

CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL E TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGA: UMA ABORDAGEM COMPUTACIONAL

Rosana Coelho da Conceição*, Camila Viana Frasão, Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, José Luiz de Medeiros, Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e Marta Cristina Picardo

Departamento de Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CT, Bl. E, Ilha do Fundão, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 24/8/11; aceito em 9/2/12; publicado na web em 15/6/12

COMPOSITIONAL CHARACTERIZATION AND TRANSESTERIFICATION OF MICROALGAE OIL: A COMPUTATIONAL APPROACH. A procedure for compositional characterization of a microalgae oil is presented and applied to investigate a microalgae based biodiesel production process through process simulation. The methodology consists of: proposing a set of triacylglycerides (TAG) present in the oil; assuming an initial TAG composition and simulating the transesterification reaction (UNISIM Design, Honeywell) to obtain FAME characterization values (methyl ester composition); evaluating deviations of experimental from calculated values; minimizing the sum of squared deviations by a non-linear optimization algorithm, with TAG molar fractions as decision variables. Biodiesel from the characterized oil is compared to a rapeseed based biodiesel.

Keywords: biodiesel; compositional characterization; microalgae oil.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, verifica-se grande preocupação com as questões ambientais, acompanhada de demanda por novas rotas tecnológicas visando à redução de impactos ambientais associados ao desenvolvimento econômico. Dentre estes, destaca-se o elevado consumo de energia, majoritariamente de origem fóssil, com prognósticos de depleção de reservas.¹⁻⁵ Este cenário promove a busca por fontes alternativas de energia para manter o desenvolvimento econômico e social, distingui-se o biodiesel por seu potencial de redução de impactos ambientais.⁶ Ressalta-se, contudo, que a diferença de custos de produção do diesel, sem impostos, e custos de oportunidade (valores pagos no mercado internacional para os óleos vegetais) indica o valor do subsídio a este combustível e é um fator relevante na decisão por alternativas econômicas ao diesel de petróleo.⁷ Adicionalmente, há de se considerar que as principais fontes de óleo para a produção de biodiesel são de culturas alimentares, incluindo soja e canola,⁸ estabelecendo um conflito entre as finalidades energética e alimentar no uso de terras aráveis. Outras limitações ao uso de biodiesel incluem restrições regionais e estruturais de mercado; alta demanda por água e fertilizantes⁹ e a necessária preservação da biodiversidade.¹⁰ Por último, a relação entre produção e consumo de energia deve ser favorável: enquanto para o álcool brasileiro esta relação é 8,3, para o biodiesel de soja é estimada em apenas 1,43.⁷

A exploração de microalgas como fonte de óleos graxos pode atender a esses requisitos e, portanto, contribuir para complementar a demanda primária de biodiesel.¹¹ Além do seu significativo potencial de sequestro de CO₂, as microalgas são vantajosas frente ao cultivo de plantas oleaginosas, devido ao seu reduzido *footprint* (área ocupada pelo processo, sua “pegada ecológica”), resultante de alta taxa de crescimento, alto teor de lipídeo e pela possibilidade de cultivo em reatores.^{12,13} Esses organismos eucariotos são relativamente simples, não possuem tecidos (raízes, caules e folhas), podendo ser unicelulares ou pluricelulares (agregados de células formando colônias ou filamentos). Normalmente, são organismos fotoautotróficos e a presença de água se faz necessária no suporte físico, reprodução e difusão dos nutrientes.^{14,15}

A avaliação do uso de óleo de microalga como alternativa aos óleos vegetais na obtenção de biodiesel deve considerar as condições de processamento e as características do biodiesel obtido, e, para tal, a simulação de processos é uma ferramenta valiosa. Contudo, o uso de óleo de microalga em uma plataforma de simulação requer a sua caracterização composicional, meta complexa dada a grande quantidade de substâncias presentes em óleos vegetais. Este trabalho apresenta um procedimento de caracterização composicional de óleo de microalgas e o aplica na investigação de rota tecnológica para produção de biodiesel.

