



Reuso de CO₂ e Vinhoto Emitidos na
Indústria de Bioetanol para Produção de
Biocombustíveis e Ácidos Graxos
Poliinsaturados

Sandra Carla Pires Ribeiro

Projeto Final de Curso

Orientadores

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D
Cláudia do Rosário Vaz Morgado, D. Sc
José Luiz de Medeiros, D. Sc

Junho de 2012

REUSO DE CO₂ E VINHOTO EMITIDOS NA
INDÚSTRIA DE BIOETANOL PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS E ÁCIDOS GRAXOS POLIINSATURADOS

Sandra Carla Pires Ribeiro

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:

Estevão Freire, D.Sc.

Marta Cristina Picardo, D.Sc.

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Orientado por:

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

Cláudia do Rosário Vaz Morgado, D. Sc

José Luiz de Medeiros, D. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2012

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por toda força e direção que permitiram a conclusão de mais uma etapa de minha vida.

Agradeço a toda minha família, em especial aos meus pais Helemilton Ribeiro e Sônia Ribeiro e irmãs Vanessa Ribeiro e Camila Ribeiro, por todo apoio, carinho, paciência e compreensão, principalmente ao longo dos anos de graduação.

Aos amigos e colegas da Escola de Química - UFRJ com os quais convivi ao longo da graduação, e que me ensinaram a ser uma pessoa melhor.

À professora Ofélia de Queiroz por todo conhecimento, ensinamento, carinho e dedicação em me orientar.

À professora Cláudia Morgado por toda orientação e oportunidade que me foram dadas.

Ao professor José Luiz pelos conhecimentos transmitidos aos estudantes do laboratório H2CIN.

Às professoras Ana Campello, Andréa Salgado, Egle Setti, Maria José Guimarães, Flávia Alves, Helen Ferraz, Mônica Antunes, Silvia Silva e Verônica Calado por toda dedicação, apoio, orientação e estímulo ao longo desses anos.

A Agência Nacional de Petróleo, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT via PRH-41, pelas oportunidades de aperfeiçoamento profissional através da ênfase em “Segurança, Meio Ambiente e Saúde.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade de realizar um curso de graduação em engenharia química complementado por um intercâmbio na Ecole Centrale Paris.

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

REUSO DE CO₂ E VINHOTO EMITIDOS NA INDÚSTRIA DE BIOETANOL PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS E ÁCIDOS GRAXOS POLIINSATURADOS

Sandra Carla Pires Ribeiro
Junho, 2012

Orientadores: Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D.

Prof. Cláudia do Rosário Vaz Morgado, D. Sc.

Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc.

Estudos indicam a expansão do mercado de produção e demanda de etanol. Considerando-se que esta produção quando atendida por processos fermentativos está associada à emissão de correntes de reconhecido impacto ambiental, a saber, CO₂ e vinhoto, o reaproveitamento destas na produção de biocombustíveis e bioprodutos tais como ácidos graxos poliinsaturados (PUFA's) representariam um avanço na direção de produção limpa de energia renovável. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo o estudo da viabilidade técnica de recuperação de resíduos gerados pelas indústrias de bioetanol pelo reuso de correntes de dióxido de carbono e vinhoto para produção de biocombustíveis e bioprodutos, notadamente PUFA's. A metodologia de análise baseia-se no emprego de simulação (via Simulador UNISIM Design, Honeywell) de uma unidade de produção de microalgas composta de dois módulos para a produção final de biocombustíveis e bioprodutos: (i) módulo de biofixação do CO₂ emitido na fermentação (meio de cultivo autotrófico) e (ii) módulo de remoção da carga orgânica do vinhoto (meio de cultivo heterotrófico). No processo concebido, a biomassa proveniente dos dois módulos é pós-processada por extração com solvente para obtenção de bioóleo que é transesterificado e fracionado para produção de biodiesel e ácidos graxos poliinsaturados (PUFA's). Adicionalmente, o processo contempla a geração de gás de síntese a partir da gaseificação dos resíduos de correntes intermediárias (biomassa residual e glicerol). As propriedades físico-químicas dos triglicerídeos presentes no óleo, bem como de seus correspondentes ésteres e ácidos graxos foram são estimadas por método de contribuição de grupos.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução.....	9
I.1. Biocombustíveis.....	9
I.1.1. Etanol.....	10
I.1.2. Biodiesel.....	13
I.2. Microalgas.....	16
I.3. Ácidos Graxos Poliinsaturados (PUFA's).....	18
I.4. Objetivo do trabalho.....	21
Capítulo II – Óleos vegetais, óleos de microalgas e biodiesel.	23
Capítulo III – Metodologia de estudo.....	26
III.1. Definição do diagrama de blocos do processo.....	26
III.2. Escolha e representação da biomassa.....	27
III.3. Cálculo de propriedades termodinâmicas.....	32
III.3.1. Cálculo da Pressão de Vapor.....	33
III.3.2. Cálculo de Propriedades Críticas (V_c , T_c , P_c) e Temperatura de ebulição.....	36
III.3.3. Cálculo da viscosidade.....	38
Capítulo IV – Caso de Estudo - Simulação e Resultados.....	40
IV.1. Produção de biomassa.....	42
IV.2. Desidratação da microalga.....	49
IV.3. Extração de lipídios com n-hexano.....	50
IV.4. Transesterificação do óleo de microalga.....	53
IV.5. Recuperação de Metanol.....	57
IV.6. Separação do glicerol.....	59
IV.7. Separação de ésteres saturados de poliinsaturados.....	61
IV.8. Purificação do biodiesel.....	62
IV.9. Hidrólise de ésteres poliinsaturados para obtenção de PUFA's.....	62
IV.10. Gaseificação de correntes residuais.....	67
IV.11. Produção de Gás Hidrogênio.....	72
Capítulo V – Conclusões.....	75
Capítulo VI – Perspectivas e Tendências Futuras.....	77
Capítulo VII. Anexo.....	79
Capítulo VIII – Referências Bibliográficas.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Consumo Mundial de Energia ao longo dos anos.	9
Figura 2: Estimativas para oferta e demanda para bioetanol em 2015.	11
Figura 3: Esquema das principais etapas do processo de produção de bioetanol.	12
Figura 4: Algas cultivadas em lagoas abertas e sistemas fechada.	17
Figura 5: Algas cultivadas em fotobioreatores. Fonte : Algae Tech International	18
Figura 6: Estruturas de alguns ácidos graxos poliinsaturados.	19
Figura 7: Família de ácidos graxos poliinsaturados.	20
Figura 8: Correlação da pressão de vapor pelo método da contribuição de grupos.	33
Figura 9: Expressão do termo correção Q e parâmetro q.	34
Figure 10: Expressões para ξ_1 e ξ_2	34
Figura 11: Modelo de estimação de propriedades.	36
Figure 12: Fluxograma do projeto proposto.	41
Figure 13: Simulação do fotobioreator da biomassa no simulador de processos Unisim Design.	45
Figura 14: Simulação do cultivo heterotrófico no simulador de processos Unisim Design.	48
Figure 15: Simulação do processo de desidratação da suspensão de microalgas.	50
Figure 16: Processo de desidratação da biomassa seguida de extração com solvente hexano.	52
Figure 17: Reação Global de Transesterificação.	54
Figura 18: Possíveis reações paralelas a transesterificação.	54
Figure 19: Simulação da etapa de transesterificação.	55
Figure 20: Característica das correntes empregadas na simulação etapa de transesterificação.	56
Figure 21: Simulação da etapa de recuperação do metanol.	57
Figura 22: Simulação da etapa de transesterificação, recuperação e reciclo do metanol.	58
Figura 23: Simulação da etapa de separação biodiesel/glicerol.	59
Figure 24: Simulação- etapa de hidrólise de ésteres insaturados.	64
Figura 25: Simulação da etapa de separação de metanol e água.	66
Figure 26: Simulação da etapa de gaseificação.	68
Figure 27: Simulação da etapa reação de shift.	72
Figure 28: Simulação completa do processo proposto através do software Unisim Design.	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de algumas propriedades do biodiesel oriundo de microalga e o convencional.	25
Tabela 2: Composição bioquímica de algumas espécies de algas.....	28
Tabela 3: Composição da <i>Chlorella protothecoides</i>	30
Tabela 4: Distribuição de FAME de uma amostra de biodiesel obtido a partir do óleo de <i>Chlorella protothecoides</i>	31
Tabela 5: Elementos cujas propriedades foram recalculadas para a simulação.	33
Tabela 6: Parâmetros da correlação da pressão de vapor em função da temperatura.....	33
Tabela 7: Parâmetros f_0 , f_1 , s_0 e s_1	34
Tabela 8: Parâmetros α , β , γ , δ	34
Tabela 9: Resultados obtidos através do método de contribuição de grupos proposto por Ceriani et al, 2003.....	35
Tabela 10: Funções $F(x)$ para a equação de Marrero et al, 2001.....	37
Tabela 11: Parâmetros ajustáveis para a equação de Marrero et al, 2001.	37
Tabela 12: Contribuição dos grupos de primeira e segunda ordem.	38
Tabela 13: Propriedades estimadas de acordo com o método desenvolvido por Marrero et al 2001....	38
Tabela 14: Viscosidade dos componentes químicos presente na simulação em função da temperatura.	39
Tabela 15: Composição elementar das principais biomoléculas.	43
Tabela 16: Característica composicional (C e N) de diferentes cargas de vinhoto.	46
Tabela 17: Características das correntes de biomassa na simulação da unidade de produção de biodiesel.	49
Tabela 18: Correntes obtidas nas etapas de extração e recuperação do solvente.	53
Tabela 19: Corrente “biodiesel+subprodutos” – saída do reator de conversão.	56
Tabela 20: Correntes de metanol referente ao reciclo do reagente no processo.....	58
Tabela 21: Correntes obtidas a partir da simulação da etapa de separação de glicerol.	60
Tabela 22: Composição da corrente “Biodiesel” obtida na simulação.....	60
Tabela 23: Coluna de separação de ésteres insaturados.	61
Tabela 24: Características das correntes da coluna de separação T-100.	62
Tabela 25: Característica das correntes envolvidas na etapa de hidrólise no reator CVR101 e CVR102.	64
Tabela 26 : Características das correntes envolvidas na simulação da hidrólise.....	65
Tabela 27: Caracterização das correntes de saída do vaso separador V100.....	66
Tabela 28: Corrente PUFA_final.....	67
Tabela 29: Produção de CO e H ₂ conforme se varia a temperatura de gaseificação.	69
Tabela 30: Variação da razão H ₂ :CO em função da vazão de comburente.	71
Tabela 31: Características das correntes envolvidas na etapa de gaseificação.....	71
Tabela 32: Característica da corrente “Mistura de gases” que sai do reator GBR-100.	71
Tabela 33: Característica das correntes de saída do reator ERV-100.....	74

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Porcentagem de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados.....	29
Gráfico 2: Distribuição de FAME de uma amostra de biodiesel obtido a partir do óleo de Chlorella protothecoides.	31
Gráfico 3: Composição da corrente Biodiesel.....	60
Gráfico 4: Composição da corrente PUFA_final.	67
Gráfico 5: Produção de CO ₂ quando se varia a vazão de comburente.....	70
Gráfico 6:Produção de CO quando se varia a vazão de comburente.....	70
Gráfico 7:Produção de Hidrogênio em função da vazão de água fornecida.....	73

Capítulo I – Introdução

I.1. Biocombustíveis

O termo biocombustível refere-se aos combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos que são predominantemente produzidos a partir de matérias-primas biorenováveis (M. Fatih Demirbas, 2011).

De acordo com a Ahmad A. L., et al, 2010, estudos realizados pela Agência Internacional de Energia, o mundo necessitará de quase 60% mais energia em 2030, comparado com os dias de hoje, dos quais 45% serão contabilizados pela China e Índia. Se esta tendência continuar, o mundo será confrontado com uma crise energética por causa da depleção das reservas fósseis em menos de 45 anos.

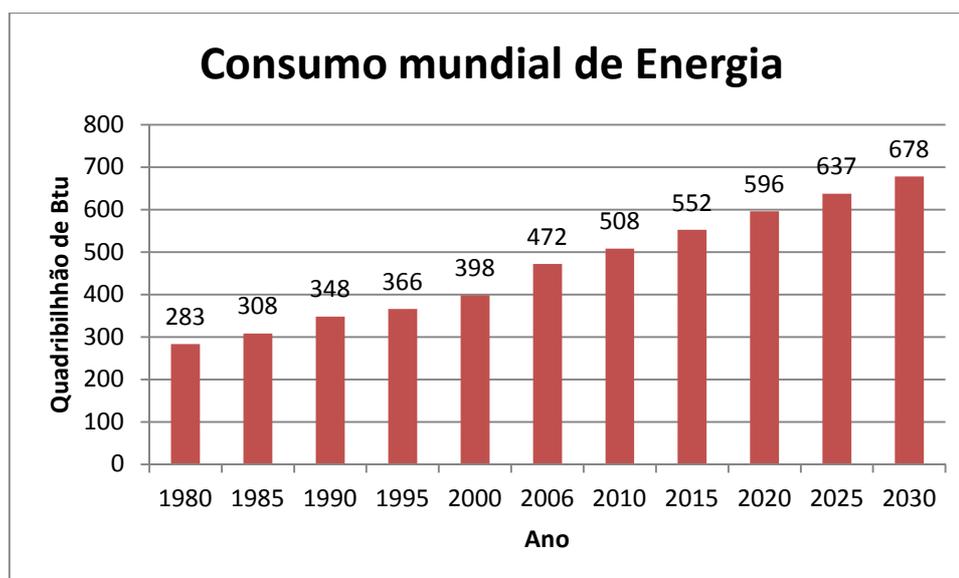


Figura 1: Consumo Mundial de Energia ao longo dos anos. Fonte: Ahmad A.L. et al, 2010.

Dessa forma, a busca por fontes de energia renovável tem se tornado um desafio chave neste século a fim de estimular o desenvolvimento energético sustentável para o futuro, uma vez que a queima de combustíveis fósseis tem levantado inúmeras questões ambientais, entre elas, o aquecimento global, devido aos gases ocasionadores de efeito estufa. Fontes de energia renováveis tais como solar, eólica, geotérmica, e oriunda de biomassa e resíduos têm sido desenvolvidas com sucesso em vários países a fim de limitar o uso de combustíveis cuja origem é o petróleo.

Espera-se, dessa forma, a partir do emprego dos biocombustíveis, uma redução na dependência da importação de petróleo, redução das emissões de gases poluentes além de uma revitalização na economia por aumento da demanda e dos preços de produtos agrícolas. Combustíveis oriundos de material vegetal aparecem ser uma atrativa alternativa fonte de energia. Comparada com outras formas de energia, tais como eólica, solar e maremotriz, os biocombustíveis permitem que a energia seja estocada e que possa ser usada em motores existentes e em infra-estruturas de transporte depois de misturadas em vários graus com o diesel de petróleo (Amaro et al, 2011). De acordo com Lam et al, 2011, resultados obtidos pela Agência Internacional de Energia de 2010 indicam que combustíveis renováveis tais como biodiesel terão papel crucial como alternativa de energia renovável no futuro a fim de diversificação de fontes globais de energia.

Entre os principais biocombustíveis, destacam-se bioetanol, biodiesel, biogás, gás hidrogênio, gás de síntese, obtidos a partir de fontes renováveis de energia.

I.1.1. Etanol

Desde a década de 1970, com o programa Nacional do Alcool (Pro-Alcool), criado pelo decreto-lei 76.593 de 14 de novembro de 1975, o mercado do etanol foi reavivado. Essa iniciativa foi a forma encontrada pelo governo para fazer frente à crise global do petróleo, com o objetivo de garantir o suprimento de etanol no processo de substituição à gasolina, apoiar o desenvolvimento tecnológico da indústria sucroalcooleira, usando-se a cana de açúcar como matéria-prima.

De acordo com Mussatto et al, 2010, com a intervenção substancial do governo para aumentar o suprimento e a demanda por etanol, o Brasil desenvolveu capacidade institucional e tecnológicas para uso de energia renovável em larga escala. Na primeira fase do programa, até 1979, a ênfase foi a produção de etanol anidro para ser misturado à gasolina. Na segunda fase, a ênfase passou a ser o etanol hidratado, usado puro em motores adaptados para o combustível. Em 1984, a maioria dos carros vendidos no Brasil funcionava com o bioetanol hidratado como combustível, ou seja, 96% bioetanol + 4% de água. Segundo Gauder M. et al, 2010, o investimento neste programa foi de 11.3 bilhões na indústria do açúcar a partir de cana, produção de etanol e dispositivos.

Esta tendência foi apenas interrompida pela liberalização dos preços do açúcar e do etanol entre 1997 e 1999, quando os preços caíram fortemente e nem toda a cana foi colhida devido a circunstâncias não rentáveis.

Contudo, com a introdução em larga escala de veículos de combustível modelo flex, a indústria automotiva brasileira experimentou novamente o aumento da demanda e o escoamento da produção de etanol. De acordo com Pacini H. et al 2010, a produção de etanol indicada pela União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA) alcançou 27 bilhões de litros depois da colheita de 2008/2009.

Ainda hoje, o governo tem forte influência sobre os preços através da criação de cotas obrigatórias em misturas de gasolina e etanol. Esta cota foi ajustada para 25% em 2007, e foi temporariamente diminuída para 20% em 2010. Em 2008, a quantidade total de etanol disponível era de 19,6 milhões m³ comparado com 18,9 milhões m³ de gasolina. Ao mesmo tempo, 5,1 milhões de m³ foram exportados, fazendo do Brasil o maior exportador de etanol no mundo.

De acordo com relatório emitido pelo BNDS, 2008, bioetanol de cana-de-açúcar-Energia para o desenvolvimento sustentável, os resultados obtidos através de uma avaliação realizada na evolução da frota de veículos leves no Brasil e dos históricos de consumo de combustíveis indicam que, para 2015, a demanda interna de bioetanol poderá estar entre 28 bilhões de litros e 34,3 bilhões de litros, assumindo que 50% e 75% do consumo dos veículos flexíveis, respectivamente, serão atendidos pelo bioetanol hidratado.

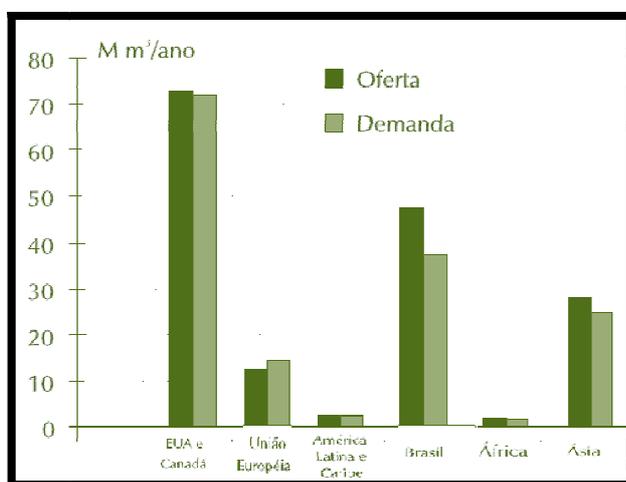


Figura 2: Estimativas para oferta e demanda para bioetanol em 2015.

Fonte: Relatório BNDS, 2008.

O continente americano é o maior produtor de etanol, sendo que Brasil e Estados Unidos representam um importante papel neste setor.

A resolução ANP nº 23, 2010, é o regulamento técnico que se aplica ao etanol anidro combustível de referência e ao etanol hidratado combustível de referência, nacionais ou

importados, destinados à utilização em ensaios de avaliação de consumo de combustível e emissões veiculares para homologação de veículos automotores. A determinação das características do produto é realizada mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e da American Society for Testing of Materials (ASTM).

Segundo Mussatto, S. et al, 2010, a produção de etanol é geralmente realizada em três etapas principais:

- 1) Após o pré-tratamento da matéria prima, a cana-de-açúcar passa por um processo de moagem a partir do qual se obtém um caldo, que será empregado para a produção de açúcar e/ou etanol.
- 2) Fermentação do caldo ou do melaço (quando produz-se também açúcar) é realizada através da levedura *Saccharomyces spp* - Tal levedura possui uma boa capacidade fermentativa, alta tolerância ao etanol e a outros inibidores aliado a sua capacidade de crescer rapidamente sob condições anaeróbicas que são as características em reatores de fermentação de larga escala. Formação do mosto fermentado.
- 3) Separação e Purificação do etanol - Processos de destilação e retificação do mosto fermentado para obtenção do álcool hidratado, além da etapa de desidratação para obtenção do álcool anidro (misturado à gasolina). O etanol produzido é estocado em grandes tanques de armazenamento.

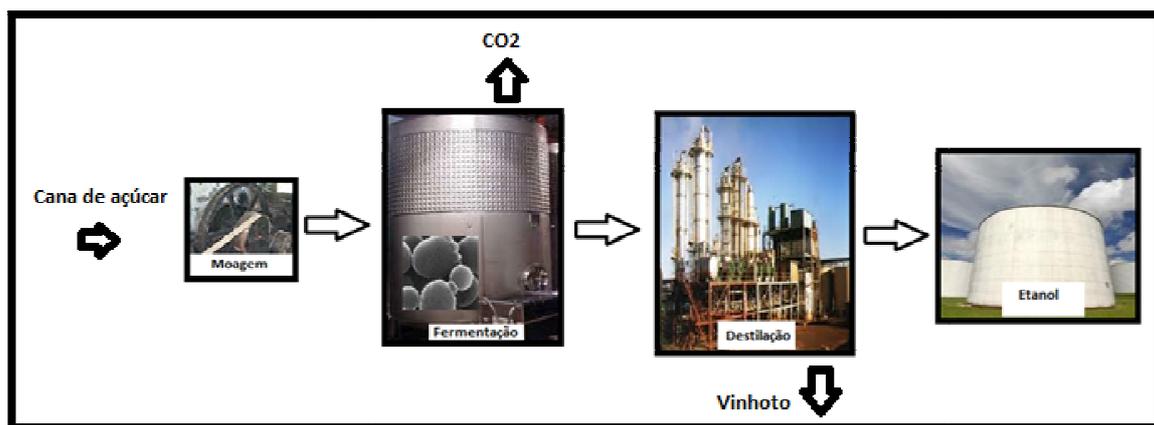


Figura 3: Esquema das principais etapas do processo de produção de bioetanol.

De acordo com o relatório emitido pelo BNDS – Ampliação da produção de etanol e cogeração de energia, em 2003, novas usinas de produção de bioetanol seriam produzidas a fim de se atender a crescente demanda. As mesmas teriam uma produção diária de 450.000 litros de etanol anidro/dia, com eficiência de 80 litros de etanol anidro/ton de cana-de-açúcar.

