se encontrarem disponíveis na base de dados do simulador. É digno de destaque que a discordância observada para o biodiesel (produto) é bastante inferior àquela observada para a carga, o que muito provavelmente se deve à incerteza do procedimento de reconciliação de composição adotado. Enquanto a identidade da composicional da carga decorreu de procedimento de otimização, a composição do biodiesel produto é reportada diretamente da análise de ácidos graxos. É importante ressaltar que a legislação determina que o biodiesel deva apresentar no máximo 5,0 cSt de viscosidade, limite ultrapassado pela maioria dos óleos vegetais, inclusive pelo da microalga.

5.3 Avaliação da viscosidade do óleo e do biodiesel da microalga

Como o método o modelo de viscosidade utilizado pelo software UNISIM DESIGN gerou valor disparo para o óleo de microalga, apresenta-se, nesta seção, a correlação modificada de Sastri-Rao no intuito de se obter melhores dados para avaliação dessa propriedade. Esse método baseia-se em modelo de contribuição de grupos, no qual a viscosidade da mistura é função da composição e da temperatura. Anand *et al.* (2009) obteve bons resultados para a estimativa da viscosidade absoluta de óleos vegetais e dos respectivos biocombustíveis com as equações (7) a (9).

Correlação de Sastri-Rao modificada:

$$\mu = \sum \Delta\eta_B p_{vp}^{-(0.25+\alpha)} \quad (7)$$

$$\ln p_{vp} = (4.5398 + 1.0309 \ln T_{nb}) \left\{ 1 - \frac{[3 - 2(T/T_{nb})]^\beta}{T/T_{nb}} - 0.38[3 - 2(T/T_{nb})]^\beta \ln(T/T_{nb}) \right\} \quad (8)$$

Correlação de Constantinou-Gani:

$$T_{nb} = 204.359 \ln \left[\sum_k N_k(t_{b1k}) + W \sum_j M_j(t_{b2j}) \right] \quad (9)$$

Primeiramente foram definidos os ácidos graxos mais abundantes em óleos de diferentes matérias-primas. Analogamente ao que foi desenvolvido anteriormente no presente trabalho, adota-se uma distribuição randômica para construção dos diferentes TAG's, sendo que nesse caso as frações molares são calculadas estatisticamente através da distribuição composicional em ácidos graxos. Torna-se necessário, também, estimar a temperatura normal de ebulição, para a qual se utilizou a correlação de Constantinou-Gani, desprezando-se as contribuições de segunda ordem. As correlações apresentadas nas equações (7), (8) e (9) e os parâmetros empregados são apresentados nas Tabelas 32 e 33.

Tabela 32 - Parâmetros utilizados para estimativa de $\Delta\eta_B$ e ΔN

Grupo Funcional	Valores dos parâmetros	
	$\Delta\eta_B$	ΔN
CH3	0,105	0
CH2	0	0
=CH	-0,005	0
COO	0,04	0,05

Fonte: Anand *et al.* (2009)

Tabela 33 - Parâmetros utilizados para estimativa de τ_b

Grupo Funcional	Valores dos parâmetros
CH3	0,8894
CH2	0,9225
CH=CH	2,6446
COO	1,8433

Fonte: Anand *et al.* (2009)

No trabalho de Anand et al. (2009), os parâmetros α e β foram modificados para se obter melhor ajuste em relação aos dados experimentais. Os resultados obtidos para a viscosidade de um conjunto de vinte triglicerídeos e as respectivas distribuições composicionais em ácidos graxos para algumas fontes vegetais encontram-se na Tabela 34.

Tabela 34 - Possíveis combinações de triglicerídeos e suas respectivas frações molares