Os óleos vegetais são misturas complexas formadas, principalmente, por triglicerídeos (TAG), diglicerídeos (DAG), ácidos graxos livres (AGL) e fosfolipídios.^{5,16} Por representarem cerca de 90% do óleo, os TAG's são os componentes mais importantes para a caracterização do óleo, além de serem os reagentes com o metanol na transesterificação para obtenção de biodiesel.¹⁶

As características físico-químicas do óleo dependem da identidade composicional dos triglicerídeos. Em especial, o grau de insaturação dos ácidos graxos exerce influência principalmente sobre o ponto de fusão da mistura, uma propriedade de interesse em combustíveis.¹⁷ De acordo com a norma de biodiesel publicada pela ASTM, o biocombustível produzido a partir de microalgas apresenta propriedades semelhantes às do biodiesel padrão, sendo mais estável de acordo com seu ponto de fulgor.^{3,18,19} A principal diferença entre óleos de microalgas e os óleos vegetais consiste no teor de ácidos graxos poli-insaturados, que são responsáveis pela oxidação do biodiesel, alteram as propriedades do produto e reduzem a sua aceitabilidade para uso na fabricação de biodiesel.²⁰

PARTE EXPERIMENTAL

A metodologia desenvolvida teve como objetivo caracterizar a composição de TAG's no óleo de microalgas e baseia-se na proposta de um elenco de triacylglicerídios (TAG) capaz de representar óleos de microalgas e cálculo de propriedades do óleo transesterificado com simulador comercial (UNISIM Design, Honeywell). Estes óleos têm composições decorrentes da linhagem e das condições de crescimento. Consequentemente, a literatura tem uma variedade

*e-mail: rosanaconceicao@eq.ufrj.br

de informações composicionais, muitas expressas em *lumps* metabólicos (e.g., lipídios, proteínas e carbo-hidratos), e a maioria dos estudos de simulação de processos de transesterificação de óleos (vegetais e de microalgas) adota um único ácido graxo (a exemplo de Zhang *et al.*²¹).

O óleo empregado para exemplificar a metodologia foi definido a partir do elenco de ácidos graxos proposto por Lin *et al.*²² para uma linhagem de *Isochrysis galbana*. Esses autores empregaram 8 ácidos graxos e no presente estudo o elenco foi reduzido aos 5 principais - ácidos mirístico, palmítico, oleico, estearidônico e dodosahexaenóico, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Principais ácidos graxos encontrados na espécie *Isochrysis galbana*

| Símbolo | Ácidos Graxos | Nomes | Composição Normalizada |
|---------|---------------|------------------------|------------------------|
| M | 14:00 | Ácido Mirístico | 0,2619 |
| P | 16:00 | Ácido Palmítico | 0,2429 |
| O | 18:1n-9 | Ácido Oleico | 0,2024 |
| S | 18:4n-3 | Ácido Estearidônico | 0,1667 |
| D | 22:6n-3 | Ácido Dodosahexaenóico | 0,1262 |

Metodologia

O procedimento de caracterização composicional do óleo é detalhado na Figura 1, e é composto por cinco etapas.

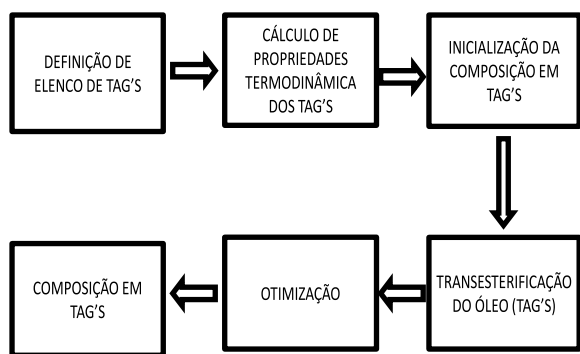


Figura 1. Representação das etapas para caracterização composicional do óleo de microalga

Etapa 1: Definição do elenco de triglicerídeos (TAG's)

Os triacilgliceróis (TAG), ou triglicerídeos, são ésteres formados a partir de ácidos graxos (AG) e glicerol (glicerina ou 1,2,3-propanotriol), com fórmula estrutural mostrada na Figura 2, onde R, R' e R'', são cadeias alquílicas, podendo conter uma ou mais insaturações.

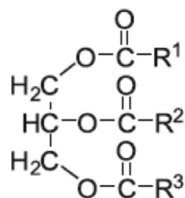


Figura 2. Fórmula estrutural geral TAG's (ésteres de glicerina). Modificado da ref. 17

O número total de combinações possíveis dos cinco ácidos graxos da Tabela 1 (combinados três a três - R, R' e R'') pode ser calculado conforme mostrado na Tabela 2, resultando em um conjunto de 35 triglicerídeos, sem a consideração de isômeros.

Tabela 2. Número de triglicerídeos versus número de ácidos graxos. Modificada da ref. 16

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

Etapa 2: Cálculo das propriedades termodinâmicas dos TAG's

O cálculo de propriedades cada TAG é realizado com o método de Constantinou e Gani²³ (Equação 1).