Contudo, na produção de bioetanol, um dos principais resíduos formados nesse processo é o vinhoto. Segundo Prada S. M. et al, 1997, o vinhoto é um subproduto do processamento da cana de açúcar, ou seja, é o resíduo que sobra após a destilação fracionada do mosto fermentado, rico em matéria orgânica e sais minerais, principalmente o potássio. Normalmente, para cada litro de bioetanol produzido, formam-se 10 a 15 litros de vinhoto. Com programa do Pró-Álcool, e a conseqüente expansão da indústria alcooleira do país, ocorreu um aumento significativo da produção de álcool, e também da geração deste resíduo, o que na safra de 2006/2007 atingiu cerca de 190 bilhões de litros.

O que se constata é que este resíduo vem sendo empregado como fertilizante ou como complemento de ração animal, quando na verdade possui um alto potencial para geração de energia, através da formação de biomassa, que poderá ser processada a fim de se obter biocombustíveis.

I.1.2. Biodiesel

Biodiesel refere-se a todo biocombustível equivalente ao diesel produzidos a partir de material biológico renovável que normalmente necessita de um processo especial para transformá-lo em combustível. É uma mistura de ésteres monoalquílicos de longas cadeias de ácidos graxos derivados de matérias-primas renováveis tais como óleos de plantas a partir de processos de transesterificação. As vantagens do uso de biodiesel residem no fato de que ele é um dos combustíveis mais renováveis, não tóxico e biodegradável. Segundo Huang G. et al, 2009, o biodiesel parece ter várias propriedades favoráveis ambientalmente, de modo que se empregado como fonte de energia, a liberação na atmosfera de conteúdos de enxofre e monóxido de carbono seriam reduzidos em 30% e 10% respectivamente, este último devido principalmente ao seu alto teor de oxigênio em sua molécula, o que favorece uma combustão completa. Além disso, o biodiesel não contém substâncias que são perigosas ao ambiente. Pesquisas têm indicado que o uso do biodiesel como combustível poderá diminuir 90% da toxicidade do ar e 95% de câncer quando comparado com o diesel comum. O biodiesel pode ser usado em motores já existentes sem que haja a necessidade de modificá-los, aliada a sua adequação em misturas com diesel.

Segundo Lam et al, 2011, o uso de microalgas para obtenção do óleo poderá contribuir através da captura de CO₂, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa, uma vez que são microrganismos autotróficos capazes de biofixar dióxido de carbono em suas células para o

seu crescimento com eficiência de 10 a 50 vezes maior comparado com as plantas terrestres. Outras vantagens seriam a redução dos impactos ambientais relativos ao uso dos solos para plantio de grãos (oleaginosas) a partir dos quais se obteria o óleo para a obtenção de biodiesel.

As microalgas vêm ganhando interesse no cenário atual devido ao seu potencial de crescimento, associado ao seu conteúdo de nutrientes tais como carboidratos, proteínas e lipídios, a partir dos quais se podem obter produtos de valor agregado de interesse para os setores farmacêuticos e alimentícios, bem como para o setor energético, na medida em que biocombustíveis tais como biodiesel, biometano, gás de síntese e bioetanol podem ser produzidos. Aliás, a biomassa resultante após a extração do óleo poderá ser processada a fim de se obter outras formas de biocombustíveis tais como etanol, metano, gás hidrogênio, gás de síntese, por exemplo, ou simplesmente como fertilizante ou mesmo gaseificada para cogeração de energética (eletricidade e calor). Alternativamente, uma ampla série de finas substâncias químicas, tais como ácidos graxos poliinsaturados poderão ser obtidas.

Contudo há de se ressaltar que estudos de análise do ciclo de vida do processo de produção do biodiesel a partir de microalgas são escassos na literatura, principalmente devido à falta de informações concernentes ao estudo da cadeia completa, ou seja, desde o cultivo de microalgas até obtenção do biocombustível e descarte final de possíveis resíduos.

Todos os estágios de um processo geram impactos ambientais, e dependendo da tecnologia empregada, diversos fatores podem influenciar no resultado da Análise do Ciclo de Vida de um processo, técnica cujos padrões são estabelecidos pela ISO 14040:2006 e 14044:2006 e que descreve as emissões que ocorrem durante a vida útil do processo e os impactos relativos às mesmas. De acordo com Lam et al, 2011, os seguintes fatores relacionados ao processo de produção devem ser considerados, para o caso dos estudos de biodiesel a partir de microalgas:

1) As condições e métodos de cultivo celular – Dependendo das condições de cultivo e estresse às quais as microalgas estejam submetidas, a porcentagem de lipídeo e a taxa de crescimento se modificam.

2) As fontes de nutrientes fornecidos para as microalgas – Microalgas necessitam de nutrientes como nitrogênio e fósforo, que normalmente são obtidos a partir de fertilizantes. Contudo, a produção destes está associada a um gasto energético extremamente elevado, e altas emissões de gases de efeito estufa. Dessa forma, pensando-se em uma produção de larga escala de biodiesel, onde os impactos devido ao alto consumo de fertilizantes seriam

consideráveis, uma alternativa atraente que é proposta seria o uso de efluentes residuais como forma alternativa ao fornecimento desses suprimentos. Assim, as microalgas ajudariam no processo de purificação e tratamento de efluentes e ao mesmo tempo obteriam seus nutrientes.

3) Sistema de cultivo de microalgas autotróficas (lagoas abertas ou fotobiorreatores) – Um efetivo sistema de cultura deve consistir de critérios como área de iluminação efetiva, ótima transferência gás-líquido, facilidade de operação, baixo nível de contaminação, baixo custo de produção e mínima área necessária. Fotobiorreatores apresentam-se mais atrativos para a produção de biomassa em escala comercial.

4) Método de recuperação das microalgas – A partir do momento em que as microalgas atingem o estado estacionário, é o momento de separá-las da água e recuperar a biomassa para o processo de downstream. Contudo, devido ao seu tamanho (1 -20 μm) essa etapa torna-se uma etapa desafiante. Os possíveis métodos empregados para a recuperação da biomassa seria através da sedimentação, floculação/flotação e espessamento através de filtração e centrifugação para a concentração da biomassa. Este último método envolve gastos energéticos elevados e, portanto o estudo e a combinação de processos para que se reduza o consumo energético nessa etapa é fundamental.

5) Desidratação da biomassa – A remoção de água é uma etapa fundamental uma vez que esta inibe as etapas subsequentes para a extração de lipídio e transesterificação. Contudo, esta etapa de desidratação exige a queima de combustíveis fósseis. Dessa forma, tornam-se fundamentais novas tecnologias de secadores mais eficientes ou mesmo uso da energia solar, de modo a tornar viável, em termos energéticos e econômicos, a produção comercial do biodiesel.

6) Método de extração do lipídio – o método de extração dos lipídios a partir da biomassa pode ser realizado através do uso de solventes para biomassa seca ou por meio de fluido supercrítico para biomassa úmida. Contudo a extração por solventes está atrelada a sua toxicidade, principalmente quando se pensa em escala comercial, e isso certamente influencia nos estudos de impacto do processo.

7) A forma de obtenção do biodiesel – Catálise homogênea (ácida ou básica), catálise heterogênea ou transesterificação in situ, onde os processos de extração e transesterificação ocorrem em uma única etapa.

8) A obtenção de produtos de valor agregado juntamente com o biodiesel - É de grande importância que, juntamente com o biodiesel, outros produtos de valor agregado sejam obtidos a fim de que a produção de biodiesel em escala comercial seja sustentável em longo prazo.

Todos esses gargalos são relevantes e devem ser estudados a fim de que a produção de biodiesel a partir de microalgas seja sustentável e viável economicamente.

I.2. Microalgas

Microalgas são microrganismos unicelulares fotossintetizantes que produzem proteínas, lipídios e carboidratos em grandes quantidades em um curto período de tempo devido a sua enorme capacidade de converter CO₂ em biomassa que poderá ser processada em biocombustíveis e em produtos químicos de valor agregado. Dessa forma, podem ser convertida em biodiesel, bio-etanol, bio-óleo, bio-hidrogênio, bio-metano via processos bioquímicos, químicos e termoquímicos, tais como, liquefação, pirólise, gaseificação, extração e transesterificação, fermentação e digestão anaeróbica. (M. Fatih Demirbas, 2011).

Os principais componentes necessários para o crescimento fotossintético são luz solar, carbono inorgânico (por exemplo, o dióxido de carbono), água, vitaminas e sais inorgânicos (oligonutrientes). Contudo, torna-se necessário um bom balanço entre parâmetros operacionais tais como PH, temperatura e intensidade de luz, taxa de remoção de produto. Dessa forma, uma avaliação quantitativa da influência desses parâmetros deve ser realizada a fim de que se domine a manipulação de microalga para a produção de biodiesel, e dessa forma conseguir obter com sucesso a biomassa e conseqüentemente assegurar que as especificações serão cumpridas (Amaro et al, 2011).

O biodiesel produzido a partir de microalgas tem recebido notada atenção em pesquisas como alternativa para a produção de energia sustentável, uma vez que sua produção a partir de óleos de plantas tem levantado preocupações com relação à sustentabilidade desta prática. Nesse contexto, o uso de microalgas apresenta vantagens, já que produzem tipicamente mais óleo, ocupem menos espaço, e podem crescer em terras improdutivas para agricultura. A alta taxa de crescimento de microalgas torna-as viáveis para satisfazer a demanda massiva de biocombustíveis. Além disso, a tolerância de microalgas para altos conteúdos de CO₂ em correntes gasosas permite uma alta eficiência para a mitigação do CO₂. Dessa forma, o cultivo de algas pode ser acoplado a outro tipo de remediação ambiental que irá aumentar a produtividade enquanto proporciona a mitigação da poluição. Águas residuais oriundas de fontes industriais ou domésticas podem já conter nutrientes tais como nitrogênio e sais fosfatados necessários para o crescimento do meio. Isto permite que a produção de algas seja

mais barata enquanto que simultaneamente promove o tratamento das águas (Ayhan Demirbas, 2010).

Reatores industriais para cultura de algas são lagoas abertas, fotobiorreatores e sistemas fechados. Este último é similar às lagoas, diferenciando-se pela climatização do ambiente, requerendo, portanto maiores gastos e manutenção. Segundo Amaro H. M et al, 2011, lagoas abertas são relativamente mais baratas de serem construídas e de fácil operação. Contudo, podem empregar uma grande área, e os problemas relacionados a sua contaminação bem como a estabilidade do sistema (temperatura, ph) são difíceis de serem controlados. Fotobiorreatores possuem potencial em atingir alta produtividade de biomassa enquanto que simultaneamente podem remover nutrientes de águas residuais e lavagem de gases de usinas elétricas. (M. Fatih Demirbas, 2011). Contudo, embora possuam um maior rendimento por hectare com relação aos outros, estão atrelados a custos mais elevados para a sua manutenção. Dessa forma, a maior parte dessas empresas vem utilizando a tecnologia de sistemas fechados ou fotobiorreatores, que normalmente são instalados perto de fontes de CO₂, com o adicional propósito de sequestro de carbono. Pelo contrário, poucas empresas empregam o sistema de lagoas abertas, que seriam atrativas somente em regiões onde terra suficiente poderia ser alocada para o crescimento de algas, sem interferir no suprimento de alimento.

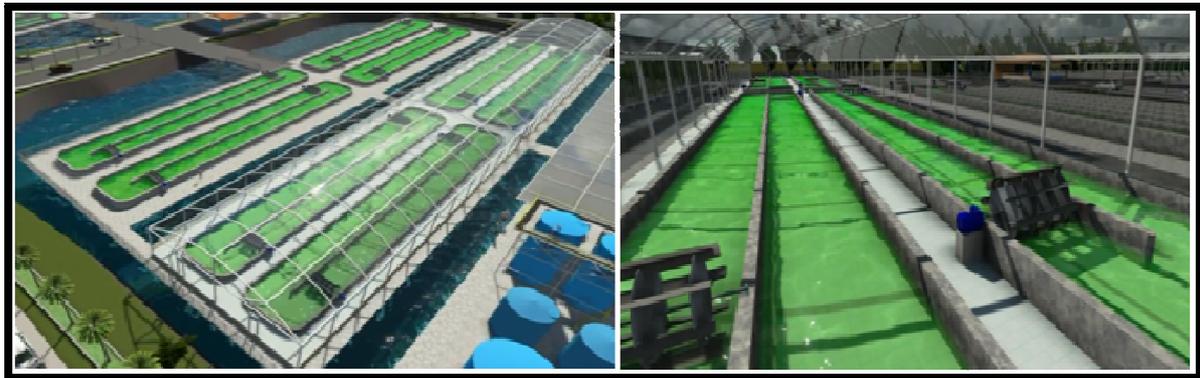


Figura 4: Algas cultivadas em lagoas abertas e sistemas fechados.

Fonte: Algae Tech International –TPM Malaysia (simulação).



Figura 5: Algas cultivadas em fotobioreatores. Fonte : Algae Tech International –TPM Malaysia (simulação).

Contudo, para o crescimento da biomassa, a microalga depende criticamente de suprimento suficiente à base de carbono, além de luz solar para que realize a fotossíntese. Para determinadas espécies de algas, tais como *Chlorella protothecoides*, tipos de metabolismo alternativos podem ser desenvolvidos, dependendo das condições do meio de cultivo a que são submetidas, o que permite o seu desenvolvimento de maneira não apenas autotrófica, mas também heterotrófica ou mistotrófica.

De acordo com Amaro et al, 2011, o crescimento sob condições heterotróficas, emprega o carbono orgânico que pode ser oriundo de diversas fontes na ausência de luz. Este tipo de cultivo evita os problemas associados com baixa disponibilidade de luz quando se tem um meio de cultivo autotrófico com alta densidade celular. Dessa forma, uma maior produção de biomassa poderá ser alcançada. Aliás, evidências têm indicado que o crescimento heterotrófico proporciona melhores produtividades de óleo quando comparado com o crescimento heterotrófico.

I.3. Ácidos Graxos Poliinsaturados (PUFA's)

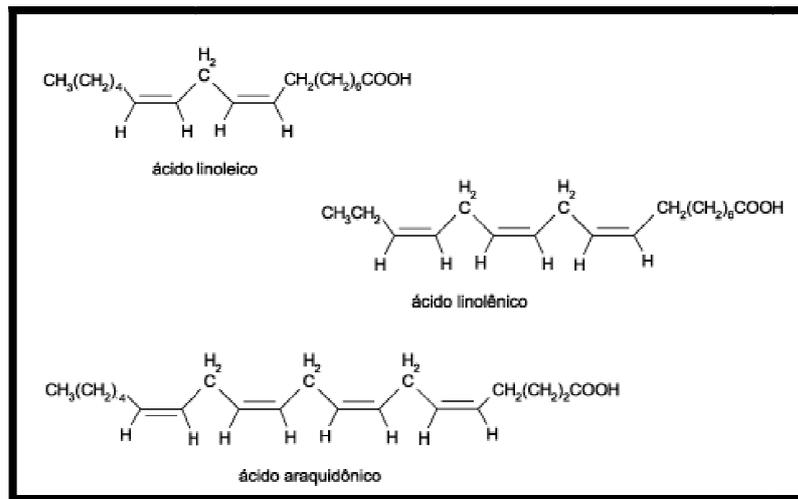
Os ácidos graxos fazem parte da estrutura de grande parte dos lipídios. Os ácidos graxos essenciais, aqueles que os animais não conseguem sintetizar, são imprescindível na dieta. Eles fazem parte da família dos (ômega-6) e (ômega-3).

Os principais ácidos graxos poliinsaturados essenciais (PUFA's) são listados abaixo:

- Ácido linoléico (LA) (ômega-6)
- Ácido araquidônico (AA) (ômega-6)

- Ácido gama-linoléico (GLA) (ômega-6)
- Ácido dihomograma-linoléico (DGLA) (ômega-6)
- Ácido alfa-linoléico (ALA) (ômega-3)
- Ácido alfa-linolênico (LNA) (ômega-3)
- Ácido eicosapentaenóico (EPA) (ômega-3)
- Ácido docosahexaenóico (DHA) (ômega-3)

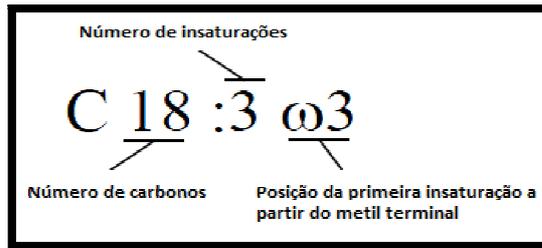
A figura 6 representa a estrutura de alguns ácidos graxos poliinsaturados:



Os ácidos graxos tipo ômega-3 constituem uma família específica dentro de ácidos graxos poliinsaturados. O seu precursor é o ácido alfa linolênico (C18:3 ω-3), e esta estrutura química é que o distingue do ácido linoleico (C18: 2 ω-6), que é o precursor da família ômega 6. Os ácidos graxos ômega-3 são de origem vegetal ou animal.

Segundo Robles et al, 1998, PUFA's derivados de óleo de peixe apresentam alguns inconvenientes: desagradável odor e contaminação com metais pesados, presença de colesterol, variável produção e um complexo perfil de ácidos graxos(mais de 50 tipos poderiam estar presentes). Em contraste, PUFA's obtidos a partir de microalgas não possuem essas desvantagens e sua composição de ácidos graxos mais simples facilita a etapa de purificação.

Ácidos poliinsaturados contêm duas ou mais ligações duplas. Dependendo da posição da primeira dupla ligação, os ácidos graxos podem ser ω3 (duplas ligações começam no terceiro carbono contando a partir do metil no final da cadeia) ou ω6 (duplas ligações começam no sexto carbono contando a partir do metil no fim da cadeia).



Estudos clínicos vêm mostrando que os poliinsaturados ômega-3 além de protegerem o coração e as artérias, auxiliam na redução do colesterol e triglicérides, mantém estáveis os níveis da pressão arterial, fortalecem o sistema imunológico, são coadjuvante nos tratamentos de pele, podem ainda auxiliar nos tratamentos contra depressão, além de prevenir contra diabetes do tipo 2, entre outros.

O esquema abaixo representa as duas famílias de ácidos graxos poliinsaturados e as sequenciais transformações bioquímicas a partir de seus respectivos precursores.

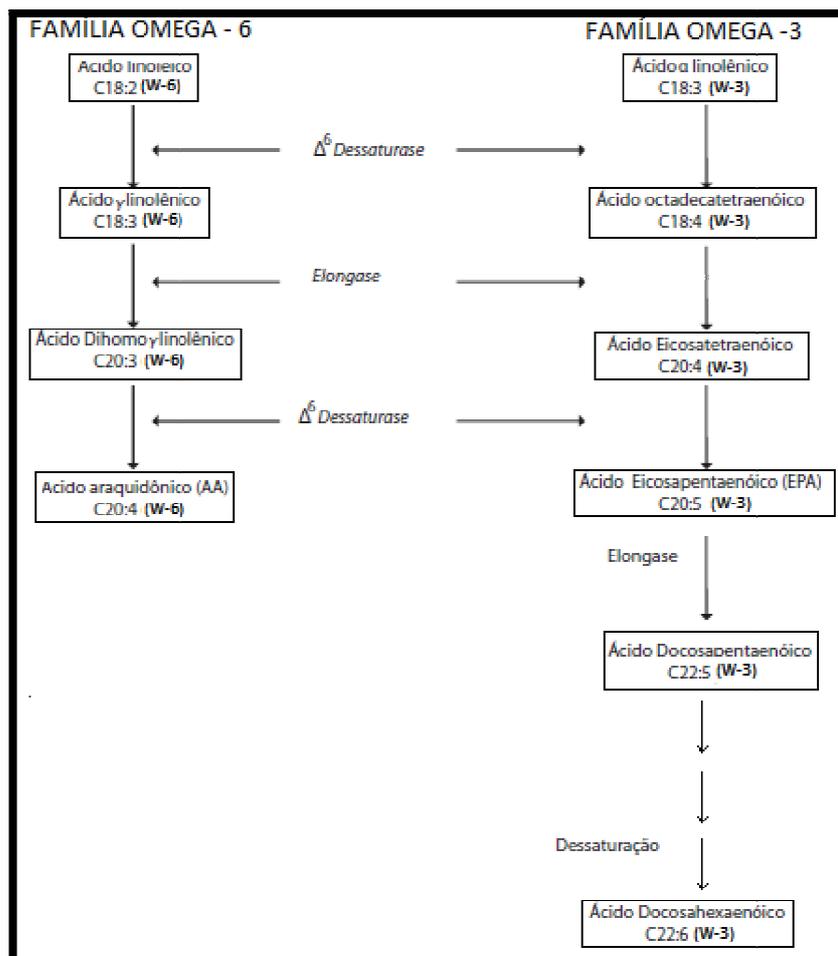


Figura 7: Família de ácidos graxos poliinsaturados. Fonte: Adaptado de Calder, P.C, 2003.

I.4. Objetivo do trabalho

Com a crescente produção de bioetanol, resíduos oriundos dessa indústria tais como dióxido de carbono e vinhoto são produzidos e lançados no ambiente. Contudo, visando alcançar maior sustentabilidade e com a meta de empregar os resíduos oriundos dessa indústria, o presente trabalho tem como objetivo análise técnica através da simulação da unidade de produção de biocombustíveis (biodiesel e gás de síntese) acoplada à produção de co-produtos de valor agregado como os ácidos graxos polinsaturados. O simulador de processos empregado foi Unisim Design (Honeywell).

A grande vantagem da unidade simulada seria que ao mesmo tempo em que se daria um destino para os rejeitos industriais das indústrias de bioetanol, estes serviriam de matéria-prima para a produção de biocombustível e de outros produtos de valor agregado. Como consequência, tal fato proporcionaria maior viabilidade econômica da unidade, uma vez que, a princípio, não se teriam custos associados à compra de matérias-primas aliada à obtenção de outros produtos de alto valor no mercado.

A etapa chave que conectaria os resíduos da indústria de bioetanol e a unidade de produção de biocombustível é a estação de produção de microalgas. Como comentado anteriormente, as microalgas são microrganismos fotossintetizantes, biofixadoras de dióxido e carbono, mas que sob determinadas condições, como por exemplo, a ausência de luz, algumas espécies poderiam se desenvolver heterotroficamente, através do suprimento de matéria orgânica. Nesse sentido, a fim de que todo o resíduo oriundo das unidades de bioetanol pudesse ser empregado como matéria prima para o desenvolvimento de biomassa, a partir da qual posteriormente se obteria o biodiesel, duas estações de produção de microalgas são propostas. A primeira, para a obtenção de biomassa fotossinteticamente, em fotobiorreatores, empregando, o dióxido de carbono liberado pelos fermentadores da indústria de bioetanol. Ao mesmo tempo, uma segunda estação de cultivo heterotrófico (fermentadores escuros) é proposta a fim de que o vinhoto seja processado e usado como matéria orgânica pela microalga.

Dessa forma, a produção de biocombustíveis e ácidos graxos polinsaturados (PUFA's) a partir de microalgas, de um modo geral, se desenvolve em duas partes:

- 1) Processos upstream que corresponde às etapas relacionadas à cultura de microalgas, produção e recuperação de biomassa e sua posterior desidratação.