Triglicerídeo	Número de átomos de C, nc	Número de ligações duplas	Fração molar de triglicerídeo				Cártamo com alto teor de ác. Oléico	Viscosidade absoluta à 38°C (mPa.s)
			Algodão	Cártamo	Gergelim	Girassol		
PPO	53	1	0,034	0,003	0,031	0,002	0,007	44,682
PLP	53	2	0,151	0,022	0,018	0,009	0,001	38,378
SOP	55	1	0,002	0,001	0,017	0,002	0,005	48,162
POO	55	2	0,014	0,004	0,115	0,006	0,104	41,249
PLL	55	4	0,287	0,171	0,037	0,107	0,003	30,193
POL	55	3	0,128	0,052	0,132	0,049	0,035	35,308
SOO	57	2	0,000	0,001	0,032	0,002	0,038	44,317
OOO	57	3	0,002	0,002	0,142	0,005	0,499	37,830
OOL	57	4	0,027	0,032	0,243	0,062	0,248	32,266
LLO	57	5	0,121	0,207	0,139	0,274	0,041	27,490
LLL	57	6	0,181	0,451	0,026	0,400	0,002	23,386
LOS	57	3	0,004	0,010	0,036	0,022	0,012	37,830
LPS	55	2	0,010	0,090	0,010	0,009	0,001	41,249
LLS	57	4	0,009	0,034	0,010	0,048	0,001	32,266
SSP	55	0	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	56,230
PPS	53	0	0,003	0,001	0,002	0,000	0,000	52,003
SSO	57	1	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	51,897
SSL	57	2	0,000	0,001	0,001	0,002	0,000	44,317
PPP	51	0	0,027	0,001	0,003	0,000	0,000	48,061
SSS	57	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	60,773

*Ácidos graxos: palmítico (P), esteárico (S), oléico (O) e linoléico (L).

Fonte: Anand *et al.* (2009)

A seguir, as Tabelas 35 e 36 apresentam uma comparação entre a viscosidade cinemática estimada e medida para um conjunto de óleos e vegetais, e para a viscosidade cinemática estimada e medida para biodiesel de diferentes fontes, respectivamente, reproduzidas do trabalho de Anand *et al.* (2009).

Tabela 35 - Comparação entre a viscosidade cinemática estimada e medida para um determinado conjunto de óleos vegetais

Óleos vegetais	Densidade à 20°C (kg/m ³)	Viscosidade cinemática à 38°C (mm ² /s)		
		medida	estimada	erro (%)
Milho	909,5	34,90	33,40	-4,30
Algodão	914,8	33,50	35,41	5,70
Crambe	904,4	53,60	50,61	-5,58
cártamo com teor de ác. Oléico elevado	902,1	41,20	41,10	-0,24
Jatropha	918,6	35,98	35,44	-1,50
Linhaça	923,6	27,20	23,76	-12,65
Palma	918	39,60	42,51	7,35
Amendoim	902,6	39,60	39,41	-0,48
Cártamo	911,5	37,00	35,94	-2,86
Colza	914,4	31,30	30,46	-2,68
Gergelim	913,3	35,50	38,97	9,77
Soja	913,8	32,60	32,60	0,00
Girassol	916,1	33,90	30,73	-9,35

Fonte: Anand *et al.* (2009)

Tabela 36 - Comparação entre a viscosidade cinemática estimada e medida do biodiesel de diferentes fontes vegetais

Biodiesel	Viscosidade cinemática à 40°C (mm ² /s)		
	estimada	Medida	erro (%)
milho	4,25	4,40	-3,4
algodão	4,03	3,75	7,5
cártamo com teor de ác. oléico elevado	4,29	4,40	-2,5
jatropha	4,22	4,40	-4,1
laranja	4,36	4,16	4,8
linhaça	3,71	3,40	9,1
oliva	4,36	4,50	-3,1
palma	4,27	4,50	-5,1
amendoim	4,42	4,60	-3,9
colza	4,66	4,40	5,9
cártamo	3,96	4,03	-1,7
soja	4,03	4,00	0,8
girassol	4,03	4,10	-1,7
noz	3,90	4,11	-5,1

Fonte: Anand *et al.* (2009)

Pelos resultados destacados reportados em Anand et al. (2009), pode-se observar a precisão do método empregado, sendo os desvios em relação aos valores reais pouco significativos. Com base no procedimento descrito, foram estimadas as viscosidades cinemáticas dos triglicerídeos considerados no presente trabalho, como também do óleo de microalga e do respectivo biodiesel. A Tabela 37 e 38 apresentam os resultados decorrentes do emprego de tal metodologia.