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

onde C_i é a contribuição de grupo de primeira ordem, com frequência N_i ; D_j é a contribuição de grupo de segunda ordem, com frequência M_j e E_k é a contribuição de grupo de terceira ordem, com frequência O_k . Os parâmetros w e z assumem valores nulos se não ocorrerem contribuições de segunda e terceira ordem, e 1 em caso contrário. A função $f(X)$ assume as expressões mostradas em Constantinou e Gani.²³

Para cálculo do volume molar, utiliza-se a Equação 2,

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

onde v_{1i} é a contribuição de grupo de primeira ordem, com frequência N_i ; v_{2j} é a contribuição de grupo de segunda ordem com frequência M_j ; d é a constante universal igual a 0,01211 m³ kmol⁻¹ e A assume o valor 0 se não houver contribuição do segundo grupo e o valor 1 se houver a contribuição deste grupo.²² Os valores utilizados neste trabalho para cada propriedade estão apresentados na Tabela 3.^{23,24}

Tabela 3. Contribuições dos grupos de 1ª ordem e de 2ª ordem do método de contribuição de grupos CG para obtenção das propriedades parciais dos TAG's. Combinação das refs. 23 e 24

| Grupo 1ª ordem | Tb1i ²³ | Tc1i ²³ | Pc1i ²³ | Vc1i ²³ | v1i ²⁴ |
|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| CH ₃ | 0,8491 | 1,7506 | 0,0186 | 68,35 | 0,0261 |
| CH ₂ | 0,7141 | 1,3327 | 0,0135 | 56,28 | 0,0164 |
| CH | 0,2925 | 0,596 | 0,0073 | 37,5 | 0,0071 |
| CH=CH | 1,5596 | 3,0741 | 0,023 | 98,43 | 0,0269 |
| CH ₂ COO | 2,985 | 5,9619 | 0,027 | 132,89 | 0,0357 |
| Grupo 2ª ordem | Tb2j | Tc2j | Pc2j | Vc2j | v2j |
| CH ₂ -CH=CH | 0,0537 | 0,0262 | 0,0008 | 0,14 | 0,0001 |

O método apresenta bons resultados para temperaturas críticas de moléculas grandes, para as quais o valor da temperatura normal de ebulição não é conhecido experimentalmente.²⁵ No procedimento empregado, as propriedades físicas estimadas pelo método de

contribuição de grupos são organizadas vetorialmente de acordo com a Equação 3.

$$\theta(i,j) = \{ \theta(1,1), \theta(1,2), \dots, \theta(1,p) \} \\ \{ \theta(2,1), \theta(2,2), \dots, \theta(2,p) \} \\ \{ \theta(n,1), \theta(n,2), \dots, \theta(n,p) \} \\ i = 1 \dots n \\ j = 1 \dots p \quad (3)$$

onde j representa as propriedades físicas do triglicerídeo e i indica os triglicerídeos. Cada linha do vetor representa um TAG. Esta composição é ajustada de acordo com o procedimento de otimização.

Etapa 3: Inicialização da composição em TAGs

Adota-se composição equimolar nos 35 triglicerídeos.

Etapa 4: Transesterificação do óleo (TAGs)

Os TAGs obtidos na Etapa 3 são transesterificados com metanol para obtenção de ésteres metílicos. A Figura 3 mostra o fluxograma de caracterização composicional construído para caracterização do óleo de microalga.

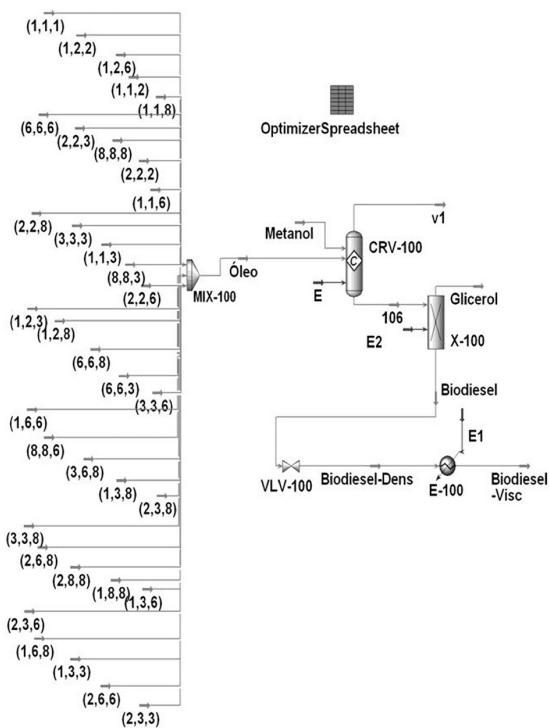


Figura 3. Fluxograma de otimização de formação dos ésteres metílicos a partir do óleo de microalga

O fluxograma incorpora um reator de conversão para transesterificação do óleo e a separação do glicerol formado. A transesterificação torna-se necessária posto que os óleos (vegetais e de microalgas) são normalmente reportados na literatura em termos dos ésteres (metílicos) de ácidos graxos obtidos por transesterificação dos TAG's presentes.