2) Processos downstream que corresponde às etapas relacionadas à extração do lipídio e as operações unitárias subsequentes a fim de que se possam obter biocombustíveis (biodiesel e gás de síntese) e PUFA's.

O capítulo III descreve a metodologia de estudo empregada no projeto, tal como a definição do diagrama básico do processo, a escolha e a representação da biomassa no simulador e o cálculo das propriedades termodinâmicas dos componentes químicos empregados para a representação da biomassa, uma vez que os componentes triglicéridos, ésteres metílicos e os ácidos graxos correspondentes não constavam na biblioteca do simulador do software Unisim Design, e portanto, foram criados como componentes hipotéticos.

O capítulo IV descreve cada etapa do processamento da biomassa bem como discute os resultados obtidos das operações unitárias simuladas no simulador Unisim Design. Dessa forma, as operações de desidratação da biomassa, extração por solvente do seu conteúdo lipídico, transesterificação dos óleos, separação dos ésteres produzidos de acordo com o interesse, produção de biodiesel, produção de ácidos graxos polinsaturados por hidrólise e gaseificação de correntes residuais para a produção de gás de síntese.

O capítulo V e VI dedicam-se às conclusões de resultados obtidos a partir da unidade simulada, bem como perspectivas e tendências futuras relacionadas à obtenção de biodiesel a partir de microalgas.

Capítulo II – Óleos vegetais, óleos de microalgas e biodiesel.

De acordo com Huang G. et al, 2009, o biodiesel convencional é oriundo principalmente de óleos de semente de oleaginosas tais como soja, palma e girassol , como também resíduos de óleo advindos do setor alimentício.

O número de carbonos na cadeia molecular do diesel é aproximadamente em torno de 15, o que é bem próximo do obtido a partir de óleos de plantas, de modo que as características estruturais do biodiesel determinam que ele seja um substituto viável para as fontes de energia convencionais.

Com a implantação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, do Governo Federal (2004), cujo objetivo é a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do biodiesel, diretrizes foram estabelecidas a essa prática pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) através da resolução 42/2004. Esta resolução define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. A resolução estabelece tanto as normas como as especificações do novo combustível para proteger os consumidores, consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico nº 42/2004.

Contudo, nos últimos anos, as microalgas vêm sendo sugerida como candidatas em potencial para a produção de combustíveis. As microalgas quando comparadas com oleaginosas, apresentam maior produtividade de biomassa que plantas terrestres, algumas espécies podem acumular de 20-50% (w/wseco) de triglicerídeos, enquanto que não é necessária nenhuma terra agrícola de alta qualidade para o seu crescimento, e mesmo nenhuma, se o cultivo offshore for considerado. Além disso, apesar do seu crescimento em meio aquoso, as microalgas precisam de taxas menores de renovação de água que o cultivo terrestre, reduzindo fortemente a carga de água doce. Na realidade, microalgas podem ser cultivadas em águas salobras, evitando assim o uso de pesticidas e herbicidas, necessitando de poucos e não caros nutrientes. A alta salinidade previne uma extensa contaminação, enquanto que ao permitir que a água do mar seja diretamente usada evita o esgotamento das fontes de água doce (Amaro et al, 2011).

Segundo F. Xavier Malcata, 2011, o óleo oriundo de oleaginosas seria capaz de fornecer o biodiesel apenas como mistura ao diesel de petróleo, mas seria incapaz de fornecer a

quantidade suficiente para substituir combustíveis a base de petróleo. Como por exemplo, o óleo de palma, que está entre os óleos mais produzidos, possui um rendimento menor que 6000l/hectare, o que exigiria 110 milhões de hectares de terra anuais para suprir a necessidade energética dos EUA. Contudo, a produtividade das microalgas podem atingir até 1.5Kg biomassa/m³/dia em regiões mediterrâneas, que para um conteúdo de óleo de 30% em peso seco, renderia uma produção de 120 m³de óleo/hectare. Assim os 500 milhões de m³ de biodiesel necessários ao transporte americano exigiriam 5.4 milhões de hectares, o que corresponde a aproximadamente 3% da área de plantio de oleaginosas. A grande questão seria o aprimoramento de tecnologias que reduzam os custos enquanto que aumentam os rendimentos relacionados à produção de biodiesel por meio de algas bem como o de produtos de valor agregados. No momento, o preço do petróleo cru está em torno de US\$100 por barril. Biomassa a partir de microalga com média de 55% de conteúdo de óleo (em peso seco) deve ser produzido em um custo abaixo de 340 US\$/tonelada para ser competitivo com o diesel de petróleo, ao invés do valor atual de 3000 US\$/tonelada.

De acordo com Jasvinder Singh et al, 2010, uma pesquisa realizada, indicou que 78% das empresas produtoras de biocombustíveis a partir de algas encontram-se na América(principalmente EUA), enquanto que 13% situam-se na Europa. Nos EUA, o padrão de qualidade americano é elaborado pela ASTM (American Society for Testing and Materials), através da norma D 6751, que detalha as especificações para o biodiesel misturado com destilados médios, através de vários métodos de teste, entre eles o de viscosidade cinemática e o de ponto de fulgor. Na União Européia, o padrão é estabelecido através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização. De acordo com Pinheiro Lôbo I., 2009, ambos figuram como os mais empregados como referência ou padrão de qualidade de biodiesel.

A tabela abaixo apresenta as características do biodiesel obtido a partir do óleo de microalgas, juntamente com as propriedades do biodiesel padrão segundo ASTM.

Propriedades	Biodiesel a partir de microalgas	Combustível diesel	Propriedades do biodiesel ASTM
Densidade (Kg/L)	0.864	0.838	0.84-0.9
Viscosidade (mm ² s ⁻¹ , 40°C)	5.2	1.9-4.1	3.5-5.0
Ponto de Fulgor (°C)	115	75	Min 100
Ponto de Solidificação (°C)	-12	-50 a 10	-

Acidez(mgKOH/g)	0.374	Max0.5	Max0.5
Poder Calorífico(MJ/kg)	41	40-45	-
Razão H/C	1.81	1.81	

Tabela 1: Comparação de algumas propriedades do biodiesel oriundo de microalga e o convencional.

Fonte: Huang G. et al, 2009.

Observa-se que as propriedades pesquisadas para o biodiesel a partir do óleo de microalgas apresentam similaridades com o biodiesel convencional – ASTM.

Capítulo III – Metodologia de estudo

III.1. Definição do diagrama de blocos do processo

A primeira parte do projeto consistiu na definição do diagrama de blocos básico, a interconexão de módulos de produção e a identificação dos principais resíduos e potenciais produtos para viabilizar o reuso econômico destes resíduos.

Dessa forma, o diagrama abaixo representa de maneira simplificada a idéia inicial da unidade de produção de biocombustíveis e ácidos graxos poliinsaturados a ser concebida e simulada no Unisim Design.

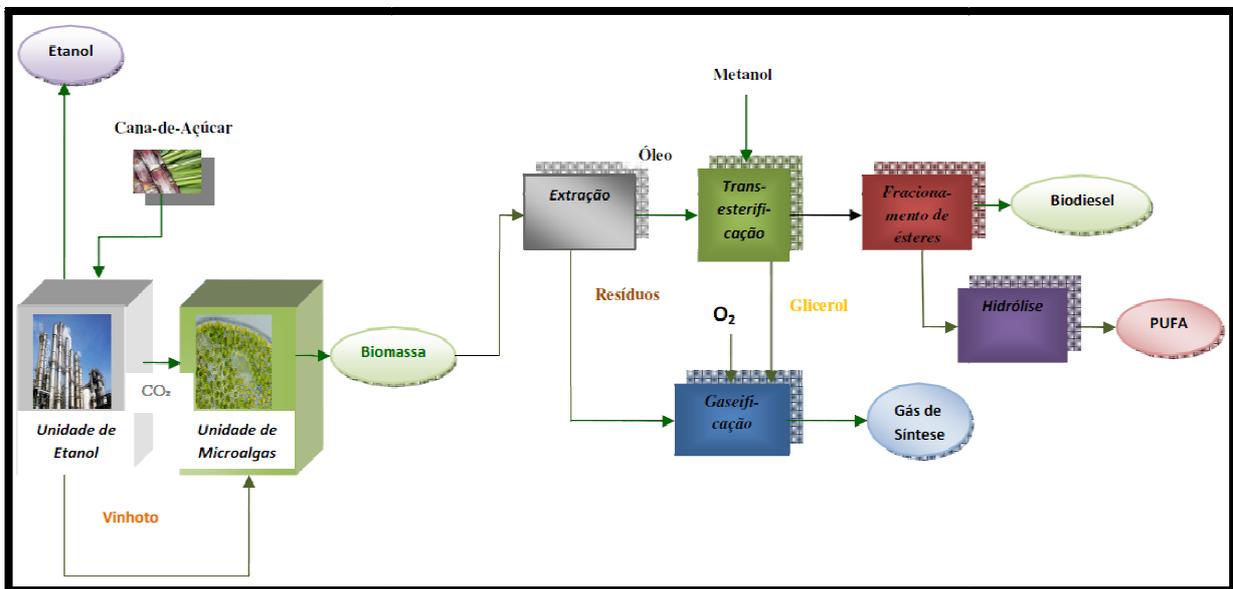


Figura 8: Diagrama básico do processo de obtenção de biocombustíveis e PUFA's. Fonte: elaborada pelo autor.

Nesta fase, concebe-se uma unidade de produção de microalgas acoplada à unidade de bioetanol. Dois meios de cultura são propostos:

a) Meio de cultivo em fotobiorreatores – Autotrófico: biofixação do dióxido de carbono oriundo da etapa de fermentação da indústria de bioetanol para o crescimento da biomassa por meio da fotossíntese.

b) Meio de cultivo em fermentadores escuros – Heterotrófico: A carga de vinhoto oriundo da etapa final de destilação fornecerá a matéria orgânica juntamente com sais minerais necessários para o crescimento das algas.

A biomassa recuperada do meio de cultivo é pós-processada por extração com solvente para obtenção de bio-óleo que, por sua vez, juntamente com o metanol, serão os reagentes fundamentais para a transesterificação. A mistura de ésteres assim produzida passará por

etapas de fracionamento a fim de que separe os ésteres de interesse para a produção de biodiesel e produção de ácidos graxos poliinsaturados.

Gás de síntese também é gerado a partir da gaseificação dos resíduos de correntes intermediárias (biomassa residual, glicerol, hexano, por exemplo). A Figura 8 resume o esquema de reuso de resíduos concebido.

Há de se notar que a simulação da unidade final não corresponde fielmente ao diagrama básico uma vez que o mesmo representou apenas a idéia inicial do projeto.

III.2. Escolha e representação da biomassa

De acordo com Amaro et al, 2011, a escolha da cepa de microalgas a ser empregada deve ser baseada levando-se em consideração multi-critérios, entre os principais destacam-se:

- a) Taxa de crescimento – medida pela quantidade total de biomassa acumulada por unidade de tempo e volume;
- b) Qualidade e quantidade de lipídio;
- c) Fraca respostas a perturbações no ambiente, isto é, temperatura, carga de nutrientes e luz, tão bem como a competição com outras espécies de microalgas e/ou bactérias;
- d) Preferência de nutrientes, bem como a sua taxa de absorção - Em particular, CO₂, nitrogênio e fósforo, que é especialmente relevante no seqüestro de carbono e quando águas salobras e efluentes agrícolas são requeridas;
- e) Facilidade de recuperação da biomassa bem como seu processamento, isto é, lise das células, extração e purificação dos lipídios;
- f) Possibilidade de obtenção de químicas de alto valor agregado – tais químicas poderão ser úteis para formulação alimentícias, cosméticas e farmacêuticas.

A composição bioquímica de uma alga é basicamente formada por conteúdos de carboidratos, lipídios e proteína. A tabela 2 representa a composição de várias algas, estudadas por Brown M. R, 1990. Entre as microalgas estudadas, a *Isochrysis galbana* foi a que apresentou maior concentração de lipídios em meio de cultivo f/2. Segundo o autor, a mesma é constituída por 29 % de proteína, 12.9% de carboidrato e 23% de lipídio, em peso seco.

Espécie de Algas	Peso seco (pg/célula)	Porcentagem em peso seco			
		Clorofila	Proteína	Carboidrato	Lipídio
Chaetoceros calcitrans	11.3	3.01	34	6.0	16
Chaetoceros gracilis	74.8	1.04	12	4.7	7.2
Nitzschia closterium	-	-	26	9.8	13
Phaeodactylum tricornutum	76.7	0.53	30	8.4	14
Skeletonema costatum	52.2	1.21	25	4.6	10
Thalassiosira pseudonana	28.4	6.95	34	8.8	19
Dunaliella tertiolecta	99.9	1.73	20	12.2	15
Nannochloris atomus	21.4	0.37	30	23	21
Chroomonas salina	122.5	0.80	29	9.1	12
Nannochloropsis oculata	6.1	0.89	35	7.8	18
Tetraselmis chui	269	1.42	31	12.1	17
Tetraselmis suecica	168.2	0.97	31	12.0	10
Isochrysis galbana	30.5	0.98	29	12.9	23
Isochrysis aff galbana (T-iso)	29.7	0.98	23	6.0	20
Pavlova lutheri	102.3	0.84	29	9.0	12
Pavlova salina	93.1	0.98	26	7.4	12

Tabela 2: Composição bioquímica de algumas espécies de algas. Fonte: Adaptada de Brown M. R, 1990.

De acordo com Sukenik A. et al, 1990 a composição química de uma alga pode ser manipulada. O efeito de condições ambientais tais como intensidade de luz e disponibilidade de nitrogênio na composição química células da microalga *Isochrysis galbana* foram estudados. Os resultados obtidos foram que sob condições suficientes de nutrição, as células sintetizam principalmente proteínas para sustentar o crescimento e a divisão celular. Contudo, quando a cultura é privada de nutrientes essenciais, tais como deficiência de nitrogênio, o processo de divisão celular é interrompido e a fração de carbono é direcionada para o acúmulo de lipídios e carboidratos. Além disso, alta intensidade de luz propiciou a acumulação de carboidratos e diminuiu o conteúdo lipídico. Dessa forma, levando em consideração que as condições às quais as células são submetidas, maiores porcentagens lipídicas podem ser alcançadas. De acordo com Fidalgo et al, 1998, a biomassa *Isochrysis galbana* foi

caracterizada com a seguinte distribuição: 28% de proteína, 39% de lipídio e 12% de carboidrato.

Robles Medina et al, 1998 realizou uma análise mais aprofundada com relação ao perfil de ácidos graxos presentes na *Isochrysis Galbana*. O gráfico abaixo discretiza a composição lipídica dos resultados obtidos com relação à porcentagem de ácidos saturados, mono e poliinsaturados.

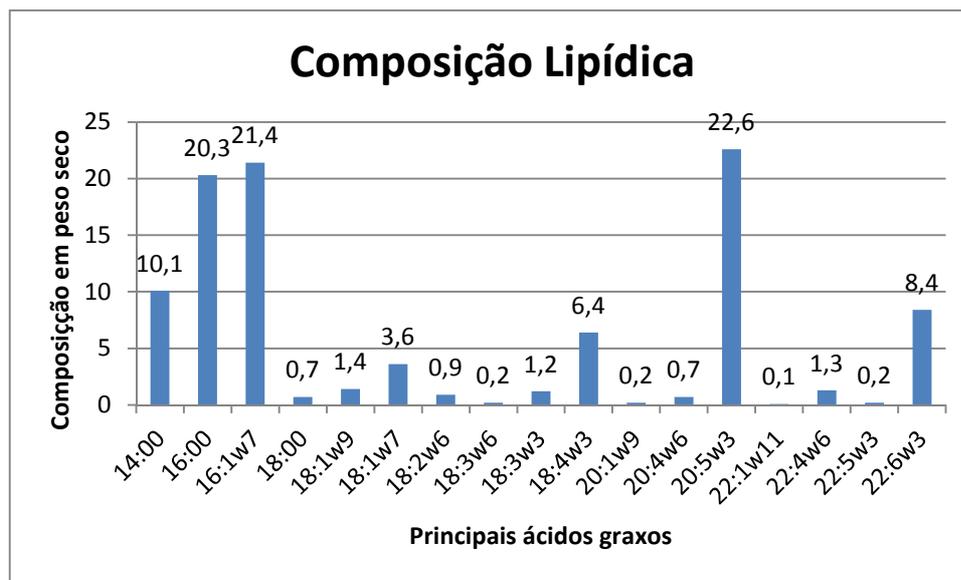


Gráfico 1: Porcentagem de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados.

Fonte: Adaptado de Robles Medina et al, 1998.

Pode-se observar que dentre os ácidos saturados, o palmítico, C16:0, é o que se apresenta em maiores proporções. Os triglicerídeos oriundos desse ácido apresentam vantagem para a produção de biodiesel, uma vez que as poliinsaturações presentes em ácidos graxos proporcionam uma instabilidade oxidativa ao biodiesel. Ao mesmo tempo os ácidos graxos poliinsaturados característicos em microalgas são uma alternativa para a obtenção de produtos de valor agregado, já que são ricos em ômega 3 ou 6 como discutido no tópico I.4. Entre os ácidos graxos poliinsaturados que predominam na *Isochrysis Galbana*, encontra-se C20:5 w3, ou seja, ácido eicosapentaenóico ômega 3 (EPA).

Isochrysis Galbana é uma microalga marinha, o que a torna mais apropriadas para a produção em larga-escala, uma vez que a alta salinidade previne uma contaminação extensiva e dispensa a necessidade de água doce.

Assim, em função dessas características, a microalga *Isochrysis galbana* foi selecionada para ser empregada no projeto. A mesma foi representada de acordo com a composição

apresentada por Fidalgo et al, 1998 com relação aos lipídios, carboidratos e proteínas. Com relação aos lipídios, foi empregado o triglicerídeo PPP (ou seja, oriundo de três ácidos palmíticos) como representativos dos saturados, bem como o triglicerídeo DPP (oriundo de duas moléculas de ácidos palmíticos e uma de eicosapentaenóico) como representativo dos óleos insaturados.

Juntamente com a unidade de produção de alga de cultivo autotrófico, uma unidade produtiva em meio heterotrófico foi simulada. A alga escolhida para a simulação foi a *Chlorella protothecoides*. De acordo com Xu H. et al 2006, o crescimento heterotrófico desta alga resultou em uma concentração lipídica bem mais alta quando comparado com o seu cultivo autotrófico. A tabela abaixo representa o conteúdo dos principais componentes bioquímicos presente nesta alga para os dois meios de cultivo.

Componente (%)	Cultivo Autotrófico	Cultivo heterotrófico
Proteína	52.64 ± 0.26	10.28±0.10
Lipídio	14.57±0.16	55.20±0.28
Carboidrato	10.62±0.14	15.43±0.17
Cinza	6.36±0.05	5.93±0.04
Umidade	5.39±0.04	1.96±0.02
Outros	10.42±0.65	11.20±0.61

Tabela 3: Composição da *Chlorella protothecoides*. Fonte: Xu H. et al 2006.

O gráfico 2 e a tabela 4 correspondente representam a distribuição de ésteres metílicos de ácidos graxos através da análise por cromatografia gasosa de uma amostra de biodiesel obtido a partir do óleo extraído da microalga *Chlorella protothecoides* em meio de cultivo heterotrófico segundo Xu H. et al, 2006.

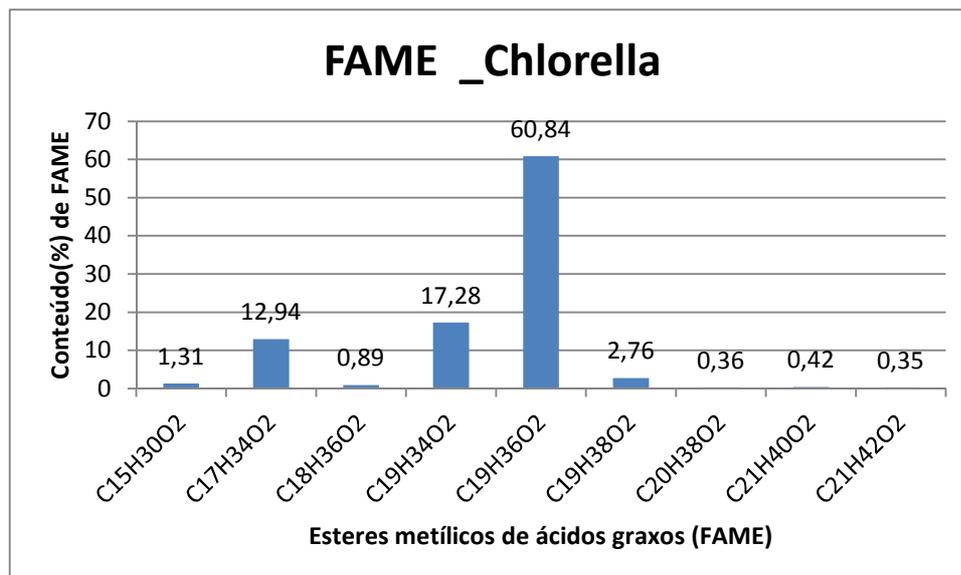


Gráfico 2: Distribuição de FAME de uma amostra de biodiesel obtido a partir do óleo de *Chlorella protothecoides*.

Fonte: Xu H. et al, 2006.

Observa-se pelo gráfico 2 que a composição mais abundante do biodiesel obtido a partir do óleo da *Chlorella protothecoides* foi o éster metílico do ácido 9 octadecenóico (ácido oléico), representando 60,84% do conteúdo, indicando que a composição lipídica desta microalga é rica em ácido graxo oléico, principalmente.

Fórmula Molecular	Massa Molar	FAME	% Conteúdo
C15H30O2	242	Tetradecanoato de metila	1.31
C17H34O2	270	Éster metílico de ácido hexadecanóico	12.94
C18H36O2	284	Éster metílico de ácido heptadecanóico	0.89
C19H34O2	294	Éster metílico de ácido 9,12 octadecadienóico	17.28
C19H36O2	296	Éster metílico de ácido 9 octadecenóico	60.84
C19H38O2	298	Éster metílico de ácido octadecanóico	2.76
C20H38O2	310	Éster metílico de ácido 10 nonadecenóico	0.36
C21H40O2	324	Éster metílico de ácido 11 eicosenióico	0.42
C21H42O2	326	Éster metílico de ácido eicosanóico	0.35

Tabela 4: Distribuição de FAME de uma amostra de biodiesel obtido a partir do óleo de *Chlorella protothecoides*.

Fonte: Xu H. et al, 2006.

Dessa forma o lipídio empregado para a representação da *Chlorella protothecoides* foi o triglicerídeo OOO, triéster oriundo de três moléculas de ácido oléico (ácido 9 octadecenoico).

III.3. Cálculo de propriedades termodinâmicas

Alguns componentes não se encontram na biblioteca do simulador Unisim Design. No caso do projeto apresentado, tais componentes são os triglicerídeos (TAG), os seus correspondentes ésteres metílicos obtidos pelas reações de transesterificação bem como os correspondentes ácidos graxos. Dessa forma, houve a necessidade da criação de componentes hipotéticos. Contudo as propriedades termodinâmicas estimadas pelo software não se apresentaram condizente com os valores esperados para esse grupo. Dessa forma, a fim de se obter resultados mais adequados e reais, as principais propriedades termodinâmicas referentes a esses componentes foram calculadas.