Tabela 37 - Viscosidade absoluta e fração molar dos constituintes do biodiesel da microalga

Metil Éster	Viscosidade absoluta (mPa.s)	Fração Molar
m-Mirístico	1,800	0,2619
m-Palmitato	2,229	0,2429
m-Oleato	2,885	0,2024
m-Estearidônico	3,439	0,1667
m-Dodosaheptaenóico	5,027	0,1262

Tabela 38 - Viscosidade absoluta e fração molar dos constituintes do óleo da microalga

Triglicerídeos	Viscosidade Absoluta (mPa.s)	Fração Molar
MMM	34,58	0,083
PPP	43,88	0,088
OOO	53,75	0,012
SSS	52,01	0,016
DDD	72,71	0,012
MMP	39,06	0,001
MPP	40,64	0,055
MMO	40,49	0,022
PPO	47,08	0,072
MPO	43,72	0,006
MMS	40,27	0,068
PPS	46,75	0,032
MPS	43,44	0,015
MMD	53,24	0,070
PPD	53,53	0,000
MPD	49,98	0,004
MOO	46,89	0,062
POO	50,37	0,003
MSS	46,12	0,022
PSS	49,47	0,043
MDD	59,47	0,017
PDD	63,26	0,007
MOS	46,53	0,019
POS	49,95	0,009
MOD	53,25	0,007
POD	56,90	0,091
MSD	52,64	0,006
PSD	56,22	0,039
OOS	53,24	0,032
OOD	60,35	0,004
SSO	52,67	0,033
SSD	58,68	0,001
DDO	66,73	0,010
DDS	65,59	0,005
OSD	59,56	0,032

O valor da viscosidade do óleo da microalga a partir da correlação de Sastri-Rao modificada segue um padrão coerente com os valores reais encontrados para maioria dos óleos vegetais. Também é possível observar a inadequação do método utilizado pelo simulador no cálculo dessa propriedade (Tabela 31). O resultado revelado para o biodiesel mostrou-se mais significativo, principalmente por impactar tanto no processo quanto na adequação do produto final ao padrão exigido pelos órgãos regulamentadores. Nessa nova abordagem a viscosidade encontrada (3,18 cSt) aproxima-se do valor da viscosidade do diesel (3,04 cSt). Para fins de comparação, calculou-se pelo Método Sastri-Rao a viscosidade cinemática do biodiesel do óleo de canola, a 40°C. Este biodiesel foi avaliado por Zhang (2003). A Tabela 39 apresenta a comparação dos resultados calculados pelo simulador (Método Twu) e pelo Método Sastri-Rao.

O Método utilizado pelo simulador calcula a viscosidade pela equação linearizada dada por Twu e Bulls (1981), representada pela equação 10.

$$a \ln \ln(v + c) = b \quad (10)$$

Onde:

T = temperatura absoluta °R

v = viscosidade cinemática cSt

a = constante a uma temperatura fixa

b = constante

c = parâmetro ajustável

Tabela 39 – Comparação entre viscosidades do biodiesel do óleo de *I. galbana* calculadas pelo Método do simulador (Método Twu) e Método Sastri-Rao

Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)		
	Método Twu (UNISIM Design)	Método Sastri- Rao
Biodiesel do óleo da <i>I. galbana</i>	7,66	3,18
Biodiesel do óleo de canola (Zhang)	7,03	3,30

Observa-se que, pelo Método Sastri-Rao, a viscosidade do biodiesel do óleo da *I. galbana* é menor que a viscosidade do biodiesel de canola. Isto pode ser atribuído ao fato do biodiesel da microalga apresentar maior porcentagem de M-Meristato, que possui uma viscosidade muito baixa calculada por este método, conforme mostrado na Tabela 38. Com a adoção do método Sastri-Rao para viscosidade, a Tabela 40 resume as principais propriedades calculadas para o biodiesel da microalga *Isochrysis galbana*.

Tabela 40 - Resumo das propriedades calculadas para o óleo e o biodiesel da microalga *I. galbana*

	Óleo da Microalga <i>I.g.</i>	Diesel	Biodiesel de Microalga <i>I.g.</i>
Densidade a 25°C (g/cm ³)	1,107	0,8497 ⁽¹⁾	0,8801
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	52,04 ⁽¹⁾	2,0-4,3	3,18 ⁽¹⁾
Poder Calorífico (MJ/kg)	34,5	45,85	31,0
Ponto de Névoa (°C)	Nd	Nd	nd
Índice de Cetano	nd	40	45,99
Destilação a 50% (°C)	315,6 ⁽²⁾	278	315,6 ⁽²⁾
Destilação a 90% (°C)	351,5 ⁽²⁾	373	351,5 ⁽²⁾
Índice de Cetano	nd	45,8	45,99
Ponto de Fluidez (°C)	62,09 ⁽³⁾	Nd	7,82

(1) Método Sastri Rao. (2) ASTM D86. (3) ASTM D97

Observa-se que propriedades relevantes para o biodiesel como densidade, viscosidade, poder calorífico, número de cetano e curva de destilação são totalmente compatíveis com as propriedades reportadas por Costa Neto et al. (2000) para os biodieseis de óleos vegetais. Portanto, considerando-se estes indicadores, o biodiesel da microalga apresenta-se como boa alternativa como um combustível limpo.