Para configurar o cálculo de propriedades termodinâmicas e equilíbrio líquido-vapor no simulador UNISIM Design, utiliza-se: fase vapor via Equação de Estado Peng-Robinson-Twu; fase líquida via Modelo de Solução NRTL com Equação de Antoine para previsão de pressões de vapor de compostos puros (conforme Zhang *et al.*²¹). Para compostos cujos parâmetros de modelos termodinâmicos não estão disponíveis na biblioteca do simulador, métodos internos de contribuição de grupos do próprio software foram utilizados para estimá-los.²¹

O reator de conversão CVR-100 opera a 60 °C e 400 kPa, com uma conversão de 95% para reação de transesterificação, produzindo biodiesel e glicerol. O separador gravimétrico X-100, a 25 °C, é utilizado para separar o biodiesel formado (100% de eficiência de separação) para análise das propriedades do biocombustível. Para tal, após o separador, a pressão é reduzida a 100 kPa, tornando possível a comparação das densidades do biodiesel de microalga com biodiesel de óleos vegetais. Nesta mesma linha, utiliza-se um aquecedor para aumentar a temperatura da corrente final do biodiesel de 25 para 40 °C, a fim de analisar a viscosidade de acordo com o padrão ASTM.

Etapa 5: Otimização

A busca da composição do óleo é formulada como um problema de otimização de acordo com as Equações 4 a 6:

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

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

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

A função objetivo $F(x)$ é definida como a soma dos erros quadráticos da composição molar do biodiesel, $e(x)$. N_{AG} é definido como o número de ácidos graxos, (igual ao número de ésteres metílicos). O erro $e(x)$ é definido como a diferença entre a composição "real" (i.e., experimental, C_R) de ácidos graxos no óleo da microalga *Isochrysis galbana*, reportada na Tabela 1, e a composição calculada de ácidos graxos (C_O). O procedimento de otimização é executado no ambiente de simulação UNISIM Design, utilizando o algoritmo BOX, com um máximo de $3,0 \times 10^7$ iterações. Considera-se que a composição "real" (C_R) de ácidos graxos é igual à de ésteres metílicos formados pela transesterificação dos 35 TAG's adotados na representação composicional do óleo. A otimização submete-se à restrição representada por $G(x)$, a vazão molar de alimentação do processo, adotada igual à reportada por Zhang *et al.*,²¹ com valor de 1,19 kmol/h.

De acordo com o elenco de TAG's proposto para a carga (óleo de microalga *Isochrysis galbana*), o biodiesel correspondente é constituído por uma mistura de 5 ésteres: M-miristato, M-palmitato, M-oleato, M-estearidonato e M-dodosa-hexaenoato. Para produção de biodiesel, adota-se o fluxograma de processo descrito por Zhang *et al.*,²¹ que utiliza como matéria-prima o óleo de canola, analisado pelos autores como viável para a produção de biodiesel e glicerina de alto grau de pureza. A composição do óleo e as condições experimentais reportadas por Zhang *et al.*²¹ foram usadas para fins de comparação do desempenho do processo baseado em microalga. Ressaltam-se duas diferenças principais entre esses dois processos: a natureza e composição da carga (óleo de microalga *Isochrysis galbana*) e o seu impacto na qualidade do produto (biodiesel) e a caracterização composicional – Zhang *et al.*²¹ abordam de forma simplificada a natureza química da carga, considerando que o óleo de canola é composto exclusivamente por trioleína, produzindo como único éster o metil-oleato. Neste trabalho, foi considerada uma complexa mistura de triglicerídeos (35 TAGs) com composição mássica obtida pelo procedimento de caracterização composicional baseado em rotina computacional de otimização. O biodiesel obtido difere, pelo rigor da abordagem composicional, em propriedades físico-químicas do biodiesel obtido por aqueles autores,²¹ conforme mostrado na Figura 4.