Entre as principais propriedades a serem calculadas destacam-se a pressão de vapor, que terá grande influência nas operações unitárias de separação, tais como as colunas de destilação. Além da pressão de vapor, outras propriedades tais como viscosidade, que é uma propriedade física característica do biodiesel, juntamente com temperatura de ebulição e propriedades críticas (volume crítico, temperatura crítica e pressão crítica) também foram estimadas.

Os componentes presentes na simulação, cujas propriedades foram recalculadas foram os seguintes:

Componente	Fórmula química
TAG PPP*	$C_{51}H_{98}O_6$
TAG DPP**	$C_{55}H_{96}O_6$
TAG OOO***	$C_{57}H_{104}O_6$
Palmitato de Metila	$C_{17}H_{34}O_2$
Eicosapentaenoato de Metila	$C_{21}H_{32}O_2$
Oleato de Metila	$C_{19}H_{36}O_2$
Ácido Eicosapentaenóico (EPA)	$C_{20}H_{30}O_2$
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$
Ácido Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$

*Triglicerídeo oriundo de 3 moléculas de ácido palmítico.

** Triglicerídeo oriundo de 1 molécula de ácido eicosapentaenóico e duas de ácido palmítico.

***Triglicerídeo oriundo de 3 moléculas de ácido oléico.

Tabela 5: Elementos cujas propriedades foram recalculadas para a simulação.

III.3.1. Cálculo da Pressão de Vapor

O método da contribuição de grupos descrito por Ceriani et al, 2003, foi empregado para a estimação da pressão de vapor dos triglicerídeos, ésteres e ácidos graxos. Neste método, a propriedade de um composto é uma função de parâmetros dependentes da estrutura, bem como a sua frequência na molécula de estudo. Dessa forma, este método propõe que estruturas moleculares tais como o tipo e a posição das ligações (simples, dupla, tripla, posição cis/trans), bem como grupos funcionais, tenham um significativo efeito na pressão de vapor, sendo agrupados em uma correlação.

Ceriani et al, 2003, propôs uma correlação para a pressão de vapor (em Pa) em função da temperatura (kelvin) para um componente i, como pode ser observado através da equação abaixo.

$$\ln P_i^{vp} = \sum_k N_k \left(A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T^{1.5}} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T \right) + \left[M_i \sum_k N_k \left(A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T^{1.5}} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q$$

Figura 8: Correlação da pressão de vapor pelo método da contribuição de grupos. Fonte: Ceriani et al, 2003.

Na equação acima, N_k representa o número de grupos k na molécula i , M_i o peso molecular de i , enquanto que $A_{1k}, B_{1k}, C_{1k}, D_{1k}, A_{2k}, B_{2k}, C_{2k}, D_{2k}$ representa os parâmetros que foram obtidos a partir da regressão linear de dados experimentais. O efeito do grupo funcional na pressão de vapor é corrigido pelo termo Q , de acordo com o número total de átomos de carbono N_c na molécula. A tabela abaixo representa os valores dos parâmetros $A_{1k}, B_{1k}, C_{1k}, D_{1k}, A_{2k}, B_{2k}, C_{2k}, D_{2k}$ para cada grupo funcional.

Grupo	A_{1k}	B_{1k}	C_{1k}	D_{1k}	A_{2k}	B_{2k}	C_{2k}	D_{2k}
CH3	-117,5	7232,3	-22,7939	0,0361	0,00338	-63,3963	-0,00106	0,000015
CH2	8,4816	-10987,8	1,4067	-0,00167	-0,00091	6,7157	0,000041	-0,00000126
COOH	8,0734	-20478,3	0,0359	-0,00207	0,00399	-63,9929	-0,00132	0,00001
CH=cis	2,4317	1410,3	0,7868	-0,004	0	0	0	0
CH=trans	1,843	526,5	0,6584	-0,00368	0	0	0	0
COO	7,116	49152,6	2,337	-0,00848	0,00279	10,0396	-0,00034	0,00000295
OH	28,4723	-16694	3,257	0	0,00485	0	0	0
CH2-CH-CH2	688,3	-349293	122,5	-0,1814	-0,00145	0	0	0

Tabela 6: Parâmetros da correlação da pressão de vapor em função da temperatura. Fonte: Ceriani et al, 2003.

O termo de correção “Q”, bem como o parâmetro “q”, que são funções da temperatura, são dados pelas equações abaixo:

$$Q = \xi_1 q + \xi_2$$

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T^{1.5}} - \gamma \ln(T) - \delta T$$

Figura 9: Expressão do termo correção Q e parâmetro q. Fonte: Ceriani et al, 2003.

$$\xi_1 = f_0 + N_c f_1$$

$$\xi_2 = s_0 + N_{cs} s_1$$

Figure 10: Expressões para ξ_1 e ξ_2 . Fonte: Ceriani et al, 2003.

Os parâmetros ξ_1 e ξ_2 estão relacionados com cada classe de componentes. O termo ξ_2 descreve as diferenças entre as pressões de vapor de ésteres isômeros na mesma temperatura, e está relacionada com o número de carbonos presentes na cadeia carbônica que substitui o hidrogênio presente na carboxila, originando um éster, ou seja N_{cs} .

Componentes	f0	f1	s0	s1
Éster	0,2773	-0,00444	-0,4476	0,0751
Acilglicerol	0	0	0	0
Ácido Graxo	0,001	0	0	0
Álcool	0,7522	-0,0203	0	0

Tabela 7: Parâmetros f0, f1, s0 e s1. Fonte Ceriani et al 2003.

α	3,4443
β	-499,3
γ	0,6136
δ	-0,00517

Tabela 8: Parâmetros α , β , γ , δ . Fonte Ceriani et al 2003.

Dessa forma, usando a metodologia indicada por Ceriani et al, 2003, pode-se estimar a pressão de vapor para os triglicerídeos, seus ésteres metílicos e ácidos graxos correspondentes .

Contudo, a pressão de vapor no simulador Unisim Design é dada pela equação de Antoine da seguinte forma:

$$\ln(P(KPa)) = a + b/(T(K) + c) + d * \ln(T(K)) + e * T(K)f$$

Assim, para que se possa entrar com os parâmetros no formato da pressão de vapor apresentada pelo simulador, calcularam-se diferentes valores de pressão em KPa em função de diferentes valores de temperatura de acordo com o método proposto de Ceriani et al, 2003. Em seguida realizou-se uma regressão linear múltipla de $\ln(Pa(KPa))$ versus o inverso da temperatura ($1/T(K)$) e $\ln(T(K))$ a fim de que se obtenha os valores dos parâmetros a,b,d. Os demais foram considerados como sendo zero.

A equação:

$$\ln(P(KPa)) = a + \frac{b}{T(K) + c} + d * \ln(T(K)) + e * T(K)f$$

Simplificada, ou seja, com os valores de c, e iguais a zero equivaleria a

$$Y = a + bx_1 + dx_2, \text{ onde } Y = \ln(P(KPa)), \quad x_1 = \frac{1}{T(K)} \quad x_2 = \ln(T(K))$$

Dessa forma, através da regressão linear múltipla, obtiveram-se os seguintes valores de a, b, d, para os componentes estudados:

COMPONENTE	FÓRMULA	PARÂMETROS		
		$\ln(P(KPa)) = a + b/(T(K) + c) + d * \ln(T(K))$		
		a	b	d
Triglicerídeo PPP	$C_{51}H_{98}O_6$	-177,086	-5296	28,5509
Triglicerídeo DPP	$C_{55}H_{96}O_6$	-382,281	6374,26	57,6473
Triglicerídeo OOO	$C_{57}H_{104}O_6$	-332,866	3225,81	50,6035
Éster Palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	222,105	-21775,2	-28,4427
Éster Eicosapentaenoato de Metila	$C_{21}H_{32}O_2$	-15,2413	-7680,5091	5,0377
Éster Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$	174,9874	-19408,69	-21,7375
Ácido Eicosapentaenóico (EPA)	$C_{20}H_{30}O_2$	-76,9350	-6201,35	14,3603
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	163,793	-20437,40	-19,6222
Ácido Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	115,36	-18039,18	-12,7148

Tabela 9: Resultados obtidos através do método de contribuição de grupos proposto por Ceriani et al, 2003.

III.3.2. Cálculo de Propriedades Críticas (Vc, Tc, Pc) e Temperatura de ebulição

As propriedades críticas bem como a temperatura de ebulição relacionadas aos componentes hipotéticos criados no simulador foram calculados através do método de contribuição de grupos desenvolvido por Marrero et al, 2001. Neste método, a estrutura molecular de um composto é considerada ser uma coleção de três tipos de grupo:

a) Primeira-Ordem: Tais grupos pretendem descrever uma ampla variedade de compostos orgânicos, dando dessa maneira uma aproximação inicial para a propriedade. É indicado para compostos simples e monofuncionais.

b) Segunda-Ordem: Provém maiores informações estruturais sobre fragmentos moleculares de compostos cuja descrição é insuficiente através dos grupos de primeira ordem. Descreve melhor compostos polifuncionais e diferenciação entre isômeros.

c) Terceira-Ordem: Depois de uma aproximação inicial no primeiro nível, que é melhorada no segundo, o terceiro nível refina a propriedade, melhorando ainda mais a estimativa.

Dessa forma, o modelo de estimação de propriedades desenvolvido por Marrero et al, 2001 é representado pela seguinte equação:

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

Figura 11: Modelo de estimação de propriedades. Fonte: Marrero et al, 2001.

Nesta equação, para um composto:

- ✓ C_i é a contribuição de grupo de primeira-ordem, do grupo i que ocorre N_i vezes;
- ✓ D_j é a contribuição de grupo j de segunda-ordem que ocorre M_j vezes
- ✓ E_k é a contribuição de grupo de terceira-ordem do tipo k que ocorre O_k vezes

Para uma estimação de nível um, ou seja, quando não ocorrem contribuições de segunda e terceira ordem, os parâmetros w e z assumem valores iguais a '0'. Para a estimação em nível 2, as constantes w e z assumem valores iguais a unidade e zero respectivamente, enquanto que no terceiro nível, ambos os parâmetros assumem valor da unidade.

O lado esquerdo da equação acima, ou seja, $F(X)$, (onde X representa a propriedade alvo que se deseja estimar), pode assumir diversos formatos, que devem ser escolhidos de modo a se obter o melhor ajuste para os dados experimentais, conforme é mostrado na tabela abaixo. T_{m1i} , T_{b1i} , T_{c1i} , P_{c1i} , V_{c1i} representam as contribuições (C_i) dos grupos de primeira-ordem para as propriedades correspondentes. Similarmente, T_{m2j} , T_{b2j} , T_{c2j} , P_{c2j} , V_{c2j} e T_{m3k} , T_{b3k} , T_{c3k} , P_{c3k} , V_{c3k} representam as contribuições (D_j) e (E_k) dos grupos de segunda e terceira ordem respectivamente.

PROPRIEDADES (X)	F(X)	Lado direito da igualdade
<i>Normal Ponto de Fusão (T_m)</i>	$\exp(T_m/T_{m0})$	$\sum_i N_i T_{m1i} + \sum_j M_j T_{m2j} + \sum_k O_k T_{m3k}$
<i>Normal Ponto de Ebulição (T_b)</i>	$\exp(T_b/T_{b0})$	$\sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k}$
<i>Temperatura Crítica (T_c)</i>	$\exp(T_c/T_{c0})$	$\sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k}$
<i>Pressão Crítica (P_c)</i>	$(P_c - P_{c1})^{-0,5} - P_{c2}$	$\sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k}$
<i>Volume Crítico (V_c)</i>	$V_c - V_{c0}$	$\sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k}$

Tabela 10: Funções $F(x)$ para a equação de Marrero et al, 2001. Fonte: Marrero et al 2001.

T_{m0} , T_{b0} , T_{c0} , P_{c1} , P_{c2} , V_{c0} são parâmetros ajustáveis adicionais do modelo de estimação de propriedades, cujos valores encontram-se na tabela 11.

PARAMETROS AJUSTAVEIS	VALORES
T_{m0}	147,450 K
T_{b0}	222,543 K
T_{c0}	231,239 K
P_{c0}	0,108998 bar ^{-0,5}
V_{c0}	7,95 cm ³ /mol

Tabela 11: Parâmetros ajustáveis para a equação de Marrero et al, 2001.

Fonte: Marrero et al 2001.

Os valores dos termos de contribuição de grupos de primeira e segunda ordem podem ser encontrados na tabela abaixo:

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

COOH	5,1108	14,6038	0,009885	90,66
Grupo 2ª ordem	Tb_{2j}	Tc_{2j}	Pc_{2j}	Vc_{2j}
CH ₂ -CH=CH	-0,0537	0,0262	0,0008	0,14

Tabela 12: Contribuição dos grupos de primeira e segunda ordem.

Fonte: Marrero et al 2001.

Dessa forma, os valores obtidos para as propriedades críticas, bem como para a temperatura de ebulição para os componentes hipotéticos empregados na simulação encontram-se na tabela 13.

COMPONENTE	TEMP. DE EBULIÇÃO (K)	TEMP. CRÍTICA (K)	PRESSÃO CRÍTICA (bar)	VOLUME CRÍTICO (cm ³ /mol)
Triglicerídeo PPP	826,8248	1008,548	7,512602	2956,65
Triglicerídeo DPP	846,012	1029,69	7,37896	3111,82
Triglicerídeo OOO	851,327	1034,48	7,27422	3252,36
Palmitato de Metila	586,7706	760,3049	14,17768	1009,18
Eicosapentaenóico de Metila	639,514	817,596	12,6272	1164,49
Oleato de Metila	632,114	808,267	12,355	1206,18
Ácido Eicosapentaenóico (EPA)	662,815	867,127	13,4903	1110,05
Ácido Oléico	637,201	841,676	14,1386	1053,31
Ácido Palmítico	616,426	822,216	15,3258	954,88

Tabela 13: Propriedades estimadas de acordo com o método desenvolvido por Marrero et al 2001.

III.3.3. Cálculo da viscosidade

A viscosidade é uma característica muito importante com relação à caracterização do biodiesel, uma vez que a mesma afeta na fluidez do combustível, influenciando fortemente no processo de queima na câmara de combustão do motor. De acordo com Pinheiro Lôbo I. et al, 2009, altas viscosidades ocasionariam heterogeneidade na combustão do biodiesel devido a diminuição de atomização na câmara de combustão. Dessa forma, torna-se fundamental que os componentes envolvidos na simulação, principalmente os ésteres que compõem o biodiesel formado, tenham a viscosidade mais próxima da realidade a fim de permitir posteriores avaliações quanto à qualidade de biodiesel alcançada com a simulação. O método empregado para o cálculo da viscosidade foi o de contribuição de grupos proposto por Ceriani et al, 2003.

Dessa forma, a tabela abaixo representa a faixa de viscosidade (mPa.s) de cada um dos componentes químicos encontrada para diferentes temperaturas (K).

Temperatura (K)	PPP	DPP	OOO	Palmitato de metila	Eicosapentaenóico de Metila	Oleato de Metila	EPA	Ácido oléico	Ácido palmítico
360	11,242	6,591	9,319	1,470	0,805	1,506	2,065	5,134	5,007
380	7,371	4,206	6,021	1,056	0,564	1,097	1,213	3,410	3,346
400	5,284	2,908	4,213	0,768	0,392	0,779	0,592	2,399	2,361
420	4,111	2,191	3,264	0,559	0,270	0,554	0,216	1,784	1,750

Tabela 14: Viscosidade dos componentes químicos presente na simulação em função da temperatura.

Dessa forma, com as principais propriedades termodinâmicas calculadas, resultados mais confiáveis poderão ser obtidos com relação à unidade de produção de biodiesel e PUFA's simulada e descrita nos próximos capítulos.

Capítulo IV – Caso de Estudo - Simulação e Resultados

A figura abaixo representa o fluxograma simplificado da unidade de produção de biocombustíveis e PUFA desenvolvida neste trabalho. As próximas seções abordarão cada uma das etapas do processo proposto. O PFD relativo à simulação encontra-se em anexo.

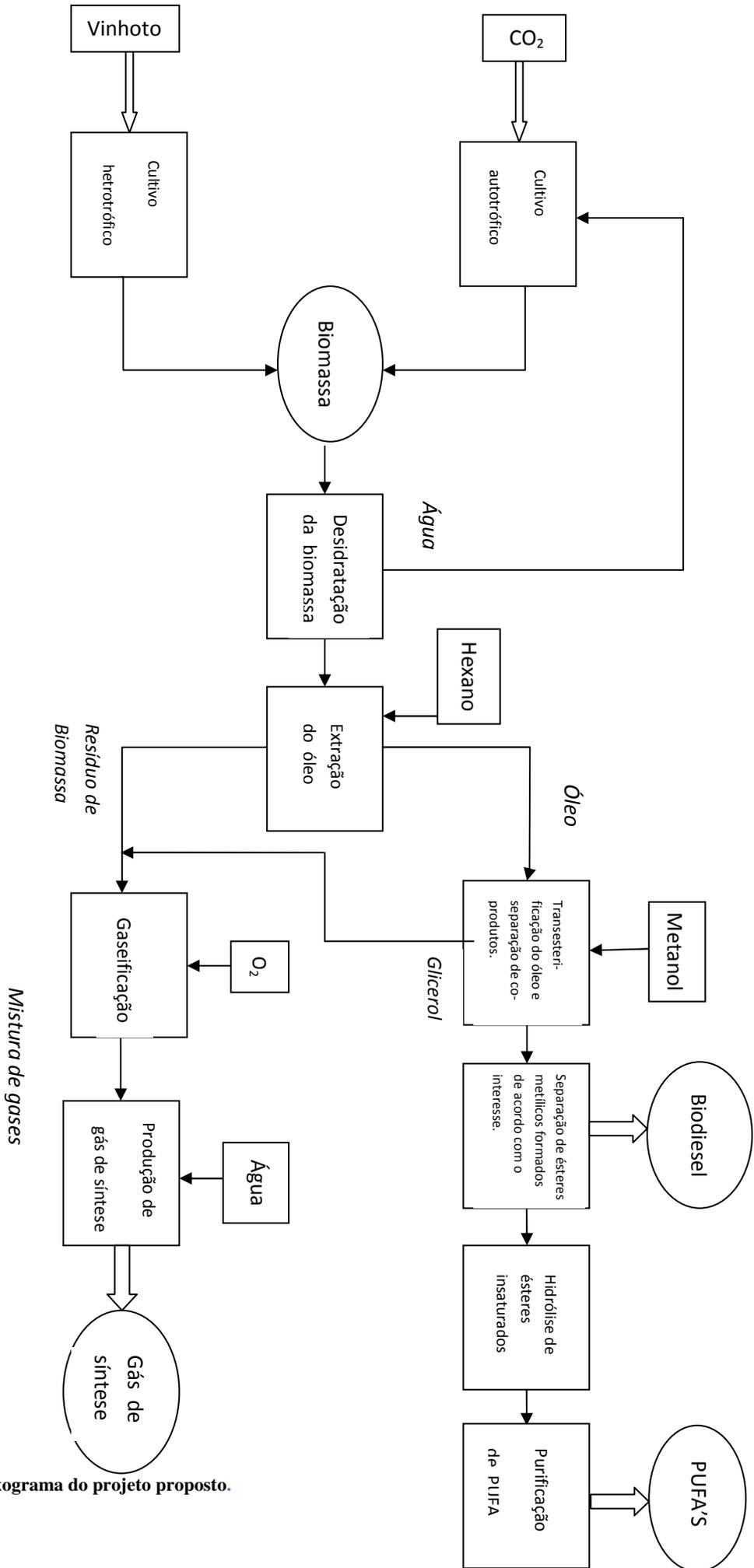


Figure 12: Fluxograma do projeto proposto.

IV.1. Produção de biomassa

A primeira etapa da unidade consiste na simulação das unidades produtoras de biomassa, a partir de correntes residuais de dióxido de carbono e vinhoto oriundo das indústrias de bioetanol. As seguintes hipóteses com relação à indústria de bioetanol foram assumidas:

- 1) A capacidade instalada da indústria de bioetanol é de 450.000 litros de etanol/dia.
- 2) Eficiência de 80 litros de etanol anidro/ton de cana-de-açúcar.
- 3) A indústria trabalha continuamente 24 horas por dia.
- 4) Cada litro de etanol produzido é gerado 13 litros de vinhoto.

O projeto propõe duas unidades, cada qual com uma espécie de microalga apropriada às condições de cultivo impostas.

a) Meio de cultivo em fotobiorreatores – Desenvolvimento da microalga *Isochrysis galbana* de maneira autotrófica, via fotossíntese. O fotobioreator foi alimentado por meio de uma corrente de dióxido de carbono característica da saída de fermentadores da indústria de bioetanol, juntamente com água. As correntes de saída do fotobioreator foram biomassa e oxigênio. A reação de fotossíntese é representada abaixo:



A microalga foi caracterizada com 28 % de proteína, 12% de carboidrato e 39 % de lipídio, em peso seco (Fidalgo et al, 1998). A representação da proteína no simulador foi EDTA enquanto que o carboidrato através da glicose (dextrose). Sabe-se que a composição lipídica da *Isochrysis galbana* como descrito na seção III.2 é mais complexa e formada por ácidos saturados, mono e poliinsaturados. Para a simulação, por questões de simplificação e a fim de se obter resultados pré-liminares com relação à obtenção de biodiesel a partir do óleo de microalga, foi considerado a composição lipídica formada pelos lipídios PPP (triglicerídeo formado por três moléculas do ácido graxo palmítico) pelo lipídio DPP (triglicerídeo formado por uma molécula de ácido eicosapentaenóico e duas de ácido palmítico). Picardo, 2012, fornece a composição elementar das principais biomoléculas em % de peso seco, como mostrado na tabela abaixo.

	C	N	O	P	S	H	K	Ca	Mg	Fe
Proteína	0.52	0.16	0.22	0.0	0.01	0.09	-	-	-	-
Carboidrato	0.4	0.0	0.53	0.0	0.0	0.07	-	-	-	-
Lipídio	0.8	0.0	0.08	0.0	0.0	0.12	-	-	-	-
Outros	0.38	0.17	0.31	0.10	0.0	0.04	-	-	-	-
Cinzas	0.0	0.0	0.29	0.19	0.0	0.0	0.32	0.09	0.11	0.0

Tabela 15: Composição elementar das principais biomoléculas. Fonte: Picardo, 2012.