A Tabela 41 compara as importantes propriedades do biodiesel simulado neste trabalho com o diesel convencional e a Resolução ANP.

Tabela 41 – Comparação das propriedades do biodiesel da *I. galbana*, diesel e padrão ANP

Propriedades	Biodiesel de microalgas		Diesel	Resolução ANP n° 42/04
	<i>Isochrysis galbana</i>	<i>Chlorella protothecoides</i> ⁽¹⁾		
Densidade (kg L ⁻¹ a 20°C)	0,8801	0,864	0,838	0,820-0,865 (2)
Viscosidade (cSt a 40 °C)	3,18	5,2	1,9-4,1	2,0 a 5,0 (3)
Ponto de Fulgor (°C)	ns	115	75	Min 100
Ponto de Solidificação (°C)	ns	-12	-50 a 10	nd
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	ns	-11	-3,0 (max -6,7)	(7)
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	ns	0,374	Max 0,5	Max 0,8
Poder Calorífico (MJ kg ⁻¹)	39	39	40-45	nd
Razão H/C	1,79	nd	1,81	nd

(1) Han Xu, Xiaoling Miao, Qingyu Wu. High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. Journal of Biotechnology,

(2) A mistura óleo diesel/ biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20 °C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C (constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo).

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

ns – não simulado

nd- não disponível

5.4 Avaliação da influência das insaturações na viscosidade e densidade do biodiesel

A viscosidade e a densidade do biodiesel são propriedades de extrema importância para avaliar o desempenho deste biocombustível em motores. Uma das características que difere o biodiesel das microalgas do biodiesel convencional é o seu elevado grau de insaturação, proveniente dos metil-ésteres poliinsaturados. Com isso, avaliou-se a influência da insaturação na viscosidade e densidade do biodiesel da microalga *I. Galbana*.

A viscosidade foi calculada pelo Método Sastri-Rao. Variou-se a fração molar 0 a 100% de uma mistura de C18:1 (M-Oleato) e C18:4 (M-Estearidonato) e de uma mistura de C14:0 (M-Meristato) e C22:6 (M-Docosahexaenoato). A Figura 18 apresenta o gráfico da viscosidade versus fração molar.