Estimativa da viscosidade do biodiesel de microalga

A viscosidade e a densidade do biodiesel são propriedades de extrema importância para avaliar o desempenho dos biocombustíveis em motores. Anand *et al.*²⁶ obtiveram bons resultados para a estimativa da

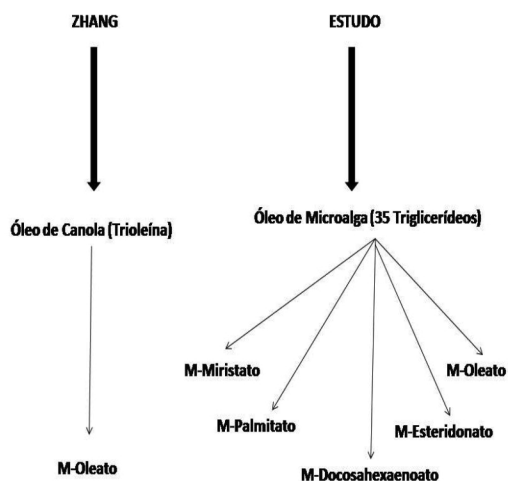


Figura 4. Esquema adotado por Zhang et al.²¹ e o do atual estudo

viscosidade absoluta de óleos vegetais e dos respectivos biocombustíveis empregando a correlação de Sastri-Rao, baseada em contribuição de grupos, no qual a viscosidade da mistura se apresenta em função da composição e da temperatura, conforme com Equações 7 e 8.

$$\mu = \sum \Delta \eta_B p_{vp}^{-(0,25+\alpha)} \quad (7)$$

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

$$\alpha = \sum \Delta N - 0,01 n_d - 0,005 \quad (9)$$

onde $\Delta \eta_B$ representa a contribuição de grupo para a obtenção da viscosidade; p_{vp} representa a pressão de vapor das substâncias; o parâmetro β é igual a 0,155; ΔN representa a contribuição de grupo para obtenção de α ; n_d representa o número de ligações duplas na molécula.

O biodiesel de óleo de microalga difere do biodiesel convencional por seu grau de insaturação. A influência da insaturação no biodiesel é analisada variando-se a composição molar do metil-éster C18:1 (M-oleato) em uma mistura deste com o metil-éster C18:4 (M-esteridonato), que contém 4 insaturações. Adicionalmente, o impacto do peso molecular é avaliado variando-se a composição molar do metil-éster C14:0 (M-meristato) em uma mistura deste com o metil-éster C22:6 (M-dodosa-hexaenoato).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia proposta para caracterização composicional de óleo de microalga foi aplicada à espécie *Isochrysis galbana*, obtendo-se composição mássica (otimizada) dos TAG's reportada na Tabela 4.

O fluxograma de processos proposto por Zhang et al.²¹ para a produção de biodiesel a partir do óleo de canola foi adotado para processamento de óleo de microalga (Figura 5).

Os resultados comparativos dos dois processos e condições de simulação são mostrados na Tabela 5, enquanto as principais propriedades físico-químicas do biodiesel obtido para diferentes matérias-primas (óleos vegetais) e do diesel de petróleo, e para o biodiesel de *Isochrysis galbana* (estimadas com o simulador UNISIM Design) estão resumidas na Tabela 6. Note-se que não são verificadas

Tabela 4. Composição mássica de TAG's para óleo de microalga *Isochrysis galbana*

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

diferenças significativas tanto no processo (Tabela 5) quanto no produto (Tabela 6), para óleo de canola e de microalga. Verifica-se uma razoável coerência nos valores calculados para o biodiesel de óleo de microalga, que encontra respaldo no fato da sua composição em ácidos graxos ser semelhante à exibida pela maioria dos óleos vegetais. Adicionalmente, observa-se que o valor da viscosidade do biodiesel de óleo de microalga pela correlação de Sastri-Rao modificada se apresenta em conformidade com os valores reais encontrados para maioria dos óleos vegetais (Tabela 6).

As semelhanças observadas entre o biodiesel de óleos vegetais e de óleo de microalga permitem concluir que o último se apresenta de fato como uma matéria-prima alternativa, posto que com os mesmos equipamentos de processo e condições de operação similares foi possível atender às especificações do produto. Considerando-se que não há relato de características de biodiesel de microalga em escala industrial, que a metodologia se baseia em uma descrição composicional de razoável fidelidade quando comparada a estudos reportados na literatura (e.g., Zhang et al.²¹) e que as condições e escala do processo simulado são compatíveis com produção industrial, a conclusão alcançada deve ser destacada.