Picardo, 2012, descreve uma metodologia baseada na composição da biomassa com relação às principais biomoléculas tais como lipídios, proteínas e carboidratos presentes nas microalgas (composição do tipo I), bem como a composição das biomoléculas com relação aos principais elementos tais como carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio (composição do tipo II). Dessa forma, sejam os vetores \underline{Y} , \underline{W} e a matriz \underline{X} , onde:

\underline{Y} = vetor que representa a composição mássica dos principais elementos da biomassa (C – carbono, N – nitrogênio, H – hidrogênio e O – oxigênio)

\underline{W} = vetor que representa a composição mássica em termos de proteína (p), lipídio (l) e carboidrato (ch) na biomassa.

\underline{X} = matriz que representa a composição em termos de Carbono, Nitrogênio, Oxigênio e Hidrogênio das principais biomoléculas constituintes da biomassa (proteína, lipídio e carboidrato). Assim por exemplo, um elemento $x_{p,C}$ representa a fração mássica de carbono em uma proteína típica.

$$\underline{Y} = \begin{bmatrix} y_C \\ y_N \\ y_H \\ y_O \end{bmatrix} \quad \underline{W} = \begin{bmatrix} w_p \\ w_l \\ w_{ch} \end{bmatrix} \quad \underline{X} = \begin{bmatrix} x_{p,C} & x_{p,N} & x_{p,O} & x_{p,H} \\ x_{l,C} & x_{l,N} & x_{l,O} & x_{l,H} \\ x_{ch,C} & x_{ch,N} & x_{ch,O} & x_{ch,H} \end{bmatrix}$$

O vetor \underline{Y} pode então ser calculado pela seguinte equação:

$$\underline{Y} = \underline{X}^T \underline{W}$$

Logo,

$$\underline{W} = \begin{bmatrix} 0,28 \\ 0,39 \\ 0,12 \end{bmatrix} \quad \underline{X} = \begin{bmatrix} 0,52 & 0,16 & 0,22 & 0,09 \\ 0,8 & 0 & 0,08 & 0,12 \\ 0,4 & 0 & 0,53 & 0,07 \end{bmatrix} \quad \underline{Y} = \begin{bmatrix} 0,5056 \\ 0,0448 \\ 0,1564 \\ 0,0804 \end{bmatrix}$$

Ou seja, a fração de carbono na biomassa oriunda de *Isochrysis galbana* é de 0.5056.

Ou equivalentemente, obtém-se a fração de carbono na biomassa através do balanço de massa de carbono representado explicitamente pela equação abaixo:

$$y_C = w_p X_{p,C} + w_l X_{l,C} + w_{ch} X_{ch,C}$$

$$\text{onde } y_C = \frac{m_C}{M}, \text{ sendo } M \text{ a massa de biomassa}$$

Logo, uma vez conhecida a massa de carbono disponível para o desenvolvimento da biomassa, determina-se a massa M (biomassa) que se formará.

Considerando que a capacidade instalada de uma indústria de bioetanol de 450.000 litros de etanol/ dia, o que equivale a 18.750 litros/hora e que a seguinte reação de fermentação da glicose dada por:



Pode -se obter a quantidade de CO₂ produzida, a partir da quantidade de álcool inicial. Assim:

- ✓ Produção de etanol: 18.750 l/hora
- ✓ Densidade do etanol: 0,789g/cm³
- ✓ Massa de etanol produzida: 14.793,75 Kg/h
- ✓ Massa de CO₂ produzida: 14.150,3 Kg/h

Pela estequiometria da reação de fermentação:

$$m_{CO_2} = m_{ETOH} * \frac{44}{46}$$

- ✓ Massa de carbono disponível para o crescimento da biomassa, considerando que não haverá perdas gasosas para a atmosfera: 3.859,2 Kg/h.

$$m_C = m_{CO_2} * \frac{12}{44}$$

✓ Fração de carbono na biomassa: 0,5056

A biomassa de *Isochrysis galbana* obtida a partir do balanço de massa de carbono será de 7567 Kg, ou seja, a partir de 14.150,3 Kg de CO₂ emitidos para a produção de 14.793,75 Kg de bioetanol, gera-se 7567Kg de biomassa, ou seja, aproximadamente 0,511 quilos de biomassa para cada quilo de etanol produzido. A figura abaixo representa o fotobiorreator simulado:

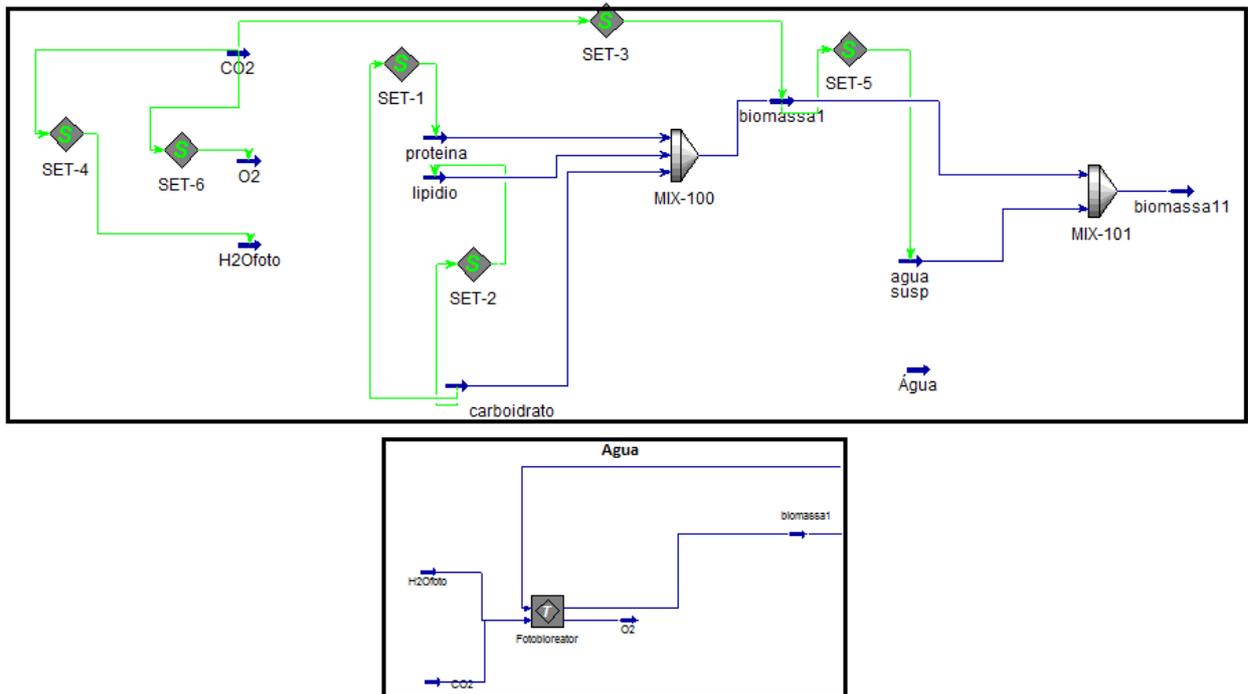


Figure 13: Simulação do fotobiorreator da biomassa no simulador de processos Unisim Design.

É válido ressaltar que a biomassa formada a partir de *Isochrysis galbana*, sai do fotobiorreator em uma suspensão cuja concentração encontra-se em torno de 4g de biomassa seca/litro, uma vez que para esse tipo de cultivo autotrófico há limitação da penetração luminosa quando a densidade de células torna-se elevada. Por isso, a corrente “água susp” representa a água de suspensão que deve ser fornecida à biomassa a fim de que o meio atinja essa concentração de 4g/l.

O segundo meio de cultivo paralelo ao desenvolvimento autotrófico pela *Isochrysis galbana* é o meio de cultivo heterotrófico da microalga *Chlorella protothecoides*. Esta se desenvolve em fermentadores heterotróficos, alimentado pela carga orgânica de vinhoto oriundo da etapa de destilação da produção de bioetanol. De acordo com a composição das principais biomoléculas na microalga indicada por Xu H. et al, 2006, bem como a composição

em termos dos principais elementos indicada por Picardo, 2012, obtém a fração mássica dos principais elementos (C, N, H, O) na biomassa.

$$\underline{W} = \begin{bmatrix} 0,103 \\ 0,552 \\ 0,154 \end{bmatrix} \quad \underline{X} = \begin{bmatrix} 0,52 & 0,16 & 0,22 & 0,09 \\ 0,8 & 0 & 0,08 & 0,12 \\ 0,4 & 0 & 0,53 & 0,07 \end{bmatrix} \quad \underline{Y} = \begin{bmatrix} 0,5567 \\ 0,0165 \\ 0,1484 \\ 0,0863 \end{bmatrix}$$

Assim a carga orgânica fornecida para o desenvolvimento da biomassa será:

- ✓ Produção de etanol: 18.750,0 l/hora
- ✓ Cada litro de etanol produzido é gerado 13 litros de vinhoto.
- ✓ Densidade do vinhoto diluído: 1,02 Kg/l
- ✓ Massa de vinhoto diluído: 248.625,0Kg/h

De acordo com Parnaudeau V. et al, 2007, o vinhoto diluído é constituído principalmente de ácidos orgânicos, alcoóis/polióis e carboidratos. Uma análise composicional em termos de carbono e nitrogênio foi realizada para três amostras de vinhoto (diluído e concentrado), que variavam de acordo com a matéria prima empregada na fermentação para a produção de bioetanol. Dessa forma, VD0, VD30, VD100 representam respectivamente o vinhoto diluído oriundo da fermentação a partir de beterraba, vinhoto oriundo da fermentação da mistura de 30% de cana e 70% de beterraba e vinhoto oriundo da fermentação a partir de cana-de-açúcar apenas. VC0, VC30 e VC100 representam os respectivos vinhotos concentrados, após a passagem da etapa de evaporação.

	Densidade Kg/l	ph	Peso seco g/Kg	C orgânico g/Kg de peso seco	N orgânico	Razão C/N orgânico
VD0	1,0	4,6	45,6	377,0	38,4	9,8
VD30	1,02	4,7	62,8	340,6	31,7	10,8
VD100	1,02	5,0	75,4	346,0	28,0	12,4
VC0	1,22	5,9	623,9	399,8	44,4	8,1
VC30	1,34	7,0	717,9	364,0	38,3	9,5
VC100	1,35	7,1	865,1	300,5	22,9	13,1

Tabela 16: Característica composicional (C e N) de diferentes cargas de vinhoto. Fonte: Parnaudeau Vet al, 2007.

Dessa maneira, de acordo com as características descritas do vinhoto diluído (a partir da matéria-prima cana-de-açúcar), segundo Parnaudeau V. et al, 2007 bem como da microalga *Chlorella protothecoides*, segundo Xu H et al, 2006, obtém a massa de biomassa formada a partir do balanço de massa de carbono como mestrado a seguir.

- ✓ Massa de vinhoto diluído produzido: 248.625 Kg/h
- ✓ Fração mássica de peso seco: 75,4g peso seco/Kg de vinhoto diluído
- ✓ Fração mássica de massa de Carbono/ peso seco: 346g/Kg de peso seco
- ✓ Massa de carbono orgânico disponível para o crescimento das algas: 6486,22Kg/h
- ✓ Fração de carbono na microalga: 0,5567

Pelo balanço de carbono: $y_C = \frac{m_C}{M} = w_p X_{p,C} + w_l X_{l,C} + w_{ch} X_{ch,C}$

Assim a biomassa obtida a partir da matéria orgânica fornecida pelo vinhoto será de aproximadamente 11.650 Kg para cada 18.750 litros de etanol produzidos. .

A figura abaixo esquematiza a representação da biomassa no simulador de processos Unisim Design.

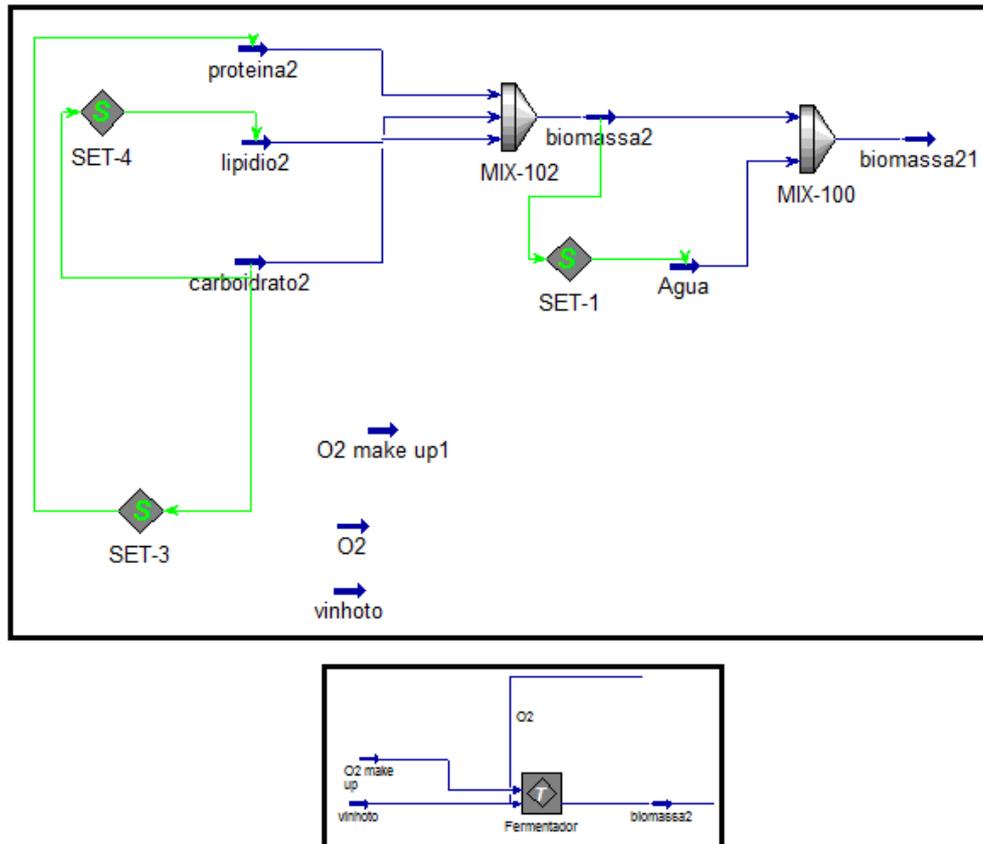


Figura 14: Simulação do cultivo heterotrófico no simulador de processos Unisim Design.

O cultivo heterotrófico pode alcançar maiores densidades celulares uma vez que não há dependência da penetração luminosa para o crescimento da biomassa. Segundo Xu H. et al, 2006, *Chlorella protothecoides* foi cultivada heterotroficamente com substrato de pó milho hidrolisado em um tanque fermentador de 5 litros. A densidade celular alcançada foi de 15,5 g/L, ou seja, quase quatro vezes o permitido para o cultivo autotrófico. Dessa forma, para o presente trabalho empregou-se a concentração de 15,5g de biomassa seca/litro como valor de referência para a corrente “biomassa2”

A tabela 17 caracteriza as correntes de biomassa1 (biomassa obtida a partir do cultivo de *Isochrysis galbana* no fotobioreator) e biomassa2 (biomassa obtida a partir do cultivo da *Chlorella protothecoides* no fermentador).

Corrente	Temperatura (K)	Pressão (KPa)	Vazão Mássica de biomassa seca (Kg/h)	Composição(% em peso seco)		
				Proteína	Lipídio	Carboidrato
Biomassa1	302	100	7567	28	39	12
Biomassa2	302	100	11650	10,28	55,20	15,43

Tabela 17: Características das correntes de biomassa na simulação da unidade de produção de biodiesel.

Uma vez que os lipídios são sintetizados pelas algas, a biomassa deve ser recuperada e então sujeita às condições de liberação destes óleos. De acordo com Amaro et al 2011, as principais técnicas disponíveis para recuperação das células são sedimentação, centrifugação, floculação ou filtração por membranas, flotação e eletroforese. A escolha do método a ser empregado depende das propriedades das microalgas, da sua densidade e tamanho, tão bem quanto às especificações do produto desejado. Contudo, o custo de tais operações é elevado porque as frações mássicas são, em geral relativamente baixas, as células são em geral carregadas negativas e excesso de material orgânico de algas que contribui com a sua estabilidade em um estado disperso. Floculação aparece ser a técnica mais vantajosa devido a sua baixa exigência energética (Halim et al, 2011). O processo de recuperação da biomassa consiste em duas etapas principais: separação da microalga da suspensão e seu espessamento.

IV.2. Desidratação da microalga

Após a recuperação da biomassa, a mesma deverá ser desidratada para que elimine praticamente toda a água (atingindo praticamente peso constante). Somente, após esta etapa, a biomassa seca poderá seguir para a próxima etapa de extração do seu conteúdo de lipídios. No caso do Brasil, devido ao clima tropical, e temperaturas elevadas o ano inteiro, a energia solar é sugerida como uma aliada nesse processo de desidratação, visto que esta é uma etapa que consome grande energia, e a disponibilidade da energia solar contribuiria com um processo mais viável.

A desidratação da biomassa úmida foi representada no simulador por meio do elemento component splitter, como ilustrado na figura 14.

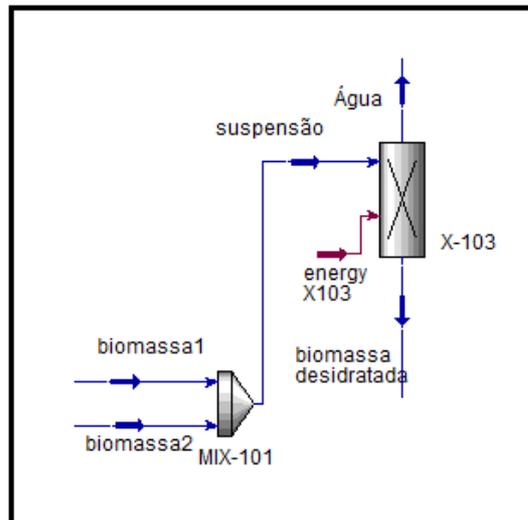
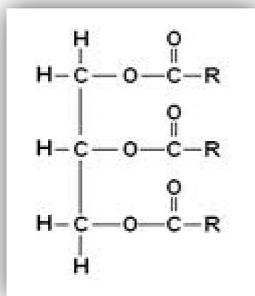


Figure 15: Simulação do processo de desidratação da suspensão de microalgas.

A biomassa desidratada é formada por 1.4% em peso de água. Esta água é recuperada e reciclada para o fotobiorreator a fim de que o cultivo mantenha uma suspensão com concentração de 4g/litro.

IV.3. Extração de lipídios com n-hexano

Lipídios podem ser definidos como moléculas biológicas que são solúveis em solvente orgânico. A maior parte dos lipídios contém ácidos graxos e podem de maneira geral ser classificados em duas categorias baseadas na polaridade do grupo molecular de extremidade. Dessa forma, lipídios neutros são aqueles que compreendem acilgliceróis e ácidos graxos livres, e estão presentes em células de microalgas como forma de energia armazenada. Já os lipídios polares são subclassificados em fosfolipídios e glicolipídios sendo encontrados em bicamadas de membranas celulares. Acilgliceróis consistem de ácidos graxos ligados ao esqueleto de uma molécula de glicerol e são classificados de acordo com o número de ácidos graxos presentes: monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol. (Halim et al, 2011). A estrutura abaixo representa uma molécula de um triglicerídeo:



Existem três métodos abordados pela literatura com relação à extração do óleo de microalgas. São eles:

- a) Extração através de prensa
- b) Extração por meio de solventes químicos
- c) Extração com fluido super crítico

Entre esses métodos, o mais empregado é aquele através da extração em Soxhlet usando n-hexano como solvente. O tempo de extração é em torno de 4 horas. Embora solventes como o clorofórmio sejam mais eficientes com relação a extração de lipídios, hexano é um solvente orgânico mais apropriado quando se pensa em grandes escalas, na medida em que ele é menos tóxico.

Segundo Brum et al, 2009, a extração de óleo com solvente é um processo de transferência de constituintes solúveis (óleo) de um material inerte (a matriz graxa) para um solvente com o qual a matriz se acha em contato. Os processos que ocorrem são meramente físicos, pois o óleo transferido para o solvente é recuperado sem nenhuma reação química.

Segundo Amaro H. M. et al 2011, a extração com CO₂ supercrítico é uma promissora tecnologia que poderá substituir o uso de solventes orgânicos tradicionais em extrações lipídicas. As principais vantagens dessa técnica são o poder de solvatação e baixa toxicidade do solvente, favoráveis taxas de transferência de massa devido às propriedades de difusão/viscosidade do solvente entre aquelas típicas de um líquido e de um gás. A principal desvantagem do processo é ainda o alto custo associado com equipamentos e operação.

Para simular a extração dos lipídios oriundos da biomassa formada a partir da *Isochrysis galbana* e *Chlorella protothecoides* com solvente hexano foi usado o bloco component splitter. As correntes de entrada no separador são “biomassa desidratada” e “hexano_B”, enquanto que as de saída são: “hexano+lipídio” e “carboidrato+proteína”, esta última representando a biomassa remanescente após a extração lipídica.

Halim et al, 2011 destaca que a extração de lipídios de biomassa úmida resulta em 33% menos de lipídio recuperado quando comparado com a extração de lipídios em biomassa seca.

Além disso, melhores resultados com relação à extração são alcançados quando a temperatura do solvente é mais alta. Levando em consideração essa informação e somado ao fato de que a temperatura de ebulição do hexano é em torno de 68° C, a temperatura do solvente para a extração na simulação foi realizada em torno de 60° C.

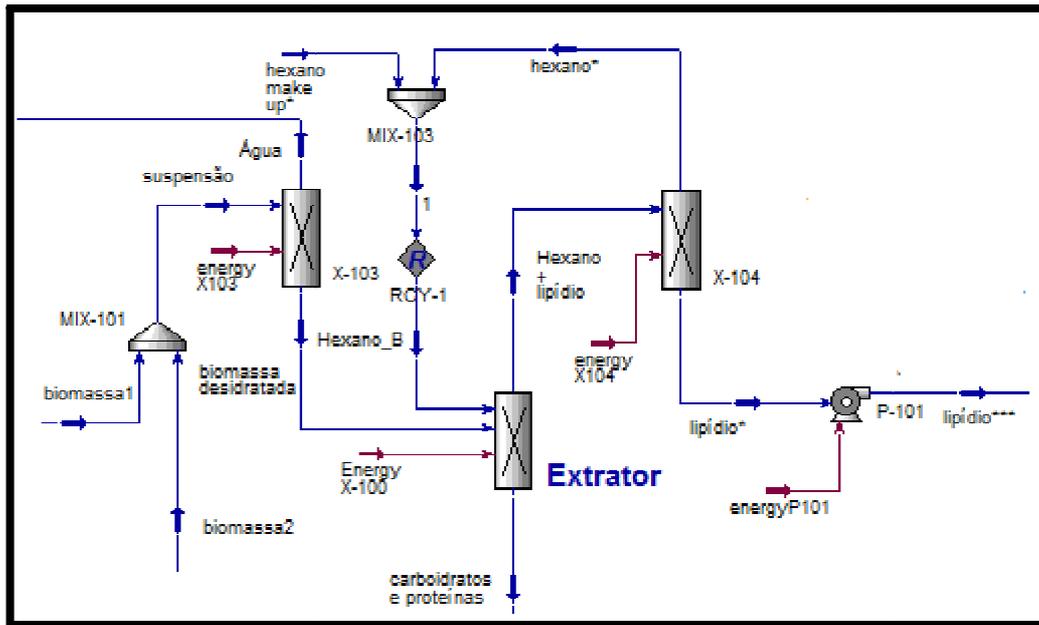


Figure 16: Processo de desidratação da biomassa seguida de extração com solvente hexano.