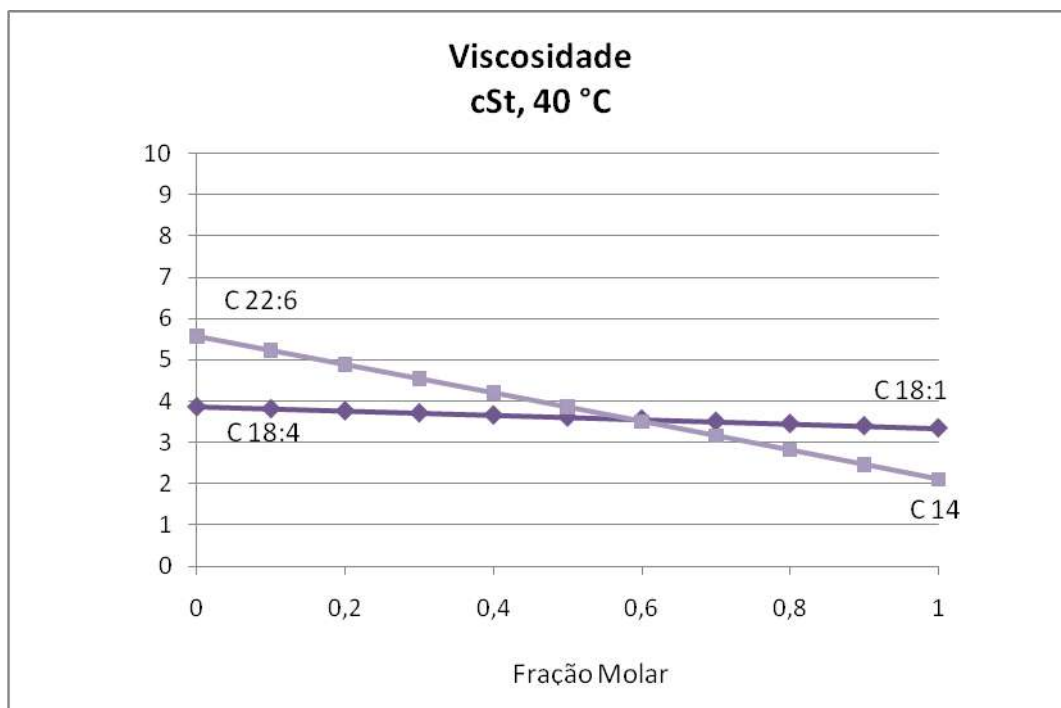


Figura 18 - Viscosidade de uma mistura binária de metil-ésteres versus fração molar

Observa-se que não houve uma variação significativa na viscosidade quando variou-se a concentração de C:18:4 na mistura de metil-ésteres com o mesmo número de carbono. No entanto, quando a concentração de um metil-éster de cadeia longa e poliinsaturado (C22:6) em uma mistura com um metil-éster saturado de cadeia menor (C14:0) foi aumentada, houve um considerável aumento no valor da viscosidade. Pode-se concluir, então, que a variação no peso molecular apresenta maior influência na viscosidade do biodiesel do que o grau de insaturação.

Avaliando-se a influência das insaturações na densidade do biodiesel, verifica-se que tanto na mistura de metil-ésteres de mesmo número de carbono (C18:1 e C18:4) e na mistura de C22:6 e C14, houve uma variação significativa na densidade. Considerando-se que o Padrão ASTM permite uma densidade entre 0,84 e 0,9 g/L para o biodiesel, pode-se concluir que tanto a insaturação como o peso molecular são parâmetros de importante influência na densidade do biodiesel. A Figura 19 apresenta o gráfico obtido.

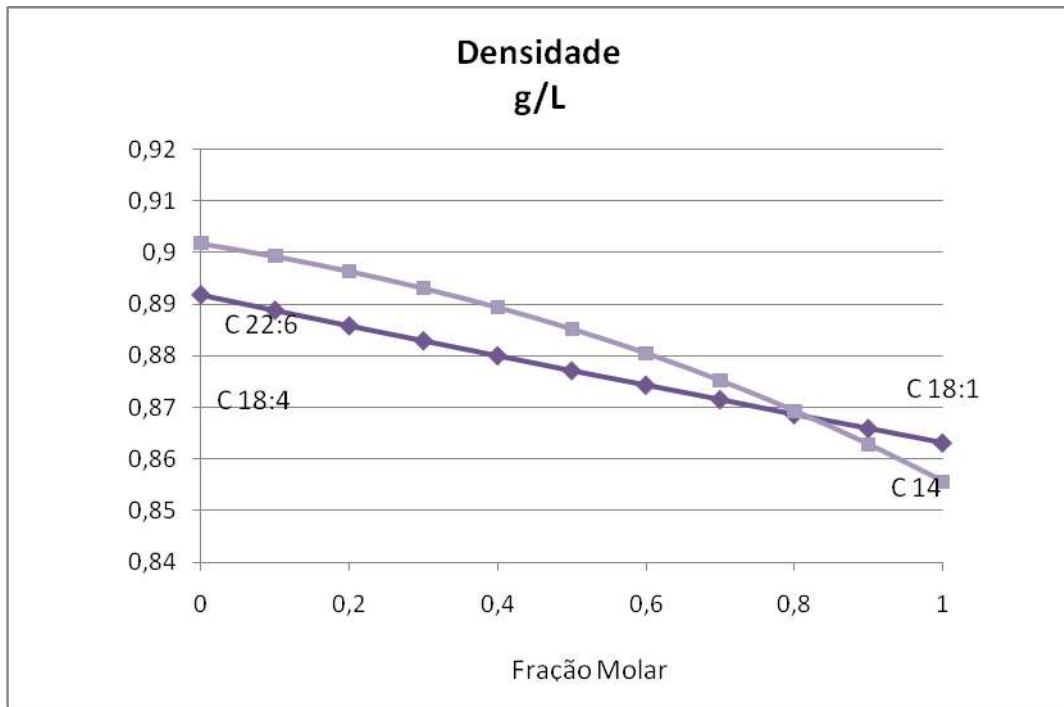


Figura 19 - Viscosidade de uma mistura binária de metil-ésteres versus fração molar

Capítulo 6 – Conclusão

A inserção do biodiesel na matriz energética mundial mostra-se como uma alternativa interessante para resolução das questões ambientais, e motivou a análise de viabilidade técnica de produção de biodiesel a partir de óleo alternativo, que não competisse por terra destinada a alimentação. Devido a suas vantagens amplamente divulgadas na literatura (ver, por exemplo, Chisti, 2007), o estudo apresentado avaliou o uso de óleo de microalgas como matéria-prima para biodiesel, avaliando-se o caso da *Isochrysis galbana*. Ressalta-se, contudo, que a metodologia não tem caráter restrito a esta linhagem, aplicando-se a óleos de outras fontes.