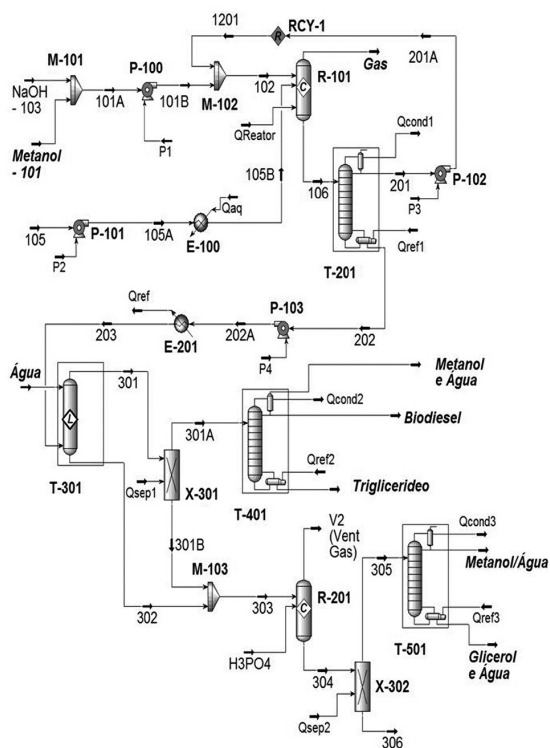


Figura 5. Fluxograma do processo utilizado no trabalho

Apresentam-se na Tabela 7 as propriedades do biodiesel de *Isochrysis galbana* (obtidos neste trabalho) com o biodiesel da espécie *Chlorella protothecoides*, o diesel fóssil e a especificação da ANP.^{27,28}

Por último, a Figura 6 apresenta a variação da viscosidade, em função da concentração e grau de insaturação, para duas misturas binárias: (a) M-oleato e M-estearidonato; (b) M-meristato e M-dodosa-hexaenoato. Observa-se que o peso molecular exerce maior influência na viscosidade do biodiesel quando comparada à do grau de insaturação de metil-ésteres. Nota-se, também, que as insaturações e o peso molecular causam variações significativas na densidade.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, apresenta-se uma metodologia de caracterização composicional de óleos aplicada ao óleo da microalga *Isochrysis galbana*. A descrição composicional envolve um amplo elenco de

Tabela 5. Condições de simulação e resultados comparativos

| | Canola ²¹ | Microalga |
|---|----------------------|-----------|
| COLUNA T-201 (Recuperação de Metanol) | | |
| Nº de estágios | 5 | 5 |
| Razão de refluxo | 2 | 2 |
| Eficiência de separação | 94,0% | 93,6% |
| E-201 | | |
| Temperatura de Saída | 60°C | 60°C |
| COLUNA T-401 | | |
| Nº de estágios | 4 | 4 |
| Razão de refluxo | 2 | 2 |
| Corrente Biodiesel | | |
| Temperatura | 193,7°C | 179°C |
| Pressão | 10 kPa | 10 kPa |
| Grau de pureza | 99,65% | 99,97% |
| COLUNA T-301 (Lavagem do biodiesel) | | |
| Nº de estágios | 4 | 4 |
| Temperatura de entrada da água | 25°C | 25°C |
| Corrente 301A | | |
| Óleo | < 6% | 4,99% |
| Metanol | | 0,18% |
| Água | | 0,02% |
| Corrente 303 | | |
| Glicerol | 81% | 79,68% |
| NaOH | 9% | 7,65% |
| Água | 8% | 8,25% |
| Metanol | 3% | 4,42% |
| COLUNA T-501 (Purificação de Glicerol) | | |
| Nº de estágios | 4 | 4 |
| Razão de refluxo | 2 | 2 |
| Corrente Glicerol e Água | | |
| Glicerol | 92% | 90,34% |

TAGs, o que distingue o estudo de abordagens anteriores, normalmente simplificadas para incluir um único ácido graxo e o respectivo éster metílico.²¹ O procedimento emprega simulação rigorosa (UNISIM Design), o que permite calcular propriedades caracterizadoras de biodiesel, verificando-se a adequação destas especificações