Depois da extração a resultante mistura, consistindo do solvente com extrato, água residual, lipídios e detritos de células, é submetida a uma separação sólido-líquido, como a filtração, para a remoção dos detritos celulares. Halim et al,2011, realizou extrações lipídicas com solvente e CO₂ supercrítico afim de comparação. Com hexano, a extração foi realizada com 300 ml de solvente puro para 4g de biomassa seca (em pó) na unidade de Soxhlet, durante 7,5 horas. Dessa forma sendo a densidade do hexano em torno de 0,6627g/l, o volume de 300 ml corresponderia a aproximadamente 198,8g de solvente, empregados para as 4 g de biomassa seca, ou seja, uma razão biomassa:solvente de aproximadamente 1:50 em massa. Essa proporção foi usada como referência para a etapa de extração simulada.

A tabela abaixo caracteriza as correntes obtidas na simulação nas etapas de desidratação e extração.

Corrente	Temperatura (K)	Pressão (KPa)	Vazão (kg/h)
Suspensão	302	100	$2,66 \cdot 10^6$
Biomassa desidratada	333	101,3	$1,95 \cdot 10^4$
Hexano make-up*	298	100	$1,0 \cdot 10^5$
Hexano_B	329,8	100	$9,5 \cdot 10^5$
Hexano + Lipídio	333	101,3	$8,6 \cdot 10^5$
Carboidrato + proteínas	333	101,3	$1,0 \cdot 10^5$
Hexano*	333,1	100	$8,6 \cdot 10^5$
Lipídio*	333,1	101,3	7436
Lipídio***	333,4	401,3	7436

Tabela 18: Correntes obtidas nas etapas de extração e recuperação do solvente.

Os métodos de separação líquido-líquido que podem ser empregados para a separação de solvente e água residual dos lipídios são destilação, evaporação a vácuo, adsorção de solvente em fase sólida (Halim et al, 2011). Quando empregados métodos que envolvam energia, torna-se uma separação relativamente fácil, uma vez que a temperatura de ebulição do hexano é bem inferior à dos óleos presentes. O hexano recuperado é reciclado no processo. Dessa forma, propõe-se na simulação a separação solvente/óleo através do component splitter, com 90% do hexano presente na corrente “Hexano+lipídio”.

IV.4. Transesterificação do óleo de microalga

O caminho mais comum para a produção de biodiesel é através das reações de transesterificação, que se referem às reações químicas catalisadas (de maneira ácida ou básica) envolvendo óleo vegetal com álcool a fim de que se produza uma mistura de ésteres alquílicos, ou seja, o biodiesel além de co-produtos como o glicerol. Através da transesterificação, a alta viscosidade do óleo é reduzida, obtendo-se uma mistura de ésteres de menor viscosidade e com propriedades próximas ao diesel. Os triglicerídeos são os principais componentes do óleo vegetal e consiste de três longas cadeias de ácidos graxos esterificados em uma molécula de glicerol.

No processo de transesterificação, os triglicerídeos são primeiro convertidos em diglicerídeos, e estes por sua vez são convertidos em monoglicerídeos, que são então convertidos em ésteres (ésteres metílicos de ácidos graxos-FAME) e glicerol, como co-produto. Entre os alcoóis mais empregados, destaca-se o metanol, por causa do seu baixo custo. Normalmente são usados em excesso para que o equilíbrio seja deslocado para a formação de produto. A figura 17 ilustra a reação global de transesterificação.

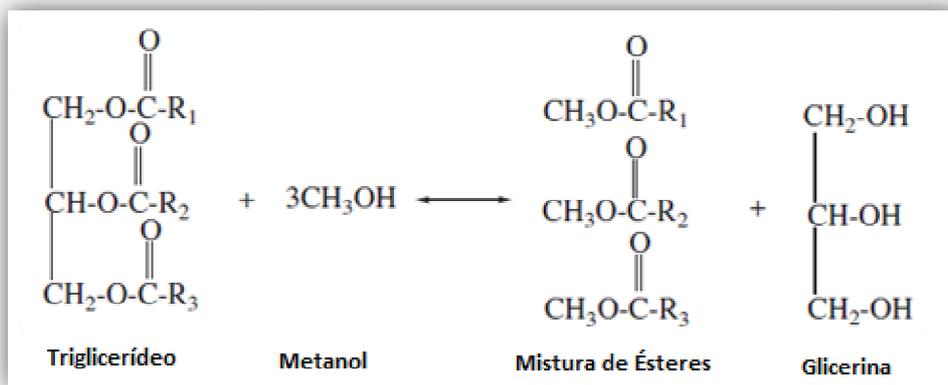


Figure 17: Reação Global de Transesterificação.

Segundo Zhang et al, 2003, processos catalisados de forma básica são sensíveis a pureza do reagente, principalmente no que condiz a presença de água e ácidos graxos. A presença de água pode gerar reações de saponificação sob condições alcalinas. Ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador básico (hidróxido de sódio, por exemplo) e produzir sabão. Essa reação paralela indesejada não só consome o catalisador, como também resulta a formação de sabão e emulsões, que dificultam o processo de recuperação do biodiesel. Dessa forma, o óleo a ser empregado deve conter menos do que 0,5% em peso de ácido graxo livre. Além disso, a água, sob condições alcalinas, reage com os acilgliceróis irreversivelmente para formar ácidos graxos livres, que por sua vez consomem o catalisador em reações de saponificação. Segundo Halim et al, 2011, estudos indicam que a recuperação de ésteres metílicos de ácidos graxos durante a reação de transesterificação de triglicerídeos diminuiu quando o conteúdo de água excedia 20% em massa. As possíveis reações paralelas são ilustradas na figura 18.

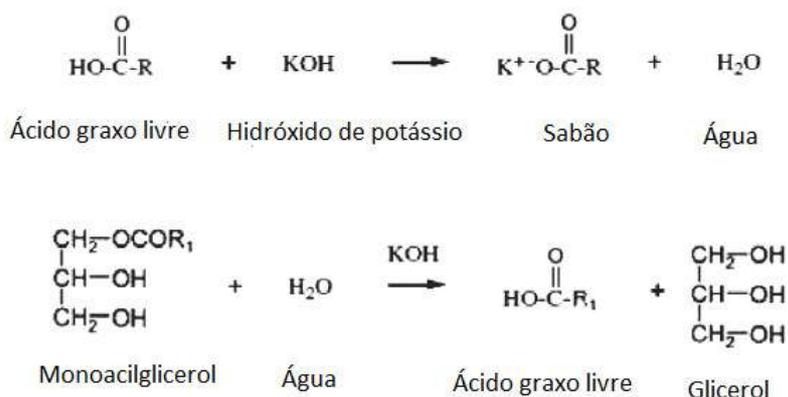


Figura 18: Possíveis reações paralelas a transesterificação. Fonte: Adaptado de Halim et al, 2011.

No caso da simulação do processo proposto, as hipóteses para a etapa de transesterificação se encontram abaixo:

✓ A reação de transesterificação foi realizada em um reator de conversão, ajustado para se obter 95% de conversão do óleo oriundo da extração dos lipídios presente nas microalgas. O melhor seria se obtivéssemos a equação da taxa reacional para esse tipo de conversão, mas ausência de dados cinéticos impossibilitou tal execução.

✓ Excesso de metanol para garantir que os intermediários tais como monoglicerídeos e diglicerídeos fossem convertidos completamente a ésteres. A reação foi simulada em uma razão lipídio: metanol de 1:6, como sugerido por Zhang et al, 2003.

✓ Temperatura reacional em torno de 60°C e pressão de 400 KPa, sugerido por Zhang et al, 2003.

✓ O catalisador é um fator determinante na velocidade da reação. Segundo Froehner S. et al, 2007, é sugerido uma concentração de 1% (em peso de óleo) de NaOH ou 1% de KOH. Neste trabalho, o catalisador não foi usado na simulação, mas a taxa de conversão estabelecida no reator só é alcançada mediante a presença deste no meio reacional. Uma vez que a concentração de catalisador é muito pequena e que as etapas de processo extras para a recuperação do hidróxido de sódio não compensariam o gasto para a recuperação do mesmo, neste trabalho não foi sugerido etapas de processamento para separação e recuperação de catalisador no meio reacional, uma vez que o mesmo sairia do meio reacional nas etapas intermediárias subsequentes.

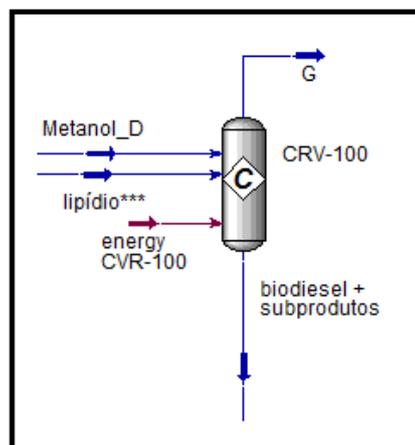


Figure 19: Simulação da etapa de transesterificação.

A tabela a seguir caracteriza as correntes obtidas na simulação da etapa de transesterificação quando as hipóteses citadas acima são consideradas.

Corrente	Temperatura (K)	Pressão (KPa)	Vazão (Kg/h)
Metanol_D	315,6	400	$1,62 \cdot 10^3$
Lipídio***	333,4	401,3	$7,44 \cdot 10^3$
Biodiesel + subprodutos	333	400	$9,06 \cdot 10^3$

Figure 20: Característica das correntes empregadas na simulação etapa de transesterificação.

A corrente “biodiesel+subprodutos” é composta principalmente por uma mistura de ésteres metílicos (biodiesel), glicerol (subproduto reacional) e reagente metanol que foi colocado em excesso, a fim de que favorecesse o deslocamento do equilíbrio da reação de transesterificação em favor da formação de produto.

A tabela abaixo detalha as características da corrente de saída do reator de conversão para a reação de transesterificação: “biodiesel+subprodutos”:

Corrente “biodiesel+subprodutos”	
Temperatura (K)	333
Pressão (KPa)	400
Vazão Mássica (Kg/h)	$9,06 \cdot 10^3$
COMPOSIÇÃO (% em massa)	
Palmitato de Metila	26,24
Eicosapentaenoato de metila	11,16
Oleato de Metila	40,91
Triglicerídeo PPP	0,38
Triglicerídeo DPP	1,58
Triglicerídeo OOO	2,14
Glicerol	8,31
Metanol	9,28

Tabela 19: Corrente “biodiesel+subprodutos” – saída do reator de conversão.

Como na reação de transesterificação usou-se metanol em excesso, na proporção molar de 6:1 (metanol:óleo), é de fundamental importância a recuperação do excesso desse reagente que deverá ser reciclado no processo. Assim, a próxima seção descreverá esta etapa.

IV.5. Recuperação de Metanol

A etapa de recuperação do metanol dos demais subprodutos biodiesel (mistura de ésteres formada) e glicerol foi simulada por meio da coluna de destilação T-101, condensador total, com 4 pratos teóricos de 100% de eficiência, a fim de que 98% (em peso) do metanol pudesse ser recuperado da corrente de “biodiesel + subprodutos”. Embora o glicerol e os ésteres metílicos de ácido graxos tenham ponto de ebulição em torno de 300°C e 320°C (em $p = 1\text{atm}$) respectivamente, estes são suscetíveis a degradação térmica, em torno de 150°C e 250°C, respectivamente. Assim, a separação foi simulada por meio de uma coluna de destilação a vácuo (pressão topo de 20KPa e a de fundo de 30KPa). O metanol recuperado foi reciclado no processo.

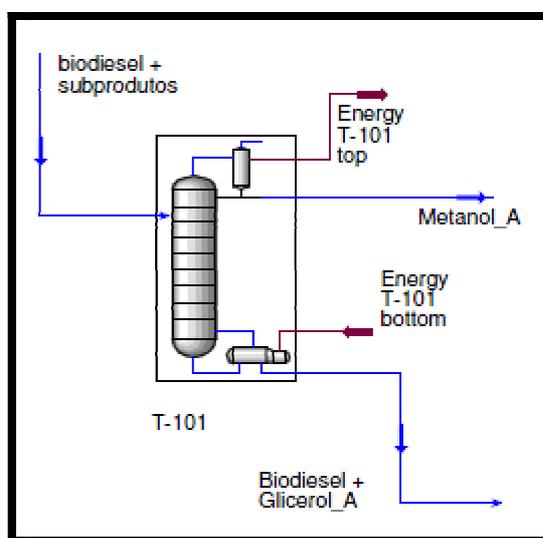


Figure 21: Simulação da etapa de recuperação do metanol.

O metanol recuperado (corrente “Metanol_A”) é bombeado, uma vez que sai da coluna com baixa pressão. Em seguida é misturado com uma corrente de make-up de metanol puro (corrente “Metanol make-up**”) à temperatura e pressão de 330K e 100 KPa respectivamente, gerando a corrente Metanol_C que carregou o reator de conversão para a transesterificação.

Na tabela 20, encontram-se as correntes referentes ao reciclo do metanol acima obtidas pela simulação:

Corrente	Temperatura (K)	Pressão (KPa)	Vazão (Kg/h)
Metanol_A	301,3	20	$8,30 \cdot 10^2$
Metanol_B	301,4	110	$8,30 \cdot 10^2$
Metanol make_up*	298	100	$7,95 \cdot 10^2$
Metanol make_up**	330	100	$7,95 \cdot 10^2$
Metanol_C	315,5	100	$1,62 \cdot 10^3$

Tabela 20: Correntes de metanol referente ao reciclo do reagente no processo.

A figura abaixo representa a simulação das etapas de transesterificação, recuperação e reciclo do metanol.

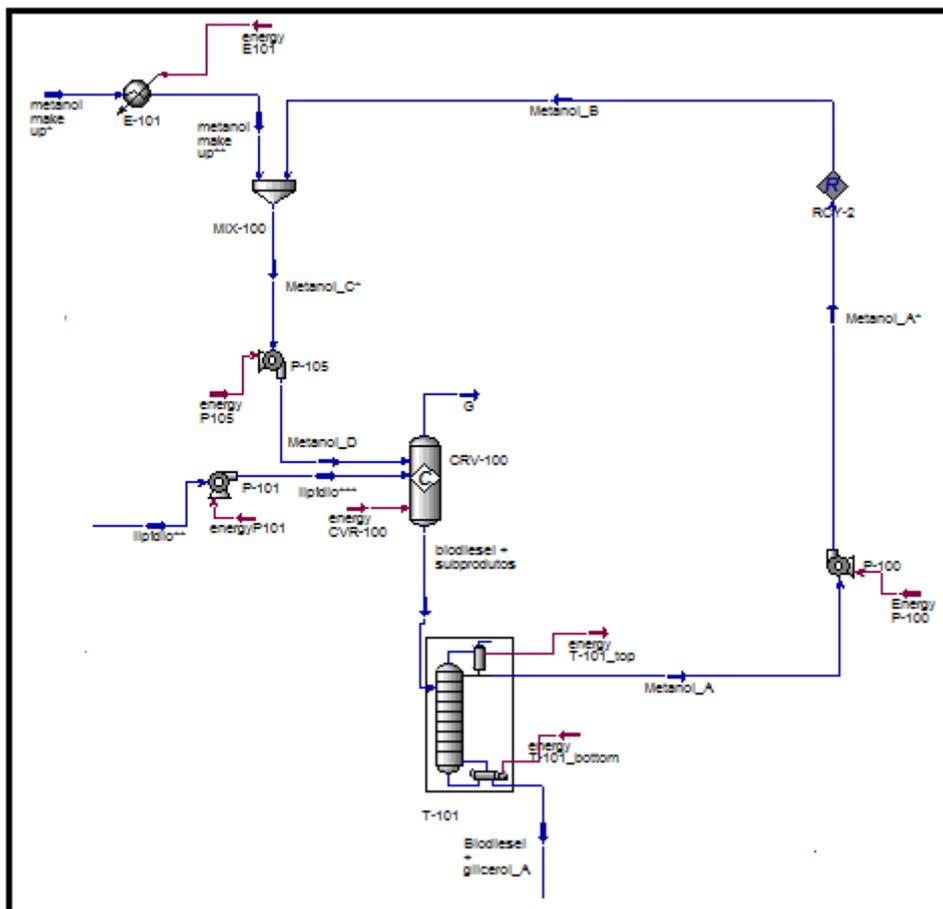


Figura 22: Simulação da etapa de transesterificação, recuperação e reciclo do metanol.

Além do metanol presente na corrente de “biodiesel + subprodutos”, glicerol é um co-produto da reação de transesterificação e que deve ser separado. A seção a seguir explica essa etapa de separação.

IV.6. Separação do glicerol

Em escala de laboratório, o processo de purificação e separação de co-produtos consiste basicamente de duas etapas: a mistura reacional é deixada sob gravidade que induz a separação bifásica, onde no topo fica a mistura de ésteres (biodiesel), bem como os lipídios que não reagiram. Na parte inferior, a fase em que predomina é o glicerol, juntamente com possíveis sabões formados a partir de reações paralelas. Uma vez que ocorre a formação bifásica, ambas as fases são separadas, em uma segunda etapa, no caso da escala de laboratório, por funil de separação.

No caso do presente trabalho, a corrente “biodiesel + glicerol_A” que sai do fundo da coluna de destilação T101 foi bombeada a fim de que se atingisse uma pressão maior já que a mesma sai da coluna de recuperação do metanol que operou em vácuo com pressão de 30 KPa. A corrente “biodiesel + glicerol_B” com pressão de 100 KPa carregará o “component splitter”, que representa a operação de separação no processo simulado. Este bloco, contudo, simula uma separação ideal entre os componentes. A figura abaixo representa a simulação realizada no simulador Unisim Design para a etapa de separação do glicerol.

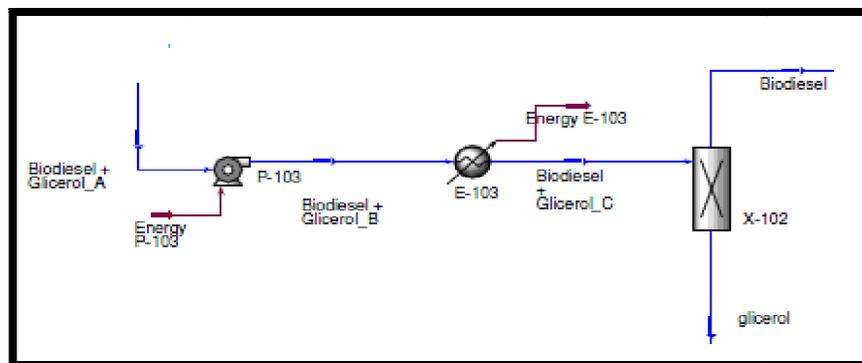


Figura 23: Simulação da etapa de separação biodiesel/glicerol.

Na tabela abaixo encontram-se as características das correntes referentes à etapa de separação dos componentes glicerol e biodiesel.

Corrente	Temperatura(K)	Pressão (KPa)	Vazão (Kg/h)
Biodiesel+Glicerol_A	481,7	30	$8,24 \cdot 10^3$
Biodiesel+Glicerol_B	481,8	100	$8,24 \cdot 10^3$
Biodiesel+Glicerol_C	298	100	$8,24 \cdot 10^3$
Biodiesel	298	103	$7,33 \cdot 10^3$
Glicerol	298	103	$9,10 \cdot 10^2$

Tabela 21: Correntes obtidas a partir da simulação da etapa de separação de glicerol.

A corrente principal Biodiesel sai do splitter com a seguinte composição:

Corrente Biodiesel		
Componentes	Vazão Mássica (Kg/h)	Composição (% em peso)
Palmitato de Metila	$2,38 \cdot 10^3$	32,45
Oleato de Metila	$3,71 \cdot 10^3$	50,60
Eicosapentaenoato de Metila	$1,01 \cdot 10^3$	13,80
OOO	$1,16 \cdot 10^2$	1,59
PPP	$2,04 \cdot 10^1$	0,28
DPP	$8,61 \cdot 10^1$	1,17
Glicerol	$7,53 \cdot 10^0$	0,11
Metanol	$1,68 \cdot 10^{-3}$	0

Tabela 22: Composição da corrente “Biodiesel” obtida na simulação.

O gráfico 3 representa a composição do biodiesel obtido logo após reação de transesterificação e remoção de glicerol. Observe que com relação às propriedades de combustão, a quantidade de poliinsaturados encontra-se fora do padrão estabelecido pela ASTM.

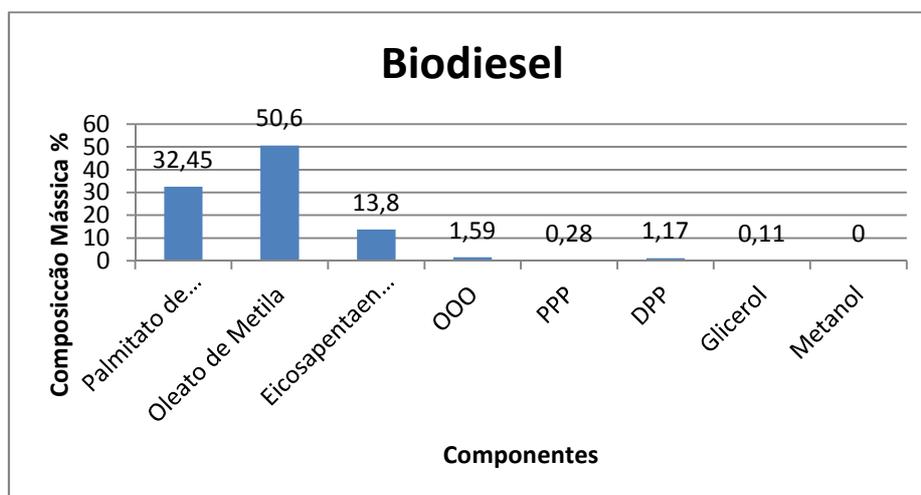


Gráfico 3: Composição da corrente Biodiesel.

IV.7. Separação de ésteres saturados de poliinsaturados

A mistura de ésteres que sai do “component splitter” (corrente biodiesel), em função das hipóteses lipídicas definidas para o projeto, é formada pelos ésteres palmitato de metila, oleato de metila e eicosapentaenoato de metila. Contudo, este último é um éster oriundo de ácido graxo poliinsaturado, que para fins de combustível, não é tão adequado, uma vez que as múltiplas insaturações tornam a mistura mais instável, tornando-os mais propensos a oxidação. Ao mesmo tempo, como foi discutido no tópico I.3, os ácidos graxos poliinsaturados apresentam propriedades interessantes para a saúde, e portanto representam um produto de valor no mercado. Dessa maneira, é interessante a separação do eicosapentaenoato de metila a fim de que este seja empregado para fins mais nobres, tais como a produção do ácido graxo correspondente, tal como o ácido poliinsaturado eicosapentaenóico (EPA), enquanto que o palmitato de metila bem como o oleato de metila seguiriam para o setor de combustíveis.