A metodologia envolve etapa de caracterização composicional, admitindo-se que o óleo é composto exclusivamente por TAGs. O procedimento utiliza dados experimentais (reportados na literatura) em termos de perfil de éteres metílicos de ácidos graxos, requerendo, portanto, etapa de transesterificação de TAGs. A partir dos dados de caracterização composicional de ácidos graxos para a *I. galbana*, foi proposto um elenco de 35 triglicerídeos de possível existência e maior predominância na formulação de um óleo desse microorganismo. Para essa classe, utilizou-se o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani, que mostrou-se adequado e suficientemente satisfatório.

De posse dos dados estruturais dos triglicerídeos (peso molecular, propriedades críticas, densidade e temperatura normal de ebulição) foi possível gerar um conjunto de componentes na base do UNISIM e assim dar prosseguimento na busca de informações cruciais na produção de biodiesel pela rota proposta. Dentre essas informações, um importante ganho foi a determinação da composição do óleo, utilizando-se a ferramenta Optimizer. Esses dados além de possibilitarem o desenvolvimento do estudo em questão abrem caminho para muitas outras linhas de pesquisa.

Propriedades do óleo e do biodiesel de microalgas foram calculados e mostraram-se coerentes frente a valores reportados por Costa Neto et al. (2000) para biodieseis de óleos vegetais. A microalga *I. galbana* mostrou-se capaz de ser utilizada como matéria prima para a produção de biodiesel. Recomenda-se, no entanto, que outros modelos sejam avaliados e comparados contra dados experimentais.

O estudo também avaliou fluxograma de processo de produção de biodiesel. Para tal, o fluxograma proposto por ZHANG (2003), apesar das simplificações, mostrou-se perfeitamente ajustado ao tratamento da carga mais complexas como o óleo de microalgas. Não foi observada necessidade de grandes variações nas condições de operação, e obtiveram-se apenas ligeiras distinções em certas características das correntes. Em suma, a aplicação desse processo é viável do ponto de vista de engenharia. Além da viabilidade física, tem-se a viabilidade econômica, pois o processo se assemelha a processos já implementados para a produção de biodiesel a partir de óleo vegetal virgem via catálise básica. Porém, o que determinará a aplicabilidade dessa proposta tecnológica será o custo associado à matéria-prima utilizada, ou seja, custo final de obtenção do óleo proveniente de microalga.

Capítulo 7 - Referências Bibliográficas

ALASWAD, K., et al. Fish Oil in Cardiovascular Prevention, *The Ochsner Journal*, v. 4, p. 83-91, 2002.

ALCAINE., A. Biodiesel from Microalgae, ProjetoFinal de Graduação, Royal School of Technology, Kungliga Tekniska Högskolan, 2010

ALONSO, D. L. et al. Acyl lipid composition variation related to culture age e nitrogen concentration in continuous culture of the microalga *Phaeodactylum tricornutum*, *Photochemistry*, v. 54, p. 461 – 471, 2000.

ANAND, K., RANJAN, A., MEHTA, P. Estimating the Viscosity of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels, *Energy Fuels*, v. 24 (1), p. 664–672, 2009.

ANP, site. Disponível em www.anp.gov.br. Acesso em 30/03/2011

APOSTOLAKOU, A. A., KOOKOS, I. K., MARAZIOTI, C., ANGELOPOULOS, K. C. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable poils. *Fuel Processing Technology*, 2009.

BASOVA, M. Fatty acid composition of lipids in microalgae. *Int. J. Algae*, v. 7, p. 33–57, 2005

BELARDI, H., GRIMA, M., CHISTI, Y. A process for high yield e scaleable recovery of high purity eicosapentaenoic acid esters from microalgae e fish oil. *Enzyme Microb Technol*, v. 26, p. 516–529, 2000.