Tabela 6. Comparação das propriedades de biodiesel da microalga *I. galbana* e biodiesel de canola obtidas neste trabalho, de biodieseis de óleos vegetais e de óleo diesel

| Propriedades | Biodiesel de óleos vegetais | | | | | Microalga <i>I.g</i> ^(e) | Óleo diesel ^(f) |
|---|-----------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|--------|-------------------------------------|----------------------------|
| | Mamona ^(g) | Babaçu ^(f) | Dendê ^(f) | Soja ^(f) | Canola | | |
| Densidade a 25 °C (g/cm ³) ^(a) | 0,9190 | 0,8865 | 0,8597 | 0,8750 | 0,8713 | 0,8801 | 0,8497 ^(a) |
| Viscosidade a 37,8 °C (cSt) | 21,6 | 3,9 | 6,4 | 6,0 | 4,53 | 3,76 | 3,04 |
| Poder calorífico (MJ/kg) | 37,87 | 39,52 | 39,9 | 39,86 | nd | 31,0 | 45,85 |
| Ponto de névoa (°C) | -6 | -6 | 6 | nd | nd | nd | 1 |
| Índice de cetano | nd | 65 | nd | 57,5 | nd | 45,99 | 45,8 |
| Inflamabilidade (°C) | 208 | nd | nd | 184 | nd | 62,09 ^(c) | 55 |
| Ponto de fluidez (°C) | -30 | nd | nd | -3 | nd | 7,82 | nd |
| Destilação a 50% (°C) | 301 | 291 | 333 | 340 | nd | 315,6 ^(b) | 278 |
| Destilação a 90% (°C) | 318 | 333 | 338 | 342 | nd | 351,5 ^(b) | 373 |

(a) Densidade a 20 °C, (b) ASTM D86, (c) ASTM D97, (d) Ref. 21, (e) *Isochrysis galbana*, (f) Ref. 27; nd = não determinado

Tabela 7. Comparação das propriedades do biodiesel de *Isochrysis galbana*, *Chlorella protothecoides*, diesel fóssil e especificação ANP

| Propriedades | Biodiesel de microalgas | | Diesel fóssil ^c | Resolução ANP n° 42/042 ^d |
|--|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---|
| | <i>I. g.</i> ^a | <i>Ch.p.</i> ^b | | |
| Densidade (kg L ⁻¹ a 20°C) | 0,8801 | 0,864 | 0,838 | 0,820-0,865 |
| Viscosidade (cSt a 40 °C) | 3,76 | 5,2 | 1,9-4,1 | 2,0 a 5,0 |
| Ponto de fulgor (°C) | ns | 115 | 75 | Min 100 |
| Ponto de solidificação (°C) | ns | -12 | -50 a 10 | nd |
| Ponto de entupimento de filtro a frio (°C) | ns | -11 | -3,0 (max -6,7) | - |
| Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹) | ns | 0,374 | Max 0,5 | Max 0,8 |
| Poder calorífico (MJ kg ⁻¹) | 39 | 39 | 40-45 | nd |
| Razão H/C | 1,79 | nd | 1,81 | nd |

(a) *Isochrysis galbana*; (b) *Chlorella protothecoides*, Ref. 19; (c) Ref. 19; (d) Ref. 28; ns – não simulado; nd- não disponível

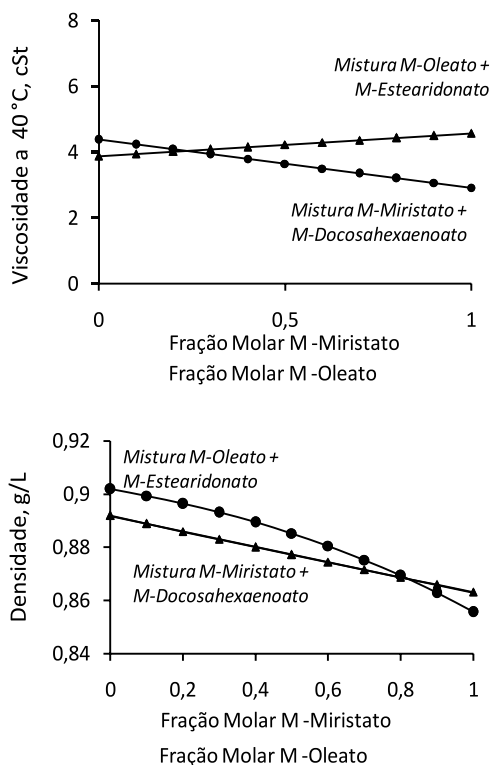


Figura 6. Viscosidade e densidade versus fração molar para duas misturas: (p) metil-éster C18:1 (M-oleato) + metil-éster C18:4 (M-estearidonato); (r) metil-éster C14:0 (M-meristato) + metil-éster C22:6 (M-dodosa-hexaenoato)