A separação proposta foi separar o eicosapentaenoato de metila (poliinsaturado) da mistura dos ésteres palmitato de metila e oleato de metila por meio de uma coluna de destilação T-100 com 10 pratos, pressão no topo de 3 KPa e no fundo de 7 KPa. As características da corrente que sai no topo da coluna “biodiesel*” bem como da corrente de fundo “ésteres insaturados” são apresentadas na tabela abaixo. A coluna permitiu uma recuperação de 99,8% de palmitato de metila no topo.

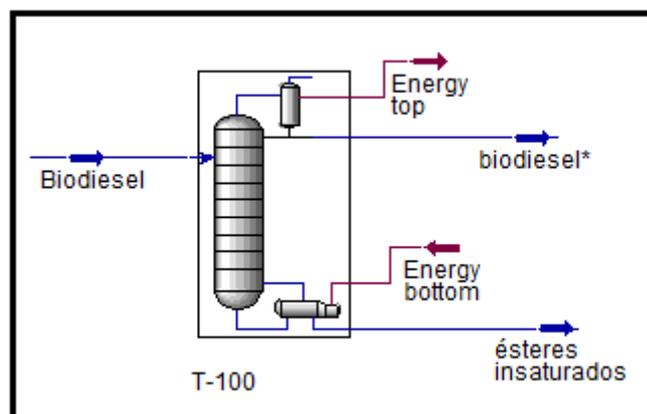


Tabela 23: Coluna de separação de ésteres insaturados.

	Biodiesel		Biodiesel*		Ésteres Insaturados	
Temperatura (K)	298		465,8		532,4	
Pressão (KPa)	103		3		7	
Vazão Mássica (Kg/h)	7,33*10 ³		6,03*10³		1,30*10³	
Vazão Por Componente (Kg/h) / Composição mássica na corrente (%)						
Palmitato de Metila	2.377,2	32,45	2.372,5	39,34	4,682	0,36
Oleato de Metila	3.706,9	50,60	3.589,8	59,49	117,10	9,06
Eicosapentaenoato de Metila	1.011,5	13,80	65,127	1,04	948,98	73,30
OOO	116,55	1,59	4,78*10 ⁻¹³	0	116,55	9,02
PPP	20,372	0,28	1,68*10 ⁻²⁶	0	20,372	1,58
DPP	86,147	1,17	1,28*10 ⁻¹²	0	86,147	6,68
Glicerol	7,529	0,11	7,529	0,13	3,73*10⁻⁵	0
Metanol	1,68*10 ⁻³	0	1,68*10 ⁻³	0	4.2*10⁻²⁰	0

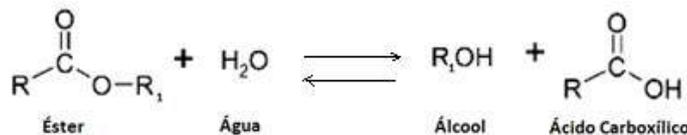
Tabela 24: Características das correntes da coluna de separação T-100.

IV.8. Purificação do biodiesel

De acordo com Sánchez A. et al, 2012, os padrões de biodiesel europeu limitam o conteúdo de ésteres metílicos com quatro ou mais ligações em torno de 1% em peso. Os resultados obtidos pela simulação mostram que o eicosapentaenoato de metila (éster poliinsaturado) representa 1,04/% em massa da corrente “biodiesel padrão”, próximo às exigências de padronização estabelecidas pela norma europeia quanto à porcentagem de poliinsaturados. De acordo com o padrão estabelecido pela ASTM, a pureza do biodiesel deve ser de 99,65% em peso. O biodiesel obtido pela simulação apresentou pureza de 99,87% de pureza, atendendo também essa especificação.

IV.9. Hidrólise de ésteres poliinsaturados para obtenção de PUFA's

A hidrólise de ésteres é uma reação auto-catalítica, endotérmica, reversível que ocorre entre as moléculas de éster e água, tendo como produto álcool e ácido carboxílico, sendo representada genericamente abaixo:



De acordo com Jogunola O. et al, 2011, as reações de hidrólise de maneira geral possuem baixa constante de equilíbrio. Por exemplo, para uma relação molar água-formato de etila de 1,8, a constante de equilíbrio é menor que 0,2 para a reação de hidrólise deste éster. Dessa forma, a fim de se obter mais produtos, torna-se necessário o deslocamento do equilíbrio em direção à formação de ácido, que pode ser conseguido, por exemplo, através do emprego de excesso de água. Contudo, a grande desvantagem dessa ação encontra-se no fato de que isso pode levar a problemas operacionais em termos de custo de remoção do excesso de água e super- dimensionamento dos equipamentos além de problemas relacionados à corrosão do material. Uma outra maneira de deslocar o equilíbrio na formação de produtos é através do aumento de temperatura uma vez que a reação é do tipo endotérmica. Deve-se, contudo, atentar ao fato de que temperaturas extremamente altas poderiam degradar os ácidos que se formam.

Segundo Savage et al, 2011 embora a literatura contenha muitos relatórios com relação a hidrólise de triglicerídeos e misturas de ácidos graxos, há pouquíssima informação sobre a cinética de hidrólise para ésteres de ácidos graxos. Savage et al , 2011 estudaram a dinâmica de hidrólise do oleato de etila e a esterificação do ácido oléico (reação inversa à hidrólise), em reatores do tipo em batelada, com variações de temperatura entre 240° C e 300° C, e concentração inicial de ésteres de 0.075mol/L, onde foi avaliado a variação temporal da taxa de conversão para essas diferentes temperaturas. Os resultados obtidos indicaram que reações autocatalíticas exibem um máximo na taxa na conversão de algum intermediário, e que para reações fortemente catalíticas esse máximo é de 50% de conversão.

Dessa forma, em função da ausência de dados cinéticos e termodinâmicos para cada uma das reações de hidrólise de todos os ésteres presentes na simulação, aliada ao fato de que as correntes de ésteres insaturados na entrada do reator encontravam-se em torno de 260°C, e que a etapa de hidrólise foi simulada a uma temperatura de 300°C, empregou-se o reator de conversão onde se considerou 50% de conversão global para cada um dos ésteres presentes no meio reacional.

Contudo, devido à baixa conversão de ésteres em ácidos carboxílicos, a corrente de saída do reator CVR101 é direcionada para um segundo reator de conversão CVR102 onde água é adicionada a fim de que se desloque o equilíbrio e se produza mais ácido.

A figura 24 ilustra a simulação da hidrólise, bem como a tabela 25 caracteriza as correntes envolvidas nesta etapa do processo.

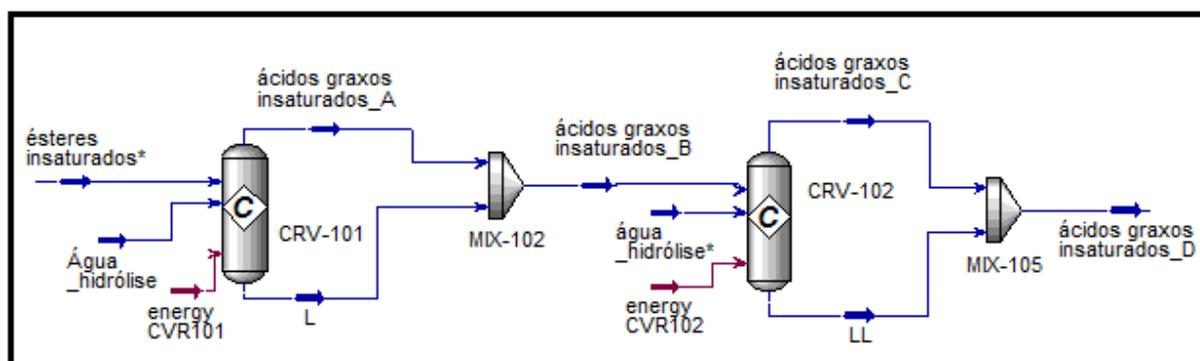


Figure 24: Simulação- etapa de hidrólise de ésteres insaturados.

Corrente	Temperatura(K)	Pressão (KPa)	Vazão Mássica (Kg/h)
Água_hidrólise	298	100	72,06
Ésteres insaturados	532,4	7	1.296,0
Ésteres insaturados*	532,5	100	1.296,0
Ácidos graxos insaturados_B	573,1	100	1.368,0
Ácidos graxos insaturados_D	573,1	100	1.404,0
Água_hidrólise*	298	100	36,03

Tabela 25: Característica das correntes envolvidas na etapa de hidrólise no reator CVR101 e CVR102.

A tabela a seguir caracteriza com maiores detalhes as correntes “Ácidos graxos insaturados_B” e “Ácidos graxos insaturados_D”:

Corrente “Ácidos graxos insaturados_B”		
Componente	Vazão mássica (Kg/h)	Composição (% em massa)
Ácido eicosapentaenóico (EPA)	453,43	33,15
Ácido oléico	56,75	4,14
Ácido palmítico	2,25	0,16
Eicosapentaenoato de metila	474,49	34,68
Oleato de metila	59,57	4,35
Palmitato de metila	2,38	0,17
DPP	86,15	6,28
OOO	116,55	8,55
PPP	20,37	1,50
Água	41,27	3,02
Metanol	54,75	4,0
Glicerol	0,000037	0
Corrente “Ácidos graxos insaturados_D”		
Ácido eicosapentaenoico (EPA)	680,20	48,45
Ácido oléico	85,13	6,06
Ácido palmítico	3,38	0,24
Eicosapentaenoato de metila	237,24	16,88
Oleato de metila	29,78	2,12
Palmitato de metila	1,18	0,09
DPP	86,15	6,13
OOO	116,55	8,30
PPP	20,37	1,45
Água	61,91	4,44
Metanol	82,13	5,84
Glicerol	0,000037	0

Tabela 26 : Características das correntes envolvidas na simulação da hidrólise.

Como se pode observar, a quantidade de metanol e água presentes na corrente “ácidos graxos insaturados_D” é relativamente considerável, representando, 5,84% e 4,44% respectivamente da fração mássica desta corrente. Assim, a fim de que esses componentes sejam eliminados para se obter uma corrente com ácidos graxos mais concentrada, uma subsequente etapa de separação do tipo flash é proposta. A corrente “ácidos graxos

insaturados_D” sai do reator de hidrólise a uma temperatura de 573,1 K com aproximadamente 75% no estado vapor. Como a temperatura de condensação do metanol e água são bem menores do que a temperatura de condensação dos ácidos presentes, essa corrente segue para uma resfriador, a fim de que alcance uma temperatura em torno de 473,1K, de modo que parte da mistura de ésteres que estava no estado vapor se condense. Em seguida essa corrente será enviada para um vaso separador, favorecido por uma queda de pressão de 60 KPa, que separará as fases vapor e líquida, uma vez que os ésteres e óleos remanescentes irão permanecer em sua maior parte na fase líquida, enquanto que água e metanol se manterão na fase vapor em sua maior parte.

A figura abaixo ilustra esta etapa da simulação.

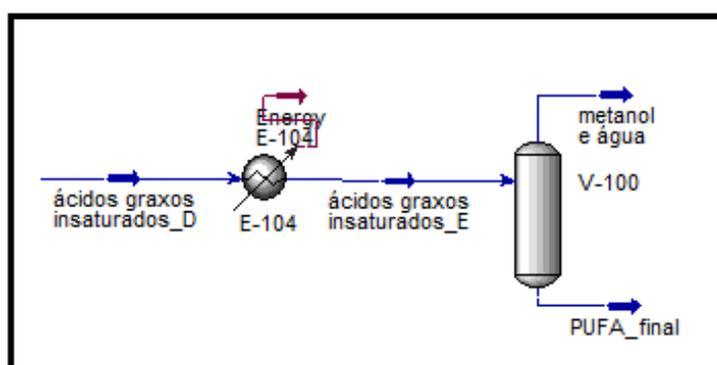


Figura 25: Simulação da etapa de separação de metanol e água.

As correntes de saída do vaso separador encontram-se na tabela abaixo:

Corrente	Temperatura (K)	Pressão (KPa)	Vazão (Kg/s)
Metanol e água	469,2	40	174,2
PUFA_final	469,2	40	1.230

Tabela 27: Caracterização das correntes de saída do vaso separador V100.

A corrente de interesse PUFA_final apresenta a seguinte composição apresentada pela tabela 28.

Corrente “PUFA_final”		
Componente	Vazão mássica	Composição(% em massa)
Ácido Eicosapentaenóico (EPA)	655,42	53,30
Ácido Oléico	83,39	6,78
Ácido Palmítico	3,21	0,26
Eicosapentaenoato de metila	232,32	18,89
Oleato de metila	27,22	2,22
Palmitato de metila	1,01	0,08
DPP	86,12	7,00

OOO	116,53	9,48
PPP	20,37	1,66
Metanol	1,93	0,16
Água	2,13	0,17
Glicerol	0,000031	0

Tabela 28: Corrente PUFA_final.

Pela tabela acima, pode-se observar que 53,30% da massa da corrente PUFA é formada pelo ácido graxo poliinsaturado eicosapentaenoico (EPA), e 6,78% de ácido graxo monoinsaturado oleico, contabilizando aproximadamente 60% (em massa) de ácidos insaturados. Observa-se, contudo, uma alta porcentagem dos lipídios OOO, DPP principalmente, que não reagiram na etapa de transesterificação. Portanto, sugerem-se etapas posteriores de separação de modo a atingir um produto com maior grau de pureza. O gráfico abaixo ilustra a distribuição dos componentes obtidos na corrente PUFA_final.

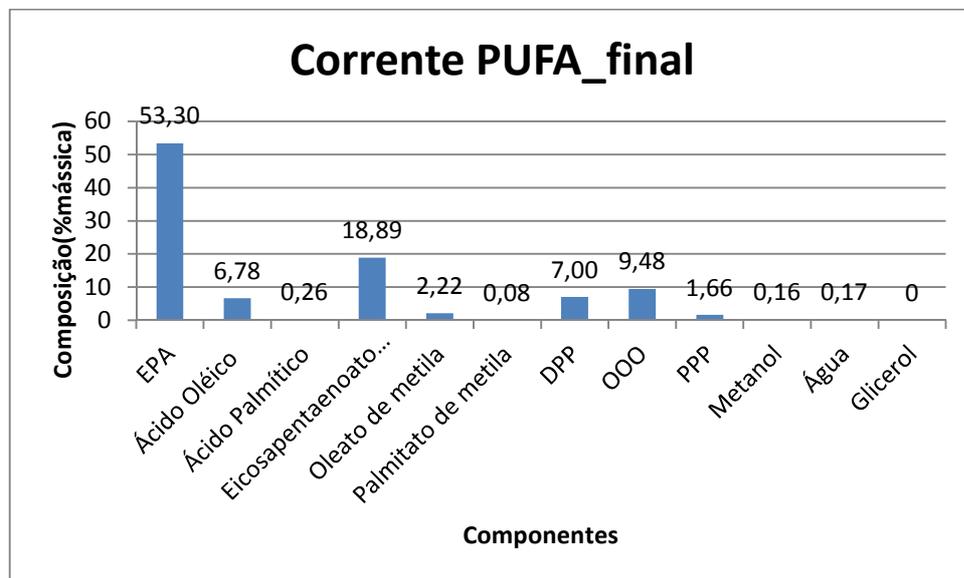


Gráfico 4: Composição da corrente PUFA_final.

IV.10. Gaseificação de correntes residuais

A gaseificação é um processo em que a matéria carbonácea (sólida ou líquida) é queimada por meio de agentes oxidantes gasosos (agente gaseificante) como, por exemplo, oxigênio (ou ar) a fim de que se produza combustíveis gasosos. De acordo com a razão entre matéria carbonácea e oxigênio, a combustão da matéria orgânica poderá ser total ou parcial. Quando ocorre de maneira parcial, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, chamado de gás de síntese é obtida.

No caso do projeto, é proposta a gaseificação da biomassa residual formada após a extração de óleo, bem como o glicerol obtido na etapa de separação deste com o biodiesel. Essas duas correntes são misturadas no elemento MIX-104, cuja corrente de saída se chama resíduos. O pacote computacional foi trocado de UNIQUAC para PRSV.

O gaseificador é representado por um reator de Gibbs, que é mais adequado do que o reator de equilíbrio quando dados relativos ao equilíbrio das reações envolvidas não são conhecidos. O reator de Gibbs trabalha de modo a encontrar o estado de equilíbrio de todas as possíveis reações, mantendo o balanço elementar e minimizando a energia de gibbs da mistura.

A figura abaixo ilustra a simulação realizada no reator de Gibbs GBR-100:

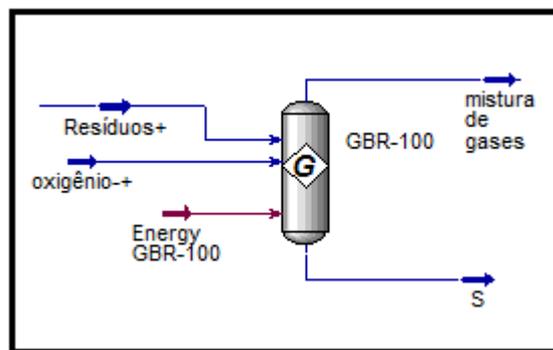


Figure 26: Simulação da etapa de gaseificação.

A corrente “mistura de gases” é formada principalmente por CO, CO₂, NO, H₂, O₂ e H₂O. Conforme se altera a quantidade de comburente (O₂) que entra no reator, modifica-se a quantidade da mistura CO e CO₂. Lembrando que na gaseificação, para que ocorra a formação de gás de síntese (mistura de CO com H₂) é necessário que na reação haja o mínimo de excesso de oxigênio (comburente). Os gráficos abaixo representam uma análise de sensibilidade com relação à produção de CO e CO₂ quando varia-se a temperatura de gaseificação, bem como a vazão de gás oxigênio (puro).

Conforme a temperatura da gaseificação aumenta, observa-se um aumento da produção de monóxido de carbono de carbono bem como da diminuição da produção de gás hidrogênio.

A tabela a seguir fornece as vazões obtidas para H₂ e CO, bem como a razão H₂:CO, conforme se varia a temperatura entre 800 e 2000°C, que é normalmente a faixa de temperatura aplicada nos processos de gaseificação, para uma vazão de oxigênio de 3500 kgmol/h fornecida ao reator GBR100.

Temp.°C	Vazão Kgmol/h CO	Vazão CO ₂ Kgmol/h	Vazão H ₂ Kgmol/h	Razão H ₂ :CO	Razão H ₂ +CO ₂ :CO+CO ₂
800	6881,1	150,27	7951,7	1,1556	1,1523
1000	6925	106,29	7907,8	1,1419	1,1397
1200	6950,1	80,404	7881,9	1,1341	1,1325
1400	6966,3	65,07	7866,5	1,1292	1,1280
1600	6975,6	55,71	7857,2	1,1264	1,1254
1800	6981,5	49,88	7851,4	1,1246	1,1237
2000	6985,1	46,26	7847,7	1,1235	1,1226

Tabela 29:Produção de CO e H₂ conforme se varia a temperatura de gaseificação.

Observa-se que para temperaturas próximas a 1200°C, começa ocorrer pouquíssima razão H₂:CO. Portanto a temperatura do gaseificador foi estimada em torno de 1227°C.

Também é de grande interesse saber como varia razão H₂:CO, em função de diferentes vazões mássicas de comburente. Assim varia-se a vazão de O₂ em torno de 3500 Kgmol/h, a fim de que se faça tal análise de sensibilidade.

Conforme a vazão de comburente aumenta, a combustão torna-se total e maiores quantidade de dióxido de carbono se formam, como mostrado através do gráfico abaixo.

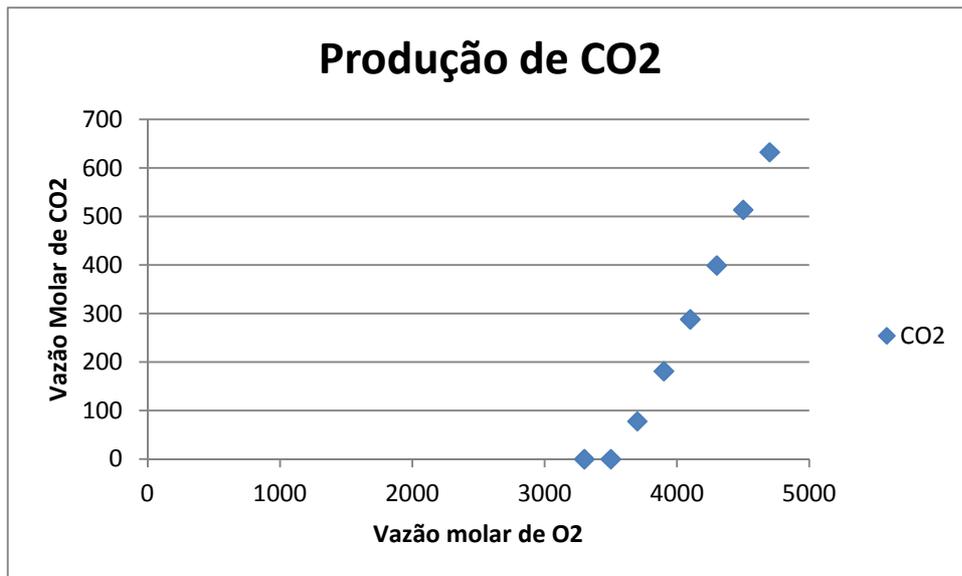


Gráfico 5: Produção de CO₂ quando se varia a vazão de comburente.

. A vazão mássica de monóxido de carbono aumentou com o aumento da vazão de comburente enquanto a quantidade de oxigênio não era suficiente para a combustão total. A partir do momento em que a combustão passou a ser total, o monóxido de carbono foi oxidado a dióxido de carbono, e, portanto, sua vazão passou a diminuir. O gráfico abaixo ilustra tal situação, bem como a produção de gás hidrogênio.