BORGES, L., De Faria, B, M., Odebrecht, C., Abreu, P. C. Potencial de absorcao de carbono por espécies de microalgas usadas na aquicultura: primeiros passos para o desenvolvimento de um “mecanismo de desenvolvimento limpo”. *Atlantica*, 29, 2007.

BRENNAN, L., OWENDE, P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, e extractions of biofuels e co-products, *Renewable e Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 557–577, 2010.

BUCHGRABER, M., et al. Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 106, p. 621–648, 2004.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO. Química verde no Brasil: 2010 – 2030. Edição revista e atualizada. CGEE, Brasília, 2010.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, v. 25, p. 294–306, 2007

CLARK, J., MACQUARRIE, D. *Handbook of Green Chemistry & Technology.* Blackwell Science Ltd, 2002.

COBELAS, M. and Lechado, J. Lipids in microalgae. A review. I. Biochemistry. *Grasas y Aceites*, v.40, p.118–145, 1989

CONSTANTINO, L., GANI, R., O'CONNELL, J. Estimation of the acentric factor e the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method, *Fluid Phase Equilibria*, v. 103, p. 11-22, 1995.

COSTA NETO, P.R.C., ROSSI, L.F.S., ZAGONEL., G.F., RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja. *QUÍMICA NOVA*, 23(4), 531-537, 2000 .

EUROPEAN COMMISSION. Communication from the commission to the European council e the European parliament: an energy policy for Europe. In: EC COM(2007) 1 Final; p. 27, 2007.

FAO. Sustainable bioenergy: a framework for decision makers. United Nations Energy; 2007.

FAO. The state of food e agriculture 2008. New York: Food e Agriculture Organization, 2008.

GMBH, S. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Fats and Fatty Oils to Filtration, ED. Wiley-vch, v. 13, p. 3, 2003.

GOUVEIA, L., OLIVEIRA, A. C. Microalgae as a raw material for biofuels production. *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology*, v. 36, p. 269 – 274.

GRIMA, M. et al. A mathematical model of microalgal growth in light-limited chemostat culture. *Journal of Chemical Technology e Biotechnology*, v. 61, p. 167-173, 1994.

HALL, J., HETRICK, M., FRENCH, T., HERNANDEZ, R., DONALDSON, J., MONDALA, A., HOLMES, W. Oil production by a consortium of oleaginous microorganisms grown on primary effluent wastewater. *Journal of Chemistry, Technology and Biotechnology*, v. 86, p. 54 – 60, 2010.

HU, Qiang, et al. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances, *The Plant Journal*, v.54, p. 621–639, 2008.

HUANG, G. et al. Biodiesel production by microalgal biotechnology. *Applied Energy*, v. 06, 2009.

HYPROTECH LTD., UNISIM.PLANT 2.2 documentation, 2000

IEA. IEA technology essentials—biofuel production. International Energy Agency, 2007.

IEA. World energy outlook 2006, Paris: International Energy Agency, 2006.

IEA. World energy outlook 2007. Paris: International Energy Agency; 2007.

JOHNSTON, P., EVERARD, M, SANTILO, D., ROBERT, K. Reclaiming the Definition of Sustainability, *Env.Sci. Pollut. Res.* 14, v. 1, p. 60 – 66, 2007

KHASNIS, A., NETTLEMAN, D. Global Warming e Infectious Disease, *Archives of Medical Research*, v.36, n.6, p. 689-696, 2005

LAWSON, H., Food oils e fats, Chapman & Hall, New York, Chapter 2, 1995.

LEAL, R., Avaliação Metrológica de métodos para determinação do índice de Iodo em Biodiesel B100, Tese de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, 2008.