(e.g., ASTM). Adicionalmente, as propriedades calculadas para o biodiesel e o óleo de microalgas mostraram-se adequadas quando comparadas com valores reportados na literatura²⁷ para biodieseis de óleos vegetais. A caracterização composicional obtida é empregada em simulação de fluxograma de processo de produção de biodiesel proposto por Zhang *et al.*,²¹ obtendo-se características semelhantes para os dois biodieseis, concluindo-se que o óleo de microalga é uma matéria-prima tecnicamente viável, pois foi possível atender às especificações do produto com mesma configuração de processo. Destaca-se que não se observam alterações significativas nas condições de operação quando comparado ao processo baseado em óleo de canola,²¹ concluindo-se pela viabilidade técnica do uso desta matéria-prima para produção de biodiesel. Considerando-se que não há relato na literatura de características de biodiesel de microalga em escala industrial, que a metodologia se baseia em uma descrição composicional de razoável fidelidade se comparada

a estudos reportados na literatura,²¹ e que as condições e escala do processo simulado são compatíveis com produção industrial, a conclusão alcançada deve ser destacada. Ressalta-se que o biodiesel de microalgas tem como vantagem alta produtividade (L/ha) e o fato de não competir com alimentos por terras aráveis. Contudo, a viabilidade econômica da produção deste biodiesel ainda deve ser avaliada.

REFERÊNCIAS

- Clark, J. Em *Handbook of Green Chemistry & Technology*; Clark, J.; Macquarrie, D., eds.; Blackwell Science: Oxford, 2002, cap. 2.
- Rodolfi, L.; Zittelli, G. C.; Bassi, N.; Padovani, G.; Biondi, N.; Bonini, G.; Tredici, M. R; *Biotechnol. Bioeng.* **2009**, *102*, 100.
- Huang, G.; Chen, F.; Wei, D.; Zhang, X.; Chen, G.; *Appl. Energy* **2009**, *6*.
- Gouveia, L.; Oliveira, A. C.; *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *36*, 269.
- Mata, T.; Martins, A. A.; Caetano, N. S.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 217.
- Carioca, J. O. Em *Química verde no Brasil: 2010 – 2030*; Carioca, J. O.; Almeida, M. F.; Seidl, P. R., eds.; Centro de Gestão e Estudos Estratégicos: Brasília, 2010, cap. 1.
- <http://www.sae.gov.br>, acessada em Junho 2011.
- Brennan, L.; Owende, P.; *Renewable e Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 557.
- http://ec.europa.eu/energy/energy_policy/doc/01_energy_policy_for_europe_en.pdf, acessada em Março 2011.
- <http://www.iea.org/weo/2007.asp>, acessada em Março 2011.
- Wang, B.; Li, Y.; Wu, N.; Lan, C. Q.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *79*, 707.
- Borges, L.; Faria, B. M.; Odebrecht, C.; Abreu, P. C.; *Atlântica* **2007**, *29*, 35.
- Monteiro, J.; *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- Madigan, M. T. Em *Brock Biology of Microorganisms*; Madigan, M. T.; Martinko, J. M.; Parker, J., eds.; Prentice-Hall International: Englewood Cliffs, 1996.
- Tortora, G. J. Em *Microbiologia*; Tortora, G. J.; Funke, B. R.; Case, C. L., eds.; ArtMed: Porto Alegre, 2005.
- Buchgraber, M.; Ulberth, F.; Emons, H.; Anklam, E.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2004**, *106*, 621.
- Rinaldi, R.; Garcia, C.; Ledo, M.; Rossi, A.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1374.
- Penteado, D.; *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2010.
- Miao, X.; Wu, Q.; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 841.

20. Belardi, H.; Grima, M.; Chisti, Y.; *Enzyme Microb. Technol.* **2000**, *26*, 516.
21. Zhang, Y.; Dub, M.; MClean, D.; Kates, M.; *Bioresour. Technol.* **2003**, *89*, 1.
22. Lin, Y.; Chang, F.; Tsao, C.; Leu, J.; *Biochem. Eng. J.* **2007**, *37*, 166.
23. Constantinou, L.; Gani, R.; O'Connell, J.; *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *103*, 11.
24. Marrero, J.; Gani, R.; *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *183*, 183.
25. Poling, B. E. Em *The Properties of Gases e Liquids*; Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P., eds.; McGraw-Hill: New York, 2004.
26. Anand, K.; Ranjan, A.; Mehta, P.; *Energy Fuels* **2009**, *24*, 664.
27. Costa, P. R.; Rossi, L. F.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 531.
28. <http://www.anp.gov.br>, acessada em Março 2011.