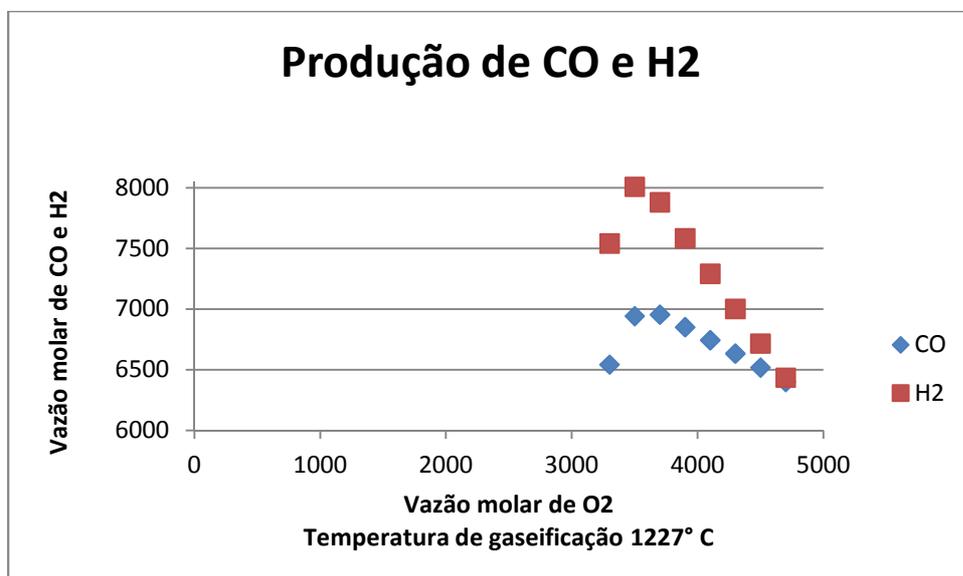


Gráfico 6: Produção de CO quando se varia a vazão de comburente.

Vazão de O ₂	Vazão Kgmol/h CO	Vazão CO ₂ Kgmol/h	Vazão H ₂ Kgmol/h	Razão H ₂ :CO	Razão H ₂ +CO ₂ :CO+CO ₂
3100	6541,9	0,000076	7541,1	1,1527	1,1527
3300	6941,4	0,0001	8007,4	1,1536	1,1535
3500	6953,5	77,85	7879,3	1,1331	1,13166
3700	6850,1	181,24	7582,7	1,1069	1,10419
3900	6743,1	288,28	7289,8	1,0811	1,07775
4100	6632,2	399,1	7000,6	1,0555	1,05239
4300	6517,5	513,8	6715,3	1,0303	1,02813
4500	6398,8	632,52	6434	1,0055	1,00500
4700	6276	755,37	6156,8	0,98101	0,98304

Tabela 30: Variação da razão H₂:CO em função da vazão de comburente.

Assim a vazão molar de oxigênio mais adequada para que se produza maiores vazões de monóxido de carbono e e hidrogênio é aquela entre 3300 e 3500 kgmol/h. Assim a vazão de 3300 kgmol/h de O₂ será fixada a fim de CO₂ esteja em pequeníssima porcentagem. A temperatura de gaseificação foi estabelecida como 1227 °C (1500K). A tabela a seguir caracteriza a composição dessa corrente com maiores detalhes, empregadas na simulação.

Corrente	Temperatura (K)	Pressão (KPa)	Vazão Mássica (Kg/h)
Resíduos	329,7	101,3	1,08*10 ⁵
Oxigênio	1200	101,3	1,05*10 ⁵
Mistura de gases	1500	101,3	2.13*10 ⁵

Tabela 31: Características das correntes envolvidas na etapa de gaseificação.

A tabela 32 caracteriza a corrente “mistura de gases” em mais detalhes obtida a partir das correntes de entradas mencionadas acima.

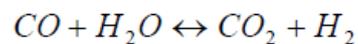
Componentes	Vazão Mássica (Kg/h)	Composição Mássica (%)
Monóxido de Carbono	2,04*10 ⁵	91,15
Dióxido de carbono	0,0048	0
Monóxido de nitrogênio	1,95*10 ⁵	0,63
Hidrogênio	16.144,0	7,57
Oxigênio	2,7*10 ⁻²¹	0
Água	6,0*10 ⁻³	0
outros	1.358,0	0,65

Tabela 32: Característica da corrente “Mistura de gases” que sai do reator GBR-100.

A seguir será descrito o processo de obtenção de uma corrente gasosa mais enriquecida de gás hidrogênio a partir da mistura gasosa obtida na etapa anterior.

IV.11. Produção de Gás Hidrogênio

A fim de que se obtenha gás de síntese enriquecido em hidrogênio, propõe-se a reação de gás de shift na corrente de saída do reator GBR-100. A reação de shift é representada abaixo:



A simulação foi realizada usando-se um reator de equilíbrio ERV-100, como ilustrado na figura abaixo:

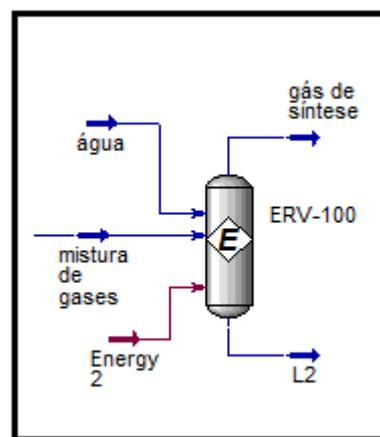


Figure 27: Simulação da etapa reação de shift.

A reação de shift é uma reação reversível e, portanto, seu equilíbrio pode ser deslocado colocando-se excesso de reagente no meio reacional. Os gráficos abaixo representam como varia o consumo de monóxido de carbono e a produção de hidrogênio quando se varia a injeção de água ao reator de equilíbrio.

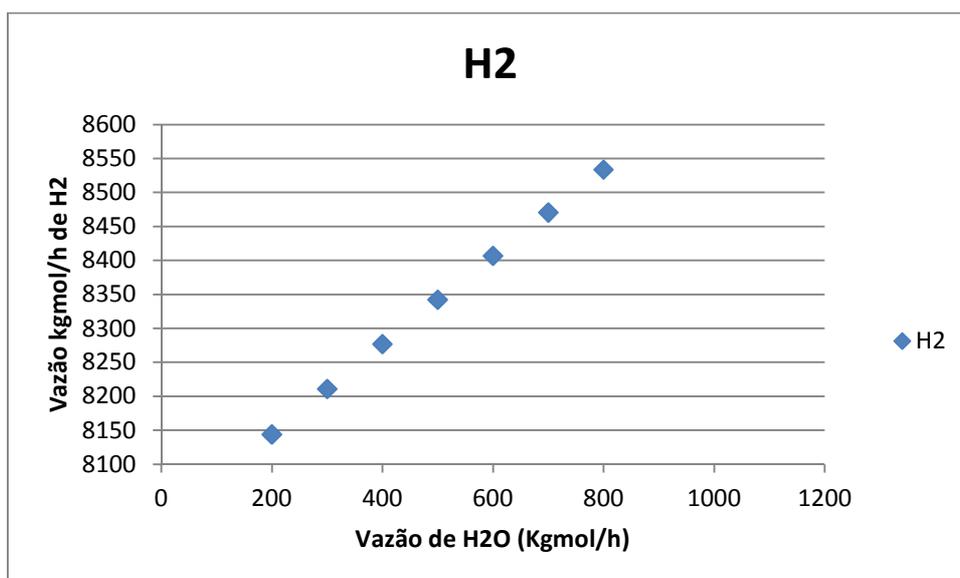


Gráfico 7: Produção de Hidrogênio em função da vazão de água fornecida.

Observa-se que, conforme se aumenta a vazão de água, maiores vazões de hidrogênio são produzidas. Deve-se atentar que grandes vazões de água exigem equipamentos super-dimensionados, o que por sua vez, não se torna uma vantagem econômica. Dessa forma, a vazão escolhida conforme a aplicação desejada. Se o interesse encontra-se na produção do hidrogênio para células a combustíveis, a quantidade de monóxido deve ser mínima e então maiores vazões de água devem ser aplicadas, a fim de que se obtenha maiores vazões de hidrogênio. Contudo, se o interesse estiver na mistura CO:H₂, ou seja, no gás de síntese como matéria-prima para a síntese de hidrocarbonetos via Fischer tropsch, por exemplo, a proporção entre os dois componentes vai variar de acordo com o hidrocarboneto que será produzido. Por exemplo, para a obtenção de alcenos, basta a razão molar de n:2n.

Assim, a simulação foi realizada de modo a se obter uma proporção de CO: H₂ um pouco mais rica em hidrogênio, ou seja, 1 : 1,25 , ou seja, a corrente de água (em T=298,1K e p=100KPa) carregou o reator ERV100 com vazão de 400 kgmol/h.

A corrente “gás de síntese” apresenta temperatura de 873,1 K e p = 100KPa , além de uma vazão mássica de $2,2 \cdot 10^5$ Kg/h. A composição da corrente de saída do reator de equilíbrio ERV 100 é indicada na tabela 33.

Corrente “gás de síntese”		
Componente	Vazão Mássica (Kg/h)	Vazão molar (kgmol/h)
Hidrogênio	16686	8277
Monóxido de carbono	$1,87 \cdot 10^5$	6672,7
Dióxido de carbono	11848	269,21
H ₂ O (vapor)	2356,2	130,79
NO	1348	44,93

Tabela 33: Característica das correntes de saída do reator ERV-100.

Capítulo V – Conclusões

O presente trabalho simulou uma unidade de produção de biocombustíveis a partir de uma corrente de biomassa no simulador de processos Unisim Design, a fim de se obter os estudos relacionados à sua viabilidade técnica. A corrente de biomassa foi caracterizada de acordo com os seus principais componentes: lipídio, proteína, carboidrato encontrados na literatura para dois diferentes meios de cultura: autotrófico e heterotrófico. A unidade simulada atinge uma produção de 6030 kg/h de biodiesel, com 99,87% em massa formada pela mistura de ésteres palmitato de metila (39,34%), oleato de metila (59,49%) e eicosapentanoato de metila (1,04%), o que corresponderia a uma capacidade instalada de aproximadamente 52100 ton/ano, considerando uma produção contínua ao longo de todo o ano.

A corrente “PUFA_final” é basicamente composta por ácido graxo poliinsaturado eicosapentanóico (EPA), correspondendo a 53,30% em massa da corrente e 6,78% de ácido oleico monoinsaturado. Deve-se lembrar, contudo que, devido às baixas conversões obtidas pela hidrólise, principalmente pelo fato de ser uma reação reversível e que de um modo geral, apresentam baixas constantes de equilíbrio segundo à literatura, tal corrente apresenta ainda 18,91% da corrente mássica de eicosapentanoato de metila não hidrolisado.

As análises de sensibilidade com relação à produção de hidrogênio foram estudadas quando variações na temperatura de gaseificação bem como a vazão mássica de oxigênio puro que alimentam o reator GBR100 foram feitas. Os resultados mostram que para a temperatura de 1227 °C (1500K) de oxigênio puro, vazões próximas a 3500 Kgmol/h obtém-se maiores vazões de CO e H₂ na corrente “mistura gasosa” que sai do reator. Além disso, variaram-se às vazões de água que alimentam o reator de equilíbrio ERV100. Com o objetivo de se produzir uma corrente um pouco mais enriquecida em hidrogênio, a vazão de água foi escolhida de tal modo que a razão molar CO:H₂ fosse de 1:1,25, lembrando que altas vazões de água poderiam aumentar a produção de hidrogênio, com a desvantagem da necessidade de equipamentos superdimensionados.

Com relação ao presente projeto, é sugerido o aprimoramento de alguns tópicos em trabalhos futuros a fim de que se melhore a veracidade do processo bem como a sua viabilidade econômica e sustentabilidade. Assim, sugestionam-se as seguintes mudanças:

1) A corrente inicial de biomassa na unidade simulada no projeto foi caracterizada com os óleos oriundos dos principais ácidos graxos encontrados na *Isochrysis Galbana* (meio de cultivo autotrófico) e *Chlorella protothecoides* (meio de cultivo heterotrófico), de acordo com a bibliografia pesquisada. É indicada a caracterização de todos ou da maior parte dos óleos presentes nesta alga, cujas propriedades termodinâmicas devem ser determinadas por meio de métodos adequados, tal como o método da contribuição de grupos proposto por Ceriani et al, 2003 e empregado neste trabalho. Assim, uma vez com esses dados, estes devem ser inseridos no software (componentes hipotéticos), uma vez que tais componentes não se encontram na biblioteca do simulador.

2) Estudos da dinâmica relativos à reação de hidrólise de triglicerídeos e misturas de ácidos graxos específicos para cada componente são raros na literatura, ou seja, há pouquíssima informação sobre a cinética de hidrólise para ésteres de ácidos graxos. Dessa forma, é sugerido que ensaios de bancada sejam realizados em laboratórios a fim de que se obtenham melhores parâmetros ou parâmetros preliminares que possam ser inseridos na simulação de modo a se alcançar resultados mais verídicos.

3) Sugere-se que ao invés de realizar a gaseificação das correntes de carboidrato da biomassa, após a extração do seu conteúdo lipídico, os carboidratos poderiam ser empregados como fonte de carbono para a fermentação para a co-produção de bioetanol, acoplada a produção de ácidos graxos poliinsaturados (PUFA's) e gás de síntese obtido a partir da gaseificação de correntes intermediárias de processo residuais.

Capítulo VI – Perspectivas e Tendências Futuras

De acordo com Jasvinder Singh et al, 2010, foram identificadas estratégias-chaves para que a comercialização de biocombustíveis a partir de microalgas seja um sucesso. São elas:

1) Identificação das espécies de algas que possuem a maior conteúdo de óleo (triglicerídeos) e altas taxas de crescimento.

2) Facilidade de implementação do processo tecnológico, através da redução no número de operações unitárias para a obtenção do biodiesel. Um desafio crucial para os produtores de biodiesel a partir de microalgas encontra-se em desenvolver métodos de cultivo e extração do óleo a baixo custo. Com advento de fotobiorreatores mais baratos, estes custos estarão susceptíveis a diminuir nos próximos anos. Algumas empresas já vêm desenvolvendo tecnologias a fim de atenuarem tais custos, como por exemplo, a empresa Origin Oil que tem desenvolvido uma tecnologia que combina um sistema de cultivo e extração em um único processo, reduzindo a complexidade do sistema e dessa formas os custos para os produtores de algas. Segundo F. Xavier Malcata, 2011, é necessário fotobiorreatores melhores adequados em termos de operações para altas densidades de células, transferência de massa gasosa, e transmitância da luz, acoplado com o processamento downstream menos custoso.

3) A co-produção de substâncias de valor agregado (a partir da biomassa remanescente, após a extração do conteúdo de óleo de interesse) bem como sua comercialização tornam-se também importantes para o sucesso de biocombustíveis a partir de alga. Segundo Zhang et al, 2003, explorar caminhos que reduzam o alto custo do biodiesel é de muito interesse, especialmente para aqueles métodos que se concentram em minimizar o custo de matéria-prima.

Ainda, de acordo com F. Xavier Malcata, 2011, há alguns entraves com relação ao processo de produção de biodiesel a partir de microalgas que devem ser estudados e pesquisados a fim de que melhores resultados possam ser obtidos, entre eles:

- Maioria dos caminhos metabólicos não são completamente conhecidos, logo a otimização bioquímica é difícil; Segundo, Amaro H. M., 2011, é conveniente o estudo de rotas metabólicas mais favoráveis que conduzam a produção de lipídios mais apropriados e em maior abundância, tão bem como a atuação da engenharia de bioprocessos como um todo

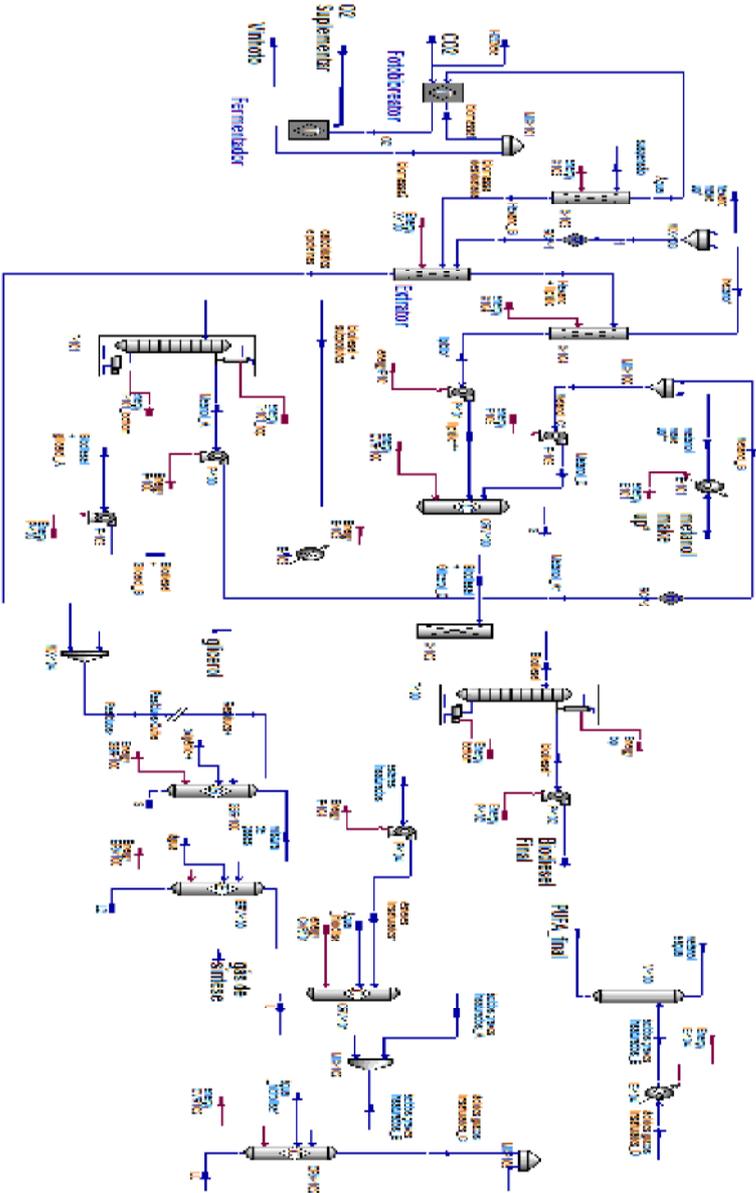
de modo a conduzir as etapas de produção, extração e purificação de forma mais fácil e que conduzam a melhores rendimentos.

- Recuperação das células de seu meio de cultivo é difícil;
- Alguns metabólitos de interesse são endocelulares, e o rompimento das células conduz a misturas não específicas;
- CO₂ na atmosfera é muito diluído e muito pouco solúvel em água, levando a baixos rendimentos de biomassa e lipídios, para meios de cultivo autotróficos.
- A captura do CO₂ por microalgas leva ao aumento de PH ocasionado pela conversão em H₂CO₃ e a sua subsequente ionização;
- Luz do sol é difícil de atingir culturas de microalgas muito densas;
- Meio de cultura para microalgas não tem sido projetados para uma síntese metabólica específica;
- O foco em apenas passos de processamento tem deixado de fora interações relevantes com o ambiente, comprometendo a validade das análises do ciclo de vida.

Assim, por meio do financiamento de programas de pesquisa e desenvolvimento P&D, inovações se fazem necessárias para o aprimoramento de tecnologias que reduzam os custos enquanto que aumentam os rendimentos relacionados à produção de biodiesel por meio de algas bem como o de produtos de valor agregados e cogeração de energia por meio da gaseificação bem como a biodigestão e produção de etanol a partir de correntes residuais.

Capítulo VII. Anexo

Figure 28: Simulação completa do processo proposto através do software Unisim Design.



Capítulo VIII – Referências Bibliográficas

- **Ahmad A. L., Mat Yasin N. H. , Derek, C. J. C. , Lim J.K.** - Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review, 2010.
- **Amaro H. M., Guedes A. C., F. Xavier Malcata** - Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel, 2011.
- **Ayhan Demirbas** - Use of algae as biofuel source, 2010.
- **BNDS Relatório** – Ampliação da produção de etanol e cogeração de energia, 2003.
- **Brum A. A. S., Ferraz de Arruda L. e Bismara Regitano-d'Arce M.A.** - Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal, 2009.
- **Borges Campos, V., Barbarino, E., Oliveira Lourenço, S.** – Crescimento e Composição Química de dez espécies de microalgas em cultivos estanques.
- **Brown M. R.** - The amino acid and sugar composition of 16 species of microalgae used in mariculture, 1990.
- **Calder, P.C.**- Omega-3 fatty acids ease the way to silent cell death, 2003.
- **Ceriani R., Meirelles A.** - Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems, 2003.
- **Fatih Demirbas, M.** - Biofuels from algae for sustainable development, 2011.
- **Fidalgo J.P., Cid A. , Torres E., Sukenik A. , Herrero C.** - Effects of nitrogen source and growth phase on proximate biochemical composition, lipid classes and fatty acid profile of the marine microalga *Isochrysis galbana*, 1998.

- **Froehner S. ; Leithold J. ; Lima Júnior L.F.** - Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade, 2007.
- **Gauder M., Graeff-Honninger, Claupein W.** - The impact of a growing bioethanol industry on food production in Brazil, 2010.
- **Halim R., Danquah M. K., Webley P.A.** - Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review, 2011.
- **Huang G., Chen F., Wei D., Zhang X., Chen G.** - Biodiesel production by microalgal biotechnology, 2009.
- **Jasvinder Singh J., Gu S.** - Commercialization potential of microalgae for biofuels production, 2010.
- **Jogunola O., Salmi T. , Eränen K., Wärnå J., Mikkola J.** - Rates and equilibria of ester hydrolysis: Combination of slow and rapid reactions, 2011.
- **Lam, M. K., Lee, K. T.** - Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward, 2011.
- **Marrero J., Gani R.** - Group-contribution based estimation of pure component properties, 2001.
- **Mussatto, S. I., Dragone G. S.I, Guimarães , P., Silva J. P.,Carneiro, L.** - Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production, 2010.
- **Pacini H., Silveira S.**- Consumer choice between ethanol and gasoline: Lessons from Brazil and Sweden, 2010.
- **Parnaudeau V., Condom N., Oliver R. , Cazevielle P., Recous S.** - Vinasse organic matter quality and mineralization potential as influenced by raw material, fermentation and concentration processes, 2007.

- **Picardo, M. C.** – Desempenho de *Isochrysis galbana* na produção de óleo e sequestro de CO₂ com fotobiorreator piloto, 2012.
- **Pinheiro Lôbo I., Costa Ferreira D. L.** - Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos, 2009.
- **Prada S. M., Guekezian M., Encarnación M.** - Metodologia analítica para determinação de sulfato em vinhoto, 1997.
- **Robles Medina A., Molina Grima, E., A. Giménez Giménez .** –Downstream Processing of algae Polyunsaturated Fatty Acids, 1998.
- **Sánchez A., Maceiras R., Cancela A.,Pérez A.** - Culture aspects of *Isochrysis galbana* for biodiesel production, 2012.
- **Sukenike A., Wahnou, R.** – Biochemical quality of marine unicellular algae with special emphasis on lipid composition. I.*Isochrysis Galgana*, 1990.
- **Savage P. E., Changi S., Pinnarat T.** - Modeling Hydrolysis and Esterification Kinetics for Biofuel Processes, 2011.
- **Xavier Malcata, F.** – Microalgae and biofuels: a promising partnership, 2011.
- **Xu H. , Miao X. ,Wu Q.** - High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters, 2006.
- **Zhang Y., Dub M.A., McLean D.D., Kates M.** - Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, 2003.
- http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/julho/ranp%2023%20-%202010.xml
- <http://www.youtube.com/watch?v=MDyByBrlSdQ>