- LIN, J. et al.** Non-aqueous reversed-phase high-performance liquid chromatography of synthetic triacylglycerols e diacylglycerols, *Journal of Chromatography A*, v. 782, p. 41-48, 1997.
- LIN, Y., CHANG, F., TSAO, C., LEU, J.,** Influence of growth phase e nutrient source on fatty acid composition of *Isochrysis galbana* CCMP 1324 in a batch photoreactor, *Biochemical Engineering Journal* , v. 37, p.166–176, 2007.
- MACHADO, P.** Ésteres Combustíveis em motor de ciclo diesel sob condições de pré-aquecimento e variação no avanço de injeção, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria Centro de Ciências Rurais, 2008.
- MADIGAN,** Brock Biology of Microorganisms. 8^a ed., p. 770-774, 1996.
- MARRERO, J., GAN, R.,** Group-contribution based estimation of pure component properties, *Fluid Phase Equilibria*, p. 183-208, 2001
- MATA, T., MARTINS, A. A., CAETANO, N. S.** Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 217 – 232, 2010.
- MEEHL, A., WASHINGTON, M., COLLINS, D., et al.** How Much More Global Warming e Sea Level Rise Science, v.307, p.1769-1772, 2005.
- MENG, X., et al.** Biodiesel production from oleaginous microorganisms, *Renewable Energy*, v. 34, p. 1–5, 2009.
- MIAO, X. WU, Q.** Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil, *Bioresource Technology*, v. 97, p. 841–846, 2006
- MONTEIRO, J.** Um estudo sobre alternativas de sequestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade. Tese de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, 2009.
- MOORE, A.** Biofuels are dead: long live biofuels—part one. *New Biotechnology*, v. 25(1), p. 6–12, 2008.

PENTEADO, D. Otimização do meio de cultura para a microalga *Phaeodactylum tricornutum* para produção de lipídios, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2010.

POLING, B. E., **PRAUSNITZ**, J. M., **O'CONNELL**, J. P. The Properties of Gases e Liquids, 5ª Edição. McGraw-Hill, New York, 2004.

POUNDS, J., **BUSTAMANTE**, R., **COLOMA**, A., *et al.* Widespread amphibian extinctions from epidemic disease driven by global warming, Nature, v.439, n.12, p.161-167, 2006.

RAMOS, M. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, Bioresource Technology, v. 100, p. 261–268, 2009

RAMOS, R. Fontes Alternativas de Energia e Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, Semana do Meio Ambiente UNESP, Apresentação em 31 de julho de 2005.

REFAAT, A. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties, Int. J. Environ. Sci. Tech., v.6 (4), p. 677-694, 2009

RINALDI, R., **GARCIA**, C., **LEDO**, M., **ROSSI**, A. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral, *Quim. Nova*, v. 30, nº. 5, p. 1374-1380, 2007.

ROCKETT, G. Associação de Fontes emissoras e reservatórios potenciais para armazenamento geológico de CO₂ na Bacia de Campos, Brasil, Tese de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010.

RODOLFI, L., **ZITTELLI**, G. C., **BASSI**, N., **PADOVANI**, G., **BIONDI**, N., **BONINI**, G., **TREDICI**, M. R. Microalgae for Oil: Strain Selection, Induction of Lipid Synthesis and Outdoor Mass Cultivation in a Low-Cost Photobioreactor. Biotechnology and Bioengineering, v. 102, No. 1, p. 100 – 112, 2009.

RYCKEBOSCH, E. Extraction of lipids from microalgae: optimization of an analytical method. www.aocs.org/files/AMPresentation/36474fulltext.pdf. Acessado em 03/2011.

SANCHEZ, S., MARTINEZ, M., ESPINOLA, F. Biomass production e biochemical variability of the marine microalga *Isochrysis galbana* in relation to culture medium, *Biochemical Engineering Journal*, v. 6, p. 13–18, 2000.

SCHENK, P. M., HALL, T., STEPHENS, E., MARX, U. C., MUSSGNUG, J. H., POSTEN, C., KRUSE, O., HANKAMER, B. second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. *Bioenergy Research*, v. 1, p. 20 – 30, 2008.

TELMA, et al. Microalgae as feedstock for biodiesel production: Carbon dioxide sequestration, lipid production and biofuel quality, Society of Chemical Industry, 2010.

TEXEIRA, M., MORALES, M. Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel, 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel: Artigos Técnico Científicos, v. 1, agricultura, 2006.

TORTORA, G.J., FUNKE, B. Microbiologia, ArtMed Editora, 8º ed., p. 347-350, 2005

VASCONCELOS, R., SANTOS, A., MARINHO, Y., GOMES, L., CALAZANS, N., NASCIMENTO, R., MACEDO, D. Avaliação do crescimento de três microalgas: *Isochrysis galbana*, *Chaetoceros calcitrans* e *Chlorella vulgaris*, visão à utilização como biocombustíveis, 9º Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão: Resumo, UFRPE, 2009.

WIJFFELS, R. Microalgae for the production of bulk chemicals and biofuels; *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 2010.

ZHANG, Y., DUB, M., MCLEAN, D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design e technological assessment, *Bioresource Technology*, v. 89, p. 1–16, 2003.